



**HAL**  
open science

## Auto-assemblage de matériaux méso-structurés

Julien Schmitt

► **To cite this version:**

Julien Schmitt. Auto-assemblage de matériaux méso-structurés. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2014. Français. NNT : 2014PA112243 . tel-01126897

**HAL Id: tel-01126897**

**<https://theses.hal.science/tel-01126897>**

Submitted on 6 Mar 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



# UNIVERSITÉ PARIS-SUD

ECOLE DOCTORALE ED470  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE DES SOLIDES

DISCIPLINE : PHYSIQUE

## THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue le 06 Octobre 2014 par

# Julien Schmitt

## Auto-assemblage de matériaux méso-structurés

**Directrice de thèse :** Marianne Impéror

LPS Orsay

**Composition du jury :**

Présidente du jury :

Anne Bleuzen

ICMMO - Université Paris Sud

Rapporteurs :

Olivier Spalla

DSM/IRAMIS - CEA Saclay

Michel Goldmann

INSP - Université Pierre et Marie Curie

Examineurs :

Pierre Levitz

PECSA - Université Pierre et Marie Curie

Viveka Alfredsson

Physical Chemistry - Lund Universitet

Invitée :

Marie-José Stébé

SRSMC - Université de Lorraine



# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Généralités</b>	<b>11</b>
Introduction : Matériaux hybrides organiques-inorganiques . . . . .	12
1.1 Tensioactif - comportement en solution . . . . .	12
1.1.1 Les molécules tensioactives . . . . .	12
1.1.2 Tensioactif en solution - Auto-organisation(s) et diagramme de phase . . . . .	13
1.2 Matériaux mésoporeux . . . . .	19
1.2.1 Les solides poreux . . . . .	19
1.2.2 Les gels de silice . . . . .	21
1.2.3 Les zéolithes . . . . .	22
1.2.4 Les matériaux mésoporeux structurés . . . . .	23
1.3 Nanoparticules d'or . . . . .	28
1.3.1 Nanoparticules inorganiques . . . . .	28
1.3.2 Synthèses de Nanoparticules d'or par réduction chimique . . . . .	30
1.3.3 Systèmes à base de nanoparticules d'or . . . . .	31
1.4 Systèmes eau/huile/tensioactif - Émulsions . . . . .	34
1.4.1 Présentation . . . . .	34
1.4.2 Vieillissement d'une émulsion - crémage/sédimentation et mûrissement d'Ostwald . . . . .	35
1.5 Systèmes étudiés . . . . .	43
1.5.1 Les tensioactifs . . . . .	43
1.5.2 Les matériaux mésostructurés . . . . .	46
1.5.3 Nanoparticules d'or . . . . .	48
Conclusion . . . . .	49
<b>2 Techniques Expérimentales</b>	<b>50</b>
Introduction : Interactions quants-matière; espace direct, espace réciproque . . . . .	51
2.1 Diffusion de rayonnement aux petits angles . . . . .	52
2.1.1 Généralités sur la diffusion aux petits angles . . . . .	52
2.1.2 Les différentes sources de rayons X . . . . .	56
2.1.3 Les sources neutrons (Réacteur Orphée - LLB) . . . . .	61
2.2 Microscopie et cryo-microscopie électronique . . . . .	61
2.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET) : conventionnelle et cryo-microscopie . . . . .	62
2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	64
2.3 Diffusion dynamique de la lumière . . . . .	67
2.3.1 Principe . . . . .	67
2.3.2 Systèmes réels, distribution des diamètres hydrodynamiques et méthode des cumu- lants . . . . .	68
2.3.3 Appareil utilisé . . . . .	69
Conclusion . . . . .	69

<b>3</b>	<b>Études des spectres de diffusion - Approche théorique</b>	<b>70</b>
	Introduction : Méthode directe / méthode inverse . . . . .	71
3.1	Méthode directe : description de l'intensité diffusée lors d'une cinétique de synthèse de matériaux méso-structurés . . . . .	73
3.2	La contribution micellaire : $I_{micelles}(q)$ . . . . .	73
3.2.1	Micelles cœur-couronne, densités de longueur de diffusion et terme de contraste . . . . .	73
3.2.2	Écriture de l'intensité diffusée et polydispersité . . . . .	75
3.2.3	Cas de micelles sphériques : $I_{micelles}(q) = I_{sph}(q)$ . . . . .	75
3.2.4	Cas de micelles cylindriques : $I_{micelles}(q) = I_{cyl}(q)$ . . . . .	77
3.2.5	Cas de micelles cylindriques organisées dans un réseau 2D-hexagonal : $I_{micelles}(q) = I_{Bragg}(q)$ . . . . .	79
3.2.6	Cas de coexistence entre micelles cylindriques libres et mésophase 2D-hexagonale : $I_{micelles}(q) = I_{coex}(q)$ . . . . .	83
3.3	Les autres contributions : $I_{fond}(q)$ et $I_{Porod}(q)$ . . . . .	83
3.3.1	Contribution du fond, effet des oligomères de silice : $I_{fond}(q)$ . . . . .	83
3.3.2	Contribution des interfaces - terme de Porod aux petits angles : $I_{Porod}(q)$ . . . . .	84
3.4	Résumé des paramètres employés pour les différents modèles . . . . .	84
3.5	Méthode inverse - reconstruction de la densité électronique . . . . .	91
	Conclusion . . . . .	93
<b>4</b>	<b>Formation d'un matériau modèle, le matériau SBA-15</b>	<b>94</b>
	Introduction : le matériau SBA-15 - un matériau modèle? . . . . .	95
4.1	Mise en place de l'étude - protocole expérimental . . . . .	95
4.1.1	Les enjeux de l'étude . . . . .	95
4.1.2	Les différents échantillons . . . . .	96
4.1.3	Études - Protocole expérimental . . . . .	97
4.2	Étude des spectres de diffusion . . . . .	99
4.2.1	Remarques générales . . . . .	99
4.2.2	Le début de la cinétique - modèle sphérique . . . . .	102
4.2.3	La transition sphères-cylindres . . . . .	103
4.2.4	Milieu de cinétique - modèle cylindrique . . . . .	106
4.2.5	Formation du réseau - pics de Braggs . . . . .	106
4.3	Influence de la nature du solvant . . . . .	108
4.3.1	Temps de cinétique - effet du pH . . . . .	108
4.3.2	Taille des micelles en solution . . . . .	108
4.3.3	Organisation du matériau final . . . . .	109
4.3.4	Conclusions sur l'effet de l'acide . . . . .	115
4.4	Influence de la quantité de TEOS . . . . .	116
4.5	Étude en cryo-MET . . . . .	119
4.5.1	Micelles en solution . . . . .	119
4.5.2	Étude d'une cinétique . . . . .	120
4.5.3	Étude du matériau final . . . . .	121
4.5.4	Conclusion sur l'étude MET . . . . .	121
4.6	Système P104 + TMOS, mécanisme commun . . . . .	124
4.6.1	Étude en SAXS <i>in situ</i> du système P104+TMOS . . . . .	124
4.6.2	Précipitation du matériau et séparation de phase . . . . .	125
	Conclusion . . . . .	126
<b>5</b>	<b>Vers la maîtrise de la morphologie des grains de matériau SBA-15</b>	<b>127</b>
	Introduction : Contrôler la forme du matériau à toutes les échelles . . . . .	128
5.1	Mise en place de l'étude - protocole expérimental . . . . .	128
5.1.1	Le point de départ : L'étude de Lee et al. . . . .	128
5.1.2	Protocole expérimental . . . . .	129
5.2	Contrôle de la forme des grains de matériau SBA-15 . . . . .	130
5.2.1	Description d'un grain de matériau, facettes . . . . .	130
5.2.2	Remarques générales - effet de l'agitation . . . . .	131
5.2.3	Étude en température . . . . .	133
5.2.4	Effet du précurseur inorganique . . . . .	136
5.2.5	Forme des grains en fonction du temps . . . . .	136

5.3	Modèle théorique . . . . .	138
5.3.1	Description de l'énergie libre d'une particule . . . . .	138
5.3.2	Domaine de basses températures, particules droites . . . . .	140
5.3.3	Domaine de hautes températures : particules en U, condition de courbure . . . . .	142
5.3.4	Domaine des hautes températures : particules toriques . . . . .	143
5.3.5	Diagramme de stabilité des différentes morphologies . . . . .	143
5.4	Étude en diffusion des rayons X aux très petits angles de la nucléation du matériau . . . . .	145
5.4.1	Remarques générales . . . . .	145
5.4.2	Étude à $T=56^{\circ}\text{C}$ . . . . .	148
5.4.3	Étude en température . . . . .	153
5.5	Observation de bouchons au sein des pores du matériau SBA-15 . . . . .	156
	Conclusion . . . . .	157
<b>6</b>	<b>Un mécanisme de formation général pour les tensioactifs non-ioniques ?</b>	<b>158</b>
	Introduction : tensioactifs hydrogénés, tensioactifs fluorés . . . . .	159
6.1	Mise en place de l'étude - protocole expérimental . . . . .	160
6.1.1	De la synthèse de matériaux à base de tensioactifs fluorés aux matériaux bimodaux	160
6.1.2	Échantillons préparés pour la première étude : $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ et $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$ . . . . .	160
6.1.3	Échantillons préparés pour la seconde étude : mélanges de P123 et de $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ . . . . .	161
6.1.4	Études en SAXS in-situ . . . . .	162
6.2	Matériaux à base de tensioactifs fluorés . . . . .	163
6.2.1	Structures micellaires des tensioactifs fluorés . . . . .	163
6.2.2	Étude de la formation du matériau en SAXS in-situ . . . . .	168
6.2.3	Discussion . . . . .	179
6.2.4	Conclusion de l'étude . . . . .	183
6.3	Matériaux bimodaux . . . . .	183
6.3.1	Solution micellaire, mélange de P123 et $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ . . . . .	184
6.3.2	Synthèses de matériau bimodaux, étude en SAXS in situ . . . . .	185
	Conclusion . . . . .	192
<b>7</b>	<b>Au-delà des micelles : émulsions et encapsulation de nano-objets</b>	<b>193</b>
	Introduction : fabrication de matériaux fonctionnalisés . . . . .	194
7.1	Enjeux : de l'incorporation de NPs dans les micelles de P123, vers la fabrication d'émulsions	195
7.1.1	Dispersion des nanoparticules dans les micelles, nécessité d'utiliser un agent gonflant	195
7.1.2	Formation des émulsions - mise en place d'un protocole reproductible . . . . .	196
7.1.3	Émulsions : un système d'intérêt . . . . .	197
7.1.4	Émulsions étudiées . . . . .	198
7.1.5	Protocole expérimental . . . . .	200
7.2	Étude d'émulsions contenant des nanoparticules d'or . . . . .	200
7.2.1	Vieillessement, effet de l'huile . . . . .	200
7.2.2	Vieillessement d'une émulsion, effet de l'or . . . . .	201
7.2.3	Émulsions dans le dodécane, une évolution lente . . . . .	203
7.2.4	Émulsions dans l'hexadécane, sonder les régimes de faibles interactions entre nano- particules . . . . .	209
7.2.5	Émulsions dans le toluène, formation de supracristaux . . . . .	210
7.2.6	Conclusions et perspectives . . . . .	212
7.3	Matériaux à base d'émulsions . . . . .	214
7.3.1	Premiers tests . . . . .	214
7.3.2	Une coque mésoporeuse autour des gouttes d'émulsion? . . . . .	216
7.3.3	Conclusions et perspectives . . . . .	219
	Conclusion . . . . .	219
	<b>Conclusion</b>	<b>220</b>

<b>A</b>	<b>Modèle d'un cristal de taille finie</b>	<b>223</b>
A.1	Rappels sur les transformées de Fourier . . . . .	223
A.2	Définition de l'intensité diffusée . . . . .	223
A.3	Cas d'un supracristal de Nanoparticules d'or en émulsion . . . . .	226
A.3.1	Système . . . . .	226
A.3.2	Facteur de forme des nanoparticules . . . . .	226
A.3.3	Intensité diffusée en $\{000\}$ . . . . .	227
A.3.4	Intensité diffusée en $\{hkl\} \neq \{000\}$ . . . . .	228
A.3.5	Effet de la polydispersité . . . . .	229
A.3.6	Effet du solvant . . . . .	230
A.4	Cas de grains de mésophase 2D-hexagonale en solution . . . . .	231
A.4.1	Système . . . . .	231
A.4.2	Facteur de forme des micelles cylindriques . . . . .	232
A.4.3	Intensité diffusée en $\{000\}$ . . . . .	233
A.4.4	Intensité diffusée en $\{hkl\} \neq \{000\}$ . . . . .	235
A.4.5	Effet de la polydispersité . . . . .	237
A.4.6	Effet du solvant . . . . .	237
<b>B</b>	<b>Images de Cryo-MET des émulsions - mesures des tailles des gouttes</b>	<b>240</b>

# Remerciements

Ce travail de thèse a été rendu possible grâce aux conseils et au soutien de nombreuses personnes, que je souhaite donc remercier plus que chaleureusement.

En premier lieu, je ne peux que remercier avec ferveur Marianne Impéror, ma directrice de thèse, pour son encadrement formidable et pour m'avoir fait partager sa passion des matériaux méso-structurés ainsi que de la diffusion des rayons X aux petits angles. J'ai pu apprendre énormément à son contact et c'est une très grande chance pour moi.

Je remercie également tous les membres du jury, Anne Bleuzen, Viveka Alfredsson, Marie-José Stébé, Pierre Levitz ainsi que mes deux rapporteurs Michel Goldmann et Olivier Spalla pour avoir lu avec attention mon manuscrit et pour leurs questions si pertinentes et pointues lors de la soutenance associée.

Bien entendu, j'ai aussi eu la chance de compter sur l'appui de stagiaires que j'ai pu co-encadrer avec Marianne : Robinson Moulin (qui a synthétisé nombre de matériaux de morphologies différentes), Thomas Sohler (lorsque les émulsions de nanoparticules d'or étaient encore dans une phase de flou artistique, son aide a été plus que bienvenue pour comprendre le sens des résultats) et Paul Chambon (dont j'ai à peine mentionné l'étude de la formation de nanoparticules d'or stabilisées par du P123 dans ce manuscrit!). Sans eux, cette thèse n'aurait sans doute pas pu être aussi développée.

J'ai en outre eu le plaisir de collaborer avec des scientifiques formidables, dont les échanges ont été très riches et m'ont permis d'avancer dans mes connaissances en physique. Mon travail sur les nanoparticules d'or en émulsions a vraiment bénéficié des connaissances et de la pédagogie d'Anniina Salonen et de Brigitte Pansu. Hors du laboratoire, j'ai eu l'opportunité de pouvoir travailler avec l'équipe de Marie-José Stébé à Nancy, dont je remercie ici les membres, Marie-José bien sûr mais aussi Nadia Canilho, Florentin Michaux et Jean-Luc Blin, pour m'avoir initié aux matériaux issus de tensioactifs fluorés et m'avoir permis d'apporter ma contribution à cette étude. Enfin, avec Marianne nous avons aussi eu la chance de travailler avec Viveka Alfredsson et Tomas Kjellman de l'université de Lund. Collaboration riche et passionnante, qui n'aura pas été sans difficultés, notamment pour trouver un synchrotron qui accepte de fonctionner lors des runs programmés! Mais surtout, cette collaboration se prolonge grâce à un contrat post-doctoral avec Viveka et Peter Schurtenberger. Enfin, cette thèse n'aurait pas eu le même visage sans toute une somme de traitements de données effectuées grâce à un programme développé par Jan Skov Pedersen, de l'université d'Åhrus au Danemark, qui collabore avec Marianne depuis de nombreuses années.

Mais plus généralement, j'ai eu la chance d'être très bien accueilli au Laboratoire de Physique des Solides. Je remercie les responsables du Laboratoire : Dominique Chandèsris et Luc Ortega, et plus spécifiquement le groupe "Organisation et Dynamique de la Matière Condensée", dirigé par Patrick Davidson et Pascale Launois. Groupe qui m'a si bien accueilli durant ces trois années. Je remercie ainsi Doru Constantin et Benjamin Abecassis pour leurs conseils et les discussions qu'on a pu avoir. Et comment ne pas citer Emmanuel Beaudoin, avec qui j'ai partagé un bureau pendant plus de deux ans et qui m'a si gentiment "supporté", moi, ma musique (avec un casque!) et mes couscous du midi (en même temps, je ne suis pas celui qui a oublié un sandwich au fromage sur le radiateur!). Je ne peux que lui souhaiter le meilleur ainsi qu'à Catherine (dont je remercie les conseils pour la préparation des TDs de thermodynamique) et leur nouvelle-née Marianne. Je n'oublie pas non plus Stéphan Rouzière et Philippe Joly sans qui la plupart des machines SAXS du laboratoire ne marcheraient pas. J'en profite pour remercier une fois encore Doru pour m'avoir aidé à préparer ma soutenance, ainsi que Brigitte et Patrick pour leurs

conseils pour "l'après-thèse". Et je remercie également Odile Stéphan qui a si gentiment accepté de me parrainer à mon arrivée au laboratoire.

Il me faut remercier aussi le service chimie, Vanessa Delagrangue, Amélie Lecchi et Michèle Veber, pour m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions, et surtout pour leur gentillesse à toutes les trois. Les nanoparticules d'or étudiées dans ce manuscrit sont synthétisées par Amélie, que je remercie pour m'avoir permis d'avoir de quoi travailler!

La microscopie électronique a été rendue possible grâce à Raphaël Weil qui est responsable du SEM-FEG que j'ai utilisé, et surtout grâce à Jéril Degrouard qui s'est occupé de toutes les images de TEM (et à qui je souhaite le meilleur rétablissement possible).

Mais le cœur de mon travail a été la diffusion aux petits angles, et il est temps pour moi de remercier toutes les personnes qui m'ont aidé pour effectuer ces mesures : au LLB, j'ai pu compter sur l'aide de Didier Lairez, Jacques Jestin (avec qui j'ai failli faire ma thèse, en espérant qu'il ne m'en veuille pas trop!) et Annie Brûlet (les émulsions ont permis des très belles mesures sur TPA). A l'ILL, je retiens surtout la très jolie (et très compliquée!) étude effectuée avec Isabelle Grillo sur D16. Pour les rayons X, outre la manip SAXS du laboratoire, j'ai pu utiliser le Nanostar grâce à l'aide de Dominique Durand et MOMAC géré par Olivier Taché. Comment ne pas parler non plus des runs synchrotrons effectués, et des formidables locaux contacts que j'ai eu la chance de rencontrer : Cyrille Rochas sur D2AM, Pawel Kwasniewski sur ID02, et Florian Meneau et Javier Perez sur la ligne SWING.

Durant ces trois ans de thèse, j'ai aussi eu la chance de pouvoir enseigner, grâce notamment à Michel Menou, Mehdi Zeghal, Nicolas Vernier, Carine Douarche et Emmanuelle Rio.

Je n'oublie pas non plus les secrétaires qui m'ont été d'une grande aide lors des divers déboires administratifs : Sophie Tourlet, Véronique Tieulart et Ciham Zaaboul au laboratoire, mais aussi Corinne Ruello pour le secrétariat de l'école doctorale de Chimie (et toutes les secrétaires de l'université!).

École doctorale formidable, que je remercie encore pour avoir financé cette thèse. Je citerai notamment son directeur Patrick Berthet ainsi que Nita Dragoé, conseiller aux thèses, pour leur disponibilité.

Bien entendu, la vie au laboratoire a aussi été rendue plus agréable par la présence d'autres doctorants : je citerai pêle-mêle Céline Épaule avec qui j'ai partagé des pauses plus que salvatrices et à qui je souhaite le meilleur; Stéphanie Vuong, Jean-Christophe Orain et Pierre Février qui ont été le noyau dur des fêtards (groupe avec qui j'ai partagé tant de jus de tomate!); Jon Gorchon qui, soutenant peu avant moi, m'a bien aidé pour les démarches de fin de thèse, Lorène Champougny, Laetitia Dies, Alexis Chennevière et Thibaut Gaillard font aussi parti des doctorants que j'espère retrouver en tant que chercheurs plus tard. Au sein du groupe RiX, je pense aussi à Nicolo Castro (fan de Doctor Who!) et Santanu Janu. Mais j'aimerais particulièrement remercier Elise Azar pour sa bonne humeur et pour avoir rendu possible (avec Amélie et Stéphanie Hajiw) le pot de thèse associé à ma soutenance; et surtout Stéphanie Hajiw pour ces deux ans passés à parler d'émulsions, de nanoparticules d'or, et aussi tant d'autres choses. On n'a pas toujours été d'accord sur tout (non, ne reparlons pas du mariage pour tous!), mais j'ai vraiment apprécié ces deux ans. Je ne peux que lui souhaiter (ainsi qu'aux autres doctorants) mes meilleurs vœux pour la fin de la thèse.

Contrairement à la légende populaire, j'ai aussi pu garder "une vie" hors de la thèse, grâce à mes amis que je ne remercierai jamais assez pour leur soutien. Sans aucun ordre d'importance, je remercie Aurélie Millet pour n'avoir PAS corrigé les fautes d'orthographe de mon manuscrit (s'il en reste, c'est donc de sa faute!), Félix Rimbeau pour m'avoir suivi sur ce sujet depuis les débuts et le stage de M1 (au mépris de sa santé!), Nicolas Lesteven pour avoir (lui) accepté de m'écouter répéter ma soutenance et de la réécouter une deuxième fois le jour J sans se plaindre! Safina "bichounette" Khellaf pour toutes ces soirées passées à la maison (à mes crochets...hum!). Gaëlle LeMinter pour m'avoir si généreusement proposé son aide (et la Kangoo de son père) pour mon déménagement. Laurent Duclay que j'ai bassiné par textos lors des recherches de postdoc ou durant la phase de rédaction. Cédric Plantet pour avoir accepté de venir aider au déménagement à transporter la machine à laver alors qu'il avait un autre déménagement et 500 km de route à faire le lendemain! Charlotte Gabillet pour m'avoir rafistolé lorsque ma cheville faisait n'importe quoi (et puis pour les Arctic Monkeys!). Lauriane Galle pour un certain concert où on a fait la queue toute la journée (et ça reste un super souvenir). Judith Bourguille pour tant de nanars vus ensemble (je pense que rien ne bat Man of Steel!). Emilie Lankry pour m'avoir vu (et être encore là pour en parler!)

lors de la "semaine de la mort" où j'étais dans un état de stress jamais atteint. Camille Fabre pour toutes ces soirées avec le Docteur. Matthieu Relin pour être toujours en forme dès que je le vois. Seymour Dorr, spécialiste des poignets cassés! Emeline Dorr, qui sait toujours et tout le temps trouver les mots. Nelly Leblond, qui gère pour avoir une réunion ANR sur Paris LE jour de ma soutenance. Marie Tobia, une rencontre à un mariage qui marque. Olivier Llido qui part sur une île avec les pingouins! Etienne Morey pour la tradition du Hobbit (troisième film ce décembre!). Guillaume Toucas et les dimanches soirs à l'aquaboulevard. Martine Ngo, à qui il ne faut pas laisser un vivarium de fourmis sous risque d'avoir un remake de Fukushima. Camille Espivent pour ne pas m'en avoir voulu si je n'ai pas pu venir à ses soirées à cause de la fatigue (ne reparlons pas de celle que j'ai carrément oublié, j'ai honte!). Faustine Cantaloube pour ses conférences de fou sur les exoplanètes auxquelles j'ai pas tout compris. Agnès Ferté dont les retrouvailles ont permis de reformer un bon petit groupe d'anciens M1. (Sainte) Agnès Villa pour ses miracles lors de la Loire à vélo. Aurore Montébran avec qui j'ai toujours pu garder contact malgré ces années d'éloignement. Laure Chicalski que je n'ai pas pu voir aussi souvent que voulu. Tifenn Chérière avec qui je dois toujours voir un Woody Allen. Aurélie Jouisse-Tribalat pour ce petit weekend à Lisbonne. Mathieu Tribalat, fou du paintball. Jérémie Hoché, sans qui beaucoup de soirées du nouvel an n'auraient pas eu lieu, et Viviane Macé sans qui beaucoup de soirées du nouvel an n'auraient pas eu la même saveur. Paul Chartrousse pour les jeux de rôles (à quand le prochain?). Et Sylvain Ducrocq, parce que "cuir et moustache".

Enfin, je finis par le commencement. J'ai toujours une pensée pour ma famille, sans qui je n'en serai pas là aujourd'hui. Pour ceux qui nous ont quitté trop tôt, mes grands-parents et mon parrain; mais surtout pour ceux qui sont toujours là (et qui ont intérêt à rester là le plus longtemps possible!) : la famille Moreaux (Isa, Jean-Louis, Ludi et Alex), les Claude(s) (Claude et Marie-Claude, ainsi que Raïssa et Lily), mon oncle Didier, ma sœur, mon frère, ma belle-sœur et mes adorables nièces Roxane et Axelle. Enfin, et surtout, mes parents Georges Pierre et Marie-Hélène, que j'embrasse fort.

A ma famille et mes amis,  
*"L'amitié jette des racines bien profondes dans les cœurs honnêtes, d'Artagnan ; croyez-moi, il n'y a que  
les méchants qui nient l'amitié, parce qu'ils ne la comprennent pas."*  
Alexandre Dumas, *20 ans après*



# Introduction

Les nanosciences, qui consistent en l'étude de systèmes de tailles caractéristiques proches des dimensions atomiques (de l'Ångström à plusieurs dizaines de nanomètres), constituent un axe de recherche foisonnant aussi bien en physique, qu'en chimie ou en biologie. En effet, les nano-objets présentent des caractéristiques particulières dues à leurs dimensions réduites ; comme les propriétés électro-optiques de nanoparticules métalliques, ou les propriétés mécaniques ou de transport électronique des nanotubes de carbone. Les chercheurs fabriquent ces systèmes par deux approches : la voie top-down qui consiste en la miniaturisation d'un objet macroscopique à une échelle nanométrique, ou la voie bottom-up qui utilise les propriétés d'assemblages de certaines molécules pour former des nano-objets.

Parmi les nanomatériaux, les composés poreux dont la porosité est de l'ordre du nanomètre sont des matériaux particulièrement étudiés pour la diversité de leurs applications. En effet, la taille des pores réduite en font des bons candidats pour le confinement de molécules, tandis que le rapport surface/volume élevé permet d'envisager notamment l'utilisation de ces matériaux pour la catalyse hétérogène sur substrat solide. Parmi ces composés, on distingue les zéolithes (naturelles ou de synthèses) dont la porosité est ordonnée mais très étroite ( $< 2\text{nm}$ ), les gels de silice à la porosité désordonnée mais aux tailles de pores plus grandes (pouvant aller jusqu'à  $50\text{ nm}$ ) et enfin les matériaux méso-structurés ordonnés.

Ces matériaux méso-structurés, ou matériaux mésoporeux, découverts en 1992, sont préparés par des voies de synthèse dites de "chimie douce" et présentent des arrangements poreux parfaitement définis, des tailles de pores allant de  $2$  à  $30\text{ nm}$  et des surfaces spécifiques particulièrement élevées, pouvant aller jusqu'à  $1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Ces matériaux sont obtenus en mélangeant des molécules de tensioactifs avec un précurseur inorganique (le plus souvent de la silice) en solution. La polycondensation du précurseur inorganique dans l'eau, couplée au mécanisme d'auto-assemblage coopératif entre espèces inorganiques et molécules tensioactives, permet la formation de matériaux hybrides organiques-inorganiques dont la structure dépend fortement du tensioactif employé, et du type de structures que celui-ci peut former en solution. Le matériau mésoporeux final est obtenu par élimination de la partie organique, qui sert d'empreinte à la porosité.

Les mécanismes en jeu dans la formation de ces matériaux méso-structurés sont complexes, et il est nécessaire de les comprendre pour contrôler la qualité du matériau formé. Notre travail de thèse a été de comprendre et décrire l'ensemble des étapes de synthèse qui permettent la formation de tels matériaux, afin de relier la structuration finale du matériau méso-structuré au comportement du tensioactif en solution.

Parmi la multitude de matériaux méso-structurés possibles, nous nous sommes intéressés à des matériaux dont l'arrangement poreux est de type 2D-hexagonal, et issus de tensioactifs non-ioniques dont la partie hydrophile est constituée d'une chaîne poly-oxyéthylène. Tensioactifs et matériaux mésoporeux sont l'objet du Chapitre 1. Outre d'aborder les notions essentielles à la compréhension de ce travail de thèse, ce premier Chapitre présente aussi les différents systèmes étudiés durant ces trois ans de thèse. C'est pourquoi émulsions et nanoparticules d'or sont des sujets également abordés dans ce Chapitre.

Afin d'étudier la formation de ces matériaux méso-structurés, nous nous sommes tournés principalement vers la diffusion des rayons X aux petits angles (ou Small Angle X-Ray Scattering - SAXS) *in situ*. Mais également vers la diffusion de neutrons (Small Angle Neutron Scattering SANS), et des méthodes de microscopie électronique. Toutes ces techniques expérimentales sont présentées dans le Chapitre 2. En outre, la modélisation des données de SAXS est un travail important au sein de cette thèse et fait donc

l'objet du Chapitre 3.

Dans le Chapitre 4, nous nous sommes d'abord intéressés à un matériau spécifique, le matériau SBA-15. Nous y décrivons pourquoi ce matériau est un matériau modèle, et y détaillons grâce à des études en SAXS *in situ* et de cryo-MET les mécanismes coopératifs entre tensioactifs et espèces silicatées qui permettent la formation de ce matériau méso-structuré. Cette étude se poursuit au Chapitre 5, qui décrit la formation du matériau aux plus grandes échelles.

Le modèle de synthèse proposé pour la formation du matériau SBA-15 est ensuite appliqué pour deux autres matériaux méso-structurés, issus de deux nouveaux tensioactifs fluorés. Cette étude fait l'objet du Chapitre 6, et permet de montrer à quel point notre modèle de synthèse est généralisable à l'ensemble des matériaux méso-structurés issus de tensioactifs non-ioniques. En outre, nous avons aussi appliqué nos connaissances à la fabrication de matériaux plus complexes, présentant une bimodalité dans leur structure poreuse.

Enfin, nous avons aussi cherché dans le Chapitre 7 à doper le matériau SBA-15 en nanoparticules d'or hydrophobes. Pour cela, nous présentons une nouvelle méthode de synthèse en une étape ; en faisant intervenir des émulsions de type huile dans l'eau, en présence de nanoparticules dans la phase huile.

# Chapitre 1

## Généralités

*Ce premier chapitre a pour but de donner une vision d'ensemble du domaine scientifique auquel est consacré cette thèse. Ainsi, les différentes notions de base nécessaires à la compréhension du travail de thèse y sont abordées.*

*Le chapitre débute par une description des systèmes à base de tensioactifs. L'accent est mis sur leur capacité d'organisation sous forme d'agrégats supramoléculaires (micelles) en solution, ainsi que sur les arrangements possibles de ces agrégats (mésophases) et notamment la mésophase 2D-hexagonale.*

*Ensuite, la seconde partie du chapitre se concentre sur l'état de l'art dans le domaine des matériaux mésoporeux, et notamment sur les matériaux mésoporeux organisés. La présentation des gels de silice poreuse lève le voile sur les mécanismes d'hydrolyse-condensation d'un précurseur inorganique en solution; tandis que celle des zéolithes (à la micro-porosité parfaitement ordonnée) permet quant à elle de comprendre les applications possibles d'un matériau à porosité contrôlée. Une fois ces connaissances introduites, ce Chapitre aborde la présentation des matériaux méso-structurés et particulièrement la notion de "matériau hybride organique/inorganique" ainsi que le mécanisme d'auto-assemblage dit "CTM" (pour Cooperative Templating Mechanism) qui pilote la formation de tels matériaux.*

*De plus, lors de cette thèse nous avons cherché à transposer le mécanisme d'auto-assemblage à d'autres objets que les micelles (émulsions de type huile dans l'eau, incorporation de nanoparticules). La suite du chapitre porte donc sur ces systèmes.*

*Les nanoparticules; plus spécifiquement les nanoparticules d'or, sont ainsi définies. Les synthèses de tels objets par réduction chimique, ainsi que leurs propriétés remarquables, y sont présentées.*

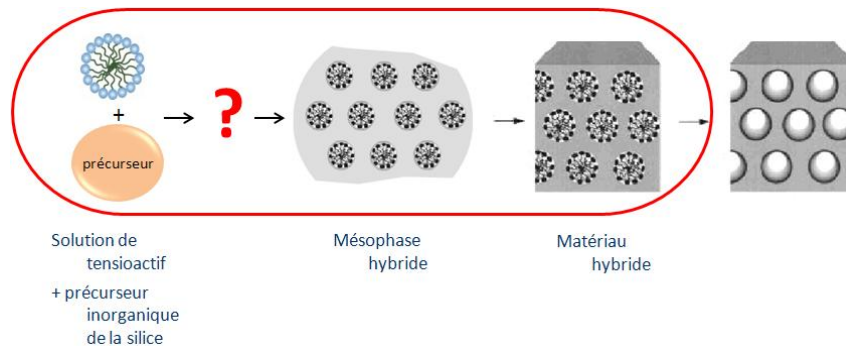
*Ensuite, c'est la notion d'émulsion qui est développée. Le Chapitre s'attarde sur la formation d'émulsion de type huile dans l'eau et sur les processus qui déstabilisent une émulsion. La description théorique du phénomène de crémage et de mûrissement d'Ostwald est donnée. L'effet de l'ajout de nanoparticules insolubles dans la phase huile sur le crémage comme le mûrissement est détaillé dans ce Chapitre.*

*Enfin, ce chapitre s'achève sur la description complète des systèmes étudiés, notamment le matériau SBA-15 dont la synthèse sert de base à ce travail de thèse. Les propriétés des tensioactifs, émulsions, matériaux et des nanoparticules utilisées sont détaillées. Cette partie a pour rôle de rassembler les données utiles pour la lecture des autres Chapitres.*

# Introduction : Matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux méso-structurés (ou matériaux mésoporeux organisés), qui ont fait l'objet de ce travail, sont des matériaux qui présentent une porosité parfaitement ordonnée et calibrée en taille. Ceux-ci sont synthétisés par voie chimique, en mélangeant en solution aqueuse un tensioactif et un précurseur inorganique, le plus souvent un précurseur inorganique de la silice comme le tetraéthoxysilane. Ces synthèses passent par la formation de ce qu'on appelle une "mésophase hybride organique-inorganique" : un arrangement à grande distance du tensioactif au sein d'une matrice de silice peu condensée. Après un traitement hydrothermal qui permet une forte condensation de la silice, la mésophase hybride devient matériau hybride solide, qui donnera le matériau mésoporeux après avoir enlevé la partie organique.

L'aspect remarquable de la synthèse de ces matériaux vient du phénomène d'auto-assemblage entre l'agent organique et l'agent inorganique. Comprendre ces mécanismes, et ainsi les étapes de synthèse de ces matériaux, permet d'adapter le matériau final aux applications souhaitées. C'est pourquoi, nous avons étudié en détail ces mécanismes, notamment le lien entre la forme des agrégats micellaires de tensioactifs et la mésophase hybride.



Afin de pouvoir mener cette étude, il faut déjà connaître le comportement des tensioactifs en solution ; ainsi qu'avoir une vision d'ensemble des matériaux méso-structurés. C'est l'objet de ce Chapitre.

## 1.1 Tensioactif - comportement en solution

### 1.1.1 Les molécules tensioactives

#### Définition

Les tensioactifs, aussi appelés agents de surface, sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire de double affinité chimique [1]. Ces molécules sont composées d'une partie hydrophile polaire, soluble dans l'eau, et d'une partie hydrophobe apolaire, soluble dans l'huile. Ces deux polarités différentes permettent de conférer une activité aux interfaces eau/air (en abaissant la tension de surface de l'eau notamment), d'induire une auto-organisation de ces molécules en solution (afin de limiter les contacts entre solvant et partie de polarité différente) ou encore de solubiliser deux phases non miscibles (interfaces eau/huile).

#### Familles de tensioactifs

On peut classer ces molécules suivant quatre grandes familles :

- les tensioactifs anioniques avec une partie hydrophile chargée négativement.
- les tensioactifs cationiques avec une partie hydrophile chargée positivement.
- les tensioactifs zwitterioniques ont une partie hydrophile chargée positivement et négativement, ce qui donne une charge globale nulle. Leur comportement va ainsi varier entre celui d'un tensioactif

cationique et anionique en fonction du pH de la solution où ils sont présents.

- les tensioactifs non-ioniques ne portent aucune charge.
- enfin, les tensioactifs catanioniques sont des mélanges de deux tensioactifs de charges différentes [2].

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés exclusivement à des tensioactifs non-ioniques, où la partie hydrophile est constituée de groupements polyoxyéthylénés (poly-ethylene oxide ou PEO).

Parmi ces tensioactifs, on distingue la famille des  $C_nEO_x$ , ainsi que leurs équivalents fluorés (chaque atome d'hydrogène de la partie hydrophobe est remplacé par un atome de fluor)  $R_n^FEO_x$ . Dans les tensioactifs non-ioniques étudiés, il y a aussi les Pluronic qui sont des copolymères à blocs A et B de type di-blocs (AB) ou tri-blocs (ABA) ; dont le bloc A hydrophile est un groupement PEO, et le bloc B hydrophobe est un groupement PPO (poly-propylene oxide). L'intérêt des Pluronic est de proposer de longs groupements PPO et PEO, ce qui a une forte incidence sur la taille des pores de matériaux mésoporeux, comme il est expliqué dans la section 1.2.4.

## Caractère hydrophile/hydrophobe et HLB

Les tensioactifs sont utilisés pour une large gamme d'applications différentes (agent mouillant, détergent, agent émulsifiant...). Le caractère plus ou moins hydrophile d'un tensioactif va nous renseigner sur ses applications possibles. La HLB (balance hydrophile lipophile), quantité empirique introduite par Griffin en 1949 [3], permet de mesurer le caractère hydrophile du tensioactif. La HLB est définie de la manière suivante :

$$HLB = 20 \times \frac{M_{phile}}{M_{tensioactif}}$$

avec  $M_{phile}$  la masse molaire de la partie hydrophile du tensioactif, et  $M_{tensioactif}$  la masse molaire totale. Sa valeur est comprise entre 0 et 20.

Pour des valeurs inférieures à 10, le tensioactif sera dit hydrophobe. Pour des valeurs supérieures à 12, il sera hydrophile. Entre 10 et 12, il sera dit équilibré. La HLB permet d'estimer le type d'applications d'un tensioactif particulier, comme le montre le [Tableau 1.1](#) [4].

HLB	Application
3-6	Émulsifiant W/O (eau dans huile)
7-9	Agent mouillant
8-15	Émulsifiant O/W (huile dans eau)
13-15	Détergeant
15-18	Agent solubilisant

Tableau 1.1 – HLB et Applications

### 1.1.2 Tensioactif en solution - Auto-organisation(s) et diagramme de phase

#### Systèmes moléculaires organisés (SMO)

De par leur double affinité, les molécules tensioactives s'auto-organisent en solution afin de limiter le contact entre le solvant et la partie d'affinité différente. Cette organisation va aussi varier avec la concentration en molécules dans la solution, ainsi que la température, en modifiant la courbure entre partie hydrophile et hydrophobe.

En milieu aqueux, on distingue ainsi les phases directes (où la courbure est définie comme positive) des phases inverses (à courbure négative). Les phases directes sont formées à faible concentration en tensioactif, les phases inverses à forte concentration en tensioactif. Lorsque la courbure est nulle, l'arrangement est appelé phase lamellaire. On constate par ailleurs que chaque phase directe a un équivalent inverse. La

Figure 1.1 représente un schéma idéal des différentes phases rencontrées en fonction de la concentration en tensioactif.

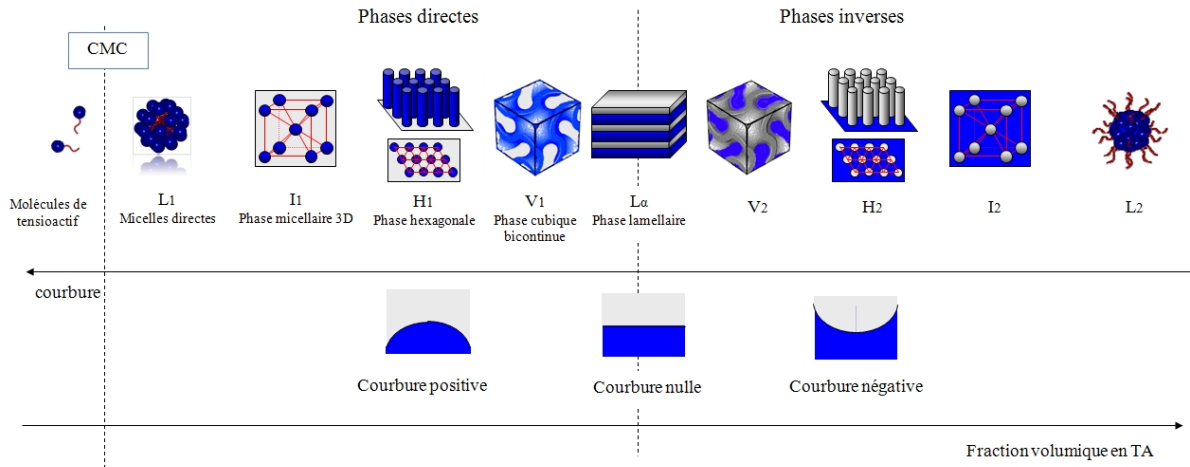


FIGURE 1.1 – Schéma des différentes phases possibles en fonction de la fraction volumique en tensioactif (TA) en solution aqueuse.

Dans la suite, nous nous appuyons sur des exemples de comportement de phase associés à des tensioactifs non-ioniques constitués d'une chaîne alkyle hydrophobe et d'une tête polaire hydrophile d'oxyéthylènes dans l'eau [5].

On se propose en premier lieu de décrire succinctement les phases les plus observées dans ces systèmes.

### Phases micellaires et Concentration Micellaire Critique

Pour les plus faibles concentrations, il n'y a pas d'organisation de ces molécules, celles-ci se placent à l'interface eau-air, permettant d'abaisser la tension de surface à cette interface.

A partir d'une concentration limite, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC), les molécules s'assemblent sous forme d'agrégats appelés micelles. Les micelles directes sont composées d'un cœur hydrophobe et d'une couronne hydrophile en contact avec le solvant. Elles sont caractérisées par le nombre d'agrégation  $N_{agg}$ , c'est-à-dire le nombre moyen de molécules tensioactives dans une micelle. [5] Cette première phase directe est appelée phase  $L_1$ . Son équivalent inverse (à très forte concentration en tensioactif) est la phase  $L_2$ , où cette fois les parties hydrophiles stabilisent des gouttes d'eau dispersées à l'intérieur d'un continuum de molécules de tensioactifs. Ces deux phases micellaires sont caractérisées par une absence d'ordre à grande distance, une isotropie optique ainsi qu'une faible viscosité dans la plupart des cas. Les micelles peuvent être de différentes formes en fonction du tensioactif utilisé, de sa concentration et de la température : sphérique, ellipsoïdale, cylindrique (rigide), "wormlike" (cylindrique flexible), discoïde..., voire former des vésicules.

Il est commode de relier la forme des agrégats micellaires à un paramètre moléculaire, le paramètre d'empilement  $g$ . Ce paramètre  $g$ , géométrique, vaut  $g = \frac{v}{a_0 l_c}$ , où  $v$  est le volume occupé par la partie hydrophobe d'une molécule tensioactive, considéré comme incompressible,  $a_0$  est l'aire de la tête polaire, et  $l_c$  la longueur de la chaîne aliphatique, qui peut varier jusqu'à une longueur maximale  $l_{max}$ . La Figure 1.2 présente les différents paramètres du tensioactif qui jouent sur le paramètre d'empilement (d'après [1]).

Pour  $g < \frac{1}{3}$ , la forme des agrégats sera sphérique. Si  $\frac{1}{3} < g < \frac{1}{2}$ , les micelles seront allongées, et localement cylindriques. Enfin pour  $\frac{1}{2} < g < 1$ , les molécules tensioactives formeront des agrégats localement lamellaires.

Pour  $g \approx 1$ , les lamelles cherchent à annuler leur courbure totale. Cette condition permet la formation de phases lamellaires fortement gonflées en eau, ou des phases éponges. La « phase éponge », ou phase micellaire  $L_3$ , propose les deux milieux continus, polaires et apolaires, enchevêtrés mais séparés par des

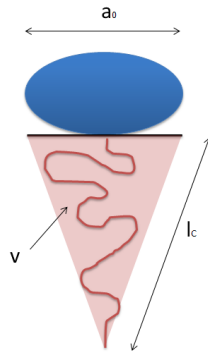


FIGURE 1.2 – Schéma d'une molécule tensioactive avec les paramètres qui vont jouer sur  $g$

bicouches de tensioactif en forme de selle de cheval. On parle de structure bicontinue.

Enfin, si  $g > 1$ , on rentre dans le domaine micellaire inverse  $L_2$ . La [Figure 1.3](#) décrit les types de micelles directes les plus fréquemment rencontrées, en fonction de  $g$  (d'après [1]).

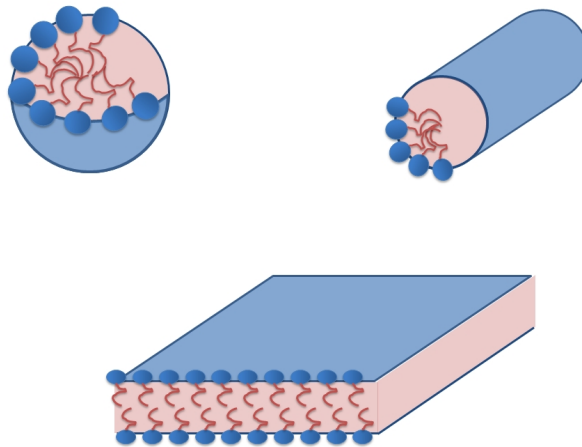


FIGURE 1.3 – Schéma des différents types d'agrégats micellaires directs.

Comme la longueur de la chaîne aliphatique  $l_c$  peut varier entre  $l_{min}$  (chaîne comprimée) et  $l_{max}$  (chaîne étendue), une même molécule tensioactive peut avoir différents paramètres d'empilement en fonction de la valeur de  $l_c$ . Dans ce cas, le système adoptera la forme de plus grande symétrie accessible, la sphère étant privilégiée au cylindre, lui même plus symétrique que la lamelle [1].

La CMC dépend du tensioactif. En effet, la nature de la tête polaire et du contre-ion (pour les tensioactifs chargés) influe fortement sur la CMC, tout comme la longueur de la chaîne aliphatique [1]. En outre, de même que l'on définit une concentration micellaire critique, il existe une température micellaire critique (TMC), température minimum nécessaire pour avoir formation de micelles en solution. Si  $T < TMC$ , les molécules se solubilisent en solution. Enfin, les deux paramètres, concentration et température étant liés, la CMC dépend de la température, et la TMC dépend de la concentration de tensioactif en solution.

### Organisations à longue distance, mésophases

Si l'on augmente encore la concentration en tensioactif, les interactions (de type stériques ou électriques) entre les agrégats micellaires deviennent de plus en plus importantes, et les molécules tensioactives s'auto-organisent généralement selon des phases de type cristal-liquide. Ces phases proposent un ordre à grande distance, mais conservent les propriétés des liquides à l'échelle moléculaire. Elles disposent en

outre de propriétés optiques particulières, ainsi que d'une grande viscosité. Ces organisations peuvent être à une, deux ou trois dimensions. Pour les structures uni ou bi-dimensionnelles, la direction préférentielle introduit une anisotropie optique, permettant la caractérisation de ces phases par microscopie optique sous lumière polarisée. Ces systèmes sont dits cristaux liquide lyotropes [1]. C'est-à-dire que la structure formée va dépendre et de la concentration de chaque constituant, et de la température. A l'inverse, des cristaux liquides thermotropes proposent des structures qui dépendent uniquement de la température. Les phases cristal-liquide sont aussi appelées mésophases. Parmi ces mésophases, on distingue :

- la phase "cubique" micellaire  $I_1$  (ordre tridimensionnel)

A partir d'une phase micellaire  $L_1$  composée de micelles (quasi-)sphériques, en augmentant la concentration en tensioactif, les interactions inter-micelles vont induire une auto-organisation des micelles à 3 dimensions, la phase  $I_1$ . Cette phase directe est composée de micelles sphéroïdales arrangées suivant un réseau de translation tridimensionnel. L'arrangement le plus fréquemment rencontré est du type cubique (cubique centré dit *bcc* ou cubique faces centrées dit *fcc*). Néanmoins, on peut rencontrer d'autres organisations à trois dimensions, comme des phases micellaires 3D à symétrie hexagonale (*hcp*), ou les phases d'arrangements compacts tétraédriques (*tcp*). La Figure 1.4, tirée de [6], décrit les différents arrangements rencontrés à 3D.

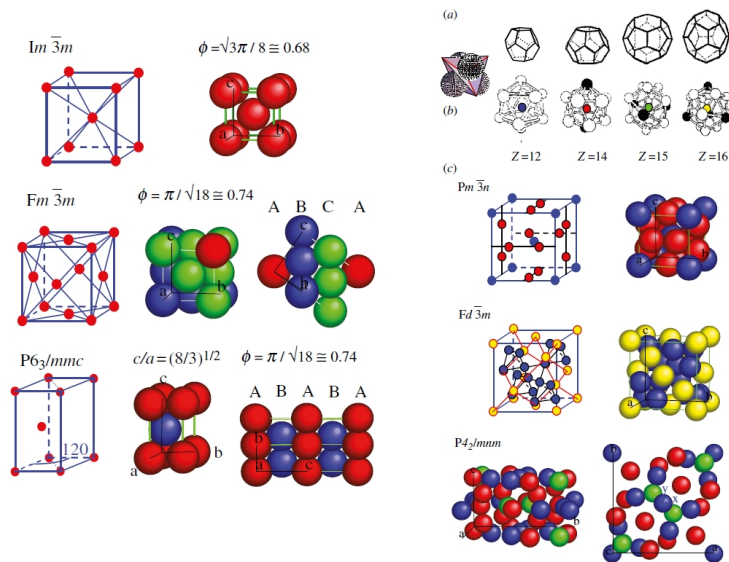


FIGURE 1.4 – Figure tirée de [6] qui présente les différents arrangements à 3 dimensions de particules sphéroïdales. A gauche, de haut en bas : organisations *bcc*, *fcc* et *hcp*. A droite, les phases *tcp* : (a) les différentes configurations tétraédriques locales possibles (b) associées aux différents sites avec leur nombre de plus proches voisins  $Z$ , (c) différents arrangements *tcp* possibles

Les phases cubiques ou hexagonales font intervenir des micelles (quasi-)sphériques et identiques. La phase cubique centrée (*bcc* pour body-centered cubic), de groupe d'espace  $Im\bar{3}m$ , est un arrangement de cubes avec pour chaque cube une micelle à chaque sommet du cube, plus une autre au centre. La phase cubique faces centrées (ou *fcc* pour faces-centered cubic) de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  est constituée quant à elle d'une micelle à chaque sommet du cube plus une au centre de chaque face. La phase hexagonale compacte (*hcp* pour hexagonal close packing) fait parti du groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . La phase cubique faces centrées et la phase hexagonale sont les organisations à 3 dimensions les plus compactes. Ces deux structures font intervenir un empilement des mêmes plans compacts, elles vont différer dans le positionnement du 3ème plan : la *fcc* consiste en un empilement de plans compacts de type A-B-C, tandis que la *hcp* fait intervenir un empilement de plans de type A-B-A-B. Enfin, la phase cubique simple (une micelle à chaque sommet du cube), est bien moins observée.

De l'autre côté, les phases *tcp* (pour tetrahedral close packing) sont des arrangements qui font intervenir des particules qui ne sont pas toutes identiques dans le réseau. En effet, toutes les particules ne vont pas avoir le même nombre de plus proches voisins ( $Z=12, 14, 15$  ou  $16$  plus proches voisins) et cette différence d'environnement, couplée avec leur nature molle, va permettre aux micelles de se défor-



mer légèrement. Plusieurs arrangements *tcp* sont possibles. La phase la plus courante est celle de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ , parfois appelée « phase cubique  $Pm\bar{3}n$  », car elle ne fait intervenir que deux types de micelles, assez peu déformées.

On peut rencontrer en faisant varier la concentration en tensioactif et la température plusieurs de ces phases à 3 dimensions. Par exemple, le système  $C_{12}EO_8$  présente une phase *tcp* de groupe d'espace  $Pm\bar{3}n$ , puis une phase hexagonale compacte [7]. Des arrangements *tcp* ont aussi été observés pour des dendrimères [8]. Quant au système  $C_{12}EO_{12}$ , il ne présente pas moins de quatre phases micellaires à trois dimensions en fonction de la concentration en tensioactif et de la température (phase *tcp*  $Pm\bar{3}n$ , phase *hcp*, *bcc* et *fcc*) [9].

- la phase 2D-hexagonale  $H_1$  (ordre bidimensionnel)

Cette phase propose un arrangement à deux dimensions de micelles cylindriques suivant une organisation hexagonale. L'organisation 2D-hexagonale, et plus précisément la distance entre les cylindres les plus proches (notée  $a$ ), couplée à la longueur  $L$  des cylindres, suffit à décrire cette phase. Dans le cas d'une phase directe, les têtes polaires se mettent à la surface des cylindres en contact avec l'eau et s'orientent vers l'extérieur des cylindres. La distance  $a$  dépend de l'épaisseur de film d'eau entre les cylindres, elle-même dépendant de la proportion d'eau dans le système.  $a \geq 2R$  avec  $R$  rayon des cylindres.

La Figure 1.5 donne une représentation d'une mésophase 2D-hexagonale directe.

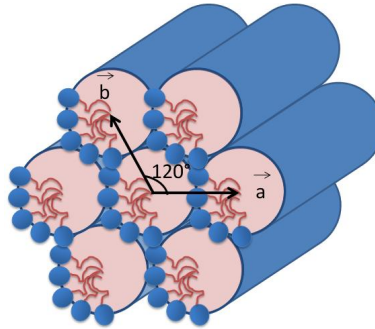


FIGURE 1.5 – Schéma représentant une mésophase 2D-hexagonale directe.  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$ . Ici, le réseau est le plus compact possible, donc  $a = 2R$

Cet arrangement bidimensionnel induit une anisotropie optique, ainsi qu'une viscosité élevée.

La phase 2D-hexagonale est une phase très courante en matière molle. Par exemple, pour les systèmes  $C_{12}EO_x$ , il a été montré que la phase  $H_1$  est présente pour tout  $x \geq 5$  [10]. Or, augmenter le nombre de groupements oxyéthylènes revient à augmenter la HLB du tensioactif, et donc travailler avec des tensioactifs de plus en plus hydrophiles. La phase  $H_1$  est donc favorisée pour des tensioactifs hydrophiles, et peut s'étendre sur une large gamme de concentration dans le diagramme de phase (entre des fractions massiques en tensioactifs de 0.5 à 0.8 pour  $C_{12}EO_9$  à 25°C par exemple [10]).

Il est à noter que la présence de cette phase n'est pas conditionnée obligatoirement à la formation de micelles cylindriques dans la phase micellaire  $L_1$ . Nombre de tensioactifs comme les  $C_{12}EO_x$  proposent des micelles sphériques à faible concentration en tensioactif mais une phase 2D-hexagonale pour des concentrations plus élevées. En effet, pour la majorité des tensioactifs présentant des micelles sphériques dans la phase  $L_1$ , le système va passer par une ou plusieurs phase  $I_1$  en augmentant la concentration en tensioactif. Si on continue à augmenter cette concentration, il arrive un moment où on ne peut plus "rajouter" de sphères au système, et donc celui-ci va se réorganiser : les molécules de tensioactifs vont comprimer l'extension de la chaîne aliphatique  $l_c$  afin de modifier leur paramètre d'empilement, et donc la forme des agrégats.

- la phase cubique bicontinue  $V_1$  (ordre tridimensionnel)

Contrairement aux phases micellaires, les unités de base du réseau ordonné ne sont pas des particules individuelles comme des micelles, mais des interfaces périodiques à trois dimensions. On peut décrire ces phases par un enchevêtrement de deux canaux inter-connectés, formant deux réseaux continus indépen-

dants. Les plus courantes appartiennent au groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$  ou  $Pn\bar{3}m$ .

- la phase lamellaire  $L_\alpha$  (ordre unidimensionnel)

Cette phase est décrite par un empilement de bicouches planes, infinies et parallèles séparées par le milieu aqueux. La distance de répétition correspond à la distance entre deux bicouches, dépendant de la quantité d'eau qui sépare deux bicouches. Cette phase est de courbure nulle et marque donc la frontière entre domaine direct et domaine inverse.

Il faut remarquer qu'un empilement 1D infini n'est pas stable sans fluctuations. Ce sont ces fluctuations dans la courbure des bicouches qui permettent à ce type de phase d'exister.

Les phases inverses correspondantes ( $I_2, V_2, H_2$ ) existent. Les différentes phases observées apparaissent toujours suivant la même séquence dépendant de la proportion en tensioactif. La séquence idéale  $L_1 - I_1 - H_1 - V_1 - L_\alpha - V_2 - H_2 - I_2 - L_2$  complète (voir Figure 1.1) n'est par contre jamais observée pour un tensioactif particulier.

En effet, le caractère hydrophile/hydrophobe du tensioactif employé est un des paramètres qui joue sur la capacité du tensioactif à former tel type de phase. Un tensioactif à caractère très hydrophobe va former préférentiellement des structures lamellaires et inverses, tandis qu'un tensioactif plus hydrophile favorisera les structures directes. Les tensioactifs équilibrés vont former des structures directes et inverses.

Ainsi, pour un tensioactif donné, étudier l'ensemble des organisations possibles en fonction de la concentration en tensioactif et de la température permet de caractériser le diagramme de phase du système.

## Diagramme de phase

L'organisation d'un tensioactif en solution est donnée par son diagramme de phase, décrivant le type de structure au sein de la solution en fonction du rapport tensioactif/eau, et de la température. La Figure 1.6 représente le diagramme de phase du tensioactif  $C_{12}EO_9$ , tiré de [10]. Avoir un tensioactif qui favorise les mésophases directes est une condition nécessaire pour la formation de matériaux mésoporeux via le mécanisme coopératif d'auto-assemblage (voir section 1.2.4).

Le diagramme de phase est fortement dépendant de la HLB du tensioactif, les tensioactifs très hydrophiles favorisant principalement les phases cristal liquide cubiques et hexagonales directes par exemple, tandis qu'un tensioactif plus hydrophobe favorisera un large domaine lamellaire.

On remarquera que les tensioactifs non-ioniques sont aussi caractérisés par la présence dans leur diagramme de phase d'une courbe de solubilisation : la courbe de point de trouble [11]. Cette courbe marque la séparation entre la phase micellaire directe et un domaine biphasique constitué de deux phases micellaires, une pauvre en tensioactif ( $L'_1$ ), une riche en tensioactif ( $L''_1$ ). Le minimum de cette courbe, qui correspond à la température critique inférieure (ou LCT pour Lower Consolute Temperature), est appelé le point de trouble (ou CP pour Cloud Point). Ce point de trouble est lui aussi fortement dépendant de la HLB du tensioactif (une HLB forte induit un point de trouble à haute température).

De plus, les physico-chimistes ajoutent souvent un co-tensioactif à leur mélange lyotrope. Ceci a pour intérêt de former un système caractérisé par un diagramme de phase ternaire (eau/tensioactif/co-tensioactif) plus riche, mais aussi de modifier la forme des agrégats micellaires, et ainsi d'obtenir des mésophases nouvelles, comme les phases à ruban (*Y. Hendriks et J. Charvolin* en 1981 [12]), ou la phase nématique biaxe (*Yu et Saupe* en 1980 [13]).

L'ajout de sel permet aussi d'enrichir le diagramme de phase, car il modifie les interactions électrostatiques entre les agrégats.

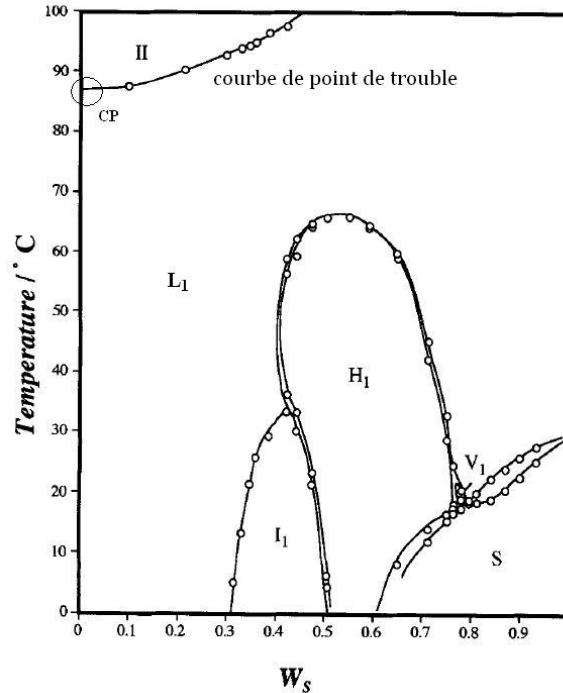


FIGURE 1.6 – Diagramme de phase de  $C_{12}EO_9$ , tiré de [10]. On observe la phase micellaire  $L_1$  ainsi que les phases directes :  $I_1$  (micellaire cubique),  $H_1$  (2D-hexagonale) et  $V_1$  cubique bicontinue. Le diagramme de phase est caractérisé par une courbe de point de trouble à haute température, avec un point de trouble ( $CP$ ) autour de  $85^\circ\text{C}$  à faible concentration en tensioactif. Au dessus de la courbe de point de trouble, on trouve la phase  $II$  qui est un domaine biphasique. Enfin la phase  $S$  marque un état solide à forte concentration en tensioactif.  $W_s$  indique la fraction massique de tensioactif dans le mélange eau/ $C_{12}EO_9$ .

## 1.2 Matériaux mésoporeux

### 1.2.1 Les solides poreux

#### Définition

Les solides poreux sont des matériaux qui présentent des pores de tailles pouvant aller de l'échelle du nanomètre jusqu'au millimètre. Le terme "solides poreux" regroupe des matériaux très différents : en effet dans cette classification on trouve aussi bien les matériaux de type zéolithes, les gels poreux et les matériaux mésoporeux organisés, que les argiles ou les verres. La porosité au sein de ces matériaux peut être désordonnée (verres, gels...) comme ordonnée (zéolithes, matériaux mésoporeux structurés...)

Ces matériaux sont énormément étudiés en physico-chimie du solide pour leur diverses applications possibles. Parmi elles, on citera surtout l'utilisation comme support catalytique pour la catalyse hétérogène (zéolithes, matériaux mésoporeux organisés, les argiles), le craquage d'espèces, le piégeage de métaux lourds (dé-pollution des sols et des eaux) etc.

#### Échelle de tailles

Ces matériaux sont classés en fonction de la taille de leurs pores. Les matériaux microporeux proposent des porosités  $< 2$  nm, les macroporeux  $> 50$  nm. Enfin, les matériaux mésoporeux ont une porosité comprise entre ces deux intervalles [14].

On distingue trois grands types de matériaux mésoporeux : les gels mésoporeux à large porosité,

obtenus par des procédés "sol-gel", les zéolithes microporeuses, et les matériaux mésoporeux organisés, à base de tensioactifs. La [Figure 1.7](#) (adaptée de [15]) propose un schéma de ces familles ainsi que les tailles de pores proposées.

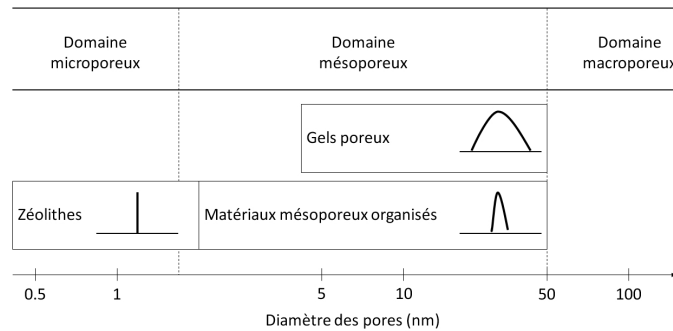


FIGURE 1.7 – Schéma des différentes familles de matériaux mésoporeux, avec la gamme de tailles associées, adapté de [15].

### Les matériaux mésoporeux organisés

Parmi ces matériaux poreux, on distingue les matériaux mésoporeux organisés, formés à partir de tensioactifs en solution. Ces systèmes sont intensément étudiés depuis leur découverte par la Mobil Oil Company en 1992. L'intérêt de tels matériaux est de pouvoir contrôler l'ordre et la taille des pores qui les composent. Cet intérêt est soutenu par les nombreuses applications possibles. En effet, la possibilité d'avoir des pores ordonnés et contrôlés en taille permet d'obtenir un support catalytique avec une très grande surface spécifique, rendant ces matériaux très utiles pour la catalyse hétérogène. En outre, ces matériaux peuvent servir de membrane de filtration, ainsi que de support d'adsorption. La porosité parfaitement contrôlée, avec des pores de même taille notamment, permet d'effectuer un tri en tailles pour faire diffuser les espèces. De plus, les pores peuvent aussi servir de moules pour la synthèse de nanoparticules dans la porosité. Enfin, une grande majorité de ces matériaux sont à base de silice qui est bio-compatible. Des applications d'ordre médical sont donc aussi envisageables.

Ces matériaux étant formés par un mélange entre une espèce organique (le tensioactif) et une espèce inorganique (un précurseur de la silice par exemple), on parle de matériaux hybrides organiques-inorganiques. La porosité du matériau est obtenue après avoir enlevé la partie organique (par chauffage ou lavage), les pores étant donc l'empreinte laissée par le tensioactif. Ceci est schématisé par la [Figure 1.8](#).

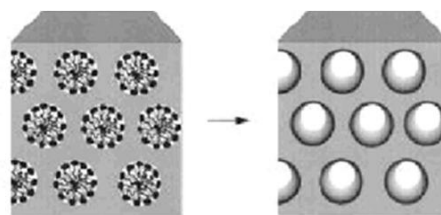


FIGURE 1.8 – Schéma d'un matériau hybride organique-inorganique de type 2D-hexagonale (à gauche) et du matériau poreux final (à droite). Le mélange entre espèces organiques et précurseur inorganique permet la formation d'une mésophase hybride. Le traitement hydrothermal permet une forte condensation des espèces inorganiques et la mésophase hybride devient matériau hybride. Enfin, le matériau final est obtenu après chauffage ( $\approx 400^\circ\text{C}$ ) ou lavage (à l'éthanol par exemple) pour enlever les micelles de tensioactif.

## 1.2.2 Les gels de silice

### Définition

Les gels de silice sont issus de procédés de chimie sol-gel, qui permettent la production de matériaux vitreux sans recourir à la fusion. Contrairement à la fabrication du verre classique, issu de la fusion de la silice et d'autres composés (tels la chaux, la soude ou la magnésie) à des températures allant de 1300 à 1500 °C, le procédé sol-gel consiste en la (co-)polymérisation ou (co-)polycondensation d'un précurseur inorganique en solution à des températures allant de 20 à 150°C. Les mécanismes de synthèse qui permettent la formation de gels de silice sont issus de méthode de chimie douce [16]. Qui plus est, ces mécanismes entrent aussi en jeu pour la formation des matériaux méso-structurés organisés, c'est pourquoi nous les détaillons ici.

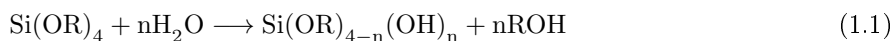
La synthèse est réalisée à partir d'un précurseur inorganique de la silice, de type alkoxy silane et de formule  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , où R est un groupement organique alkyle de type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ . Ces groupements sont les plus souvent des groupements méthyl (ce qui donne le composé  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  aussi appelé TMOS pour tétraméthoxysilane), ou éthyl ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  ou TEOS pour tétraéthoxysilane).

### Mécanisme de synthèse

Ce procédé sol-gel est lié à des réactions chimiques simples qui ont lieu quand le précurseur se retrouve en présence d'eau, en milieu acide ou basique. Ce procédé comporte deux étapes correspondant à deux réactions chimiques au sein de la solution.

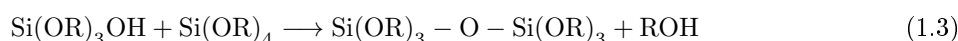
- première étape : l'hydrolyse.

L'eau présente dans la solution permet l'hydrolyse des groupements alkoxy en groupements silanol ( $\text{Si-OH}$ ), et produisant ainsi l'alcool correspondant ( $\text{R-OH}$ ). Cette réaction est catalysée en milieu acide ou basique, sa vitesse étant minimale à  $\text{pH}=7$ . Cette étape est résumée dans l'équation 1.1.



- seconde étape : la condensation.

C'est cette étape qui permet la gélification du système, en permettant la formation d'un réseau par la création de ponts siloxanes ( $\text{Si-O-Si}$ ). Ces ponts se forment soit par condensation de deux groupements silanols, ce qui libère une molécule d'eau (réaction résumée par l'équation 1.2), soit par condensation entre un groupement silanol et un groupement non hydrolysé, ce qui libère une molécule d'alcool (équation 1.3). Ainsi, cette étape de condensation démarre généralement avant la fin de l'hydrolyse. Pour le TEOS, la vitesse de condensation est minimale pour un  $\text{pH}$  de 2 ou 3. On privilégiera ainsi pour ce précurseur des conditions très acides ( $\text{pH}<1$ ) ou basiques ( $\text{pH}\geq 7$ ).



Les ponts siloxanes sont l'unité de base du polymère inorganique. Le bloc de base du réseau est le tétraèdre de formule  $\text{SiO}_4^{4-}$  au centre duquel se trouve l'atome de silicium. Grâce aux ponts siloxanes, des particules poly-tétraédriques se forment appelées oligomères de silice. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymériques ramifiés de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter, c'est le sol. Par agrégations successives, ces amas occupent une fraction volumique de plus en plus importante. La viscosité augmente, et le liquide finit par se figer, c'est l'étape de gélification. Le gel formé par le réseau polyédrique piège en son sein une fraction du solvant ainsi que

certaines amas encore en solution. Ce réseau est donc très aéré et propose ainsi une porosité non ordonnée, dont la distribution en taille s'échelonne entre la taille des particules à celle des amas.

Qui plus est, la compétition entre hydrolyse et condensation va limiter la taille des particules, ainsi que leur agrégation. En jouant sur les vitesses des deux réactions, donc sur le pH (ou la salinité), on peut contrôler cette compétition et modifier le matériau final. On peut aussi modifier la morphologie du matériau en effectuant un vieillissement du composé : alors que la polycondensation des particules colloïdales continue, on assiste à des réactions de solubilisation et re-précipitation, qui permettent l'augmentation de l'épaisseur des parois du matériau. Ceci permet d'accroître la stabilité du matériau, au détriment de sa porosité.

En fin de synthèse, un traitement hydrothermal est souvent effectué pour réaliser une condensation plus complète, ce qui augmente la solidité du matériau.

### Matériau final et porosité

Le matériau poreux est obtenu après séchage. Deux types de matériaux existent en fonction du type de séchage employé.

- les aérogels. Ceux-ci sont obtenus lorsqu'on applique des conditions de séchage supercritiques (les conditions de température et de pression font que la tension superficielle du solvant est nulle). Le réseau n'est dans ces conditions pas détruit et le gel conserve ses propriétés texturales. La densité de ces gels est très faible (environ 0.08), de par leur porosité importante, pouvant dépasser les 90%. La distribution en diamètre des pores varie entre 2 et 50 nm, pour des surfaces spécifiques supérieures à  $500 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [17].

- les xérogels. Ceux-ci sont obtenus pour des températures de séchages dans la gamme de l'ambiante, et à pression atmosphérique. Durant le séchage, un rétrécissement des pores apparaît, c'est le phénomène de *shrinkage*. Le diamètre moyen des matériaux (tout comme la surface spécifique) diminue donc et est inférieur à 10 nm [17].

Si le champ d'application est très vaste (notamment grâce aux capacités d'isolation thermique des aérogels), l'utilisation en tant que matrice poreuse est plus limitée. En effet, même si l'on peut améliorer les qualités du gel par ajout d'un additif à la solution [18], on constate que la porosité ne présente pas de structure particulière dans l'arrangement des pores. En outre, la polydispersité en taille des pores est importante, et il reste difficile d'avoir un contrôle sur cette distribution de tailles. Tout ceci limite les applications qui demandent un contrôle fin de la porosité des matériaux.

### 1.2.3 Les zéolithes

#### Définition

Découvertes en 1756 par le minéraliste suédois A.F. Cronsted, les zéolithes (du grec « zeô » bouillir, et « lithos » la pierre) sont des matériaux microporeux cristallins, basés sur une suite indéfinie tridimensionnelle de tétraèdres  $\text{AlO}_4$  et de  $\text{SiO}_4$ , liés entre eux par un atome oxygène commun [19]. Chaque tétraèdre présent dans la structure apporte une forte charge négative qui est contrebalancée par un ou plusieurs cations, tels  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{K}^+$ . D'abord découverts à l'état naturel, les chimistes sont capables d'en synthétiser de nouvelles formes depuis les années 1950. On dénombre actuellement 48 zéolithes naturelles et plus de 150 synthétisées en laboratoire.

Les zéolithes naturelles se sont formées sur des milliers d'années, par réactions entre des roches et cendres volcaniques, et des roches alcalines. Elles sont souvent contaminées par d'autres composés métalliques. Cette impureté les rend impropres à beaucoup d'applications industrielles.

A l'inverse, les zéolithes synthétiques sont très pures, et de structure uniforme. Leurs applications vont de l'utilisation en tant que « tamis moléculaire » (dans le traitement des eaux par exemple) à la catalyse hétérogène (notamment pour l'industrie pétrolière, qui les utilise pour les procédés de craquage

du pétrole depuis les années 60).

## Porosité

L'intérêt des ces minéraux réside dans leur arrangement tridimensionnel des tétraèdres, qui permet la formation d'une structure microporeuse, avec des pores de tailles  $< 2\text{nm}$ , parfaitement définie. Cette structure est constituée de cages, de cavités et de canaux qui présentent une distribution en taille de pores très étroite.

On peut moduler cette porosité en ajoutant dans les gels réactionnels des espèces organiques telles que des composés azotés ou des cations ammonium quaternaires. Ces espèces vont jouer le rôle d'empreinte moléculaire, c'est-à-dire que la structure minérale va se former autour de celles-ci. Néanmoins, les porosités restent faibles ( $< 2\text{ nm}$ ), ce qui limite leurs applications catalytiques à des réactions mettant en jeu de petites molécules capables de pénétrer dans les canaux poreux [17].

### 1.2.4 Les matériaux mésoporeux structurés

#### Historique

C'est la possibilité de générer des matériaux ayant une porosité équivalente voire supérieure aux aérogels, couplée à des propriétés de structures telles que celles existant pour les zéolithes qui explique l'engouement scientifique pour les matériaux mésoporeux structurés, préparés à partir d'une solution de tensioactif.

C'est en 1992 que les chercheurs de la Mobil Oil Company ont utilisé pour la première fois des micelles de tensioactifs comme agents structurants pour la préparation de silice poreuse (comme les espèces organiques pour la zéolithe) [20, 21]. Les matériaux obtenus proposent des pores très monodisperses en tailles (avec des tailles de pores allant de 2 à 10 nm en fonction du tensioactif choisi), ainsi qu'un arrangement très bien défini des canaux poreux. Les tailles des pores sont liées aux tailles des micelles de tensioactif utilisé, tandis que l'arrangement du réseau de pores reprend la structure des mésophases des tensioactifs employés. Ces premiers matériaux forment la famille des M41S. Ils ont été synthétisés en milieu basique, en mélangeant espèces silicatées et aluminosilicatées anioniques avec un tensioactif cationique, le bromure de triéthylcetylammmonium de formule  $\text{C}_{16}\text{TMA}^+\text{Br}^-$ . Différentes structures (appelées MCM pour Mobil Crystalline Material) ont été obtenues en faisant varier la quantité d'espèces inorganiques introduites en début de cinétique. Il s'agit du MCM-41, qui propose des canaux poreux arrangés suivant un réseau 2D hexagonal; du MCM-48, où les pores sont cette fois arrangés suivant une symétrie cubique de type  $Ia3d$ ; et du MCM-50 qui propose une structure lamellaire (structure maintenue par la présence de piliers entre les feuillets). La [Figure 1.9](#) présente les schémas de ces différents matériaux.

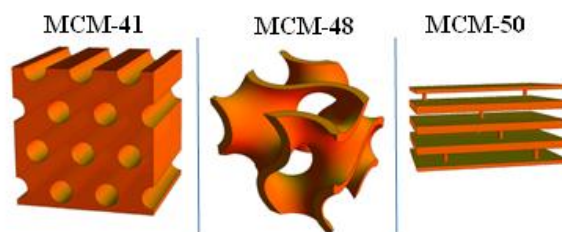


FIGURE 1.9 – 3 matériaux de la famille des M41S.

Outre cette structure organisée, la taille des pores permet à ces matériaux de proposer une très grande surface spécifique ( $\sim 1000\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), et un volume poreux important (entre  $0.7$  et  $1.2\text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ). Qui plus est, contrairement aux zéolithes dont la silice est sous forme cristalline, présentent des murs de silice amorphe. Les tailles des pores sont intimement reliées au choix du tensioactif. Pour le MCM-41 effectué en utilisant le  $\text{C}_{16}\text{TMA}^+\text{Br}^-$ , les pores ont un diamètre de  $3.7\text{ nm}$ , alors qu'il est de  $1.8\text{ nm}$  pour le tensioactif avec une chaîne hydrophobe de 8 carbones équivalent [21]. Qui plus est, l'ajout de composés

organiques au cœur des micelles permet d'accroître les tailles micellaires et donc les tailles des pores. On parle d'agent gonflant.

Cette première synthèse fut suivie de nombreuses autres, qui utilisèrent différents tensioactifs ou différentes sources organiques. En 1994, *Huo et al* [22], décrivent la synthèse de matériaux mésoporeux obtenus à partir de tensioactifs cationiques et anioniques, ainsi que par d'autres sources inorganiques que la silice (oxydes de magnésium, d'aluminium, de fer et de plomb), dans des conditions acides et basiques. Ces synthèses, effectuées à l'université de Santa-Barbara, ont servi de bases à la fabrication d'une nouvelle famille de matériaux, les SBA (SBA-1 de symétrie cubique  $Pm3n$ , SBA-2 de symétrie 3D-hexagonale  $P6_3/mmc$  et SBA-3 de structure 2D-hexagonale mais préparé dans des conditions acides [23]).

Dès 1995, l'utilisation de tensioactifs non ioniques, notamment des tensioactifs proposant des groupements polyoxyéthylènes (PEO) comme partie hydrophile, pour la préparation de matériaux mésoporeux est faite par *Pinnavaia* [24, 25, 26]. Les premières synthèses à base de tensioactifs non-ioniques se sont faites à pH neutre avec des amines primaires dont la partie hydrophobe est composée d'une chaîne carbonée de taille comprise entre 8 et 18 carbones. Ces matériaux proposant une organisation des pores de type 2D-hexagonale ont été appelés HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) [24, 25]. Enfin, les MSU (Michigan State University), matériaux préparés à base de tensioactifs non-ioniques oxyéthylés à pH neutre proposent des arrangements de pores moins bien définis que pour les MCM-41 (structure vermiforme) [26, 27]. Pour une série de tensioactifs de même chaîne hydrophobe et de tête hydrophile proposant de 9 à 30 groupements oxyéthyléniques, les tailles des pores vont de 2.5 à 4.5 nm. Cette étude a aussi mis en lumière l'effet de la température de synthèse, qui permet ici un élargissement des pores [27].

En 1998, la famille des matériaux SBA s'enrichit de nouveaux matériaux : SBA-11 à 16 [28]. Ces matériaux sont cette fois basés sur des tensioactifs non ioniques. Le SBA-11 (de symétrie cubique  $Pm3m$ ) et le SBA-12 (3D-hexagonale  $P6_3/mmc$ ) sont préparés par *Zhao et al.* à base de deux tensioactifs à large groupements oxyéthylènes :  $C_{16}(EO)_{10}$  et  $C_{18}(EO)_{10}$  respectivement. A l'inverse, des tensioactifs à courtes chaînes oxyéthylées ( $C_{16}(EO)_2$  et  $C_{18}(EO)_4$ ), qui ont un comportement très hydrophobe et ne forment pas de micelles directes en solution ont permis la formation de matériaux de structures lamellaires et éponges.

Quant au SBA-16 (structure cubique  $Im3m$ ), celui-ci a été synthétisé à partir d'un copolymère tribloc à large partie hydrophile ( $EO_{106} - PO_{70} - EO_{106}$ ). Ainsi, ces matériaux ont marqué le début de l'utilisation de copolymères (di-blocs ou tri-blocs), notamment les Pluronic, comme tensioactifs (voir partie 1.3.1. pour la description des Pluronic). Les copolymères à blocs amphiphiles sont en général composés de deux (AB) ou trois blocs (ABA), où A représente un bloc hydrophile et B un bloc hydrophobe. A l'instar des tensioactifs, leur caractère amphiphile leur confère les mêmes propriétés (notamment la formation de micelles en solution). L'un des matériaux à base d'un copolymère les plus connus est le SBA-15 [28, 29], qui en condition super-acide présente une phase 2D hexagonale, et est obtenu en utilisant du P123 ou du P104 comme agent organique. L'utilisation de copolymères a notamment permis d'agrandir encore les tailles des pores (9 nm pour le SBA-15). Taille encore augmentée si on ajoute un agent gonflant, comme le triméthylbenzène qui permet d'augmenter encore la taille des pores jusqu'à 30 nm pour le SBA-15 [29].

## Les différentes voies de synthèse

Les matériaux mésoporeux structurés sont synthétisés par des voies sol-gel (voir section 1.2.2), en présence d'un tensioactif.

Il existe différentes voies de synthèse en fonction de la morphologie du matériau final désiré :

- synthèse de poudre par précipitation.

Il s'agit de la voie de synthèse la plus courante. C'est celle-ci qui a été employée par les chercheurs de Mobil pour les matériaux MCM ; et qui est employée tout au long de cette thèse. Sa simplicité est son principal atout. Le principe est de partir d'une solution micellaire diluée de tensioactif, et d'y ajouter le précurseur inorganique. Après avoir agité durant le temps d'hydrolyse de ce précurseur (afin de bien disperser les oligomères de silice formés), le matériau hybride se forme en quelques minutes (en fonction



de l'acidité de la solution et du précurseur choisi), et précipite sous forme de poudre. La poudre est maintenue en solution aqueuse et à la température de synthèse pendant quelques heures pour stabiliser la structure, il s'agit du traitement hydrothermal. Enfin, le matériau est filtré et calciné pour se débarrasser de la partie organique.

- synthèse en mésophase (mécanisme LCT pour "Liquid Crystal Templating")

Cette méthode directe impose de travailler en solution à forte concentration en tensioactif, afin de former la phase cristal liquide avant l'ajout du précurseur inorganique [30]. Cette mésophase va ainsi servir de « moule » pour la formation du gel de silice. Néanmoins, il est crucial de maintenir la concentration du tensioactif dans la solution à un niveau suffisamment élevé pour garder la mésophase. Comme l'hydrolyse du précurseur inorganique, introduit du coup en grande quantité, induit la formation d'alcool dans la solution, il est fondamental de pouvoir évaporer ce surplus. On privilégiera donc le TMOS pour cette méthode, car le méthanol est plus volatile que l'éthanol.

-synthèse de films par évaporation du solvant

Cette méthode est utilisée dans le cadre d'applications qui nécessitent l'utilisation d'un film bidimensionnel. Une goutte de solution contenant molécules tensioactives et précurseur inorganique est déposée rapidement sur un substrat, grâce à des méthodes de spin-coating ou dip-coating. Le solvant s'évapore au contact avec l'air, ce qui permet d'augmenter la concentration en tensioactif, et donc de permettre l'auto-organisation du film en quelques minutes. La structure du film mésoporeux final est contrôlée en modifiant les paramètres liés au taux d'évaporation, comme l'humidité ou la température. Cette méthode est appelée EISA pour Evaporation Induced Self Assembly [31].

- synthèse de monolithes par séchage lent

Cette méthode est une variante de la méthode EISA. Il s'agit encore une fois d'utiliser l'évaporation du solvant comme pilote à la formation du matériau. Néanmoins, comme le but est cette fois de préparer des blocs de matériau de taille millimétrique [32, 33], cette méthode nécessite des temps de préparation beaucoup plus longs, plusieurs jours, voire semaines. L'évaporation lente est nécessaire pour obtenir peu de domaines différents au sein du matériau.

## Mécanismes de synthèse

Peu après la formation des premiers matériaux MCM, deux voies de synthèses possibles ont rapidement été proposées par les chercheurs [20] :

- Le « Liquid Crystal Templating » ou LCT.

Cette voie postule la formation de la phase cristal liquide autour de laquelle se condenserait le précurseur silicaté. Cette voie de synthèse, où la mésophase de tensioactif sert de "moule" autour duquel la silice se condense, nécessite ainsi de travailler à forte concentration en tensioactif. Si cette voie a été rapidement envisagée par les chercheurs pour expliquer les premières synthèses par précipitation, elle a été rapidement invalidée par des études ultérieures. En effet, dans le cadre des synthèses par précipitation qui ont permis la formation des premiers matériaux de type MCM, la concentration en tensioactif est trop faible dans ces systèmes pour permettre la formation de la phase cristal-liquide (comme l'on rapidement montré *Vartuli et al.* [34]).

La [Figure 1.10](#) schématise la synthèse d'un matériau hybride par le mécanisme LCT.

- le « Cooperative Templating Mechanism » ou CTM

Pour expliquer la formation de tous les matériaux formés par la méthode de précipitation, un autre mécanisme a été proposé. Cette voie propose la formation de la mésophase hybride par des processus d'auto-assemblage entre les molécules de tensioactif et le précurseur inorganique. On rappelle que dans le cadre de la synthèse par précipitation, on ajoute le précurseur inorganique à une solution micellaire (c'est à dire une solution qui se situe dans la phase  $L_1$  du diagramme de phase tensioactif-eau). Après introduction de ce dernier, celui-ci réagit et permet la formation directe de la mésophase hybride. En effet, il est

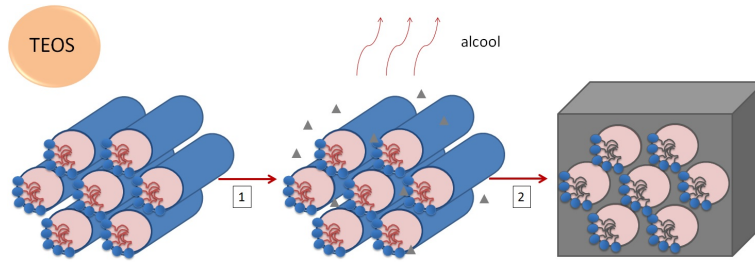


FIGURE 1.10 – Présentation schématique du mécanisme LCT. Après ajout du précurseur inorganique (ici TEOS), celui-ci s'hydrolyse en solution (1) pour former des oligomères de silice. Ces oligomères se condensent autour du tensioactif déjà en mésophase (ici mésophase  $H_1$ ) (2) pour former le matériau hybride organique-inorganique.

proposé que le précurseur de la silice réagit avec le tensioactif en solution pour permettre la formation de micelles hybrides organique/inorganique (c'est-à-dire des micelles contenant des oligomères inorganiques) cylindriques. Ce sont ces micelles qui s'auto-organisent au sein de la mésophase qui précipite. Cette idée de mécanisme coopératif a d'abord été proposée par *Chen et al.* [35]. Plusieurs études soutiennent ce mécanisme de synthèse : *Regev* [36] a en effet observé au cryo-MET la formation de clusters de micelles allongées après l'ajout du précurseur inorganique, tandis que *Lee et al.* [37] ont aussi mis en évidence cette transition entre micelles sphériques et micelles allongées par des études de rhéologie. Enfin, ce modèle est aussi soutenu par des études en SAXS et SANS, qui mettent en évidence la formation de ces micelles cylindriques [38].

Si ce mécanisme est unanimement accepté pour expliquer la formation des matériaux mésostructurés organisés par précipitation, des questions demeurent. En effet, les scientifiques ne sont pas d'accord sur les processus qui permettent la formation des micelles hybrides cylindriques. Là encore, deux théories s'affrontent :

- la transition "sphères-cylindres"

Cette théorie, proposée notamment par *Firouzi et al.* [39] et *Galarneau et al.* [40], émet l'hypothèse que les oligomères inorganiques présents en solution interagissent avec la couronne des micelles de tensioactif. Ceci va peu à peu faire varier le paramètre d'empilement  $g$  des micelles, et va conduire à leur allongement. Cette théorie est appelée ainsi car bon nombre de tensioactifs utilisés lors de la formation de matériaux méso-structurés présentent des micelles sphéroïdales dans leur phase  $L_1$ .

- le mécanisme "réservoir"

Cette seconde théorie, proposée par *Huo et al.* [23] et appuyée par des études de *Frasch et al.* [41] s'appuie sur l'équilibre micelles-monomères en solution. En effet, une solution micellaire présente toujours une fraction de monomères dispersés dans la solution. Selon cette voie, c'est avec les monomères et non les micelles que réagissent les oligomères inorganiques. Ces "monomères hybrides" finissent par s'assembler pour former une micelle hybride cylindrique. Comme la concentration en monomère a ainsi diminué, une partie des micelles non-hybrides se solubilise afin de restituer l'équilibre micelles-monomères. Ainsi les micelles de tensioactifs servent de réservoir à monomères pour former la mésophase hybride.

La Figure 1.11 schématise la formation du matériau hybride par le mécanisme CTM. Les deux hypothèses (transition "sphères-cylindres" et "réservoir") y sont décrites.

Notons que notre travail de thèse a permis de trancher entre ces deux hypothèses (transition "sphères-cylindres" et mécanisme réservoir) pour la formation du matériau SBA-15 (voir Chapitre 4), ainsi que plus généralement pour des matériaux issus de tensioactifs à partie hydrophile composée de groupements oxyéthylénés (Chapitre 6).

Le mécanisme CTM s'appuie sur une idée importante, qui est que tensioactifs et espèces inorganiques interagissent entre-eux. La nature de ces interactions dépend fortement du tensioactif utilisé, notamment de son caractère ionique ou non-ionique.

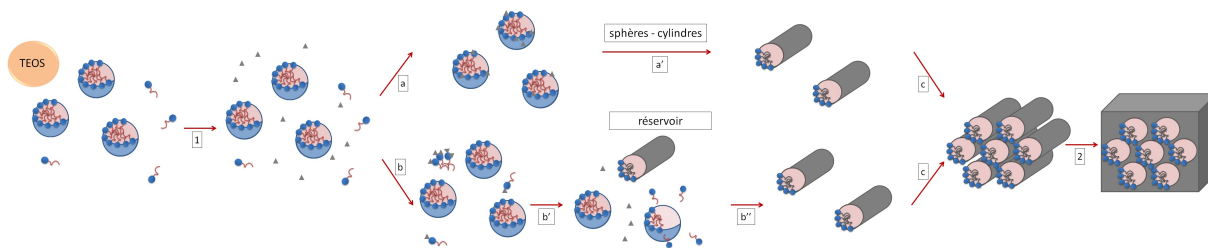


FIGURE 1.11 – Présentation schématique du mécanisme CTM, avec les deux hypothèses de formation : (a) transition "sphères-cylindres", (b) mécanisme "réservoir". Après ajout du précurseur inorganique (ici TEOS) à une solution micellaire de phase  $L_1$ , celui-ci s'hydrolyse (1) pour former des oligomères de silice en solution. L'hypothèse "sphères-cylindres" propose que ces oligomères interagissent avec la couronne des micelles (a) pour former des micelles hybrides organiques-inorganiques (a'). Pour l'hypothèse "réservoir", ces oligomères interagissent avec les monomères en solution (b). Ces monomères hybrides commencent à s'agglomérer pour former des micelles hybrides organiques-inorganiques, tandis que les micelles sphériques se solubilisent pour rétablir l'équilibre micelles-monomères (b' et b''). Par auto-assemblage les micelles hybrides s'organisent suivant une mésophase ( $H_1$  ici) (c), puis la silice se condensant (2), on obtient la mésophase hybride.

### Tensioactifs ioniques / tensioactifs non ioniques

On sait donc que la formation de la mésophase hybride est due à des interactions entre les espèces silicatées et les têtes polaires des molécules tensioactives. Néanmoins, ces interactions peuvent être de différent type en fonction de la nature du tensioactif utilisé (noté S), de la source inorganique de la silice (I), ainsi que d'autres espèces solubilisées en solution (contre-ion  $X^-$  ou sel  $M^+$ ).

Pour les tensioactifs ioniques, l'interaction est de type électrostatique. Directe, si l'espèce silicatée est de charge opposée au tensioactif (voies  $S^+I^-$  ou  $S^-I^+$ ) ; ou indirecte dans le cas contraire (voies  $S^+X^-I^+$  ou  $S^-M^+I^-$ ) [23]. La voie  $S^+X^-I^+$  fait souvent appel à des ions halogénures (comme  $Cl^-$  ou  $Br^-$ ), tandis que la voie  $S^-M^+I^-$  est assurée par des cations alcalins (type  $Na^+$  ou  $K^+$ ) [17].

A l'opposé, pour les tensioactifs non-ioniques, ce sont des interactions de type liaison hydrogène entre les têtes polaires et la source de silice qui permettent la formation de la mésophase [42]. Les synthèses peuvent se faire en pH neutre, ou en milieu super-acide, par la voie  $(S^0H^+)(X^-I^+)$ . Le [Tableau 1.2](#) récapitule les différentes voies de synthèses, avec quelques exemples.

Utiliser des tensioactifs non ioniques présente plusieurs avantages. En premier lieu, de par la nature des interactions entre têtes polaires et silice des liaisons hydrogènes - plus faibles que des liaisons électrostatiques -, il est plus facile d'éliminer le tensioactif en fin de synthèse pour récupérer le matériau poreux. Un simple lavage avec un solvant est suffisant pour libérer les pores de la quasi-totalité du tensioactif. En outre, la taille des murs est, grâce aux tensioactifs non-ioniques, plus importante, augmentant la stabilité du matériau final. Enfin, l'utilisation de tensioactifs non-ioniques a permis l'utilisation de copolymères à bloc comme tensioactifs, ce qui a permis d'augmenter la taille des pores par rapport aux molécules tensioactives ioniques.

Type de tensioactif	Type d'interaction		pH	TA utilisé	Exemples
Ioniques	Électrostatique directe	$S^+I^-$	basique	CTMABr	MCM-41 (2D hexa), MCM-48 (cub) et MCM-50 (lam) [20, 21]
		$S^-I^+$	neutre basique	Sulfates Phosphates	Oxydes de Mg,Al,Fe,Pb [22, 23]
	Électrostatique indirecte	$S^+X^-I^+$	acide	CTMABr	SBA-1 (cub), SBA-2 (3D-hexa) et SBA-3 (2D-hexa) [22, 23]
		$S^-M^+I^-$	basique	Phosphates	Oxydes de Zn (lam), Alumines (lam) [22, 23]
Non Ioniques	Liaisons hydrogène	$S^0I^0$	neutre	amine primaire	HMS [24, 25]
		$(S^0H^+)(X^-I^+)$	acide	$C_m(EO)_nOH$	MSU [26, 27]
			superacide	$C_m(EO)_nOH$	SBA-11 (cub), SBA-12 (3D-hexa) [28]
				Pluronic	SBA-15 (2D-hexa), SBA-16 (cub bicontinue) [28, 29]

Tableau 1.2 – Présentation des différentes voies de synthèses avec quelques exemples, adapté de [15].

Durant cette thèse, nous avons cherché à proposer des matériaux innovants, notamment des matériaux dopés en nanoparticules d'or (voir Chapitre 7), à partir d'une émulsion de type huile dans l'eau enrichie en nanoparticules à la place de la solution micellaire. Le but des deux prochaines sections est donc de présenter ces concepts qui serviront dans le dernier Chapitre.

## 1.3 Nanoparticules d'or

### 1.3.1 Nanoparticules inorganiques

#### Définition

Les nanoparticules sont des objets qui sont définis comme ayant au moins une de leur trois dimensions de taille comprise entre 1 et la centaine de nanomètres. En effet, à ces échelles de tailles, les objets peuvent présenter des propriétés (optiques, magnétiques...) qui diffèrent fortement de leur équivalents macroscopiques.

Cette définition très large recoupe aussi bien des nanoparticules organiques (par exemple d'origine biologiques; ou encore à base de polymères organiques), que des particules inorganiques. C'est à cette deuxième catégorie que l'on va plus particulièrement s'intéresser.

Dans la famille des nanoparticules inorganiques, on distingue en premier les nanoparticules à base de carbone, comme les fullerènes ou encore les nanofeuillets de graphène ou les nanotubes de carbone. On distingue aussi les nanoparticules à base de métaux, comme les métaux nobles (nanoparticules d'or ou d'argent) ou de semi-conducteurs (ZnSe, CdSe, CdTe...). Enfin, les oxydes métalliques existent aussi sous la forme de nano-objets, les exemples les plus courants étant la silice, l'oxyde de titane et l'oxyde de zinc.

En outre les nanoparticules peuvent être synthétisées sous bien des formes différentes : sphères, plaquettes, bâtonnets, fils, feuilletés etc.

Cette grande diversité fait des nanoparticules des objets intensément étudiés par les chercheurs : que ce soit dans la synthèse de nanoparticules innovantes ou pour étudier leurs propriétés.

## Propriétés

L'attrait principal pour les nanoparticules vient de leurs propriétés qui peuvent être remarquables. Celles-ci vont dépendre de la taille des nanoparticules, de leur forme, du type de nanoparticules, des traitements utilisés lors de la synthèse ou encore de la dispersion en taille des nanoparticules (polydispersité).

Ces propriétés peuvent être de toute sortes : propriétés optiques, mécaniques, de transport électronique...

Les nanotubes de carbone sont par exemple intensément étudiés pour leur propriétés mécaniques et de transport électronique. En effet, ces nanotubes qui sont issus de l'enroulement d'un feuillet de graphène (réseau bidimensionnel en forme de nid d'abeille d'atomes de carbone) peuvent proposer en fonction de leur structure (diamètre et hélicité) des comportements métalliques ou semi-conducteurs, avec des mobilités de porteurs de charges très élevées [43, 44]. En outre, la liaison carbone-carbone étant très forte, les nanotubes de carbone proposent une rigidité très élevée, caractérisée par un module d'Young  $\geq 1TPa$ , module d'Young mesuré par microscopie électronique [45] et AFM [46].

Les nanoparticules métalliques ou semi-conductrices sont étudiées pour leurs propriétés optiques. Les particules semi-conductrices (de CdSe par exemple) proposent une émission de fluorescence sous stimulus électrique ou lumineux. Le stimulus permet la création d'excitons (paires électrons-trous), dont le rayon de Bohr est comparable à la taille des nanoparticules. Ceci induit un confinement quantique de ces excitons, ainsi qu'une discrétisation de leur énergie. La désexcitation des électrons induit un rayonnement de fluorescence dans le visible. En modifiant la taille des nanoparticules, on change l'énergie de désexcitation, et on peut ainsi obtenir une émission dans le domaine du visible. Cette particularité permet l'utilisation de telles nanoparticules comme traceurs en biologie [47], ou comme LED (formées de nanoparticules semi-conductrices piégées dans une matrice polymère) en optique [48].

## Une famille de nanoparticules inorganiques, les nanoparticules d'or

Les nanoparticules d'or font parti des nanoparticules métalliques les plus étudiées [49] : il existe diverses méthodes de synthèses par voies chimiques ou par voies physiques, ce qui permet de proposer un vaste panel de particules de tailles et de formes différentes. Mais surtout, les nanoparticules d'or possèdent des propriétés optiques, photo-thermiques et de catalyse remarquables.

En effet, dans un métal les électrons de la bande de conduction peuvent se déplacer librement et peuvent être facilement excités par une onde électromagnétique comme un faisceau lumineux. Ces électrons de conduction se comportent donc comme un gaz de charges électriques libres, ou plasma. Leur comportement collectif est dénommé plasmon. Or, les tailles nanométriques des nanoparticules entraînent un confinement des ondes plasmons. C'est ce phénomène qui donne aux nanoparticules d'or leurs propriétés optico-thermiques [49].

Ainsi, si l'on soumet une nanoparticule d'or à un champ électrique de longueur d'onde  $\lambda \gg D$  avec  $D$  le diamètre de la nanoparticule; tous les électrons de la bande de conduction oscillent collectivement et en phase (plasmon). Si, en plus, l'onde incidente propose une fréquence qui correspond à la fréquence propre de ces oscillations  $w_{plasmon}$ , alors il se produit un phénomène de résonance appelé Résonance de Plasmon de Surface Localisé (ou Localized Surface Plasmon Resonance). Cette résonance a lieu dans la gamme du visible pour les nanoparticules d'or : par exemple, une nanoparticule de 20 nm aura une bande de résonance plasmon vers  $\lambda_{plasmon} = 520$  nm : elle absorbera donc le vert, et émettra dans le rouge.

Ce phénomène explique donc pourquoi les suspensions de nanoparticules d'or sont dans les teintes rouges au lieu du doré massif. Bien entendu, la bande de résonance plasmon dépendra de la taille des nanoparticules, de leur forme, mais aussi du milieu dans lequel elles sont.

Ainsi, le milieu influe sur la longueur d'onde de résonance plasmon à cause de son indice optique  $n$ .

Pour une assemblée de nanoparticules sphériques de diamètre  $\approx 15$  nm, la longueur d'onde de résonance plasmon va passer de  $\lambda_{plasmon} = 504$  nm (dans l'air) à 519 nm (dans l'eau), voire 678 nm dans un milieu de  $\text{TiO}_2$  [49]. Une nanoparticule ellipsoïdale (prolate comme oblate) présentera deux modes plasmons (longitudinal et transverse) dus à son anisotropie. Enfin, si la taille de la nanoparticule n'influe que peu sur la résonance plasmon, ceci n'est vrai que pour des tailles comprises environ entre 5 et 60 nm. Ainsi, pour des nanoparticules de diamètre inférieur à 5 nm, le phénomène de résonance plasmon tend à disparaître.

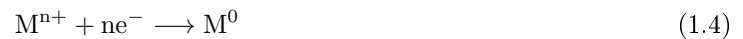
En outre, le phénomène de résonance plasmon est un bon moyen d'amener de l'énergie aux nanoparticules et de les utiliser comme source de chaleur sous irradiation lumineuse grâce aux transferts lumière-chaleur. Ce phénomène d'hyperthermie peut être intéressant pour le traitement de certaines maladies très localisées, comme le cancer de l'os. Des questions de nano-toxicité des nanoparticules d'or sont par contre à prendre en compte.

Enfin, les nanoparticules d'or peuvent servir de catalyseur - pour l'oxydation CO par exemple. Cette utilisation requiert des nanoparticules les plus petites possibles, car la diminution de la taille induit une augmentation de la fraction d'atomes de surface nécessaires à la catalyse.

### 1.3.2 Synthèses de Nanoparticules d'or par réduction chimique

Il existe probablement autant de synthèses différentes que de nanoparticules. On peut cependant distinguer deux approches différentes. La voie top-down consiste à partir d'un matériau macro ou micro-métrique et de réduire sa taille, par des procédés de lithographie par exemple [50]. L'autre approche, dite bottom-up, consiste à partir d'unités élémentaires pour construire la nanoparticule.

Pour les nanoparticules métalliques, la méthode de synthèse par réduction chimique est une des plus courantes. Cette méthode consiste à réduire un cation métallique  $M^{n+}$  jusqu'à un degré d'oxydation 0 (équation 1.4), qui servira ensuite de brique élémentaire pour la nanoparticule. Pour les nanoparticules d'or, le cation métallique employé est un sel d'or, le plus classique étant l'acide chloraurique  $\text{HAuCl}_4$ .



Les électrons nécessaires à la réduction du cation métallique sont fournis par l'introduction d'un agent réducteur dans la solution. Cet agent réducteur peut être présent sous forme d'espèces solubilisées comme le borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) ou l'hydrazine ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), d'espèces gazeuses comme le di-hydrogène ou même sous forme solide comme le sodium.

Une fois l'espèce métallique réduite, on se retrouve dans une solution sursaturée en soluté. Ce soluté présentant une faible solubilité en solution, on va observer une transition de phase entre l'espèce métallique solubilisée en solution et le précipité, plus stable. Cette transition de phase se traduit par le phénomène de nucléation, soit l'apparition de *nucléi* solides. Lors d'une transition de phase, la phase thermodynamiquement la plus stable apparaît au sein de la phase précédente dans des régions localisées dans l'espace, les *nucléi*. Ainsi on va voir apparaître dans la solution des *nucléi* solides, apparition qui nécessite un coût énergétique car ceci crée des interfaces liquide-solide. Il y a donc compétition entre le gain d'énergie dû à la formation d'une phase plus stable, et la perte due aux interfaces. Cette compétition impose que seuls les noyaux de rayons supérieurs à un rayon critique de formation vont subsister au sein de la solution. Le nombre de ces *nucléi* va augmenter, entraînant une diminution de la sursaturation en soluté et donc à terme l'arrêt de la formation de nouvelles particules solides [51].

Après cette étape de nucléation, le système va passer par une étape de mûrissement-croissance. Par des phénomènes attractifs entre les particules solides formées (de type attraction de Van der Waals) les particules les plus petites vont disparaître au profit des plus grosses. Afin de limiter les agrégations successives entre nano-particules formées, on va introduire un agent stabilisant, qui en s'adsorbant à la surface des nanoparticules, permettra d'écranter ces interactions attractives et de stabiliser les nanoparticules formées.

Une des synthèses par réduction chimique les plus courantes a été proposée par Turkevich [52] en 1951. Celle-ci, encore utilisée pour sa simplicité, propose de faire bouillir un mélange d' $\text{HAuCl}_4$  et de

citrate de sodium en solution aqueuse afin d'obtenir des nanosphères d'or. La taille des nanoparticules peut être variée en jouant sur le rapport des concentrations en or et en réducteur.

Une autre synthèse de référence est la synthèse de Brust [53] qui se fait dans un système bi-phasique : une phase aqueuse qui contient le sel d'or ainsi qu'un agent de transfert de phase (le bromure de tétraalkylammonium), et une phase de toluène contenant l'agent stabilisant (un alcanethiol à chaîne longue). L'agent réducteur utilisé est le  $\text{NaBH}_4$ . En fin de synthèse, les nanosphères d'or obtenues sont recouvertes d'une mono-couche de thiol à chaîne longue, ce qui leur permet d'être solubles dans la plupart des solvants apolaires. Cette synthèse présente l'avantage de pouvoir finement choisir la taille des nanoparticules formées (diamètres de cœur d'or ajustables entre 1.5 et 5.2 nm [54]), et elle permet en outre de mettre en place des méthodes d'échanges de ligands pour modifier les propriétés de solubilité des nanoparticules formées.

Mais il existe bien entendu d'autres synthèses faisant intervenir la réduction chimique, avec chacune leur particularité. On peut par exemple travailler en solvant apolaire, dans des micro-émulsions de gouttes d'eau stabilisées dans de l'huile. D'autres synthèses permettent également d'obtenir des nanoparticules anisotropes. Par exemple, une synthèse proposée par *Huo et al.* consiste simplement à mélanger du sel d'or avec de l'oléylamine afin de former des nanofils d'or de diamètre 1.6 nm et de longueur 4  $\mu\text{m}$  environ [55].

Enfin, la réduction du sel d'or peut également être effectuée grâce à des rayonnements ionisants comme les rayons X, synthèse par radiolyse [56, 57].

Les enjeux des physico-chimistes spécialisés dans la synthèse de nanoparticules sont d'obtenir des objets de formes contrôlées, mais aussi de taille contrôlée en réduisant la polydispersité des nanoparticules formées, et enfin de stabilité contrôlée (notamment par des procédés d'enduction de surfaces par des ligands). Tout ceci afin de jouer sur les propriétés des nanoparticules formées.

### 1.3.3 Systèmes à base de nanoparticules d'or

#### Comportement en solution - systèmes colloïdaux

Certaines nanoparticules sont étudiées pour leur capacité à se disperser en solution. On appelle suspension colloïdale une dispersion stable de nanoparticules dans un solvant. En fonction du type de solvant qui permet la dispersion des nanoparticules, on parle de nanoparticules hydrophiles (si elles se dispersent dans des solvants aqueux), hydrophobes (dans des huiles) ou des particules Janus (double affinité en surface). Un exemple courant est donné par les particules de silice Ludox, qui se dispersent dans de l'eau et servent notamment à calibrer des appareils de DLS.

L'enduction des nanoparticules est un paramètre important pour leur comportement en solution : en effet, les nanoparticules vont présenter les mêmes caractéristiques d'hydrophobicité que celles du ligand qui recouvre leur surfaces.

Les systèmes colloïdaux de nanoparticules sont très étudiés, notamment par diffusion des rayons X, car en jouant sur la concentration de nanoparticules dans la solution, on peut avoir accès aux interactions entre nanoparticules (voir Chapitre 2 pour la diffusion des rayons X). Ainsi, comme pour les molécules de tensioactif en solution, on peut étudier l'effet de la concentration en nanoparticules en solution et dresser le diagramme de phase du système.

La [Figure 1.12](#) présente un diagramme de phase modèle pour des nanoparticules sphériques en solution.

La première chose marquante est la transition de phase pour une fraction volumique seuil  $\phi^*$  en nanoparticules entre un régime isotrope où les nanoparticules sont dispersées dans le solvant et un régime ordonné où les nanoparticules s'auto-organisent suivant un réseau cristallin.

Cette transition de phase de type liquide-cristal, prédite par Kirkwood en 1938 [58], a été mise en évidence en 1957 par une simulation d'Alder et Wainwright pour un système de sphères dures uniquement soumises à l'entropie [59].

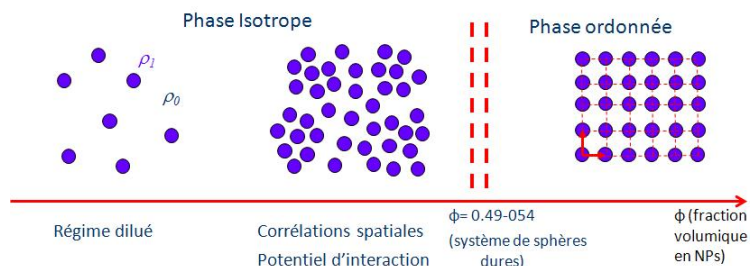


FIGURE 1.12 – Schéma du diagramme de phases de nanoparticules sphériques en solution

Expérimentalement, cette transition a été mise en évidence pour des suspensions de sphères de polystyrène en solution saline par Rutgens, et pour des suspensions de sphères de PMMA dans un mélange décaline/disulfure de carbone par Pusey [60]. Ces deux systèmes sont assez proches de la simulation d’Alder et Wainwright. En effet, la constante de Hamaker des solvants est assez proche de celles des particules, ce qui induit que l’intensité de l’interaction de Van der Waals entre deux particules est faible et peut être négligée. La mise en ordre est donc uniquement due à l’entropie : pour une fraction volumique donnée, le système tend à maximiser l’entropie de volume. A partir de  $\phi^*$ , une auto-organisation est nécessaire pour maximiser le volume accessible. Pour ces systèmes de sphères dures,  $\phi^* = 0.494$ .

Pour les nanoparticules d’or, le moment dipolaire des nanoparticules en solution est intense et donc l’interaction de Van der Waals ne peut pas être négligée. Des contributions énergétiques s’ajoutent aux effets entropiques. Ceci se traduit par une modification du diagramme de phase et notamment par un abaissement de  $\phi^*$ . Néanmoins, les interactions entre nanoparticules d’or dépendent également du solvant dans lequel elles sont dispersées (voir Chapitre 7).

La phase ordonnée à haute fraction volumique d’objets propose des supracristaux de nanoparticules.

### Supracristal de nanoparticules

Une propriété remarquable des nanoparticules est la possibilité de pouvoir s’assembler en supracristaux. Un supracristal, au même titre qu’un cristal, est un arrangement compact d’objets proposant un ordre à grande distance ; mais ici, l’unité élémentaire du supracristal n’est pas l’atome, mais la nanoparticule. Ces supracristaux se forment par des processus d’auto-assemblage entre les nanoparticules individuelles. Le mécanisme d’auto-assemblage résulte d’un équilibre entre forces de Van der Waals et répulsion stériques entre les nanoparticules, et ceci seulement si les objets sont de même forme et avec une polydispersité en taille faible [61].

Une des premières méthodes utilisée pour la formation de supracristaux consiste en l’évaporation contrôlée du solvant organique d’une suspension colloïdale de nanoparticules déposée sur un substrat. Cette méthode permet la formation de supracristaux à deux ou trois dimensions [62, 63]. Un substrat n’est pas indispensable, des supracristaux à 3 dimensions se forment aussi spontanément dans des solutions à fraction volumique en nanoparticules supérieures à  $\phi^*$ . Ainsi Goubet *et al.* ont décrit la formation spontanée de supracristaux à partir d’une suspension de nanoparticules d’or dispersées dans le toluène [64]. De façon surprenante, leur méthode permet la croissance de supracristaux à 3D dans la solution ainsi que d’un film supracristallin à l’interface toluène-air.

Les supracristaux obtenus sont le plus souvent issus de nanoparticules sphériques [62] ou cubiques [63].

De façon analogue à des cristaux d’atomes, les supracristaux peuvent proposer différents types d’arrangements compacts prévus par les cristallographes. Dans le cas des arrangements à 2 dimensions, les particules sphériques s’arrangent suivant un réseau hexagonal [62], et les particules cubiques suivant un réseau cubique [63].

Les réseaux à 3 dimensions résultent de la superposition de plans à 2 dimensions ; ainsi, si pour les particules cubiques on observera une structure cubique simple à 3 dimensions [63] ; les structures 3D de



nanoparticules sphériques proposeront un arrangement *fcc* si l'évaporation est bien contrôlée (afin d'avoir la structure la plus compacte possible) [62]. Mais d'autres structures comme les structures *bcc* ou *hcp* sont envisageables.

En outre, comme les nanoparticules sont entourées d'une couche de ligands déformable, des arrangements qui permettent des déformations de cette couronne de ligands ne sont pas à exclure. C'est ainsi que l'on peut éventuellement observer des supracristaux de type *tcp*. Enfin, en mélangeant deux types de nanoparticules, on peut former des structures quasicristallines [65].

Une nouvelle méthode pour la fabrication de supracristaux à 3 dimensions a récemment été proposée par *Lacava et al.* [66]. Des supracristaux de nanoparticules d'or ont été formés en émulsion d'hexane dans l'eau en faisant évaporer l'hexane. L'intérêt de travailler en émulsion est de limiter les quantités d'or en jeu dans ces systèmes. Mais ceci montre l'intérêt que les scientifiques peuvent avoir à confiner les nanoparticules, notamment les nanoparticules d'or.

## Nanoparticules en milieux confinés

Beaucoup de propriétés des nanoparticules viennent de leur comportement coopératif. Il est donc intéressant d'essayer de moduler ces effets et donc modifier les propriétés des nanoparticules en les piégeant dans des milieux plus ou moins confinés. On peut envisager divers types de confinements : confinement à 3 dimensions (nanoparticules dans des émulsions), à 2 dimensions (dans des phases lamellaires) ou encore à 1 dimension (à l'intérieur des cylindres de mésophases 2D-hexagonales).

Dans la littérature, le type de confinement le plus souvent rencontré est le confinement au sein d'une phase lamellaire [67, 68, 69]. L'utilisation de nanoparticules bien calibrées en taille permet par exemple de s'en servir comme système modèle pour étudier les interactions dues aux inclusions dans les membranes [67]. Il a été observé que les interactions répulsives entre nanoparticules inorganiques (ici des clusters d'oxo butyl-étain) sont bien plus élevées lorsque les nanoparticules sont confinées au sein de phases lamellaires. Grâce à une étude sur des nanoparticules d'or hydrophobes, il a été montré qu'en jouant sur l'épaisseur du gonflement de la phase lamellaire, il est possible non seulement d'insérer les nanoparticules au sein de la phase lamellaire, mais aussi de filtrer les tailles des nanoparticules insérées et surtout de contrôler la force des interactions répulsives entre nanoparticules [68]. Enfin, l'insertion au sein d'une phase lamellaire est parfois indispensable : pour des nanoparticules non protégées par une chaîne de ligands comme les nanoplaquettes de CdSe, les interactions attractives ne sont pas écrantées, et il devient extrêmement difficile de disperser ces nanoparticules, que ce soit en solvant ou dans une matrice polymères. Ainsi, confiner les nanoplaquettes au sein d'une phase lamellaire est un moyen de forcer la dispersion de celles-ci ; en plus de donner des propriétés originales aux phases lamellaires dopées [69].

Enfin, travailler en milieu confiné est aussi très important pour les chimistes, pour proposer de nouvelles synthèses de nanoparticules proposant des formes différentes. Par exemple, il existe de nombreuses synthèses de nanoparticules métalliques en micro-émulsions de type eau dans l'huile [70, 71]. On peut par exemple préparer deux micro-émulsions, chacune avec un sel différent, dans la phase aqueuse. En mélangeant ces deux micro-émulsions, la réaction de précipitation impliquant les deux sels a lieu [70]. L'autre méthode est de préparer une micro-émulsion avec le sel à réduire dans la phase aqueuse, puis d'ajouter une solution contenant l'agent réducteur [71]. Mais il est aussi possible de former des nanofils métalliques au sein de mésophases 2D-hexagonale. [72] L'intérêt de faire ces synthèses en milieu confiné est de directement impacter la taille des nanoparticules formées en modifiant la taille des micro-gouttes ou le gonflement de la phase 2D-hexagonale.

## 1.4 Systèmes eau/huile/tensioactif - Émulsions

### 1.4.1 Présentation

#### Définition

Une émulsion consiste en un mélange de deux phases d'affinités différentes (ex huile/eau), macroscopiquement homogène mais microscopiquement hétérogène. La phase minoritaire, phase B, se présente sous la forme de gouttes de tailles variables au sein de la phase majoritaire, phase A. Ces mélanges sont rendus cinétiquement stables par l'ajout d'un émulsifiant [73]. De par leur nature, les tensioactifs sont des bons agents pour stabiliser ces gouttes. Ces molécules sont donc souvent utilisées en tant qu'émulsifiants ou stabilisants. Leur rôle est dans ce cas de permettre la stabilisation de gouttes de la phase B dans la A par trois propriétés : abaisser la tension de surface des gouttes, diminuer le gradient de pression à l'interface et empêcher l'agrégation entre les gouttes par des phénomènes de répulsion stérique.

Il est possible de former des émulsions en utilisant comme émulsifiant des particules (comme des particules de silice). Les particules s'adsorbent à l'interface A-B pour stabiliser l'émulsion. Ces émulsions sont nommées émulsions de Pickering, en hommage au chercheur S. U. Pickering qui a décrit le phénomène en 1907 [74] (bien que le phénomène ait été découvert par Walter Ramsden en 1903 [75]).

On distinguera les microémulsions des émulsions classiques, ces deux systèmes correspondant à des conditions de stabilité différentes.

#### Conditions de stabilité

Les émulsions sont des solutions générées par apport d'énergie mécanique (grâce à l'utilisation d'un doigt de sonication par exemple), afin de forcer la formation de gouttes de tailles sub-micrométriques de la phase B dans la A. Ces systèmes ne sont pas stables d'un point de vue thermodynamique, donc l'émulsion va se détériorer avec le temps (polydispersité des gouttes qui augmente ...). Cette déstabilisation est due à deux phénomènes :

- les phénomènes migratoires. La différence de densité entre la phase B et la A entraîne un phénomène de crémage ou de sédimentation des gouttes au sein de la solution, suivant le signe de la différence de densité.
- les phénomènes de variation de tailles. Ces phénomènes peuvent être réversibles (comme la floculation) ou non (coalescence, murissement d'Ostwald).

La [Figure 1.13](#) présente les différents processus qui déstabilisent une émulsion.

L'utilisation de tensioactifs permet d'aider à la stabilisation des gouttes, et donc augmenter considérablement la durée de vie des émulsions. En fonction de la taille des gouttes (donc de la quantité de la phase B), on parle de micelles (fortement) gonflées ou de gouttes. Ainsi la stabilité de l'émulsion dépendra beaucoup du tensioactif choisi. En effet, des études ont mis en lumière le rôle crucial de la tension de surface à l'interface eau/huile dans la durée de vie de l'émulsion [76].

A l'inverse, les microémulsions sont des systèmes stables d'un point de vue thermodynamique. Ils consistent cette fois aussi en un mélange entre deux phases non miscibles associé à un tensioactif, mais ne nécessitent pas d'ajout d'énergie mécanique. Souvent, ajouter un co-tensioactif ou du sel au système permet de favoriser la formation de micro-émulsions. En fonction de la quantité de tensioactif, celui-ci va stabiliser la phase B dans des micelles gonflées ou dans tous les types de mésophases décrites par le diagramme de phase ternaire tensioactif-eau-huile [77]. Il est à noter que pour une concentration fixée de tensioactif, il existe une quantité maximale de la phase B qui peut être incorporée au système. Pour des valeurs au delà de cette quantité critique, la solution devient biphasique (microémulsion + excès de la phase B). On appelle ce phénomène le défaut d'émulsification.

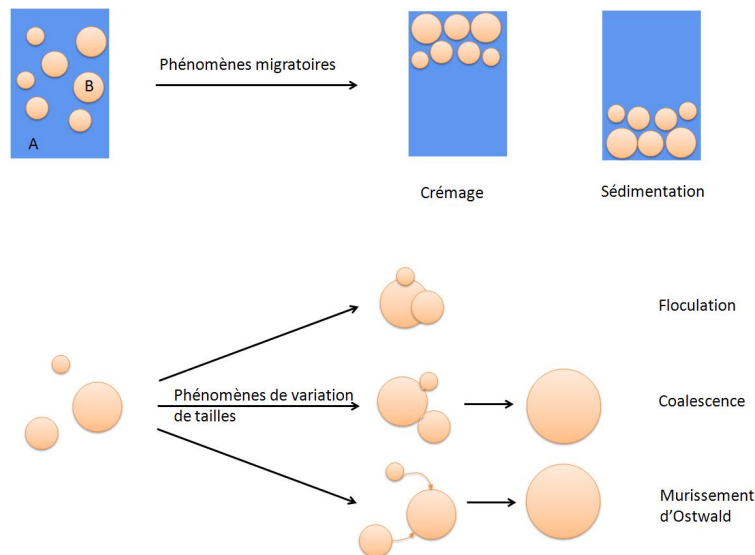


FIGURE 1.13 – Schémas des différents processus qui peuvent déstabiliser une émulsion, librement adapté de [73].

## Émulsions et HLB

Afin d'augmenter la durée de vie de l'émulsion, il convient de choisir le tensioactif approprié. En première approximation, on sélectionnera des tensioactifs à faible HLB (3 à 6) pour stabiliser des émulsions huile dans l'eau, et des tensioactifs à forte HLB (8-15) pour stabiliser des émulsions eau dans l'huile. Plus finement, le tensioactif adapté va dépendre non seulement du type d'émulsion que l'on veut stabiliser, mais aussi du type d'huile que l'on utilise. [4] Ainsi, il existe des tableaux donnant les valeurs de HLB idéales pour aider à stabiliser les deux types d'émulsion et pour les différents types d'huiles. C'est ainsi que par exemple, pour stabiliser une émulsion eau dans l'huile de type paraffine (dodécane/hexadécane...), il faut choisir un tensioactif de  $HLB \approx 4$ , alors que celle-ci devra être de l'ordre de 10 pour l'émulsion huile dans l'eau équivalente.

## Émulsions et nanoparticules

Il est aussi possible de disperser des nano-objets, comme des nanoparticules d'or, au sein de la phase B de l'émulsion. Par exemple des nanoparticules d'or hydrophobes dans des gouttes d'huile d'une émulsion huile dans l'eau. Ces nano-objets, insolubles dans la phase A (ici l'eau) ne peuvent s'échapper des gouttes. Leur présence a une grande influence sur l'évolution du système, comme nous allons le voir dans la section suivante.

### 1.4.2 Vieillessement d'une émulsion - crémage/sédimentation et mûrissement d'Ostwald

Nous avons vu qu'il existe quatre grands processus de déstabilisations d'une émulsion : le crémage ou la sédimentation, la coalescence, la floculation et le mûrissement d'Ostwald. L'ajout d'un tensioactif comme émulsifiant permet d'empêcher les phénomènes de floculation et de coalescence, ces deux processus sont donc négligés dans la suite. Il reste deux processus à prendre en compte lorsqu'on souhaite étudier ces systèmes sur les temps longs.

## crémage/sédimentation

Dans cette partie, on considère le déplacement d'une particule colloïdale sphérique, comme une goutte d'émulsion, de rayon  $R$  (et de volume  $V$ ) ayant pour densité  $\rho_p$ . Cette particule se déplace dans un fluide de densité  $\rho$  et de viscosité  $\eta$ .

Afin de déterminer l'influence de la gravitation sur cette particule, on définit la longueur gravitationnelle [78].

### - Longueur gravitationnelle

Cette longueur permet d'estimer si l'effet de la gravitation est négligeable ou non pour une particule colloïdale ; en estimant le ratio entre les effets entropiques (associés à une énergie libre de l'ordre de  $k_B T$ ) et la gravité :

$$h_g = \frac{k_B T}{|\rho_p - \rho| V g} = \frac{k_B T}{|\Delta\rho| V g} \quad (1.5)$$

On raisonne souvent sur la longueur de gravitation normalisée par le diamètre de la particule afin de travailler avec une quantité sans dimension

$$\frac{h_g}{2R} = \frac{3k_B T}{|\Delta\rho| 8\pi R^4 g} \quad (1.6)$$

Pour des valeurs de  $|\Delta\rho|$  usuelles,  $\frac{h_g}{2R} = 1$  si la taille des particules est de l'ordre du micron. Ainsi, cette égalité donne la limite de l'échelle colloïdale : le comportement des petits objets inférieurs au  $\mu\text{m}$  est très sensible aux effets entropiques.

Ainsi, pour une particule macroscopique, on a  $\frac{h_g}{2R} < 1$ . Les effets entropiques peuvent être négligés et dans ce cas on peut utiliser la formule de Stokes. A l'inverse, pour des particules colloïdales,  $\frac{h_g}{2R} > 1$ , et les effets entropiques ne sont plus négligeables.

Si  $\frac{h_g}{2R} \gg 1$ , on peut négliger la gravitation, le régime de déplacement de la particule est dans ce cas un régime purement diffusif, et le coefficient de diffusion de la particule est donné par la formule de Stokes-Einstein. Si gravitation et diffusion doivent tous les deux être pris en compte, la sédimentation ou le crémage d'une assemblée de particules est décrit par la loi de Fick dans le champ de gravitation. Cette loi décrit le gradient de concentration des particules en fonction de la hauteur.

Décrivons succinctement ces différents régimes.

### - Régime gravitationnel, formule de Stokes

Une particule isolée en déplacement dans un fluide et définie telle que  $\frac{h_g}{2R} < 1$  est soumise à trois forces :

- le poids
- la poussée d'Archimède
- le frottement visqueux

Dans le cas où la particule sédimente (ou crème), elle se déplace en régime permanent à une vitesse constante  $\vec{v}$  dans le fluide, on a donc :

$$\Delta\rho V \vec{g} = \lambda \vec{v} \quad (1.7)$$

où  $\lambda = 6\pi\eta R$  est le coefficient de frottement visqueux donné par la formule de Stokes.

Le signe de la vitesse est donné par le signe de  $\Delta\rho = \rho_p - \rho$ . Si  $\Delta\rho > 0$  alors la particule sédimente. A l'inverse, elle crème si  $\Delta\rho < 0$ .

La valeur de la vitesse de sédimentation/crémage vaut :

$$v = \frac{2R^2}{9\eta} |\Delta\rho| g \quad (1.8)$$

Les vitesses limites atteintes par les particules sont en général très faibles. Par exemple, pour une particule dont la masse volumique est de 10% plus élevée que celle de l'eau et le rayon est de 0.1  $\mu\text{m}$ , la vitesse de sédimentation est de l'ordre de  $2.10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$ . Ainsi, cette particule mettra environ  $5.10^8 \text{ s}$  (soit 16 ans) pour parcourir 1 cm. Une particule de même densité mais de rayon 0.1 mm mettra elle 8 min pour parcourir la même distance.

Tout ceci est valable pour le cas idéal d'une particule isolée. Bien entendu, dans les systèmes réels, les couplages entre particules dans l'écoulement doivent être pris en compte, et on parle d'interactions hydrodynamiques.

#### - Régime diffusif, relation de Stokes-Einstein

Dans le cas où la gravité est négligeable, on a  $\frac{h_g}{2R} \gg 1$ . La particule est dans ce cas dans un régime diffusif, avec pour coefficient de diffusion le coefficient  $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$  donné par la relation de Stokes-Einstein ( $R_H$  étant le rayon hydrodynamique de la particule).

Le déplacement de la particule dans le fluide est donné par une marche aléatoire à 3 dimensions :

$$\langle |\vec{r}(t_0 + t) - \vec{r}(t)|^2 \rangle = 6Dt \quad (1.9)$$

Si on projette cette équation suivant la hauteur, direction  $z$ ' $z$  :

$$\langle |z(t_0 + t) - z(t)|^2 \rangle = 2Dt \quad (1.10)$$

#### - Loi de Fick dans le champ de gravitation

Pour des gouttes d'émulsions dans un liquide, ni gravitation ni effets entropiques ne peuvent être négligés. Pour décrire leur déplacement, on a besoin d'introduire la concentration en particules en fonction de la hauteur, notée  $c(z)$ .

La gravité entraîne, pour une hauteur  $z$  donnée, une densité de flux de particules (soit un flux par unité de surface) égale à :

$$\vec{j} = c(z)\vec{v} \quad (1.11)$$

où  $\vec{v}$  est la vitesse de Stokes. A priori, dans le cas où les particules crèment ( $\Delta\rho < 0$ ), la concentration va augmenter vers le haut. Mais le mouvement brownien va s'opposer à une trop forte concentration des particules en haut du tube. Ceci se traduit par la loi de Fick, qui donne la densité de flux associée à ce mouvement brownien :

$$\vec{j}_D = -D\vec{\nabla}c \quad (1.12)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion, assimilé au coefficient d'auto-diffusion de Stokes-Einstein déjà introduit.

Ainsi, le crémage est contrebalancé par le mouvement brownien, et à l'équilibre :

$$\vec{j} + \vec{j}_D = \vec{0} \quad (1.13)$$

Si on prend un axe  $\vec{z}$  dirigé vers le bas, la concentration  $c(z)$  est donnée ainsi :

$$c(z)v + D \frac{dc}{dz} = 0 \quad (1.14)$$

Il est ainsi possible de calculer la concentration à l'équilibre  $c(z)_{eq}$  (équilibre qui peut être long à atteindre). Cette concentration le long de l'axe  $z$  vaut :

$$c(z)_{eq} = c_0 e^{-\frac{vz}{D}} = c_0 e^{-\frac{z}{h_g}} \quad (1.15)$$

On retrouve la longueur gravitationnelle définie précédemment. Ainsi, la concentration à l'équilibre varie suivant  $z$  sur une distance d'autant plus grande que les particules sont petites. En reprenant l'exemple précédent, cette distance vaut 1 mm pour des particules de rayon  $0.1 \mu\text{m}$  ; tandis qu'elle est de  $1 \mu\text{m}$  pour  $R = 1 \mu\text{m}$  et de 1 m dans le cas où  $R = 0.01 \mu\text{m}$ .

Notons que nous avons identifié le coefficient de diffusion à celui de Stokes-Einstein, ce qui n'est valable qu'en régime dilué. Pour les systèmes étudiés dans le Chapitre 7 (une quantité de tensioactif de 2.5 wt % en solution avant ajout d'huile, et un excès de micelles par rapport aux gouttes d'émulsions), nous stipulons être dans ce régime.

Enfin, pris seul, il est possible de facilement redisperser les gouttes au sein du fluide : ce phénomène est réversible.

#### - Cas de gouttes d'émulsions sans nanoparticules d'or

Pour un système d'émulsions de type huile dans l'eau où les huiles utilisées sont toujours de densité inférieure à celle de l'eau, les émulsions auront tendance à crêmer dans le pilulier. Le [Tableau 1.3](#) donne les densité et longueur gravitationnelles associées à différentes huiles employées pour différents rayons de gouttes.

huile	densité $\rho \text{ g.cm}^{-3}$	$R = 100 \text{ nm}$		$R = 500 \text{ nm}$		$R = 1000 \text{ nm}$	
		$h_g (\mu\text{m})$	$\frac{h_g}{2R}$	$h_g (\mu\text{m})$	$\frac{h_g}{2R}$	$h_g (\mu\text{m})$	$\frac{h_g}{2R}$
dodécane	0.750	394	1968	3.15	3.15	0.39	0.20
hexadécane	0.773	433	2167	3.47	3.47	0.43	0.22
toluène	0.867	740	3699	5.92	5.92	0.74	0.37
modèle			diffusif		intermédiaire		Stockes

Tableau 1.3 – Densité et longueur gravitationnelles des différentes huiles utilisées pour les émulsions

- Cas de gouttes d'émulsions avec nanoparticules d'or

Le premier effet lorsqu'on prépare une émulsion dont les gouttes contiennent des nanoparticules d'or est un changement de la densité de la goutte, qui vaut maintenant  $\rho_{huile+NP}$ . En fonction de  $\phi$  la fraction volumique de nanoparticules dans les gouttes (ou  $y$  la fraction massique), il est donc possible d'arrêter complètement le crémage, si on a :

$$\rho_{huile+NP} = \rho_{eau} \quad (1.16)$$

Prenons comme nanoparticules des  $NP_{C12}$ , définies à la section 1.5.3. Or, des mesures d'ATG sur les  $NP_{C12}$  nous indiquent que la masse associée aux nanoparticules correspond à une fraction massique de 0.77 en or (densité  $\rho_{Au} = 19.3 \text{ g.cm}^{-3}$ ) et de 0.23 en ligand (ligand de densité  $\rho_{ligand} = 0.824 \text{ g.cm}^{-3}$ )

Ainsi, en raisonnant sur les masses, pour une masse totale d'huile + NP  $m_{tot}$ , on a :

- une masse d'huile  $m_{huile} = (1 - y)m_{tot}$ , soit un volume  $V_{huile} = \frac{(1-y)m_{tot}}{\rho_{huile}}$
- une masse de NP  $m_{NP} = ym_{tot}$  dont :
- une masse d'or  $m_{Au} = 0.77ym_{tot}$ , soit un volume  $V_{Au} = \frac{0.77ym_{tot}}{\rho_{Au}}$
- une masse de ligand  $m_{ligand} = 0.23ym_{tot}$ , soit un volume  $V_{ligand} = \frac{0.23ym_{tot}}{\rho_{ligand}}$

L'égalité des densité se réécrit :

$$\rho_{huile+NP} = \frac{m_{tot}}{V_{tot}} = \rho_{eau} = 1 \quad (1.17)$$

Ce qui donne une fraction massique en nanoparticules de crémage nul  $y^*$

$$y^* = \frac{\frac{1}{\rho_{eau}} - \frac{1}{\rho_{huile}}}{-\frac{1}{\rho_{huile}} + \frac{0.77}{\rho_{Au}} + \frac{0.23}{\rho_{ligand}}} \quad (1.18)$$

Si  $y < y^*$ , alors la densité de la goutte est plus faible que celle de l'eau, et la goutte crèmera. A l'inverse, si  $y > y^*$ , la densité de la goutte est plus élevée que celle de l'eau, et celle-ci sédimentera. Le [Tableau 1.4](#) donne les valeurs de  $y^*$  pour les différentes huiles utilisées.

huile	$y^*$
dodécane	0.33
hexadécane	0.30
toluène	0.18

Tableau 1.4 – Valeurs des fractions massiques en nanoparticules  $y^*$  pour avoir un phénomène de crémage/sédimentation nul.

## Mûrissement d'Ostwald

### - Principe

Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène très général observé dans des solutions sursaturées, systèmes hors d'équilibres et qui contiennent des noyaux de nucléation. Au cours du temps, les noyaux de nucléation les plus grands augmentent en taille, tandis que les plus petits se dissolvent. Ce comportement, le mûrissement d'Ostwald, est associé au fait que la solubilité des noyaux de nucléation dépend de leur taille.

Ce phénomène a d'abord été étudié dans le contexte de la formation de grains cristallins dans une solution solide super-saturée (théorie LSW de *I. M. Lifshitz* et *V. V. Slyozov* en 1959 [79], ainsi que

*Wagner* (article en allemand)), avant d'être transposé au vieillissement des émulsions, ou encore à la nucléation/croissance de nanoparticules en solution.

Lorsqu'on fabrique une émulsion de type huile dans l'eau, on crée des gouttelettes d'huile, mais en plus on sursature en huile la phase aqueuse. La concentration en huile dans la phase aqueuse vaut  $\bar{c} > s$ , où  $s$  est la solubilité de l'huile. L'évolution en taille des gouttes d'huile au cours du temps est rendue possible grâce à l'échange, via la phase aqueuse, de molécules d'huiles. Ce processus met donc en jeu la solubilité de l'huile dans l'eau, mais également pour la cinétique de l'échange le coefficient  $D$  de diffusion des molécules d'huile de volume  $v_{huile}$  dans l'eau.

L'évolution en taille des gouttes contenant ou non des nanoparticules d'or est détaillée dans l'article de *Webster et al* [80]. En nous appuyant sur cet article, nous déduisons un premier critère de stabilité des émulsions contenant des espèces insolubles dans les gouttes, comme les nanoparticules d'or.

#### - Cas d'une émulsion huile/tensioactif/eau

En premier lieu, il convient d'étudier l'équilibre local d'une goutte d'huile dans l'eau. Tous les composants de l'émulsion sont considérés comme des fluides incompressibles, ce qui implique que l'énergie libre de Helmholtz d'une goutte d'huile  $F_g$  s'écrit :

$$F_g = F_m + \gamma A \quad (1.19)$$

où  $F_m$  est l'énergie libre pour la même quantité d'huile en "bulk",  $\gamma$  est la tension interfaciale entre huile et eau (interface stabilisée par un tensioactif, dans notre cas le P123, donc  $\gamma = \gamma_{huile/P123/eau}$ ), et  $A = 4\pi R^2$  est la surface de la goutte en contact avec le liquide.

On peut ainsi écrire le potentiel chimique au sein de la goutte  $\mu_g$  :

$$\mu_g = \mu_b + \frac{2\gamma v_{huile}}{R} \quad (1.20)$$

avec  $\mu_b$  le potentiel chimique équivalent en "bulk".

Comme nous l'avons vu précédemment, une partie de l'huile ne réside pas au sein des gouttes mais est dissoute dans la phase continue à la concentration  $C > s$ . A proximité immédiate de la surface de la goutte, le potentiel chimique  $\mu_c$  de ces molécules vaut :

$$\mu_c = \mu_{c0} + k_B T \ln C \quad (1.21)$$

où  $\mu_{c0}$  est le potentiel chimique de référence. A l'équilibre, potentiel chimique à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte sont égaux  $\mu_g = \mu_c$ , ce qui permet d'écrire la concentration en molécules  $C(R)$  à l'équilibre dans la phase aqueuse directement à la surface de la goutte de rayon  $R$  :

$$k_B T \ln(C(R)) = \frac{2\gamma v_{huile}}{R} + \mu_b - \mu_{c0} \quad (1.22)$$

Or, pour une interface plane, avec un rayon de courbure  $R \rightarrow \infty$ , l'équation précédente se réécrit :

$$k_B T \ln(C(\infty)) = \mu_b - \mu_{c0} \quad (1.23)$$

Ce qui donne

$$C(R) = C(\infty) e^{\frac{2\gamma v_{huile}}{R k_B T}} \quad (1.24)$$



or  $C(\infty)$  est la concentration en molécules à l'équilibre pour une interface plane, donc une séparation de phase macroscopique. Ceci entraîne  $C(\infty) = s$ , la solubilité de l'huile.

Pour des émulsions à température ambiante, de paramètre  $\gamma < 10^{-1}$  N.m<sup>-1</sup> et de rayon initial  $R_{ini} \geq 100$  nm, on a  $\frac{2\gamma v_{huile}}{Rk_bT} \ll 1$  à toutes les étapes du mûrissement d'Ostwald, et dans ce cas l'équation précédente se réécrit :

$$C(R) = s(1 + \frac{2\gamma v_{huile}}{Rk_bT}) \quad (1.25)$$

Néanmoins, la variation en taille des gouttes d'émulsions, due au mûrissement d'Ostwald, est un phénomène hors de l'équilibre :

Dans les conditions étudiées, la concentration moyenne d'huile dans l'eau,  $\bar{c}$  est proche de  $s$ . On peut définir le coefficient de sursaturation  $\epsilon = \frac{\bar{c}-s}{s} \ll 1$ . Une sursaturation faible indique que les gouttes d'huile dans la phase aqueuse diffusent "plus vite" que le temps caractéristique de variations des gouttes. On peut donc se placer dans une approximation quasi-statique, et on a pour l'équation de diffusion :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\nabla^2 c = 0 \quad (1.26)$$

où  $c(r)$  est la concentration en molécules d'huiles hors de l'équilibre.

En outre, si on impose que la concentration  $c(R)$  soit égale à celle obtenue à l'équilibre  $C(R)$ , et  $c(\infty) = \bar{c}$ , on obtient le profil en concentration à une distance  $r$  du centre d'une goutte de rayon  $R$  suivant :

$$c(r) = R(\frac{C(R) - \bar{c}}{r}) + \bar{c} \quad (1.27)$$

Puisqu'on suppose que le processus est limité par la diffusion, le taux de croissance d'une goutte est donné par le flux incident :

$$\frac{dR}{dt} = v_{huile} D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_R = v_{huile} D (\frac{\bar{c} - C(R)}{R}) \quad (1.28)$$

En utilisant l'écriture linéarisée de  $C(R)$  trouvée précédemment, la variation en taille d'une goutte à un instant donné s'écrit :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dv_{huile}s}{R} (\epsilon(t) - \frac{2\gamma v_{huile}}{k_B T R}) \quad (1.29)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'huile dans l'eau,  $s$  la solubilité,  $v_{huile}$  est le volume d'une molécule d'huile et  $\epsilon(t) \ll 1$  la sursaturation en huile dans la phase aqueuse en fonction du temps.

A chaque temps  $t$  donné, il est possible de trouver un rayon critique  $R_c(t)$  tel que  $\epsilon(t) - \frac{2\gamma v_{huile}}{k_B T R_c(t)} = 0$ . Pour les gouttes de rayon inférieur à ce rayon critique,  $\frac{dR}{dt} < 0$  et la goutte va se vider. A l'inverse, si  $R > R_c$ , alors la goutte va grossir.

Cette équation montre que l'évolution d'une goutte est intimement liée à la pression de Laplace au sein de celle-ci  $P = \frac{2\gamma}{R}$ . Plus le rayon  $R$  est petit, plus la pression de Laplace est élevée et plus la goutte aura tendance à se vider rapidement. Notons que dans notre écriture, la tension de surface  $\gamma$  est indépendante du rayon de la goutte, mais ceci n'est vrai que pour des gouttes suffisamment grandes et pas pour des micelles gonflées, où on doit faire intervenir la courbure préférentielle de la monocouche de tensioactif [81].

Notons enfin que d'après cette équation, aucune goutte de taille finie ne peut être stable aux temps longs, lorsque la sursaturation tend vers 0. Ainsi, les gouttes d'émulsions d'une espèce soluble vont forcément finir par présenter une séparation de phase.

Pour décrire la variation de l'ensemble des gouttes de l'émulsion, il convient de connaître la distribution en taille des gouttes, distribution elle aussi dépendante du temps. Ceci dépasse les prétentions de ce manuscrit.

- Ajout de nanoparticules : stabilisation des émulsions, critère de stabilité

Or, dans le cas où on ajoute des espèces non solubles dans l'huile comme des nanoparticules d'or, il existe une pression supplémentaire au sein de la goutte, la pression osmotique qui est liée à la concentration en espèces insolubles présentes dans la goutte. Ainsi, *Webster et Cates* ont pu réécrire la variation du rayon d'une goutte dans ce cas :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{Dv_{huile}S}{R}(\epsilon(t) - \frac{2\gamma v_{huile}}{k_B T R} + \frac{\Pi(R)v_{huile}}{k_B T}) \quad (1.30)$$

où  $\Pi(R)$  est la pression osmotique liée au nombre d'objets insolubles dans la goutte. Celle-ci dépend aussi de l'état initial de la goutte de rayon  $R_{ini}$  et de fraction volumique d'objet  $\phi_{ini}$ . Donc  $\Pi(R) = \Pi(R, R_{ini}, \phi_{ini})$

Vider les petites gouttes va induire une augmentation de la concentration en espèces insolubles dans celles-ci, et donc de la pression osmotique, qui va s'opposer à la diminution de la taille de la goutte.

Il existe deux cas de figure : pour les plus grosses gouttes, la pression osmotique est extrêmement faible et peut être négligée. Dans ce cas l'équation redevient celle obtenue en 1.29, et les gouttes grossissent jusqu'à présenter une séparation de phase.

Dans l'autre cas, en première approximation, le terme de sursaturation ( $0 \leq \epsilon(t) \leq 1$ ) est bien plus faible que les pressions de Laplace et osmotique au sein de la goutte. Ainsi, la goutte va se vider jusqu'à un certain rayon  $R$  tel qu'on aura égalité des pressions.

Ainsi, les petites gouttes vont se vider jusqu'à l'arrêt du mûrissement d'Ostwald. Quant aux grosses gouttes, celles-ci vont grossir en taille jusqu'à proposer une séparation de phase avec le reste de l'émulsion. L'état final du système est donc une émulsion de rayon moyen final  $\langle R_f \rangle$  inférieur au rayon moyen initial  $\langle R_{ini} \rangle$  des gouttes, plus un surnagent d'excès d'huile négligé dans la suite. La stabilité de l'émulsion est donc assurée par l'ajout de nanoparticules d'or.

Notons que comme la concentration en nanoparticules va croissant avec la diminution en taille des gouttes d'émulsions, on ne peut pas prendre pour la pression osmotique l'expression  $\Pi(R) = \frac{Nk_B T}{V(R)}$  valable uniquement pour des systèmes dilués. Une écriture plus réaliste de la pression osmotique est donnée par la formule de Carnahan-Sterling, approximation pour des sphères dures en régime dilué ou concentré :

$$\Pi = \frac{Nk_B T}{V(R)} \left[ \frac{1 + \phi(R) + \phi^2(R) - \phi^3(R)}{(1 - \phi(R))^3} \right] \quad (1.31)$$

Afin d'écrire complètement l'évolution de l'ensemble des gouttes au cours du temps, il convient encore une fois de prendre en compte la distribution des rayons des gouttes, paramètre qui évolue en même temps que les tailles des gouttes, et qui n'est pas présenté ici. Néanmoins cette partie nous permet de comprendre qualitativement l'évolution d'une émulsion en présence de nanoparticules d'or.

## 1.5 Systèmes étudiés

Dans cette partie sont décrits plus spécifiquement les systèmes étudiés au cours de cette thèse : les tensioactifs (diagramme de phase, CMC etc), les types de matériaux formés et les nanoparticules utilisées.

### 1.5.1 Les tensioactifs

Les tensioactifs utilisés, non-ioniques, se répartissent en deux familles, les Pluronic (P123, P104, F127) et les tensioactifs fluorés ( $R_8^F(EO)_9$  et  $R_7^F(EO)_8$ ).

#### Les Pluronic

Les Pluronic sont des copolymères tri-blocs amphiphiles, composés par trois chaînes de polymères : deux chaînes à caractères hydrophiles (PEO pour PolyEthyleneOxyde) sont séparées par une chaîne à caractère hydrophobe (PPO pour PolyPropyleneOxyde). Le caractère hydrophobe du groupement PPO va fortement dépendre de la température : étant plutôt hydrophile à basse température, et plutôt hydrophobe à haute température. *Lopes et al.* ont calculé l'énergie de Gibbs de micellisation pour différents Pluronic et ont aussi mis en évidence le rôle majeur du groupement PPO dans la formation de micelles [82]. La formule chimique des Pluronic est la suivante :  $EO_y - PO_x - EO_y$ . Ils sont la propriété de la société BASF.

En faisant varier la longueur des chaînes hydrophiles ou de la chaîne hydrophobe, on va pouvoir proposer des Pluronic avec des HLB différentes, et donc obtenir des systèmes avec des diagrammes de phases très différents. *Alexandridis et al.* ont étudié les effets de variation des longueurs des chaînes PO et EO sur la CMC et la TMC des Pluronic [83], tandis que *Wanka et al.* ont étudié le diagramme de phase des systèmes Pluronic-eau pour les Pluronic les plus courants [84]. Dans la suite, les valeurs de CMC, TMC et les diagrammes de phases proviennent de ces deux sources.

- **P123** :  $EO_{20} - PO_{70} - EO_{20}$

Ce pluronic, acheté chez Aldrich, se présente sous la forme d'une pâte collante. Sa masse molaire vaut  $M_{P123} = 5820 \text{ g.mol}^{-1}$ , pour une masse molaire hydrophobe  $M_{PPO} = 4020 \text{ g.mol}^{-1}$ . Sa  $HLB = 6 - 7$  le classe parmi les tensioactifs relativement hydrophobes. Néanmoins, ses chaînes PEO assez longues lui permettent de former des micelles sphériques en solution. Il en résulte que son diagramme de phase privilégie les structures directes, comme le montre la [Figure 1.14](#).

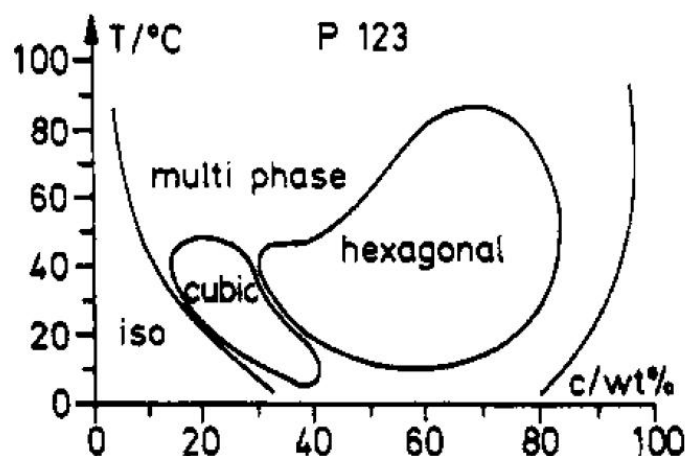


FIGURE 1.14 – Diagramme de phase du P123, tiré de [84].

Celui-ci est ainsi caractérisé par une phase isotrope  $L_1$  à faible concentration en tensioactif, une phase cubique  $I_1$  mais surtout une vaste phase 2D-hexagonale  $H_1$ . C'est cette capacité à former une mésophase

de type 2D-hexagonale sur des grandes plages de températures et de concentrations qui rend ce tensioactif intéressant pour la formation du matériau SBA-15 qui présente ce même type de mésophase hybride.

Pour une concentration à 2.5 wt%, la TMC est de 14°C. Ainsi, pour préparer une solution à cette concentration, il suffit de mélanger la pâte de tensioactif avec l'eau et de laisser la solution à froid pour solubiliser le P123, avant de revenir à l'ambiante. Or, comme la CMC est de 0.03 wt% pour  $T=25^\circ\text{C}$ , cette solution sera bien composée d'une phase micellaire  $L_1$  une fois revenue à l'ambiante.

En outre, sa HLB n'étant pas si éloignée de 10, le P123 est un bon candidat pour stabiliser des émulsions huile de type paraffine dans l'eau. Les différentes émulsions fabriquées, ainsi que le protocole d'émulsification sont donnés au Chapitre 7.

Enfin, la phase  $L_1$  a été étudiée par divers groupes [85, 86, 87]. *Soni et al.* ont étudié le diagramme ternaire P123-eau-éthanol [85]. En l'absence d'éthanol, leur étude en rayons X ont montré que les micelles de P123 se présentent comme des agrégats sphériques de type cœur-couronne pour toute la plage de températures en dessous du point de trouble, avec un rayon de cœur de  $4.3 \pm 0.1$  nm et une épaisseur de couronne de  $3.7 \pm 0.1$  nm à température ambiante. Ces agrégats micellaires présentent une polydispersité en taille de  $15 \pm 1\%$  à  $25^\circ\text{C}$ . L'ajout d'éthanol induit une diminution dans les tailles des micelles, mais avec un nombre de micelles par unité de volume  $n$  croissant. *Ganguly et al.* puis *Denkova et al.* ont étudié les effets combinés de sels et d'éthanol sur les agrégats micellaires. Ils ont notamment vu qu'il était possible de modifier le paramètre d'empilement du P123 et d'induire une transition de micelles sphériques à cylindriques grâce à ces composants [86, 87].

- P104 :  $\text{EO}_{18} - \text{PO}_{58} - \text{EO}_{18}$

Ce Pluronic se présente sous forme de granules solides. Légèrement plus court que le P123, il propose une masse molaire plus faible  $M_{P104} = 4948 \text{ g.mol}^{-1}$  mais une HLB plus élevée  $HLB = 13$ , ce qui en fait un tensioactif équilibré, présentant des phases directes et inverses dans son diagramme de phase (Figure 1.15).

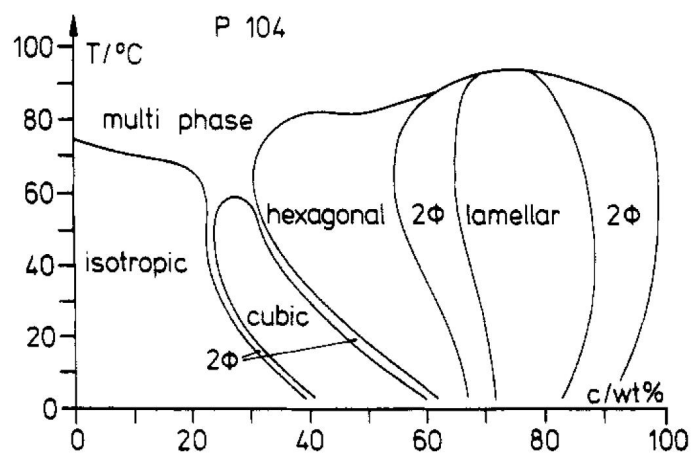


FIGURE 1.15 – Diagramme de phase du P104, tiré de [84].

On constate que le P104 présente un nombre conséquent de phases différentes dans son diagramme de phase, néanmoins on retient qu'il présente aussi une mésophase 2D-hexagonale, ce qui fait que ce tensioactif est aussi utilisé pour fabriquer le matériau SBA-15.

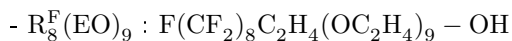
Pour une concentration à 2.5 wt%, la TMC est de  $19.5^\circ\text{C}$  et la CMC est de 0.3 wt% pour  $T=25^\circ\text{C}$ , cette solution sera bien composée elle aussi d'une phase micellaire  $L_1$ .

Les tailles des micelles sphériques de P104 dans la phase  $L_1$  sont similaires à celles du P123, avec un rayon de cœur de  $5.2 \pm 0.1$  nm, et un rayon total de  $7.9 \pm 0.1$  nm [88].

## Les tensioactifs fluorés

Comme on a pu le voir précédemment (voir section 1.2.4), les tensioactifs non-ioniques de formule  $C_m(EO)_nOH$  ont été parmi les premiers tensioactifs non-ioniques utilisés pour la fabrication de matériaux méso-structurés. Néanmoins, il peut être intéressant de remplacer les atomes d'hydrogènes de la partie hydrophobe par des atomes de fluor, afin d'améliorer la stabilité chimique et thermique du tensioactif. Par exemple, l'énergie d'une liaison C-F est de  $552 \text{ kJ.mol}^{-1}$  au lieu de  $338 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour la liaison C-H [89]. En outre, la présence du fluor induit aussi des changements dans la CMC du tensioactif (l'abaissant par rapport à son équivalent hydrogéné), ou renforçant son caractère hydrophobe [89]. Malgré le changement d'atomes, le diagramme de phase des tensioactifs fluorés est assez similaire à leurs équivalents hydrogénés [90, 91], même si on constate en comparant tensioactifs hydrogénés et fluorés que les phases lamellaires, ainsi que des formations d'agrégats plus larges, sont favorisés avec les tensioactifs fluorés [91]. Ces différences sont attribuées à la rigidité accrue de la chaîne perfluorée, ainsi qu'à la plus grande surface par tête polaire de ces tensioactifs.

Parmi l'ensemble des tensioactifs fluorés, on s'est intéressé particulièrement à 2 tensioactifs, le  $R_8^F(EO)_9$ , de formule chimique moyenne  $F(CF_2)_8C_2H_4(OC_2H_4)_9-OH$ , et le  $R_7^F(EO)_8$ , de formule chimique moyenne  $F(CF_2)_7C_2H_4(OC_2H_4)_8-OH$ . Ces deux tensioactifs sont achetés chez DuPont.



Ce tensioactif, de masse molaire  $M = 870 \text{ g.mol}^{-1}$  a été étudié par *Blin et al.* [89]. Son diagramme de phase, présenté dans la Figure 1.16, présente une phase micellaire  $L_1$  à faible concentration en tensioactif, ainsi qu'une phase de type 2D-hexagonale  $H_1$  à plus forte concentration.

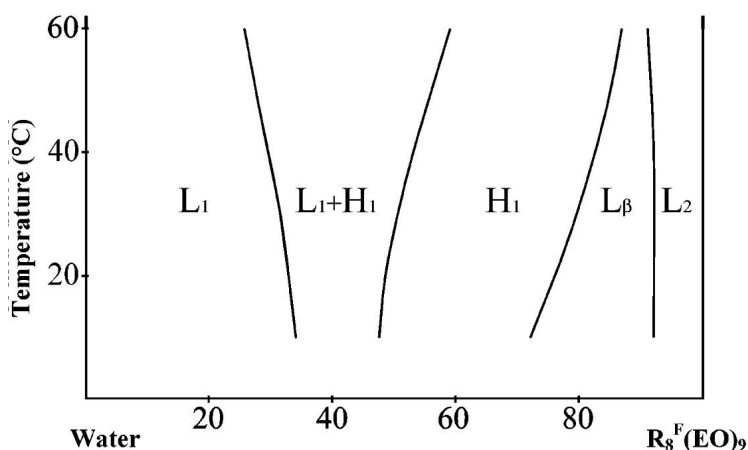
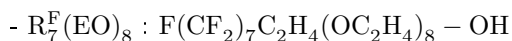


FIGURE 1.16 – Diagramme de phase de  $R_8^F(EO)_9$ , tiré de [89].

La structure des agrégats micellaires a été étudiée par *Stébé et al.* par SANS [92]. A travers l'étude de spectres dans différents solvants ( $D_2O$ ,  $H_2O$  ainsi que deux mélanges  $D_2O/H_2O$ ), ceux-ci ont proposé un modèle de micelles ellipsoïdales, avec un rayon de cœur  $R_c = 6.6 \text{ nm}$ , un rayon total de  $R_t = 9 \text{ nm}$  et une ellipticité de 1.5.



Ce tensioactif a pour masse molaire  $M = 744 \text{ g.mol}^{-1}$ . Son diagramme de phase a été étudié par *Bleta et al.* [93], et est présenté à la Figure 1.17. Il a la particularité de présenter une courbe de point de trouble au sein de la phase micellaire à des températures assez basses (point de trouble à  $34^\circ\text{C}$  pour 1wt% en tensioactif), ainsi qu'une large phase lamellaire à plus forte concentration en tensioactif.

La forme des agrégats micellaires a aussi été étudiée par SANS [92]. Néanmoins, cette première étude n'a pas permis de résoudre la structure des micelles de ce tensioactif, car ni un modèle de micelles sphériques, ni un modèle de micelles cylindriques n'a pu reproduire de façon satisfaisante le signal obtenu en SANS. En outre, le comportement rhéophysique du système  $R_7^F(EO)_8$ /eau a été aussi étudié sur une large plage de températures et de concentrations [94]. L'augmentation de la viscosité avec la température

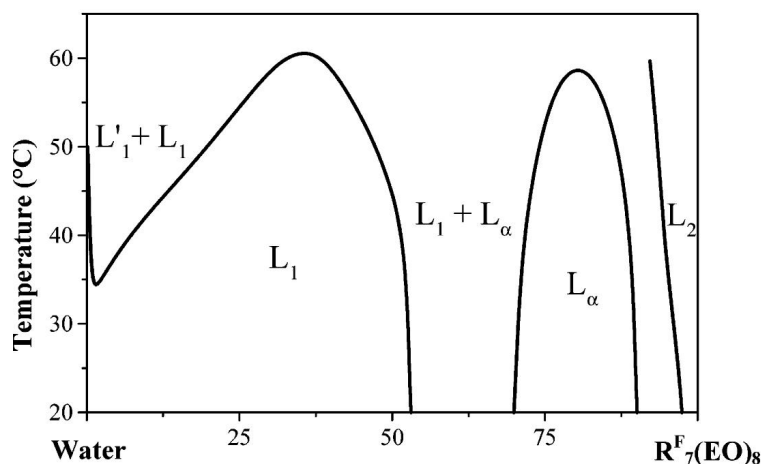


FIGURE 1.17 – Diagramme de phase de  $R_7^F(EO)_8$ , tiré de [93].

indique que les agrégats micellaires deviennent de plus en plus allongés. De plus, la biréfringence à 20 wt% indique l'existence de structures larges mais fragiles, qui se brisent facilement sous écoulement, même à des taux de cisaillement faibles. En nous appuyant sur ces études, ainsi que sur une nouvelle étude des micelles en diffusion des rayons X à petits angles, nous avons proposé un nouveau modèle de micelles allongées et semi-flexibles qui permet d'expliquer l'ensemble de ces résultats, le modèle "short wormlike" (voir Chapitre 6).

## 1.5.2 Les matériaux mésostructurés

Durant notre étude, nous nous sommes focalisés uniquement sur des matériaux qui présentent une organisation des pores de type 2D-hexagonal et issus de tensioactifs non ioniques avec des chaînes EO pour la partie hydrophile. Nous avons vu que la structure poreuse de type 2D-hexagonale permet d'avoir un lot large d'applications. Parmi ces matériaux, un des plus connus et étudiés est le matériau SBA-15, obtenu à partir de Pluronic comme source organique. Ce matériau a déjà fait l'objet de travaux au sein du groupe et de la communauté scientifique, il nous a donc servi de matériau modèle pour notre étude (Chapitres 4 et 5). Néanmoins, nous nous sommes intéressés aussi à des matériaux obtenus à partir de tensioactifs fluorés, qui ont des chaînes EO plus courtes, ainsi que des micelles en solution de formes différentes de celles du P123 utilisé pour le SBA-15. Dans tous les cas, ces matériaux sont préparés via la méthode de précipitation décrite précédemment, et font intervenir le mécanisme CTM.

### Le SBA-15

Le matériau SBA-15 est un matériau méso-structuré qui possède un arrangement de pores de type 2D-hexagonal, et est obtenu avec l'utilisation de Pluronic comme agent structurant. Historiquement, le groupe de *Zhao et al.* utilisèrent le P123 comme agent structurant et le TEOS comme source de silice [28]. Néanmoins, d'autres Pluronic (P103, P65, P85...) ont aussi été utilisés par *Zhao et al.* Ce même groupe a mis en avant l'effet de la fraction massique de Pluronic, et de la température de synthèse [29]. Ainsi, à quantité de TEOS fixée, seules des fractions massiques en P123 comprises entre 0.5 et 6 wt% ont permis la formation d'un matériau poreux (en dessous, il n'y a que formation de silice amorphe sans mécanisme coopératif, tandis que la précipitation n'est pas assurée au dessus de 6 wt% en P123). De même, ils n'ont observé la formation du matériau SBA-15 que pour des températures de synthèses comprises entre 35 et 80°C. De ces études, nous pouvons voir que la synthèse de ce matériau est sensible aux quantités de matière du couple tensioactif-précurseur employé; ainsi qu'à la température de synthèse. Les résultats obtenus dans le Chapitre 4 permettent d'expliquer l'influence de ces paramètres. En outre, ces synthèses ont lieu en milieu acide, via la voie  $(S^0H^+)(X^-I^+)$  (voir section 1.2.4). L'acide employé a donc un rôle important dans la synthèse, comme il est détaillé au Chapitre 4.

Durant notre étude, nous nous appuyons sur une synthèse extrêmement similaire à celle proposée par *Zhao et al.*, qui permet la formation du matériau avec une porosité la mieux définie possible, via une synthèse par précipitation.

- 80 mL de solution de P123 à 2.5 wt% dans HCl 1.6 M sont mis sous agitation à 40°C.
- on ajoute 4.24 g de TEOS.

Ainsi, les rapports molaires des différentes espèces sont les suivants :  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{P123}/\text{TEOS} = 6/200/0.017/1$ .

Pour une synthèse standard (Chapitre 4), l'agitation est vigoureuse (1200 rpm) pendant quelques minutes, puis est baissée (300 rpm) pendant une heure. La solution de synthèse est laissée à 40°C pendant 24h, puis est placée à 90°C pendant 24h pour le traitement hydrothermal. Enfin, le matériau est lavé à l'éthanol pour extraire le P123. Le matériau final se présente sous la forme de grains sub-micrométriques. Nous avons cependant vu que l'agitation est un paramètre important si l'on souhaite contrôler la forme de ces grains de matériau (Chapitre 5).

Outre d'agrandir la taille des pores, les copolymères à blocs ont aussi permis de renforcer la stabilité hydrothermale des matériaux, en proposant des épaisseurs de parois de silice plus importantes que précédemment. Ainsi, alors que la structure 2D-hexagonale d'un matériau de type MCM-41 est perdue après 6 heures seulement dans l'eau bouillante, celle du SBA-15 est maintenue plus de 24 heures. Néanmoins, les parois de silice des matériaux à base de copolymères à blocs sont caractérisées par la présence d'une micro-porosité [95], qui limite la résistance hydrothermale de ces matériaux. La température de synthèse peut jouer sur cette micro-porosité (par exemple une synthèse à 130°C réduit cet effet, mais au détriment de la surface spécifique du matériau) [96].

## Matériaux à base de tensioactifs fluorés

Les deux tensioactifs fluorés ont été utilisés pour la fabrication de matériaux mésoporeux [89, 93]. Travailler avec des tensioactifs fluorés propose plusieurs avantages : leur bonne stabilité thermique permet un traitement hydrothermal à plus haute température que leur équivalent hydrogéné, afin d'avoir une meilleure condensation de la silice au sein du matériau, et donc d'avoir au final un matériau plus stable (voir Chapitre 6).

L'utilisation de  $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$  permet la formation d'un matériau poreux avec un ordre de type 2D-hexagonal, tandis que la structure du matériau obtenu n'est que vermiforme (c'est à dire un arrangement désordonné de canaux poreux) lorsque  $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$  est utilisé comme agent structurant. Cette structure vermiforme est intéressante, car elle serait le résidu d'une mésophase de type 2D-hexagonale peu stable et dont l'ordre ne serait pas maintenu après l'extraction du tensioactif. Or,  $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$ , contrairement à tous les autres tensioactifs utilisés pour former des matériaux avec un arrangement de pores de type 2D-hexagonal, ne présente pas de mésophase de type  $H_1$  dans son diagramme de phase. Comprendre les étapes de formation de ce matériau permet de mieux décrire le mécanisme CTM, et de comprendre le lien entre diagramme de phase du tensioactif employé et structure du matériau final.

Notons tout de même que l'ajout de perfluodecaline au sein des micelles de  $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$  permet la formation d'un matériau poreux avec une structure de type 2D-hexagonale plus stable, en accord avec l'apparition d'une mésophase  $H_1$  dans le diagramme de phase ternaire  $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{perfluodecaline}$ .

Les synthèses de ces matériaux se font (suivant un protocole déjà décrit [97, 98]) à 40°C pour  $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$ , et à l'ambiante (afin d'être en dessous de la courbe de point de trouble) pour  $\text{R}_7^{\text{F}}(\text{EO})_8$ , à partir d'une solution micellaire à 10 wt%, avec un pH de 2 (grâce à l'ajout d'acide sulfurique) ou de 7. Le précurseur inorganique est le TMOS qui est ajouté goutte à goutte dans des proportions molaires  $R = \frac{n_{\text{tensioactif}}}{n_{\text{TMOS}}} = 0.5$ .

### 1.5.3 Nanoparticules d'or

Une fois les mécanismes de synthèse du matériau SBA-15 compris, un des enjeux de cette étude est la fonctionnalisation de la mésophase hybride du matériau SBA-15 avec des nano-objets. En effet, nous avons vu précédemment que nombre d'applications liées aux matériaux mésoporeux nécessitent l'ajout d'espèces supplémentaires au sein de la porosité. Nous avons donc cherché à proposer des synthèses en une étape de matériaux innovants. L'idée est d'ajouter la molécule supplémentaire à la solution micellaire de P123 avant la formation de la mésophase hybride, pour directement l'incorporer à cette mésophase.

On distingue deux types de fonctionnalisation en fonction de l'affinité chimique de l'espèce à incorporer. Si celle-ci présente une affinité particulière avec les groupements PEO hydrophiles des micelles, il serait possible de piéger ces espèces lors de la formation du matériau directement au sein de la paroi de silice.

A l'inverse, si les espèces à incorporer sont hydrophobes/ont une affinité avec les groupements PPO du P123, il est possible de piéger ces espèces dans les cœurs des micelles qui composent la mésophase hybride. C'est plus particulièrement à ce type de système que nous nous sommes intéressés. Nous nous sommes intéressés à incorporer des nanoparticules d'or sphériques au sein du matériau méso-structuré. Ces nanosphères, une fois dans la mésophase, pourraient servir de *nucléi* pour la formation de nanofils d'or grâce aux canaux de la mésophase (par un processus de chauffage).

Pour cela, on a étudié deux systèmes modèles : les nanoparticules hydrophobes stabilisées par des chaînes thiol que l'on souhaite insérer dans les micelles de P123 avant la formation de la mésophase hybride ; et des nanoparticules directement stabilisées par le P123. Le Chapitre 7 montre les premières étapes effectuées au cours de cette thèse pour atteindre ce but.

#### Nanoparticules stabilisées par des chaînes thiol

Le service chimie du LPS synthétise des nanosphères d'or (avec des rayons de cœur d'or de 2 ou 5 nm) ou des nano-bâtonnets. Toutes ces nanoparticules possèdent avec une bonne polydispersité ( $\leq 15\%$  pour les nanosphères de 2 nm [68]).

Parmi l'ensemble de ces nanoparticules, les nanosphères de 2 nm, fournies par lot de 70-100 mg, avec une très bonne polydispersité et une très bonne reproductibilité, sont des candidates idéales pour notre étude. En effet, ces nanoparticules sont de tailles suffisamment petites pour pouvoir s'insérer dans le cœur micellaire de P123 (de rayon 6 nm) et donc dans la mésophase hybride. Par contre, si leur petite taille en font des systèmes modèles, elle limite leurs possibles applications, car ces nanoparticules sont trop petites pour proposer un phénomène de résonance plasmon.

Ces nanoparticules sont synthétisées via la méthode de réduction chimique décrite précédemment. La synthèse suit le protocole de Hostelter [54], avec comme agent réducteur le  $\text{NaBH}_4$ , et comme ligands l'hexanethiol ou le dodécane-thiol. L'adhésion des ligands aux nanoparticules se fait grâce à des ponts sulfures présents sur leur surface. Les nanoparticules stabilisées par des ligands hexanethiols sont libellées  $NP_{C6}$ , celles stabilisées par le dodécane-thiol  $NP_{C12}$ .

Ces nanoparticules étant hydrophobes, elles se dispersent très bien dans des huiles, telles le dodécane, le toluène ou l'heptane. Leur comportement en solution, les interactions entre nanoparticules ainsi que la formation de supracristaux font l'objet d'études actuellement au LPS (Thèse de Stéphanie Hajiw).

Il a par exemple été observé, pour des  $NP_{C6}$  dispersées dans le dodécane, la formation de supracristaux lorsque la fraction massique en nanoparticules dépasse les 40 %. A l'inverse, aucun supracristal en solution n'a été observé pour les  $NP_{C12}$ , avec une étude de fraction massique allant de 0 à 60 wt %, toujours dans le dodécane.

Enfin, ces nanoparticules étant stabilisées grâce aux ligands présents à leur surface, le greffage de ces ligands est perdu à haute température. Ainsi, les  $NP_{C6}$  commencent à s'agréger pour des températures  $T \geq 60^\circ\text{C}$ , tandis que les  $NP_{C12}$  supportent des températures jusqu'à  $80^\circ\text{C}$ .

Comme ces nanoparticules se dispersent dans les solvants organiques, nous avons cherché à gonfler



les cœurs des micelles à l'aide de ces solvants contenant des nanoparticules d'or. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la formation d'émulsions de type huile de paraffine dans l'eau, stabilisées par le P123, et dont la phase huile contient les nanoparticules d'or. Nous avons aussi effectué quelques premiers tests de formation de matériaux dans le cas où les micelles de P123 sont en partie remplacées par ces gouttes d'émulsion (Chapitre 7).

### Nanoparticules stabilisées par du P123

Il est possible de former, toujours par une méthode de réduction chimique, des nanoparticules d'or stabilisées non par des chaînes thiols hydrophobes mais par un Pluronic. C'est le groupe de *Sakai et Alexandridis* qui propose les premiers ce type de nanoparticules [99]. La particularité de ces synthèses est que le Pluronic sert d'agent stabilisant, mais aussi d'agent réducteur [100].

A partir de cette synthèse, l'influence de divers paramètres a été étudiée : le type de Pluronic utilisé et le rapport hydrophile/hydrophobe [101], la température de synthèse [102] ou encore le pH [103]. Néanmoins, il faut remarquer que l'ensemble de ces synthèses propose un contrôle limité sur la forme et la taille des nanoparticules formées : les images de microscopie électronique montrent souvent un mélange de sphères et de particules triangulaires ou autres.

Ainsi, afin d'améliorer ces synthèses, *Ray et al.* proposent l'ajout d'un co-réducteur, le citrate de trisodium ( $\text{Na}_3\text{Ct}$ ), pour réduire l'or [104]. En ajustant les paramètres de synthèses, ils sont capables de former des nanoparticules sphériques de 14 nm de diamètre, toujours relativement polydisperses [105].

Notre but a été de s'inspirer de ces travaux pour former des nanoparticules d'or directement stabilisées par le P123 et avec la polydispersité la plus faible possible, ceci afin d'insérer ensuite les nanoparticules dans des matériaux SBA-15. Nous avons pour cela cherché le meilleur co-réducteur possible pour la formation de ces nano-particules). Ces résultats sont brièvement présentés au Chapitre 7.

## Conclusion

Les matériaux méso-structurés organisés résultent d'un mécanisme coopératif entre un tensioactif et espèces silicatées grâce à des processus d'auto-assemblage et de chimie sol-gel en solution. Ce chapitre nous a permis de nous familiariser avec le comportement des molécules tensioactives en solution, notamment leur arrangement sous forme d'agrégats supra-moléculaires, les micelles. Nous avons aussi vu la notion de mésophase, qui est un arrangement à grande distance de ces micelles. Parmi ces mésophases, on retient notamment la mésophase 2D-hexagonale, qui consiste à un arrangement de micelles cylindriques. A travers l'étude des gels de silice, nous avons pu comprendre les mécanismes d'hydrolyse et de condensation d'un précurseur inorganique en solution. Nous avons aussi présenté de façon plus détaillée les matériaux méso-structurés organisés. Grâce à l'étude du mécanisme CTM (Cooperative Templating Mechanism), nous comprenons que ces matériaux mettent en jeu la formation d'une mésophase hybride organique-inorganique. Nous nous intéressons plus particulièrement aux matériaux qui proposent une mésophase hybride de type 2D-hexagonale, comme le matériau SBA-15 ; ou des matériaux à base de tensioactifs fluorés.

Notre but à dans un premier temps été de comprendre entièrement les mécanismes de synthèse en jeu dans la formation du matériau SBA-15 (Chapitre 4). Puis, nous avons cherché à contrôler ces synthèses, pour non seulement proposer une mésophase 2D-hexagonale bien définie, mais aussi obtenir une morphologie des grains de matériau bien définie (Chapitre 5). Une fois ces connaissances acquises, nous avons cherché à les généraliser à d'autres systèmes mettant en jeu des tensioactifs non-ioniques qui proposent les mêmes types d'interactions entre groupement hydrophiles et espèces silicatées, les matériaux à base de tensioactif fluorés (Chapitre 6). Enfin, dans le but de proposer des matériaux innovants, nous avons étudié l'ajout de nanoparticules d'or à des micelles de P123 pour créer des matériaux fonctionnalisés (Chapitre 7).

## Chapitre 2

# Techniques Expérimentales

*Ce deuxième chapitre a pour but de présenter les différentes techniques expérimentales utilisées.*

*Pour l'étude des matériaux mésoporeux et notamment de leurs mécanismes de synthèse, la diffusion de rayonnement aux petits angles est une des techniques les plus complètes qui permet aussi bien de décrire qualitativement que quantitativement le système. C'est pourquoi la première partie de ce Chapitre y est consacrée. Y sont présentés les généralités de la diffusion aux petits angles, la différence entre les deux sources de rayonnement que sont les neutrons et les rayons X, ainsi que l'ensemble des appareils utilisés.*

*Néanmoins la diffusion de rayonnement aux petits angles n'est pas la seule technique qui a été utilisée pour l'étude de ces systèmes. Nous nous sommes aussi servis de la microscopie électronique, qui a l'avantage sur la diffusion de rayonnements de directement "imager" l'échantillon. La microscopie électronique peut être soit à transmission (avec un échantillon sous forme de couche mince), soit à balayage (avec cette fois un dépôt en volume d'un échantillon). Parmi ces techniques, la cryo-microscopie électronique en transmission permet, en refroidissant rapidement l'échantillon, d'étudier des systèmes en suspension aqueuse.*

*Enfin, pour caractériser les tailles des micelles de tensioactifs ou des émulsions formées au Chapitre 7, nous nous sommes aussi servis de la diffusion dynamique de la lumière, méthode décrite en fin de ce Chapitre.*

# Introduction : Interactions quantons-matière ; espace direct, espace réciproque

Afin d'étudier des systèmes de matière condensée ou matière molle, avec des objets de tailles typiques de l'ordre de l'Angström ou du nanomètre, les scientifiques s'appuient sur les phénomènes d'interactions entre des quantons [106], c'est à dire des objets physiques qui ont à la fois le comportement d'une onde et celui d'une particule, et la matière. Les quantons servent ainsi de sonde pour étudier la matière dans de multiples expériences. Les quantons utilisés peuvent être des rayons X tendres ou durs, des neutrons chauds, thermiques ou froids, ou encore des électrons lents ou rapides. Pour l'étude des systèmes de matière condensée, deux phénomènes d'interactions quanton-matière servent aux expériences : l'absorption et la diffusion [106].

Lors de processus d'absorption, l'énergie du quanton est prise par un électron du nuage atomique sondé, et le quanton est détruit. Si l'énergie du quanton incident est faible, l'électron voit son orbite déviée, tandis qu'il peut être éjecté, provoquant l'ionisation de l'atome, si l'énergie est suffisante.

De l'autre côté, les processus de diffusion caractérisent des phénomènes où le quanton est dévié dans de multiples directions suite à son interaction avec l'atome. Par exemple, on parle de rétrodiffusion si le quanton retourne dans la direction d'où il a été émis. Si le processus de diffusion se fait sans perte d'énergie (ou avec perte très faible), on parlera de diffusion élastique. S'il y a perte d'une partie de l'énergie du quanton au profit de l'atome, on parle de diffusion inélastique.

En outre, une caractéristique des quantons utilisés est que leur longueur d'onde est de l'ordre de grandeur des distances inter-atomiques ou inter-moléculaires étudiées. Ceci induit des phénomènes d'interférences entre les faisceaux diffusés par les différents atomes.

L'ensemble de ces processus d'interactions quantons-matière, couplé aux différents quantons disponibles, est à l'origine d'une multitude de techniques utilisées en matière condensée et matière molle. Loin de nous intéresser à toutes ces techniques, nous nous focaliserons sur deux techniques spécifiques utilisées en matière molle et qui ont toutes deux pour but de décrire la structure de la matière à des échelles de tailles entre le nanomètre et le micromètre : la diffusion de rayons X ou de neutrons aux petits angles, et la microscopie électronique.

Si ces deux techniques ont le même but, elles l'atteignent de façons très différentes : la microscopie électronique, de façon analogue à la microscopie optique, utilise le faisceau électronique et les règles de l'optique géométrique pour imager directement l'échantillon. A l'inverse, la diffusion de rayonnement aux petits angles procure des informations indirectes sur l'échantillon dans l'espace des vecteurs de diffusion, appelé l'espace réciproque.

De par leurs différences, ces techniques sont complémentaires. Les techniques de microscopie électronique donnant directement une représentation dans l'espace direct, ont l'avantage de ne pas avoir à effectuer de traitement de données pour caractériser l'échantillon. Les faisceaux électroniques sont très localisés pour permettre d'imager une zone bien particulière. Ainsi, un principal inconvénient est le manque de statistique : il faut beaucoup d'images de zones différentes pour proposer une représentation moyenne de l'échantillon. De l'autre côté, si les données obtenues en diffusion de rayonnement aux petits angles sont plus complexes à traiter, à cause de la nécessité de travailler dans l'espace réciproque, elles ont l'avantage d'illuminer un large ensemble d'objets grâce au faisceau incident (faisceau de largeur typique (sub)micrométrique), et donc de proposer directement des informations moyennées sur un très grand nombre d'objets.

En outre, d'autres considérations sont à prendre en compte dans le choix de la ou des techniques à utiliser : la diffusion de rayonnement présente le grand avantage d'être une technique non-invasive pour l'échantillon, et permet des études *in situ*. En effet, l'environnement de l'échantillon peut être modifié selon les besoins (variation de la température, mise en place d'un champ électrique...). La microscopie par sa configuration, ne permet que des techniques *ex situ*. En outre, les protocoles de préparation des échantillons sont plus complexes, seule la cryo-microscopie permet par exemple d'étudier des échantillons en phase liquide, les autres techniques de microscopie électronique imposant un séchage de l'échantillon.

## 2.1 Diffusion de rayonnement aux petits angles

### 2.1.1 Généralités sur la diffusion aux petits angles

#### Principe

Les techniques de diffusion de rayonnement consistent à envoyer un faisceau incident sur un échantillon, et d'étudier l'intensité diffusée *par des processus élastiques* en fonction de l'angle de diffusion. Rappelons qu'une onde est définie par son vecteur d'onde  $\vec{k}$ , dont l'orientation donne le sens de propagation de l'onde, et la norme est reliée à la longueur d'onde ( $= \frac{2\pi}{\lambda}$ ). Maintenant, si l'on suppose un flux  $N_i$  de quanton incident (en coups/s), de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , qui illumine un échantillon de volume  $V$  et d'épaisseur  $e$ ; on peut décrire la contribution diffusée à l'angle  $\theta$  par une onde de flux  $N_d$  et de vecteur d'onde  $\vec{k}_d$  (tel que  $\theta$  soit l'angle entre  $k_i$  et  $k_d$ ) (voir Figure 2.1). Comme on s'intéresse à des processus de diffusion élastiques,  $k_d = k_i$ . Le nombre de quantons diffusés par unité de temps  $N_d$  dans l'angle solide  $d\Omega$  s'écrit :

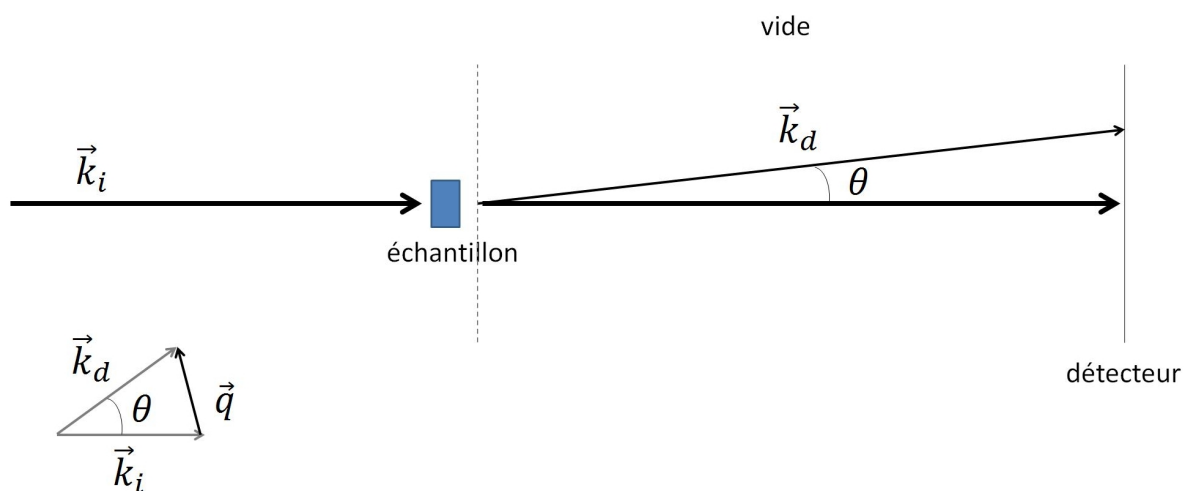


FIGURE 2.1 – Principe d'une expérience de diffusion aux petits angles.

$$N_d = N_i T \frac{e}{V} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d d\Omega \quad (2.1)$$

où  $T$  est la transmission de l'échantillon et  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d$  est la section efficace différentielle de diffusion de l'échantillon. Du nombre de coups perçus à l'angle  $\theta$   $N_d$ , on peut donc remonter à l'intensité diffusée par unité de volume en unité absolue :

$$I(m^{-1}) = \frac{1}{V} \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_d = \frac{N_d}{N_i T} \frac{1}{e d\Omega} \quad (2.2)$$

où  $V$  est le volume d'échantillon irradié.

L'intérêt de cette grandeur est de ne pas dépendre des conditions expérimentales comme l'intensité de la source, la taille du faisceau et les dimensions de l'échantillon. L'intensité  $I(m^{-1})$  varie en fonction de la direction de diffusion. Il est commode d'utiliser la notion de vecteur de diffusion  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  et d'exprimer l'intensité diffusée en fonction de ce paramètre  $I(\vec{q})$ . La norme du vecteur de diffusion (qui a pour dimension  $[L^{-1}]$ ) vaut :

$$q = \|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.3)$$

Lors d'une expérience de diffusion, on sonde des échelles de tailles de l'ordre de  $\frac{2\pi}{q}$ . Pour sonder des échelles de tailles comprises entre 1 nm et 1  $\mu m$ , il faut travailler dans une gamme de vecteurs de diffusion globalement comprise entre  $6 \cdot 10^{-4} \leq q \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Ainsi, travailler aux très petits angles, donc très près du faisceau incident, nous permet de sonder les petits vecteurs de diffusion et donc les objets de tailles supérieures au nanomètre.

On peut écrire l'intensité diffusée par unité de volume comme :

$$I(\vec{q}) = \frac{A(\vec{q})A^*(\vec{q})}{V} \quad (2.4)$$

avec  $A(\vec{q})$  l'amplitude diffusée par un volume  $V$ .

Pour des systèmes isotropes comme des micelles sphériques en solution, ou des micelles cylindriques réparties dans toutes les directions possibles de l'espace, l'intensité diffusée ne dépend que de la norme du vecteur de diffusion  $q$ . Dans ce cas, on travaille avec l'intensité regroupée  $I(\vec{q}) = I(q)$ .

La méthode, quand elle s'applique à la diffusion des rayons X à petits angles, est nommée SAXS (pour Small Angle X Ray Scattering). Si les quantons employés sont des neutrons, on parle de SANS (Small Angle Neutron Scattering).

### Interaction quanton-matière : densité de longueur de diffusion

La diffusion d'un quanton par la matière est associée à des interactions qui vont dépendre et du quanton utilisé et du diffuseur élémentaire. Néanmoins pour tout couple quanton-diffuseur, l'interaction locale peut être caractérisée par une grandeur, la longueur de diffusion, notée  $b_i$ . Ainsi, pour déterminer l'amplitude de diffusion, il convient d'exprimer la densité de longueur de diffusion  $\rho(\vec{r}) = \sum_i \rho_i(\vec{r})b_i$ . L'indice  $i$  désigne les différents types de diffuseurs et  $\rho_i(\vec{r})$  est la densité de diffuseurs de type  $i$ . Cette grandeur a pour dimension  $[L^{-2}]$ , dans la suite donnée en  $\text{cm}^{-2}$ , et s'exprime différemment dans le cas de rayons X ou de neutrons.

En effet, les rayons X interagissent avec la matière grâce à des interactions de type électromagnétique. Ils diffusent donc grâce aux électrons des atomes. La longueur de diffusion est dans ce cas la même pour tous les diffuseurs, et est égale au rayon classique de l'électron,  $b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} = 2.82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ . De plus, la densité en diffuseurs devient la densité électronique locale, soit le nombre d'électrons par unité de volume. Pour un matériau uniforme composé de molécules identiques comportant  $Z$  électrons, de masse molaire  $M$  et de densité  $d$ , la densité de longueur de diffusion s'écrit :

$$\rho_P = \frac{ZdN_a b}{M} \quad (2.5)$$

On néglige ici la variation du facteur de diffusion atomique avec l'angle de diffusion car on ne s'intéresse qu'à la diffusion aux petits angles .

De par ces interactions avec le nuage électronique, les rayons X vont fortement diffuser en interagissant avec des atomes lourds, et beaucoup plus faiblement avec des atomes légers. Les objets étudiés seront donc d'autant plus visibles qu'ils sont composés d'atomes lourds.

Dans le cas des neutrons, les interactions sont de type nucléaire forte. Les diffuseurs sont donc les noyaux atomiques. La longueur de diffusion va par conséquent fortement dépendre du type d'atome diffusant, et peut se décomposer en une partie cohérente qui contient l'information sur la structure du système, et une partie incohérente qui est isotrope et s'apparente plutôt à un bruit de fond que l'on va chercher à réduire. Contrairement aux rayons X, la longueur de diffusion ne varie pas de façon linéaire avec le numéro atomique. L'exemple le plus connu concerne les isotopes de l'atome d'hydrogène. En effet, si l'atome  $^1\text{H}$  propose une longueur de diffusion cohérente de  $-3.8 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ , son équivalent deutéré  $^2\text{H}=\text{D}$  a lui une longueur de diffusion cohérente très différente ( $6.6 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^{-2}$ )[107]. Cette différence

explique l'intérêt de l'utilisation des neutrons pour des études de variation de contraste : en effet, il est possible de facilement faire varier la densité de longueur de diffusion d'un solvant comme l'eau en mélangeant molécules hydrogénées et deutérées et donc augmenter (ou diminuer) le contraste entre le solvant et un objet dans la solution. Il y a cependant une limite, liée à la diffusion incohérente : en effet celle de l'hydrogène  $^1\text{H}$  est bien plus élevée que son équivalent deutéré.

### Écriture de l'intensité diffusée

Dans le cadre de l'approximation de Born (valable pour les neutrons comme les rayons X, même dans les milieux liquides où le nombre de diffuseurs est important), on considère que l'interaction quanton-matière au point  $\vec{r}$  ne dépend pas de la diffusion des autres diffuseurs. L'amplitude diffusée par le volume  $V$  s'écrit simplement :

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.6)$$

où  $\rho(\vec{r})$  est la densité de longueur de diffusion. On remarque que dans cette écriture,  $\rho(\vec{r})$  est une fonction continue car on décrit la matière à l'échelle moléculaire, donc comme un milieu continu. Cette description de la matière diffère de celle donnée à l'échelle atomique, où  $\rho(\vec{r})$  est une somme discrète de pics de Dirac localisés sur les atomes du réseau.  $\rho(\vec{r})$  s'exprime différemment si le quanton à l'origine de l'interaction rayonnement matière est un neutron ou un rayon X.

#### Cas d'une particule isolée

Si le signal est donné par une seule particule de volume  $V_P$ , l'amplitude de diffusion se réécrit :

$$A_P(\vec{q}) = \int_{V_P} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.7)$$

Or, une particule peut être définie par sa densité de longueur de diffusion moyenne  $\rho_P$  ; au sein d'un solvant de densité de longueur de diffusion  $\rho_0$ . Ainsi, on peut introduire le terme de contraste  $\Delta\rho = (\rho_P - \rho_0)$ , et on peut réécrire l'équation précédente :

$$A_P(\vec{q}) = (\rho_P - \rho_0) \int_{V_P} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = (\rho_P - \rho_0) F(\vec{q}) \quad (2.8)$$

où  $F(\vec{q})$  est l'amplitude du facteur de forme de la particule. En définissant  $\sigma_P(\vec{r})$  la fonction forme de la particule dans l'espace direct ( $\sigma_P(\vec{r}) = 1$  ssi  $\vec{r}$  appartient à la particule), on peut écrire que  $F(\vec{q}) = TF[\sigma_P(\vec{r})]$ , avec  $TF$  la Transformée de Fourier définie par  $TF[f(\vec{r})] = \int f(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$ .

L'intensité diffusée par cette unique particule vaut :

$$I_P(\vec{q}) = A_P A_P^* = (\rho_P - \rho_0)^2 P(\vec{q}) \quad (2.9)$$

avec  $P(\vec{q}) = \int \int_{V_P} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{u}-\vec{v})} d\vec{u} d\vec{v} = F(\vec{q}) F^*(\vec{q})$  le facteur de forme de la particule.

#### Cas d'une particule isolée de type cœur-couronne

Si la particule de volume  $V_P$  est de type cœur-couronne, alors le cœur, de volume  $V_c$  a pour densité de longueur de diffusion  $\rho_c$  et la couronne, de volume  $V_s = V_P - V_c$ ,  $\rho_s$ . L'amplitude de diffusion s'écrit dans ce cas :

$$A_P(\vec{q}) = \int_{V_P} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = (\rho_c - \rho_0) \int_{V_c} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + (\rho_s - \rho_0) \int_{V_s} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.10)$$

ou encore

$$A_P(\vec{q}) = (\rho_c - \rho_0) \int_{V_c} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + (\rho_s - \rho_0) \left[ \int_{V_P} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} - \int_{V_c} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] \quad (2.11)$$

$$A_P(\vec{q}) = (\rho_c - \rho_s) \int_{V_c} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + (\rho_s - \rho_0) \int_{V_P} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.12)$$

En définissant  $\alpha = \frac{\rho_s - \rho_0}{\rho_c - \rho_0}$ , on peut écrire

$$A_P(\vec{q}) = (\rho_c - \rho_0) \left[ \alpha \int_{V_P} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} + (1 - \alpha) \int_{V_c} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] = (\rho_c - \rho_0) [\alpha F_{tot}(\vec{q}) + (1 - \alpha) F_c(\vec{q})] \quad (2.13)$$

On retrouve pour l'amplitude de diffusion une écriture similaire à celle obtenue précédemment :

$$A_P(\vec{q}) = (\rho_c - \rho_0) F(\vec{q}) \quad (2.14)$$

### Cas d'une assemblée de N particules

Pour une assemblée de  $N$  particules identiques dans un solvant, l'amplitude de diffusion se réécrit :

$$A(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (2.15)$$

Si on introduit le centre  $\vec{r}_i$  de chaque particule, alors  $\vec{r} = \vec{r}_i + \vec{u}$ , et l'amplitude se réécrit :

$$A(\vec{q}) = \sum_{i=0}^N e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \int_{V_P} \rho(\vec{u}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{u}} d\vec{u} = (\rho_P - \rho_0) \sum_{i=0}^N F(\vec{q})^{(i)} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \quad (2.16)$$

où  $F(\vec{q})^{(i)}$  est l'amplitude du facteur de forme associée à la particule  $i$ .

Pour calculer l'intensité diffusée, il faut prendre en compte l'évolution du système dans le temps. En effet, pour des particules qui diffusent au cours du temps, l'intensité diffusée va varier avec les différentes configurations prises par le système au cours du temps, et c'est la moyenne sur le temps qui est la quantité mesurée expérimentalement. Or ces systèmes sont des systèmes ergodiques, donc cette moyenne est égale à la moyenne sur l'ensemble des configurations  $\langle \rangle$ . L'intensité mesurée vaut donc :

$$I(\vec{q}) = \left\langle \frac{A(\vec{q}) A^*(\vec{q})}{V} \right\rangle = \frac{1}{V} \left\langle \left[ \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] \left[ \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right] \right\rangle \quad (2.17)$$

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \left\langle \left[ (\rho_P - \rho_0) \sum_{i=0}^N F(\vec{q})^{(i)} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i} \right] \left[ (\rho_P - \rho_0) \sum_{j=0}^N F^*(\vec{q})^{(j)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \right] \right\rangle \quad (2.18)$$

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} \left\langle \left[ (\rho_P - \rho_0)^2 \right] \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N F(\vec{q})^{(i)} F^*(\vec{q})^{(j)} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right] \right\rangle \quad (2.19)$$

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} (\rho_P - \rho_0)^2 \left\langle \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N F(\vec{q})^{(i)} F^*(\vec{q})^{(j)} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right] \right\rangle \quad (2.20)$$

Si les particules sont sphériques ou si elles sont toutes orientées dans la même direction de l'espace, alors l'amplitude de facteur de forme  $F(\vec{q})^{(i)}$  est la même pour toutes les particules et vaut  $F(\vec{q})$ . Dans ce cas, on peut ré-écrire l'équation précédente ainsi :

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V}(\rho_P - \rho_0)^2 \left\langle \left[ F^2(\vec{q}) \right] \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right] \right\rangle \quad (2.21)$$

De plus, pour des particules sphériques et dont les interactions sont identiques au sein de la solution, la moyenne du produit précédent est égale au produit des moyennes. Si on introduit le facteur de structure de la façon suivante :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=0}^N \sum_{j=0}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=0}^N \sum_{j \neq i}^N e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (2.22)$$

ou encore en passant à la limite continue

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_V g(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (2.23)$$

avec  $g(\vec{r})$  la fonction de corrélation de paires des particules.

Et en ré-introduisant le facteur de forme  $P(\vec{q}) = |F^2(\vec{q})|$ , l'intensité diffusée vaut alors :

$$I(\vec{q}) = n \Delta \rho^2 P(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (2.24)$$

avec  $n = \frac{N}{V}$  le nombre de particules diffusantes par unité de volume en  $[L^{-3}]$  et  $\Delta \rho^2 = (\rho_P - \rho_0)^2$  le contraste des diffuseurs par rapport au solvant (de dimension  $[L^{-4}]$ ). Le terme  $P(\vec{q})$  (de dimension  $[L^6]$ ) traduit la forme des objets dans la solution, tandis que  $S(\vec{q})$  (sans dimension) traduit les corrélations entre ceux-ci, et donne donc des informations sur les interactions entre eux. Pour des régimes dilués, les interactions entre particules sont faibles, et le facteur de structure est sensiblement égal à 1. A l'inverse, pour des systèmes à forte concentration, et donc bien ordonnés comme des mésophases, le facteur de structure est nul sauf en certaines valeurs de  $\vec{q}$  appartenant au réseau réciproque. C'est le phénomène de *diffraction* qui donne naissance à des tâches de Bragg localisées sur le détecteur. Pour les régimes intermédiaires, les interactions entre particules comptent, et le facteur de structure n'est plus égal à 1.

Ainsi, dans la suite du Chapitre, nous découperons toujours l'intensité mesurée comme le produit du facteur de forme et du facteur de structure. On doit garder à l'esprit que cette description n'est strictement valable que pour des objets sphériques suite au remplacement de la moyenne du produit par le produit des moyennes à l'équation 2.21. Pour des objets anisotropes comme des micelles cylindriques, on peut se ramener à une factorisation de ce type en proposant une moyenne d'orientation des particules.

### 2.1.2 Les différentes sources de rayons X

On peut classer les montages de rayons X en deux catégories : les montages de laboratoire dont la source de rayons X est un générateur classique ou une anode tournante, et les lignes de lumière des synchrotrons dont les rayons X sont produits par le rayonnement de particules accélérées.

#### Sources de laboratoire : montage SAXS - LPS, Nanostar IBBMC, MOMAC

Lorsqu'on souhaite caractériser des échantillons en SAXS, les montages de laboratoire restent les expériences les plus accessibles. Ils permettent souvent une première étude pertinente avant des mesures

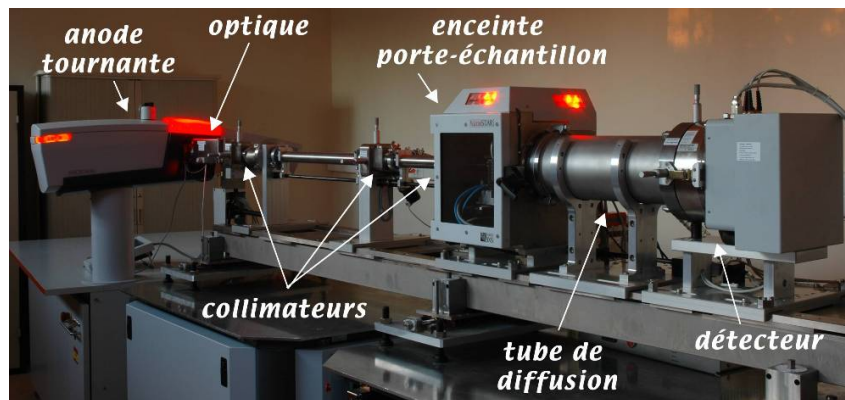


plus poussées sur une ligne de lumière. Qu'ils soient des montages commerciaux (le Nanostar - IBBMC Orsay), ou montés et entretenus par les scientifiques (montage SAXS - LPS Orsay, MOMAC - LIONS et LPS, Orsay), les trois montages présentés dans cette section (et dont on peut voir les photos dans la Figure 2.2) ont pour source de rayons X une anode tournante.

(a) montage SAXS



(b) Nanostar



(c) MOMAC

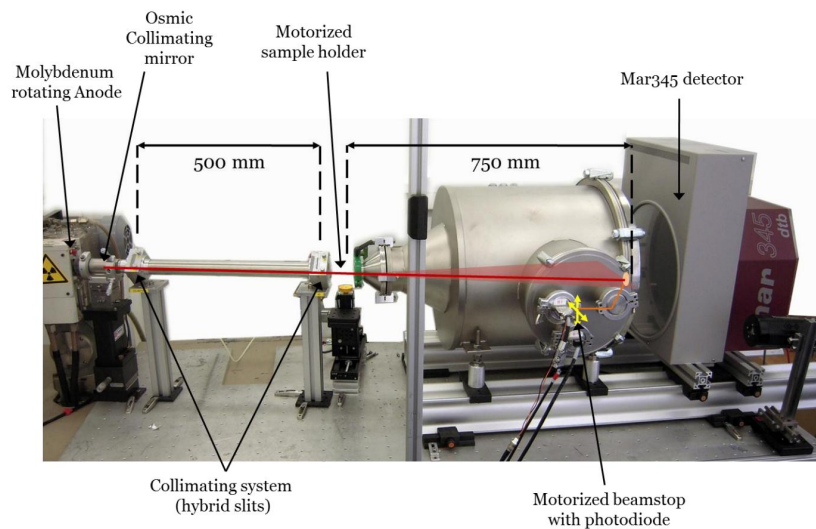


FIGURE 2.2 – Photos des différents montages utilisés

Le principe de ces sources est de chauffer un filament en tungstène en lui appliquant une haute tension, afin de lui arracher des électrons qui vont venir frapper une anode refroidie à l'eau. Grâce aux interactions électrons-matière, on peut exciter les atomes composant l'anode (le plus souvent une anode de cuivre), qui en retournant à leur état fondamental vont émettre des rayons X de longueur d'onde quantifiées car étant associées aux différences entre deux niveaux d'énergies électroniques de l'atome composant l'anode (raies d'émission  $K$ ,  $L$ , etc). Dans ces systèmes, la majeure partie de l'énergie cinétique des électrons est dissipée sous forme de chaleur et environ 1% est convertie en rayons X. Ce type "d'ampoule" voit sa puissance limitée par l'efficacité de son refroidissement. C'est pourquoi on utilise souvent une anode tournante, c'est à dire un cylindre métallique tournant autour d'un axe, afin que le faisceau d'électron incident ne frappe pas continuellement la même zone, et permettre ainsi d'amoindrir les phénomènes de

chauffage [108]. Le flux en est alors augmenté par rapport à celui d'un générateur classique à base fixe.

Les rayons X émis par ce type de sources sont issus de deux types de processus : le rayonnement de freinage ou *bremstrahlung* issus de la décélération des électrons lors des interactions rayonnement-matière ; et la fluorescence X due à la désexcitation des atomes de l'anode. Le rayonnement de freinage donne un spectre très large en longueur d'onde, tandis que la fluorescence X propose un spectre de raies localisées aux longueurs d'onde des transitions électroniques de désexcitation spécifiques de l'atome composant l'anode. Le rayonnement de fluorescence X est de plusieurs ordres de grandeurs plus intense que le rayonnement de freinage. De par ses probabilités d'apparition beaucoup plus importantes, la raie  $K_\alpha$  issue de désexcitations d'électrons de cœur de l'atome est la plus intense : on sélectionne donc grâce à un monochromateur la longueur d'onde associée à cette raie. Comme la nature de l'anode fixe la longueur d'onde de travail, ces sources ne sont pas accordables. En outre, il n'y a pas de direction préférentielle lors de l'émission de rayons X, on ne peut donc collecter qu'une fraction de ces rayons X.

Les anodes tournantes sont souvent au cuivre, avec une longueur d'onde  $\lambda_{K_\alpha} = 0.1542$  nm. Néanmoins, il existe aussi des sources au molybdène. C'est le cas du montage MOMAC. Ces sources ont l'avantage d'être plus énergétiques ( $\lambda_{K_\alpha} = 0.07$  nm), donc d'avoir des rayons X plus pénétrants, elles sont donc intéressantes pour des systèmes présentant une forte absorption (présence d'éléments lourds).

En fonction du système à étudier, on se tournera vers tel type de montage plutôt qu'un autre. Le Tableau 2.1 décrit les avantages et inconvénients de chaque montage.

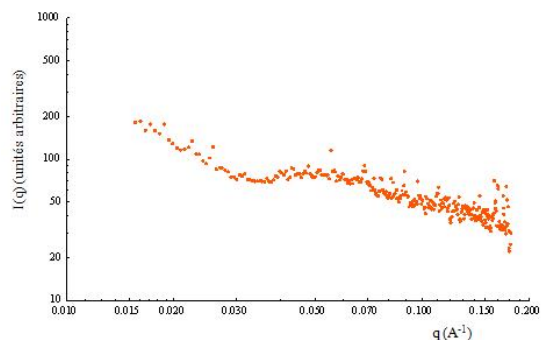
montage	SAXS	Nanostar	MOMAC
anode	Cu	Cu	Mo
$\lambda$ (nm)	0.1542	0.1542	0.0709
$E$ (keV)	8	8	17
Flux (photons/s)	$5 \cdot 10^7$	$4 \cdot 10^7$	$10 \cdot 10^7$
Distance D	Variable (de 27 cm à 1m30)	Fixe (67 cm)	Fixe (75 cm)
gamme en $q$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$8 \cdot 10^{-3} - 0.13$ (D=1m)	$1.5 \cdot 10^{-2} - 0.5$	$2 \cdot 10^{-2} - 3.2$
taille typiques mesurées (nm)	5-80 (D=1m)	2-45	0.2-30
échantillons sous vide	non	oui	non
porte-échantillon	a) 10 positions verticales ou b) 2 positions horizontales	4 positions horizontales	20 positions verticales
température	oui (portoir b)	oui	non
Détecteur	CCD et Image Plate	Compteur 2D Brücker à gaz	Image Plate
temps d'acquisition typiques (suspension diluée de nanoparticules)	3x20 min	3x20 min	1 h
mesures en absolu	non	oui (signal de l'eau)	oui (Lupolen)
types d'objets observés	nanoparticules, supracristaux, matériaux mésoporeux	micelles, nanoparticules, émulsions (avec NPs)	nanoparticules, matériaux poreux

Tableau 2.1 – Comparatif des 3 montages de laboratoire utilisés.

Ainsi, chaque montage a ses qualités : le montage SAXS avec sa distance variable est assez versatile, et est en outre le montage qui permet de travailler à plus petits angles. MOMAC a l'avantage de proposer un flux élevé, et une gamme de  $q$  large assez intéressante pour les systèmes dont les tailles ne sont pas connues. Enfin, le Nanostar est le seul montage à être entièrement sous vide, environnement échantillon inclus, ce qui le rend indispensable pour étudier des systèmes à faible contraste comme des micelles en

solution, comme le montre la [Figure 2.3](#).

(a) montage SAXS



(b) Nanostar

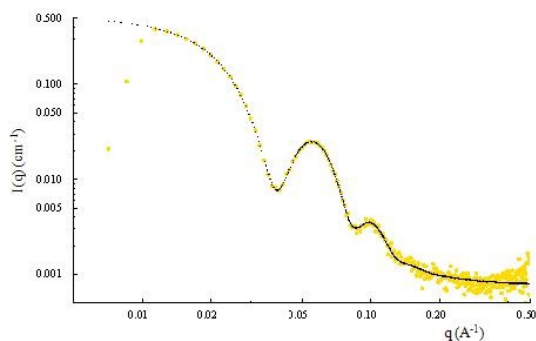


FIGURE 2.3 – Signaux d’une solution micellaire obtenus sur (a) le montage SAXS et (b) le Nanostar. Sur le montage SAXS, la diffusion observée est celle des fenêtres, le signal micellaire est trop faible pour être visible. Le Nanostar propose un environnement échantillon sous vide, ce qui le rend particulièrement intéressant pour des systèmes de faible contraste électronique par rapport au solvant (micelles dans l’eau, mais aussi systèmes biologiques etc).

### Sources synchrotron : SOLEIL - ligne SWING, ESRF - lignes D2AM et ID02

Les lignes de lumière des grands synchrotrons de 3<sup>ème</sup> génération comme SOLEIL ou l’ESRF ont pour source de rayons X le rayonnement émis par des électrons accélérés jusqu’à des vitesses proches de la vitesse de la lumière. En effet, lorsqu’un électron est accéléré à des vitesses assez élevées, il émet un rayonnement très brillant, dans une large gamme spectrale, et confiné dans un cône de très petite ouverture et de direction tangente à la trajectoire de l’électron. La [Figure 2.4](#) donne une représentation schématique d’un synchrotron. Les électrons sont d’abord accélérés dans un accélérateur linéaire (le Linac) ; puis ils passent par un accélérateur circulaire (le booster) afin de les amener à l’énergie désirée. Une fois ceci fait, une phase d’injection les amène dans l’anneau de stockage ; où les électrons sont maintenus à grande vitesse grâce à une série d’éléments électromagnétiques comme des aimants de courbure ou des wigglers. Le rayonnement synchrotron émis par les électrons est récupéré par les lignes de lumière placées tangentiellement à l’anneau de stockage.

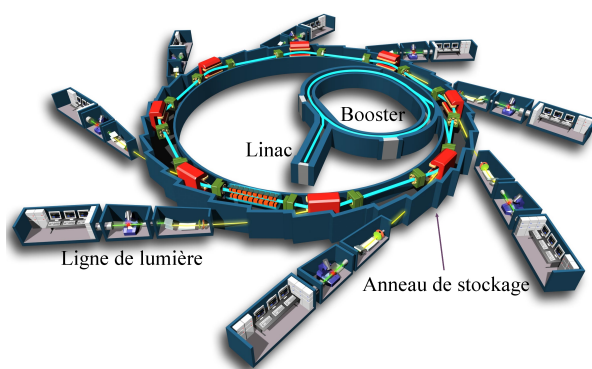


FIGURE 2.4 – Schéma de fonctionnement d’un synchrotron. (source : SOLEIL)

Le rayonnement synchrotron, très intense, permet d’acquérir des spectres sur des temps très courts ( $\leq 1$  s). Ceci permet par exemple de faire des mesures résolues en temps. Ainsi les études de cinétiques de synthèse de matériaux mésoporeux ont été faites sur synchrotron. Parmi les lignes dédiées au SAXS ; on a utilisé à l’ESRF la ligne D2AM et la ligne ID02 [109] ; et à SOLEIL la ligne SWING.

La ligne SWING de SOLEIL permet de sonder les systèmes de matière molle par des mesures de diffusion des rayons X à petits angles (SAXS). L’intensité est mesurée sur une caméra CCD dont la

distance à l'échantillon peut varier de 0.5 à 6 m. La ligne D2AM à l'ESRF propose aussi des mesures de SAXS, ainsi que des mesures grands angles (WAXS). Ces deux lignes sont aussi dédiées aux mesures de diffusion anormale, avec une gamme d'énergie pouvant varier de 5 à 25 keV pour pouvoir travailler au seuil d'absorption de l'échantillon. Ces deux lignes ont été utilisées pour leur configuration petits angles.

La ligne ID02, outre de proposer des études SAXS-WAXS combinées grâce à des caméras CCD permet de faire des études en diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS pour Ultra Small Angles X-Ray Scattering), permettant d'étudier des gammes de tailles jusqu'au  $\mu\text{m}$ . L'étude en USAXS se fait grâce à l'utilisation d'une caméra ponctuelle Bonse-Hart. Cette configuration USAXS a été utilisée pour les études du Chapitre 5. Les mesures SAXS et USAXS ne pouvaient pas être effectuées en même temps, comme le montre la Figure 2.5 qui présente le schéma de la ligne. Le détecteur Bonse-Hart pour la configuration USAXS (APD detector sur la Figure) est placé sur une déviation de la ligne. Ceci implique que les mesures doivent être reproduites pour associer données SAXS et USAXS (voir Chapitre 5). Notons que la ligne de lumière a depuis été modernisée, puisqu'à partir de juillet 2014 les mesures SAXS et USAXS se feront via le même détecteur CCD et pour le même environnement échantillon.

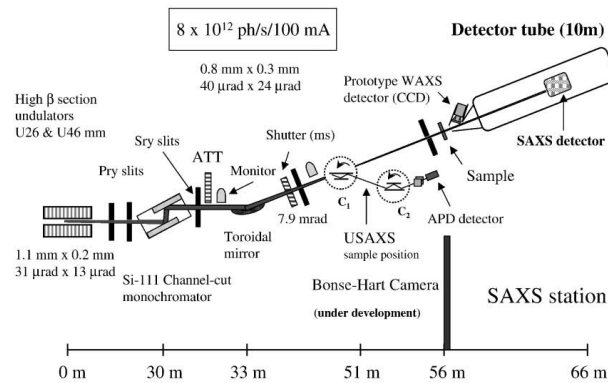


FIGURE 2.5 – Schéma de la ligne ID02, tiré de [109].

Ces trois lignes de lumière ont été utilisées pour étudier la synthèse de matériaux méso-structurés organisés grâce à un montage décrit dans la Figure 2.6. La synthèse a lieu dans un bêcher sous agitation sur une plaque chauffante, mais une pompe péristaltique permet la circulation de la solution au sein d'un capillaire placé face au faisceau de rayons X, ce qui permet d'étudier en temps réel ce qu'il advient au sein de la solution. En outre, le capillaire est fixé au sein d'un porte échantillon à la température de synthèse ; et les tubes sont isolés thermiquement afin de limiter les variations de température.

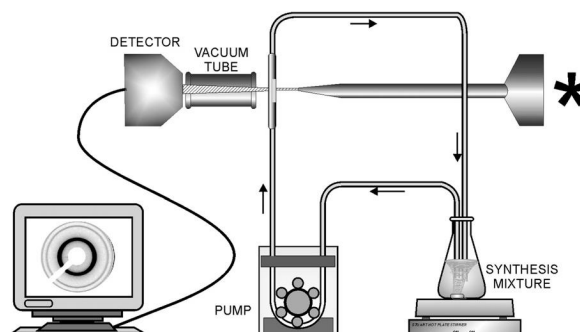


FIGURE 2.6 – Schéma du montage incluant la pompe péristaltique. L'étoile marque l'arrivée de rayons X.

Sur chaque ligne de lumière la calibration de la gamme de  $q$  est faite avec le standard de béhénate d'argent ( $d_{ref} = 58.38 \text{ \AA}$ ). De plus, nous avons étudié l'ensemble de nos données en échelle absolue. Ainsi, pour la calibration en absolu, pour chaque cinétique le capillaire vide et le capillaire rempli d'eau déminéralisée sont toujours acquis. En effet, dans la gamme des petits angles, l'eau donne un signal plat dont la contribution vaut  $0.016 \text{ cm}^{-1}$  [110] en échelle absolue. Ensuite, le signal du solvant au sein du même capillaire est mesuré, afin de pouvoir soustraire cette contribution durant la cinétique. Enfin, on peut étudier le signal de la solution micellaire sans, puis avec, TEOS.

### 2.1.3 Les sources neutrons (Réacteur Orphée - LLB)

Les études en diffusion des neutrons à petits angles (SANS), ont été faites au Laboratoire Léon Brillouin au CEA à Saclay. Les neutrons sont produits au sein du réacteur Orphée par des processus de fission de noyaux d'uranium dans le cœur du réacteur. Les spectromètres utilisés sont PACE, PAXY, TPA et PAXE (qui n'est plus en service aujourd'hui, et dont on peut voir une photo sur la [Figure 2.7](#)).



FIGURE 2.7 – Photos du spectromètre PAXE prise en novembre 2011. A gauche le tube sous vide qui sépare l'échantillon du détecteur. A droite, le porte échantillon

Les trois spectromètres PACE, PAXE et PAXY sont utilisés pour des mesures SANS. Ils proposent un type de montage similaire avec un monochromateur mécanique qui sélectionne les neutrons en fonction de leur vitesse, et une distance échantillon-détecteur variable. Le spectromètre PACE est alloué aux mesures SANS de systèmes isotropes : en effet le détecteur est composé de trente anneaux concentriques, chaque anneau mesurant l'ensemble des neutrons associés à une norme de vecteur de diffusion  $q$ . On mesure donc directement le nombre de coups regroupé radialement, contrairement à PAXY et PAXE dont le détecteur est à 2 dimensions, et permet ainsi d'étudier des systèmes anisotropes. La gamme de vecteur de diffusion typique sur ces trois détecteurs est  $2 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

De son côté, la ligne TPA (pour Très Petits Angles) permet d'étudier des signaux compris entre  $2 \cdot 10^{-4} \leq q \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Cette ligne est particulièrement intéressante pour étudier des systèmes de type émulsion, avec des tailles de gouttes de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Les temps d'acquisition vont dépendre de la gamme en  $q$  étudiée, mais vont classiquement être de l'ordre de l'heure. Ces montages ne peuvent donc pas être employés pour des mesures de cinétique.

## 2.2 Microscopie et cryo-microscopie électronique

La microscopie électronique, par analogie avec la microscopie optique classique, est une méthode qui utilise un faisceau d'électrons pour étudier un échantillon, afin de proposer une image très agrandie de celui-ci. Les microscopes électroniques ont un plus grand pouvoir de résolution que les microscopes optiques ; et proposent des grossissements beaucoup plus élevés (pouvant aller jusqu'à 5 millions de fois, au lieu de 2000 fois). La limite de résolution est imposée par la longueur d'onde du rayonnement employé pour sonder l'échantillon : les performances plus importantes des microscopes électroniques sont ainsi dues au fait que la longueur d'onde d'un électron (longueur d'onde de de Broglie, de l'ordre de grandeur des tailles atomiques) est beaucoup plus petite que celle d'un photon de lumière visible (400-800 nm) utilisée en microscopie optique.

A l'instar d'un microscope optique qui utilise des lentilles en verres pour faire converger la lumière sur l'échantillon, les microscopes électroniques disposent de lentilles électrostatiques et électromagnétiques pour contrôler le faisceau d'électron.

Contrairement aux techniques de diffusion (X et neutrons), les techniques de microscopie électronique présentent l'avantage d'être des méthodes de caractérisation directe des échantillons qui ne nécessitent

pas d'exploitation de données. Elles ont par contre l'inconvénient d'être des techniques *ex situ*. Comme la longueur d'onde des électrons correspond aux dimensions atomiques, il est possible dans un microscope électronique de faire de la diffraction d'électrons.

Parmi les microscopes électroniques, on distingue microscopes électroniques à transmission (MET ou TEM pour Transmission Electron Microscope) et microscopes électroniques à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscope).

## 2.2.1 Microscopie électronique à transmission (MET) : conventionnelle et cryo-microscopie

### Principe

Le MET permet d'étudier un échantillon en collectant les électrons transmis au travers de l'échantillon sous la forme d'une couche mince.

Après avoir parcouru un système magnéto-optique, le faisceau d'électrons traverse la couche mince d'échantillon, et les électrons transmis sont collectés sur une plaque phosphorescente ou une caméra CCD. L'épaisseur, la densité ou la nature chimique de l'échantillon influent sur le taux d'électrons transmis. On obtient donc une image contrastée à fort grandissement de l'objet étudié. La [Figure 2.8](#) décrit succinctement le schéma du montage.

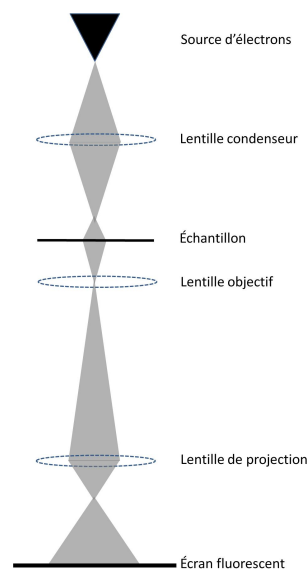


FIGURE 2.8 – Schéma décrivant le principe de fonctionnement du MET. Un canon à électron envoie un faisceau électronique qui traverse l'échantillon placé sous vide. L'image est formée par la combinaison de deux lentilles électromagnétiques, placées de part et d'autre de l'échantillon. Une dernière lentille permet la projection de l'image sur le détecteur. Schéma adapté de [111].

L'inconvénient des techniques de microscopie électronique est le besoin de travailler sous un vide très élevé. En effet, le faisceau d'électrons serait arrêté par l'air. En conséquence, le MET est réservé à des matériaux solides. Afin de travailler sur des matériaux liquides, il est nécessaire d'utiliser un cryo-MET. Dans un cryo-MET, l'échantillon liquide (objets minces en solution) est rapidement refroidi (souvent en le plongeant dans de l'éthane liquide à  $-180^{\circ}\text{C}$ ). Le refroidissement doit être rapide pour former de la glace vitreuse (invisible sur le détecteur) et non cristallisée qui diffuse les électrons. Bien que le cryo-MET présente des limitations sur la résolution spatiale ou l'épaisseur de l'échantillon (typiquement  $<500\text{nm}$ ), il reste un outil privilégié pour étudier des systèmes de matière molle.

## Préparation des échantillons

Pour la préparation d'échantillons de cryo-MET, on utilise la méthode de la congélation en film mince suspendu : à l'aide d'un appareil « cryo-plongeur » avec humidité et température contrôlées (conception LPS, Figure 2.9), on obtient, après épongeage et vitrification une grille sur laquelle repose un film mince de 50 à 100 nm d'épaisseur d'échantillon.

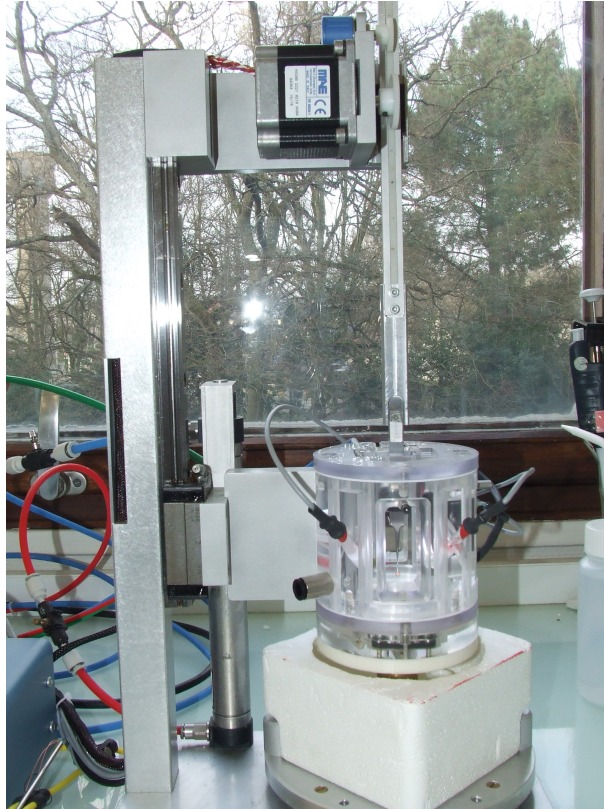


FIGURE 2.9 – Photo du cryo-plongeur utilisé pour préparer les échantillons.

Cette méthode se déroule ainsi :

On dispose d'une grille de 3 mm de diamètre (grille quantifoil R2/2, 200 mesh). La grille en cuivre est recouverte d'un film de carbone. Ce film est percé de trous de  $2\ \mu\text{m}$  et espacés de  $2\ \mu\text{m}$  entre eux, ce sont dans ces trous que l'on récupèrera et étudiera les couches minces d'échantillons. Cette grille est ionisée afin de la rendre hydrophile, ainsi lorsqu'on dépose une goutte, 3 microlitres, de l'échantillon à observer, l'adhérence est bien assurée. Ensuite, la grille est « époncée », on enlève le surplus de solution par la pression de deux papiers filtre de part et d'autre de la grille. Deux paramètres peuvent ainsi jouer sur la finesse de la couche de solution, et donc la qualité d'image, ce sont la qualité du papier filtre, et la durée d'épongeage.

Ensuite, il faut très rapidement plonger la grille dans de l'éthane liquide, afin que la solution se solidifie de manière amorphe, et non cristalline (la glace amorphe (vitreux) est un état métastable piégé à  $T < -135^\circ\text{C}$  ( $T_g$  eau)). En effet, le refroidissement rapide empêche les changements de conformations et réorganisations, et également la cristallisation de l'eau (pas de glace cristalline formée de type cubique ou hexagonale)

Enfin, la grille est stockée dans de l'azote liquide, en attente d'être étudiée.

Pour le MET conventionnel (pour étudier le matériau mésoporeux final), on disperse le matériau dans de l'eau. Le cryo-plongeur est utilisé comme précédemment pour préparer la grille, mais celle-ci n'est pas refroidie, on la sèche juste pour enlever l'humidité. La grille utilisée est cette fois-ci une grille sans trou composée d'un film de formvar plus un film carbone de 300 mesh.



## Observation des échantillons

Le MET utilisé est un JEM 2011 TEM (de JEOL, Tokyo, Japon), sous une tension d'accélération de 200 kV. En mode cryo-MET, l'ensemble du porte-échantillon est refroidi à l'azote liquide.

Le microscope est composé d'un canon dans lequel un vide primaire est effectué, d'un piège rempli d'azote liquide afin de stocker les hydrocarbures et ainsi de ne pas contaminer la colonne ou l'échantillon, et d'un porte-objet contenant la grille à étudier, porte-objet lui aussi refroidi et mis sous vide. Enfin, le faisceau d'électrons, émis à 200 kV, après être passé à travers la grille, est projeté sur un écran photosensible, qui permet de visualiser la grille et de chercher une zone précise à étudier. L'écran de détection a subi un traitement au phosphore qui le rend sensible aux électrons transmis et retransmet ainsi une image. L'écran est rétractable pour laisser la place à une caméra ultrascan CCD (de Gatan, Pleasanton, USA) afin de stocker des photographies numériques des échantillons.

Entre l'objet et l'écran, le rayon est soumis à un système composé de lentilles électromagnétiques afin d'adapter le grandissement et la focalisation de l'image. En cryo-MET, on va en effet travailler sur des images très défocalisées afin de visualiser les objets (on gagne en contraste ce que l'on perd en résolution).

De plus, pour un système à froid, on ne peut grandir l'image que jusqu'à 60 mille fois, au lieu de 1.5 millions de fois en mode conventionnel.

Le système de cryo-observation et de prise de vue photographique est le MDS (Minimum Dose System), c'est un mode "low dose", soit 10 électrons par  $\text{Å}^2$  lors de l'acquisition d'une image, ceci afin d'éviter les dégâts d'irradiation dus à la sensibilité de l'échantillon cryo au faisceau d'électrons.

Avec le système MDS, les études se font en trois étapes, grâce à trois modes différents :

- le mode SEARCH permet de rechercher les régions d'intérêt, sous irradiation minimum.
- le mode FOCUS est utilisé pour effectuer la mise au point avant l'acquisition de l'image. Afin de ne pas abimer la zone d'intérêt à photographier, la mise au point est effectuée à  $2 \mu\text{m}$  de celle-ci.
- le mode PHOTO correspond à l'acquisition de l'image. Pour nos systèmes très fragiles, on constate une dégradation des échantillons après la première photographie.

En mode microscopie conventionnelle, le système est moins contraignant : le matériau mésoporeux est assez résistant au faisceau d'électrons.

### 2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### Principe

Le MEB utilise les interactions électrons-matière pour générer une image à très haute résolution de la surface d'un échantillon. Le nom de microscope électronique à balayage vient du fait que la source, un faisceau d'électron très fin, balaye l'ensemble des positions pour reconstituer l'image.

Un faisceau d'électrons de très haute énergie  $E_0$  (supérieur au keV), généré par un filament de tungstène, puis dirigé et aligné par un système de focalisation électrostatique, balaye la surface de l'échantillon à étudier. Les phénomènes d'interactions électrons-matière permettent la création de diverses particules, perçues grâce à différents détecteurs.

Celles qui nous intéressent sont :

- les électrons rétrodiffusés :  
L'électron incident d'énergie  $E_0$  interagit fortement avec le noyau de l'atome et est ré-émis dans une direction proche (mais de sens opposé), et avec une perte d'énergie très faible  $E'_0 \approx E_0$ .

- les électrons secondaires :



L'électron incident cède une partie de son énergie à un électron de la bande de conduction de l'atome. Celui-ci est éjecté, et émis sans direction préférentielle. Il est nommé électron secondaire et a pour énergie  $E'_0 \leq E_0$ .

-les photons X :

L'électron primaire de haute énergie peut ioniser une des couches internes de l'atome. Par restructuration électronique, l'atome se désexcite, engendrant des photons d'énergies appartenant à la gamme des rayons X. C'est le phénomène de fluorescence X déjà expliqué en 2.1.2. L'énergie des rayons X lors de la désexcitation dépend de la nature chimique de l'atome en jeu.

L'ensemble des interactions électrons-matière est présenté sur la [Figure 2.10](#).

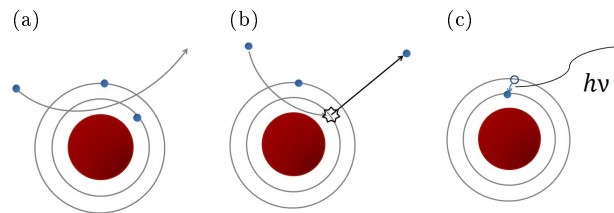


FIGURE 2.10 – Présentation schématique des 3 phénomènes dus aux interactions électrons-matière utilisés au sein d'un MEB : (a) électron rétrodiffusé, (b) électron secondaire et (c) émission d'un photon X.

Ces particules sont étudiées avec les détecteurs suivants :

Détecteur d'électrons rétrodiffusés, détecteurs d'électrons secondaires, détecteurs "In-lens" ; et un détecteur d'EDX (pour Energy Dispersive X-Rays, détecteur de rayons X par dispersion en énergie).

L'utilisation de ces différents détecteurs permet des approches différentes pour l'utilisateur :

Les électrons rétrodiffusés sont très sensibles au noyau atomique avec lequel ils interagissent. C'est donc une différence de numéro atomique qui va provoquer une variation de la quantité d'électrons rétrodiffusés collectés. Grâce à ce détecteur, on peut donc dresser une carte de contraste chimique des éléments au sein de la surface étudiée. Des éléments lourds comme le Fer vont par exemple donner une contribution très brillante sur l'écran de détection.

Dans le cas des électrons secondaires, de par leur faible énergie, ceux-ci viennent des couches superficielles des atomes. La plus petite variation du relief de la surface étudiée va donc influencer fortement sur la quantité d'électrons secondaires collectés. Le détecteur d'électrons secondaires nous permet donc de décrire avec une sensibilité très grande la topographie de la surface étudiée.

Enfin, l'EDX va nous permettre de caractériser les éléments présents, et même de les cartographier.

En pratique, le faisceau d'électrons est généré en appliquant une tension d'accélération à un filament de tungstène. Ce faisceau est condensée par une première lentille, puis est focalisé par une seconde lentille sur l'échantillon. Le schéma du montage est présenté sur la [Figure 2.11](#).

## Préparation des échantillons

Les échantillons étudiés au MEB sont de deux types :

- poudres de matériaux mésoporeux obtenues après lavage et calcination. Dans ce cas, sur un STUB (pastille en inox de 1 cm de rayon), on dépose un scotch carbone. Sur ce scotch, on dépose quelques milligrammes de poudre séchée. Les STUBs sont ensuite placés sous vide durant 2 heures afin d'évaporer les résidus d'humidité présents dans les poudres.

- nanoparticules d'or. Le MEB peut aussi être utilisé afin d'avoir une visualisation directe des nanoparticules d'or synthétisées, notamment les  $NP_{P123}$  (voir Chapitre 1). Dans ce cas, sur le STUB préalablement recouvert d'un scotch carbone, on ajoute une pastille de silicium sur laquelle on dépose une goutte de la solution contenant les nanoparticules d'or à étudier. L'échantillon est ensuite mis à la

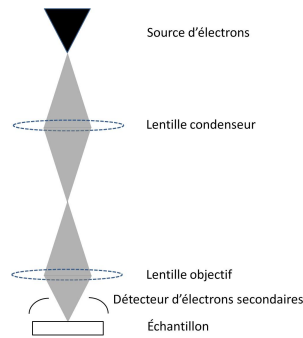


FIGURE 2.11 – Schéma décrivant le principe de fonctionnement du MEB. Un canon à électron envoie un faisceau électronique, qui est focalisé grâce à un système de lentilles électromagnétiques sur l'échantillon placé dans la chambre à vide. La chambre dispose de détecteurs, notamment d'électrons secondaires. Schéma adapté de [111].

pompe à palette durant au moins 2 heures afin de le sécher et d'avoir un dépôt de nanoparticules sur la pastille de silicium.

Le scotch carbone comme la pastille de silicium sont utilisés pour leur capacité de conduction : en effet l'échantillon est bombardé par un grand nombre d'électrons, il convient donc "d'évacuer" ces électrons de la zone à étudier. Si la conduction des électrons n'est pas bonne (typiquement lorsque l'on travaille avec des échantillons peu conducteurs), on peut assister à un phénomène de charge : les électrons s'accumulent à la surface de l'échantillon, ce qui provoque un phénomène de surbrillance à la visualisation.

Afin de limiter ce phénomène de charge, il est possible de déposer une fine couche d'un matériau conducteur (or ou carbone) sur l'échantillon. Néanmoins, cette couche, de par son épaisseur, va empêcher d'accéder à certains détails très petits. Une autre méthode consiste alors à travailler avec des électrons de plus basse énergie, qui sont plus facilement évacués.

## Observations des échantillons

Le microscope électronique utilisé au LPS est un ZEISS SUPRA 55 VP (de l'entreprise Zeiss, Oberkochen, Allemagne). Il est équipé d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés, d'un détecteur d'électrons secondaires ainsi que d'un détecteur d'électrons in-lens. En outre, il dispose de plus d'un détecteur EDX de chez Brücker. L'énergie maximale des électrons est de 30 keV.

En mode imagerie, la tension d'accélération typique est de 2 kV, afin d'éviter les phénomènes de charge, ce qui implique des électrons de basse énergie.

Les STUBs sont placés sur un porte échantillon qui peut contenir jusqu'à 8 échantillons. Le porte-échantillons est introduit dans la chambre sous vide. On peut ainsi étudier jusqu'à 8 échantillons avant d'avoir à casser le vide du microscope. En premier réglages, il faut améliorer la netteté de l'image, en fixant la distance de travail, réglant la mise au point et en minimisant l'astigmatisme. On peut ensuite étudier les échantillons. Toutes nos mesures ont été faites grâce aux détecteurs d'électrons secondaires.

Enfin, il est possible de faire des mesures EDX : pour cela il faut augmenter la tension d'accélération des électrons jusqu'à une valeur typique de 10 keV afin de pouvoir étudier des éléments comme l'or, le silicium et l'oxygène. Grâce au détecteur EDX, on peut étudier un point bien précis ou utiliser les propriétés de balayage du faisceau d'électrons pour faire une cartographie (avec une précision de pixel de 100x100 nm).

## 2.3 Diffusion dynamique de la lumière

### 2.3.1 Principe

La diffusion dynamique de la lumière est une méthode qui consiste à étudier la diffusion due au mouvement brownien de particules suspendues dans un liquide afin de déterminer des informations sur la taille des particules [112]. En effet, le coefficient de diffusion  $D$  d'une particule sphérique est relié au diamètre hydrodynamique des particules  $d_H$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta_0 d_H} \quad (2.25)$$

Avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température en Kelvin, et  $\eta_0$  la viscosité du liquide.

Afin de déterminer le coefficient de diffusion des particules, la DLS étudie l'intensité diffusée d'un faisceau laser cohérent sur la suspension colloïdale à un angle donné (donc à un vecteur de diffusion donné) au cours du temps.

En effet, pour une suspension diluée de  $N$  sphères, le champ électrique de la lumière diffusée peut s'écrire

$$E(\vec{q}, t) \propto \sum_j^N b_j e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad (2.26)$$

A un vecteur d'onde  $q$  fixé, et si en plus les sphères sont monodisperses

$$E(t) \propto \sum_j^N e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_j(t)} \quad (2.27)$$

L'intensité diffusée au cours du temps  $I(t) = |E(t)|^2$ .

On peut donc définir les fonctions d'autocorrélation du champ diffusé :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E(0)E^*(\tau) \rangle}{\langle E(0)E^*(0) \rangle} = \frac{\langle E(0)E^*(\tau) \rangle}{\langle I(0) \rangle} \quad (2.28)$$

et de l'intensité diffusée

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle I(0)I^*(\tau) \rangle}{\langle I(0)I^*(0) \rangle} \quad (2.29)$$

La relation de Siegert donne :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \left[ g^{(1)}(\tau) \right]^2 \quad (2.30)$$

Or  $g^{(1)}(\tau)$  est la quantité d'intérêt. En effet, pour des sphères identiques,

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\left\langle \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{R}_j(0) - \vec{R}_j(\tau)]} \right\rangle}{\langle I(0) \rangle} = \frac{N \left\langle e^{-i\vec{q} \cdot [\vec{R}(0) - \vec{R}(\tau)]} \right\rangle}{N} \quad (2.31)$$

En notant  $\Delta\vec{R}(\tau) = \vec{R}(\tau) - \vec{R}(0)$ , et en passant à la limite continue, on trouve :

$$g^{(1)}(\tau) = \int d^3\Delta\vec{R}(\tau) P(\Delta\vec{R}(\tau)) e^{-i\vec{q}\cdot\Delta\vec{R}(\tau)} \quad (2.32)$$

$$\text{où } P(\Delta\vec{R}(\tau)) = \left[ \frac{3}{2\pi\langle\Delta R^2(\tau)\rangle} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3}{2} \frac{\Delta R^2(\tau)}{\langle\Delta R^2(\tau)\rangle}}$$

$\langle\Delta R^2(\tau)\rangle = 6D\tau$ , après intégration, on trouve :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-q^2 D\tau} \quad (2.33)$$

Ainsi, dans une expérience de DLS, on mesure l'intensité diffusée au cours du temps, ce qui permet de remonter à la fonction d'autocorrélation en intensité  $g^{(2)}$ , puis à celle en champ diffusé  $g^{(1)}$  par la relation de Siegert ; et donc au coefficient de diffusion  $D$  des particules.

Si l'intensité diffusée fluctue rapidement au cours du temps, la fonction d'autocorrélation  $g^{(1)}(\tau)$  présentera une décroissance rapide, ce qui est associé à de petits diamètres hydrodynamiques et donc de petits objets. A l'inverse, de gros objets diffuseront moins vite dans l'échantillon, donc l'intensité diffusée fluctuera sur des échelles de temps plus longues, et la fonction d'autocorrélation présentera une décroissance lente en fonction de  $\tau$ .

### 2.3.2 Systèmes réels, distribution des diamètres hydrodynamiques et méthode des cumulants

Dans un système réel, les sphères ne sont plus monodisperses, on peut montrer par le même calcul que précédemment [112] que :

$$g^{(1)}(\tau) = \int dD P(D) e^{-q^2 D\tau} \quad (2.34)$$

où  $P(D)$  est la distribution normalisée des constantes de diffusion pondérées en intensité.  $P(D) \Leftrightarrow P(d_H)$

Ainsi, les expériences de DLS permettent de décrire la distribution des diamètres hydrodynamiques des particules dans le système en fonction de trois grandeurs : l'intensité diffusée  $I$ , le volume  $V$  des particules ou le nombre  $n$  de particules (car  $I = n\Delta\rho^2 V^2$ ).

Néanmoins, remonter à ces fonctions de distribution n'est pas simple, car cela nécessite d'effectuer une transformée de Laplace inverse. C'est pourquoi il existe des méthodes de détermination de ces distributions comme la méthode CONTIN. Ces méthodes sont basées sur des méthodes d'ajustements de moindres carrés : le programme propose une distribution théorique (composée de gaussiennes centrées sur un diamètre  $d_x$  par exemple) afin de calculer la fonction d'autocorrélation associée et de la comparer en chaque valeur de  $\tau$  à la fonction expérimentale.

Néanmoins, pour des objets de polydispersité relativement étroite, la méthode dite des cumulants est une bonne approximation. Elle consiste à mesurer l'écart de la fonction d'autocorrélation à une exponentielle.

Si on pose  $\overline{D} = \frac{\sum_j b_j^2 D_j}{\sum_j b_j^2}$  la valeur moyenne du coefficient de diffusion et  $\overline{D^2} = \frac{\sum_j b_j^2 D_j^2}{\sum_j b_j^2}$  on peut réécrire la fonction d'autocorrélation :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\bar{D}q^2\tau} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\overline{D^2} - \bar{D}^2}{\bar{D}^2} \right) (\bar{D}q^2\tau)^2 + \dots \right] \quad (2.35)$$

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-\bar{D}q^2\tau} \left[ 1 + \frac{1}{2}\sigma^2 (\bar{D}q^2\tau)^2 + \dots \right] \quad (2.36)$$

Soit en passant aux logarithme [112] :

$$\ln(g^{(1)}(\tau)) = -\bar{D}q^2\tau + \frac{1}{2}\sigma^2 (\bar{D}q^2\tau)^2 + \dots \quad (2.37)$$

Pour des systèmes dont la distribution est suffisamment étroite, on peut garder uniquement les deux premiers termes de l'équation. Les données expérimentales peuvent ainsi être analysées par une modélisation de  $\ln(g^{(1)}(\tau))$ , ce qui donne des informations sur le coefficient de diffusion moyen  $\bar{D}$ , relié au rayon hydrodynamique moyen par la relation de Stokes-Einstein, ainsi que la variance  $\left(\frac{\overline{D^2} - \bar{D}^2}{\bar{D}^2}\right)$  égale pour des systèmes dont la distribution est étroite à l'indice de polydispersité  $\sigma^2$ .

### 2.3.3 Appareil utilisé

L'appareil employé est un appareil commercial : un DelsaNano C de Beckman Coulter. Cet appareil permet des mesures de tailles en DLS mais également de potentiel zeta. Les méthodes d'analyse proposées pour les données de DLS sont CONTIN, Marquardt ou NNLS. Les tailles typiques mesurées vont de 0.6 nm à 7  $\mu\text{m}$ .

Dans la suite, la méthode utilisée pour l'étude des distributions des diamètres hydrodynamiques est CONTIN, qui permet d'étudier des systèmes hétérodispersés, polydispersés ou multimodaux. La résolution pour séparer deux populations doit être d'un facteur  $\geq 5$  sur les diamètres hydrodynamiques.

## Conclusion

Au travers de ce Chapitre, nous avons vu que la diffusion de rayonnement aux petits angles est une méthode de choix pour caractériser la structure d'un échantillon à l'échelle du nanomètre. L'exploitation des spectres nécessite un traitement des données détaillé au Chapitre 3, et qui permet d'avoir des informations quantitatives sur le système. Ainsi, afin d'extraire le maximum d'informations d'un spectre de diffusion, comme la concentration d'objets diffusants, il convient de travailler en échelle absolue.

Parmi les techniques de diffusion aux petits angles, la diffusion des rayons X sur synchrotron est un outil nécessaire pour l'étude *in situ* de la formation de mésophase hybride de type 2D-hexagonale. En effet, les flux élevés des rayonnements synchrotron permettent de travailler avec des temps de mesures inférieurs à la seconde, ce qui permet de suivre l'évolution du système au cours du temps ; sans perturber celui-ci car le SAXS a l'avantage d'être une technique *in situ*. Qui plus est, le montage utilisé pour le suivi des synthèses de ces matériaux, et qui met en jeu un système de pompe péristaltique, permet le suivi au cours du temps sans dégâts d'irradiation sur la solution dans le capillaire.

Afin d'étayer les résultats obtenus en diffusion aux petits angles, il ne faut pas non plus négliger l'utilisation de techniques de microscopie électronique, à balayage (MEB) ou à transmission (MET) qui permettent d'imager les échantillons. Si ces techniques ont l'inconvénient d'être *ex situ*, elles permettent néanmoins de très facilement décrire la forme des grains finaux (MEB) ou certaines étapes de la synthèse de ces matériaux (via la cryo-MET qui ne nécessite pas de séchage de l'échantillon). Ces techniques sont donc des soutiens importants lorsque les systèmes étudiés se révèlent complexes.

Enfin, la DLS est une technique de routine qui permet d'avoir rapidement accès aux tailles de particules sphériques en suspension.

## Chapitre 3

# Études des spectres de diffusion - Approche théorique

*Ce troisième Chapitre s'attarde sur les méthodes de traitement des spectres expérimentaux obtenus par diffusion des rayons X (SAXS) et des neutrons (SANS) aux petits angles.*

*Comme nous l'avons vu dans le Chapitre précédent, SAXS et SANS sont des outils de choix pour étudier les systèmes de matière molle, et notamment la formation des matériaux méso-structurés hybrides qui font l'objet de cette thèse. Néanmoins, ces outils imposent un traitement de données afin de pouvoir être exploitées. Ce sont ces méthodes qui sont présentées ici.*

*La première méthode présentée dans ce Chapitre est celle que nous appelons méthode directe. Celle-ci nécessite la supposition d'un modèle connu pour décrire les objets étudiés (par exemple des objets sphériques en solution), et de recalculer un spectre théorique de l'intensité diffusée par ce modèle type. En faisant varier les paramètres associés au modèle, on peut ajuster courbe théorique et courbe expérimentale et reproduire les données. Le principe de cette méthode est d'abord détaillé, avant de présenter les différents modèles importants qui ont servi pour décrire les données expérimentales. Enfin, une troisième section est présente qui redonne l'ensemble des paramètres associés à chaque modèle, afin d'aider le lecteur dans les Chapitres ultérieurs.*

*La seconde méthode, appliquée uniquement en présence de mésophase hybride 2D-hexagonale, consiste à extraire de l'intensité des pics de Bragg associés à cette mésophase les informations sur la densité de longueur de diffusion au sein de celle-ci. Comme cette méthode a exclusivement été utilisée dans le cas d'étude de spectres de SAXS, elle est appelée dans ce manuscrit alternativement méthode inverse ou méthode de la reconstruction de la densité électronique.*

## Introduction : Méthode directe / méthode inverse

Une fois les spectres de diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles obtenus, il convient de traiter ces données pour remonter aux informations sur le système. Pour ce faire, deux types d'approches sont utilisées :

La première, que l'on appellera méthode directe dans la suite du manuscrit, consiste à calculer l'intensité diffusée pour un modèle donné (par exemple des sphères monodisperses d'un rayon  $R$  sans interactions) et de comparer cette intensité calculée à l'intensité expérimentale. Ensuite, il convient d'ajuster les paramètres du modèle (le rayon  $R$  dans notre exemple) pour minimiser l'écart entre la courbe calculée et la courbe expérimentale. Concrètement, cette étape de minimisation passe par une méthode des moindres carrés : c'est-à-dire que la déviation entre la courbe calculée et la courbe expérimentale est caractérisée par le paramètre  $\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( \frac{I^{exp}(q_i) - I^{calc}(q_i)}{\sigma_i} \right)^2$ , où  $I^{exp}(q_i)$  correspond à l'intensité mesurée expérimentalement au vecteur de diffusion  $q_i$ ,  $I^{calc}(q_i)$  l'intensité calculée pour le modèle donné,  $\sigma_i$  l'incertitude statistique sur le point  $I^{exp}(q_i)$  et  $N$  est le nombre de points mesurés expérimentalement pour chaque spectre. Minimiser l'écart revient donc à minimiser  $\chi^2$  [113].

Bien entendu, cette méthode nécessite de faire certaines hypothèses sur le système que l'on étudie : sur la forme des objets présents en solution et sur les interactions entre les objets. Ces hypothèses peuvent être appuyées par d'autres études (comme la microscopie électronique par exemple) ou par des arguments qualitatifs donnés par les spectres de diffusion des rayons X. Par exemple, pour le cas d'objets en solution en régime dilué (donc avec peu d'interactions entre ces objets), il est possible de faire la différence entre des objets sphériques, cylindriques ou de type discoïde par le signal des spectres obtenu aux petits vecteurs de diffusion. En effet, des objets sphériques seront caractérisés par des oscillations aux grands vecteurs de diffusion puis par un plateau aux petits vecteurs de diffusion. Pour des objets cylindriques, donc allongés, ce plateau sera remplacé par un signal proportionnel à  $\frac{1}{q}$  caractéristique de ce type d'objets. Ce signal est particulièrement visible dans une représentation en échelle log-log, car il donne une droite de coefficient directeur -1. Pour des discoïdes, donc des objets aplatis, le signal sera en  $\frac{1}{q^2}$ . La [Figure 3.1](#) donne l'intensité diffusée pour des sphères, des cylindres et des disques monodisperses en échelle log-log.

La méthode directe présente donc l'avantage de décrire quantitativement et de façon détaillée le système grâce à une exploitation complète des données.

La grosse difficulté d'une telle méthode est dans la détermination des paramètres nécessaires au modèle : en effet, les objets sont décrits par des tailles caractéristiques (le(s) rayon(s) moyen(s), la longueur pour des objets allongés...), leur densité de longueur de diffusion (caractérisée par deux valeurs,  $\rho_{core}$  et  $\rho_{shell}$  pour un modèle cœur-couronne), les écarts aux tailles moyennes (la polydispersité des objets), mais aussi le nombre d'objets et les types d'interactions entre les objets... Sachant qu'il est possible d'avoir un mélange entre plusieurs objets différents, le nombre de paramètres peut vite devenir vertigineux ! Afin d'assurer une certaine robustesse aux résultats, on cherchera toujours à décrire le système de la façon la plus simple possible pour ne garder que les paramètres pertinents. En outre, certains paramètres peuvent être connus par d'autres méthodes (comme le rayon hydrodynamique de micelles sphériques par des études de DLS) et peuvent donc être fixés (ou tout du moins les valeurs trouvées peuvent être comparées aux autres valeurs expérimentales ou aux valeurs théoriques). C'est aussi une raison qui nous pousse à étudier spectres X et neutrons d'un même système : si on peut caractériser le système grâce aux mêmes paramètres (aux densités de longueurs de diffusion près), cela assure la validité des valeurs trouvées pour ces paramètres.

En pratique, les spectres de diffusion sont étudiés par un programme développé par *Jan Pedersen* en Fortran 77 [114] qui, pour un modèle déterminé et pour un jeu de paramètres initiaux, va par itérations faire varier ce jeu de paramètres, calculer l'intensité diffusée associée en chaque point expérimental  $q_i$  pour minimiser  $\chi^2$ . Plusieurs modèles ont été développés en collaboration avec *Jan Pedersen* (micelles sphériques ou cylindriques en solution, micelles cylindriques en mésophase). Ma contribution a ainsi été l'étude des spectres de diffusion par ce programme, mais aussi des modifications de celui-ci : notamment la programmation du calcul de l'intensité diffusée pour de nouveaux modèles (coexistence de micelles sphériques et de mésophase, modèle pour l'étude du signal aux très petits angles...).

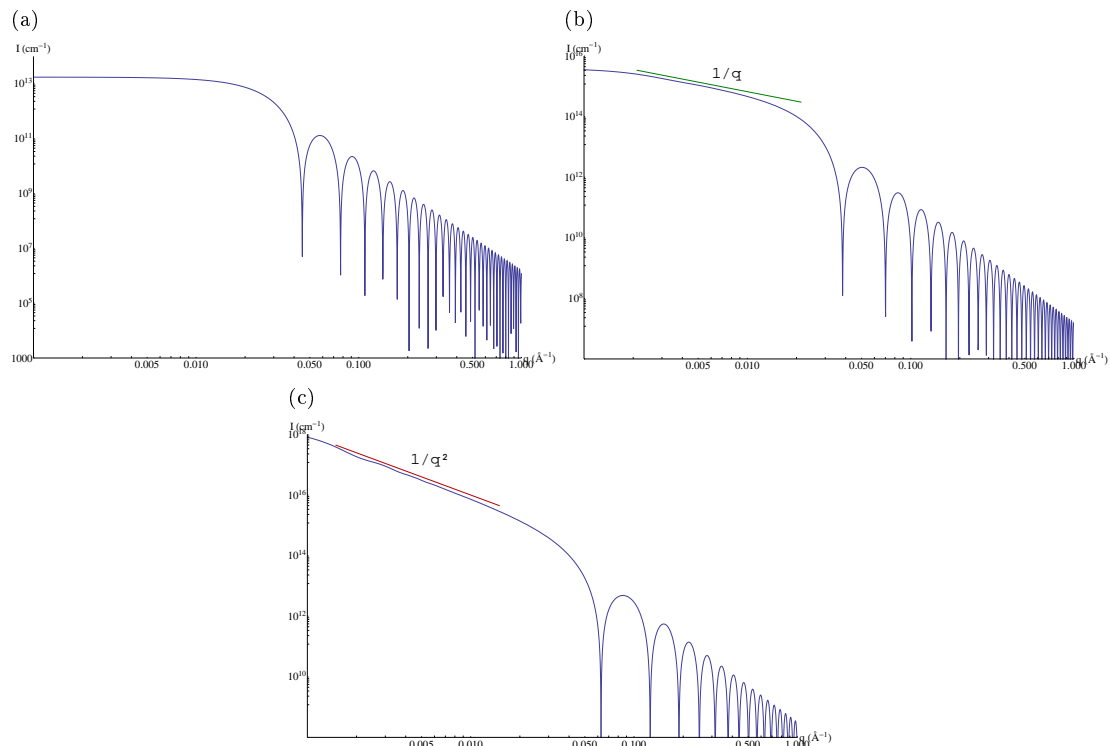


FIGURE 3.1 – Intensité diffusée théorique  $I(q)$  en  $\text{cm}^{-1}$  en fonction du vecteur de diffusion  $q$  pour (a) des sphères de rayon  $R = 10$  nm, (b) des cylindres de rayon  $R = 10$  nm et de longueur  $L = 200$  nm et (c) des disques d'épaisseur  $D = 10$  nm et de rayons  $R = 200$  nm. Sans polydispersité et avec un nombre d'objet par unité de volume  $n = 1 \text{ cm}^{-3}$  Représentation en échelle log-log.

Dans le cas où le système présente une organisation à longue distance, comme les mésophases, le spectre de diffusion prend la forme de pics d'intensité localisés à certains vecteurs de diffusion : les pics de Bragg. Pour décrire ces spectres, on peut bien entendu passer par la méthode directe décrite précédemment en ajoutant les paramètres qui vont caractériser l'organisation des objets dans la mésophase. Néanmoins, il est aussi possible de passer par une autre méthode, appelée méthode inverse ou méthode de la reconstruction de la densité électronique (car nous l'utiliserons sur des spectres de rayons X).

L'avantage de cette méthode est de ne s'appuyer sur aucun modèle préconçu. Le seul pré-requis est de connaître le type d'ordre présent dans le système (celui-ci peut être déduit de la position en  $q$  des pics de Bragg). La méthode consiste à extraire l'intensité diffusée de chaque pic de Bragg. De ces valeurs d'intensité diffusée, il est possible de remonter à la densité électronique dans la mésophase et donc de remonter à une "cartographie" de la mésophase dans l'espace réel. L'inconvénient d'une telle méthode est que l'on mesure l'intensité diffusée, et non l'amplitude de diffusion. Dans la mesure de l'intensité diffusée, toutes les informations sur la phase de l'onde diffusée ont été perdues. Afin de reconstruire la densité électronique, il convient donc de faire une supposition sur cette phase. Or, cette méthode a été appliquée dans le cas de la mésophase 2D-hexagonale  $H_1$ , dont le groupe d'espace est centro-symétrique. Ce qui implique que la phase ne peut être que 0 ou  $\pi$  [6]. On peut générer les différentes combinaisons de phase et choisir la plus appropriée.

Expérimentalement, les intensités des pics sont extraites via le programme Fortran décrit plus haut, et la reconstruction de la densité électronique est faite sous Mathematica version 8/9.

Dans la suite du Chapitre, nous décrirons plus en détail ces deux méthodes appliquées aux synthèses de mésophases hybrides de type 2D-hexagonale. Dans la partie décrivant la méthode directe, nous présenterons les calculs des facteurs de forme et de structure (et les paramètres associés) pour des objets sphériques en solution, des objets cylindriques rigides ou flexibles (objets wormlike) et des objets cylindriques rigides organisés dans une mésophase de type 2D-hexagonale (avec dans ce cas de figure la contribution aux très petits angles, USAXS, liée à la forme des grains de matériau). Nous présenterons ensuite un récapitulatif des paramètres pour chaque modèle. Pour la méthode de la reconstruction élec-



tronique, seul le cas de la mésophase 2D-hexagonale est présenté (mais le raisonnement est similaire pour tout type d'ordre à longue distance)[6].

### 3.1 Méthode directe : description de l'intensité diffusée lors d'une cinétique de synthèse de matériaux méso-structurés

Rappelons que dans notre étude, nous travaillons sur des signaux isotropes, donc sur les spectres regroupés ( $I(\vec{q}) = I(q)$ ). De plus, les intensités sont données en échelle absolue, soit  $I(q)$  en  $\text{cm}^{-1}$  où  $q$  est le module du vecteur de diffusion en  $\text{\AA}^{-1}$ .

L'intensité des spectres de diffusion X et neutrons peut être décomposée comme suit :

$$I(q) = I_{micelles}(q) + I_{fond}(q) + I_{Porod}(q) \quad (3.1)$$

où  $I_{micelles}(q)$  traduit la composante due aux micelles, à leur forme et leur organisation dans la solution (qu'elles soient libres ou bien appartenant à la mésophase hybride),  $I_{fond}(q)$  est la contribution due aux oligomères de silice laissés libres en solution et  $I_{Porod}(q)$  est la contribution des interfaces. Remarquons que rigoureusement ce sont les amplitudes qu'il faut sommer, c'est à dire que  $A(q) = A_{micelles}(q) + A_{fond}(q) + A_{Porod}(q)$ . L'intensité étant le carré de l'amplitude, outre les trois termes donnés plus haut, il existe aussi des termes croisés comme le terme  $A_{micelles}(q)A_{fond}^*(q)$ . Néanmoins, ces trois termes correspondent à des objets de nature différente et non corrélés spatialement entre eux, ce qui fait que les termes croisés sont supposés nuls.

Décrivons plus en détail ces différents termes.

### 3.2 La contribution micellaire : $I_{micelles}(q)$

Il s'agit de la contribution principale à l'intensité diffusée.

#### 3.2.1 Micelles cœur-couronne, densités de longueur de diffusion et terme de contraste

Dans notre modèle, les micelles, qu'elles soient sphériques ou cylindriques, sont décrites par des objets de type cœur - couronne, où ces deux régions ont des densités de longueur de diffusion uniformes. On note  $\rho_{shell}$ ,  $\rho_{core}$  et  $\rho_0$  les densités de longueurs de diffusion (en  $\text{cm}^{-2}$ ) de la couronne, du cœur et du solvant respectivement. On remarque que souvent, lors d'études en rayons X, on donnera ces valeurs en  $e^-/\text{nm}^3$ , soit les densités électroniques, sachant que la densité de longueur de diffusion est le produit de la densité électronique par le rayon classique de l'électron  $r_e = 2.81794 \cdot 10^{-13}$  cm. Sachant cela, on définit le terme de contraste  $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ .

Le terme  $\alpha$  est un bon moyen de visualiser rapidement le profil de distribution de la densité de longueur de diffusion. Pour des micelles sphériques, ce profil est effectué le long du rayon des micelles. Pour des micelles allongées (cylindriques), le profil est donné le long de la section circulaire des micelles cylindriques.

Néanmoins, pour connaître le profil de densité électronique, le paramètre  $\alpha$  seul n'est pas suffisant, il faut effectuer certaines hypothèses supplémentaires. Ainsi, pour les micelles de P123 utilisées au Chapitres 4 et 5, nous émettons comme hypothèse que le cœur micellaire est composé de la partie hydrophobe du P123 (le PPO), dont la densité de longueur de diffusion est connue en rayons X et en neutrons. Nous stipulons également que pour tous les modèles, le solvant a une densité de longueur de diffusion supérieure ou égale à celle du cœur, ce qui encore une fois est valable en X, mais aussi en neutrons pour un solvant

deutérum ( $D_2O$ ) :  $\rho_0 \geq \rho_{core}$ . Pour ces conditions, nous pouvons dresser différents profils de densité de longueur de diffusion types en fonction du contraste  $\alpha$ , qui sont donnés en Figure 3.2.

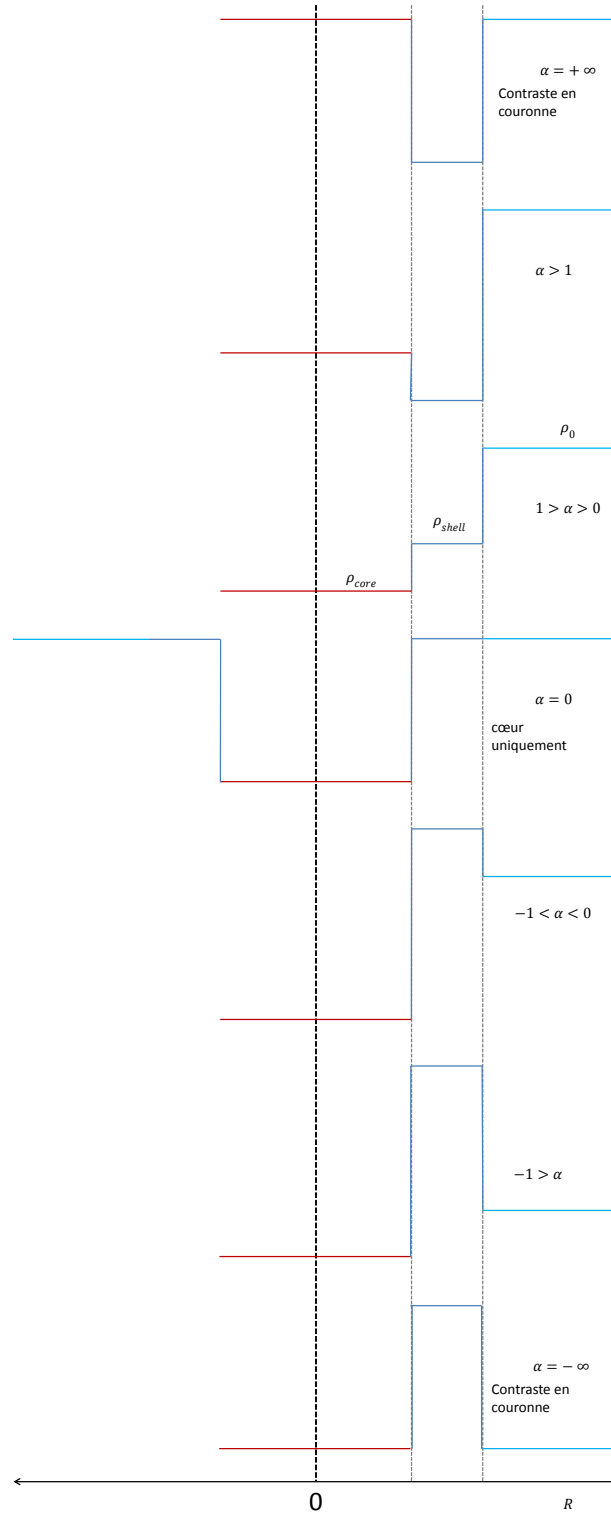


FIGURE 3.2 – Schémas de profils radiaux de densité de longueur de diffusion types en fonction du paramètre de contraste  $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$  et de la condition  $\rho_0 \geq \rho_{core}$ .  $\rho_{shell}$ ,  $\rho_{core}$  et  $\rho_0$  sont les densités de longueurs de diffusion de la couronne, du cœur et du solvant respectivement. Les profils sont centrosymétriques, et 0 marque le centre de l'objet.

### 3.2.2 Écriture de l'intensité diffusée et polydispersité

Quelle que soit la forme (sphérique ou cylindrique) et l'organisation de ces micelles, l'intensité micellaire est décrite comme le produit d'un facteur de forme  $P(q)$  et d'un facteur de structure  $S(q)$ , en accord avec la partie 2.1.1.

$$I_{micelles}(q) = AP(q)S(q) \quad (3.2)$$

avec  $A = n(\rho_{core} - \rho_0)^2$  en  $\text{cm}^{-7}$ , où  $n$  est le nombre de micelles par unité de volume (en  $\text{cm}^{-3}$ );  $P(q)$  est le facteur de forme en  $\text{cm}^6$ , et  $S(q)$  le facteur de structure sans unité.

Quelle que soit la forme des micelles, le facteur de forme peut être décrit comme  $\langle F(q)^2 \rangle_\sigma$  où  $F(q)$  est l'amplitude du facteur de forme, et  $\langle \rangle_\sigma$  représente la moyenne sur la polydispersité en taille des rayons micellaires ( $\sigma$  paramètre de polydispersité). Il est à noter que dans le cas de micelles cylindriques, seule la polydispersité sur la section est prise en compte, la polydispersité sur la longueur des micelles est négligée. Cette polydispersité est prise en compte par la fonction de Schultz-Zimm; pour une amplitude de facteur de forme  $F(q, R_c, R_t)$ , la moyenne sur la polydispersité est donnée par :

$$\langle F^2(q, R_c, R_t) \rangle_\sigma = \int f(R, R_c, \sigma) \left[ F(q, R, R \frac{R_t}{R_c}) \right]^2 dR \quad (3.3)$$

où  $f(R, R_c, \sigma) = f_{SZ}(R, R_c, \frac{1}{\sigma^2} - 1)$  est la fonction de Schultz Zimm définie de la manière suivante :

$$f_{SZ}(x, x_0, z) = \frac{x^z}{\Gamma(z+1)} \left( \frac{z+1}{x_0} \right)^{z+1} e^{-(z+1)\frac{x}{x_0}} \quad (3.4)$$

Remarquons que l'intensité peut aussi être écrite de la façon suivante :

$$I_{micelles}(q) = A'P'(q)S(q) \quad (3.5)$$

où  $A' = AP(0)$  est en  $\text{cm}^{-1}$ , et  $P'(q) = \frac{P(q)}{P(0)}$  est le facteur de forme normalisé. Si on définit  $V_c$  volume de cœur et  $V_t$  le volume total des micelles, alors  $P(0) = \langle ((1-\alpha)V_c + \alpha V_t)^2 \rangle_\sigma$ .

### 3.2.3 Cas de micelles sphériques : $I_{micelles}(q) = I_{sph}(q)$

Lors de la synthèse du matériau SBA-15, en début de cinétique, les micelles peuvent être décrites par un modèle sphérique, de rayon intérieur  $R_c$ , de rayon extérieur  $R_t$  (donc d'épaisseur de couronne  $D_h = R_t - R_c$ ), avec une polydispersité en taille  $\sigma$  ou un gradient de densité de longueur de diffusion entre la couronne et le solvant sur une longueur  $2\sigma_{int}$ . La [Figure 3.3](#) présente un schéma des micelles sphériques modèles avec les paramètres du facteur de forme.

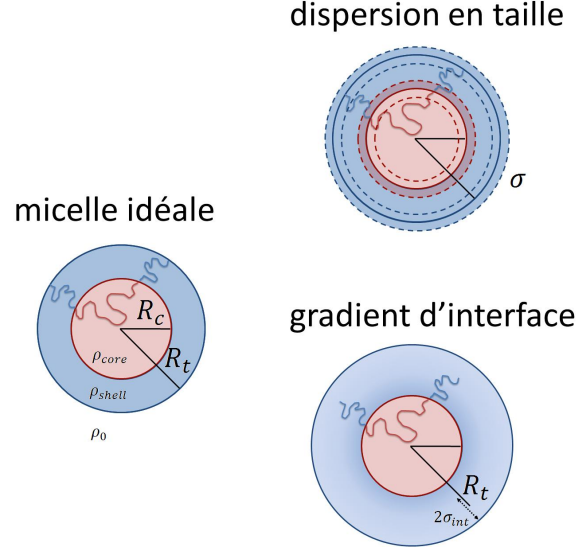


FIGURE 3.3 – Schémas du modèle de micelles sphériques avec les différents paramètres : les rayons moyens de cœur ( $R_c$ ) et de couronne ( $R_t$ ), le terme de contraste entre les micelles cœur-couronne et le solvant ( $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ ), ainsi que les écarts à ce modèle de micelle idéale : caractérisés soit par la polydispersité en taille autour des rayons moyens ( $\sigma$ ) ou par le gradient d'interface  $\sigma_{int}$ .

Dans ce cas, l'amplitude du facteur de forme est donnée par la formule :

$$F(q) = (1 - \alpha)V(R_c)f_s(q, R_c) + \alpha V(R_t)f_s(q, R_t)e^{-\frac{\sigma_{int}^2 q^2}{2}} = F(q, R_c, R_t, \alpha, \sigma_{int}) \quad (3.6)$$

avec  $f_s(q, R) = \int_{sphere} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3}$  l'amplitude du facteur de forme normalisée, et  $V(R) = \frac{4}{3}\pi R^3$  le volume d'une sphère de rayon  $R$ .

La polydispersité en taille de rayons est prise en compte via le paramètre  $\sigma$ .

$$P(q) = \langle F^2(q, R_c, R_t, \alpha, \sigma_{int}) \rangle_{\sigma} \quad (3.7)$$

Du point de vue des interactions, les micelles sont décrites suivant le modèle de sphères dures. Le facteur de structure qui modélise ces interactions inter-micelles est donc le modèle de Percus-Yevick, valable aussi pour les micelles de copolymère à blocs [115]. Celui-ci dépend de deux paramètres, qui sont  $R_{HS}$  le rayon de sphères dures et  $\phi_{HS}$  la fraction volumique de sphères dures.

Le facteur de structure s'écrit donc :

$$S_{PY}(q) = S_{PY}(q, R_{HS}, \phi_{HS}) = \frac{1}{1 + 24\phi_{HS} \frac{A(2qR_{HS})}{(2qR_{HS})^6}} \quad (3.8)$$

Le terme  $A(x)$  s'écrit :

$$A(x) = 24\gamma_{HS} - 2\beta_{HS}x^2 - \cos x [24\gamma_{HS} - 2(\beta_{HS} + 6\gamma_{HS})x^2 + (\alpha_{HS} + \beta_{HS} + \gamma_{HS})x^4] + x \sin x [-24\gamma_{HS} + (\alpha_{HS} + 2\beta_{HS} + 4\gamma_{HS})x^2]$$

$$\text{avec } \alpha_{HS} = \frac{(1+2\phi_{HS})^2}{(1-\phi_{HS})^4}, \beta_{HS} = -\phi_{HS} \frac{3}{2} \frac{2+\phi_{HS}}{(1-\phi_{HS})^4} \text{ et } \gamma_{HS} = \frac{\alpha_{HS}\phi_{HS}}{2}$$

### 3.2.4 Cas de micelles cylindriques : $I_{micelles}(q) = I_{cyl}(q)$

Plus tard dans la synthèse du matériau SBA-15, les micelles sphériques évoluent vers des micelles cylindriques, de rayons de section  $R_c$  et  $R_t$  (avec toujours une polydispersité  $\sigma$  et un contraste cœur-couronne  $\alpha$ ) et de longueur  $L$  (dont la polydispersité est négligée car elle n'est pas mesurable). En outre, on ajoute aussi un terme d'interface  $\sigma_{int}$  pour décrire le gradient de densité électronique dans la couronne micellaire. Figure 3.4 présente un schéma des micelles cylindriques modèles avec les paramètres du facteur de forme.

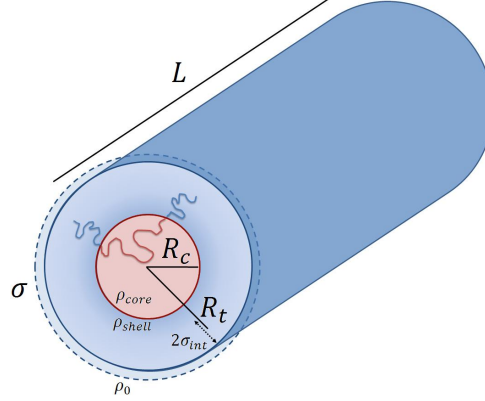


FIGURE 3.4 – Schéma du modèle de micelles cylindriques avec les différents paramètres : les rayons moyens de cœur ( $R_c$ ) et de couronne ( $R_t$ ), la polydispersité en taille autour de ces rayons moyens ( $\sigma$ ), le terme d'interface  $\sigma_{int}$ , la longueur  $L$  des cylindres et le terme de contraste entre les micelles cœur-couronnes et le solvant ( $\alpha$ )

Prenons un cylindre de longueur  $L$ , de rayon  $R$  et orienté suivant l'axe  $\vec{Z}$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{q}$  est défini tel que  $\vec{q} = q_z \vec{Z} + \vec{q}_{perp}$ . Alors, l'amplitude du facteur de forme peut être décrite comme le produit d'une contribution suivant la section du cylindre et de celle suivant la longueur du cylindre :

$$F_{cylindre}(\vec{q}) = F_{cylindre}(q) = F_{CS}(q_{perp})F_L(q_z) \quad (3.9)$$

$$\text{avec } F_{CS}(q_{perp}) = S_{cylindre} \frac{2J_1(q_{perp}R)}{q_{perp}R} = \Pi R^2 \frac{2J_1(q_{perp}R)}{q_{perp}R}, \text{ et } F_L(q_z) = L \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}}.$$

Dans le cas d'un modèle cœur-couronne, en prenant en compte le paramètre d'interface  $\sigma_{int}$ , la composante perpendiculaire se réécrit :

$$F_{CS}(q_{perp}) = (1 - \alpha) \Pi R_c^2 \frac{2J_1(q_{perp}R_c)}{q_{perp}R_c} + \alpha \Pi R_t^2 \frac{2J_1(q_{perp}R_t)}{q_{perp}R_t} e^{-\frac{q_{perp}^2 \sigma_{int}^2}{2}} \quad (3.10)$$

Mais, dans une solution, le facteur de forme est moyenné suivant toutes les orientations  $\vec{Z}$  possibles des cylindres. Si  $\vec{Z}$  est le vecteur d'orientation des cylindres, et  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  le repère cartésien de notre système, tel que  $\vec{q} = q\vec{z}$  alors :

$$\vec{Z} = \sin\theta \cos\phi \vec{x} + \sin\theta \sin\phi \vec{y} + \cos\theta \vec{z}$$

$$\text{et } \vec{q} = q\vec{z} = q_z \vec{Z} + \vec{q}_{perp}, \text{ soit } q_z = q \cos\theta \text{ et } q_{perp} = q \sin\theta.$$

Enfin si on note  $p = p(\Omega) = p(\Omega(\theta, \phi))$  la probabilité du cylindre d'être orienté suivant l'angle solide  $\Omega$ , telle que  $\int p(\Omega) d\Omega = 1$ , alors la moyenne sur les orientations est donnée par :

$$F_{cyl}^2(q) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} p F_{CS}^2(q \sin\theta) F_L^2(q \cos\theta) \sin\theta d\theta d\phi \quad (3.11)$$

En outre, on suppose qu'il y a isotropie d'orientation des cylindres, soit  $p = \frac{1}{4\pi}$ , donc l'amplitude du facteur de forme est donnée par la formule de Guinier-Fournet [113].

$$F_{cyl}^2(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_{CS}^2(q \sin\theta) F_L^2(q \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (3.12)$$

Or, on suppose que dans nos systèmes, les tailles des rayons sont toujours bien inférieures à la longueur. Ainsi,  $F_{CS}^2(q \sin\theta)$  qui contient les informations sur les rayons est responsable des oscillations du facteur de forme aux grands angles, tandis que  $F_L^2(q \cos\theta)$  est surtout responsable du signal aux petits angles. On fait l'approximation, valable pour  $\frac{L}{2R_t} \geq 5$  [116], que la contribution aux grands angles ne fluctue pas aux petits angles. Ainsi, le terme  $F_{CS}^2(q \sin\theta)$  ne contribue que pour  $\sin\theta \approx 1$ , et le terme peut être sorti de l'intégrale. Ceci nous donne donc :

$$F_{cyl}^2(q) = F_{CS}^2(q) \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_L^2(q \cos\theta) \sin\theta d\theta \quad (3.13)$$

Soit, après l'intégration :

$$F_{cyl}^2(q) = F_{CS}^2(q) P_{rod}(q) \quad (3.14)$$

avec  $P_{rod}(q) = L^2 \left( \frac{2Si(qL)}{qL} - \frac{4\sin^2\left(\frac{qL}{2}\right)}{(qL)^2} \right)$  où la fonction  $Si(x) = \int_0^x \frac{\sin u}{u} du$

En outre, si  $q \gg \frac{1}{L}$ , on peut approximer  $P_{rod}(q) \approx \frac{\pi L}{q}$ . Ainsi, les spectres d'objets cylindriques proposent un signal en  $\frac{1}{q}$  caractéristique aux petits angles.

Enfin, pour avoir le facteur de forme final, il faut prendre en compte la polydispersité sur les rayons via la fonction de Schultz-Zimm, soit :

$$P_{cyl}(q) = \langle F_{CS}^2(q) \rangle_{\sigma} P_{rod}(q) \quad (3.15)$$

Pour le facteur de structure, celui-ci est issu du modèle PRISM (pour Polymer Reference Interaction Site Model) [117]. L'idée est de décrire le cylindre comme baignant dans un champ moyen dû aux autres particules avec  $\nu_{RPA}$  ("RPA" pour Random Phase Approximation) terme de champ moyen proportionnel à la concentration en cylindres, et par un terme de volume exclu  $c(q, R_{ex})$ . Ce deuxième paramètre consiste à dire qu'en chaque point du cylindre, on peut tracer une sphère de rayon  $R_{ex}$  de volume exclu interdit pour les autres cylindres.

Le facteur de structure s'écrit alors :

$$S_{PRISM}(q) = \frac{1}{1 + \nu_{RPA} c(q, R_{ex}) \frac{P(q)}{P(0)}} \quad (3.16)$$

avec  $c(q, R_{ex}) = f_S(q, R_{ex}) f_S$  étant le terme d'amplitude du facteur de forme normalisé de sphères monodisperses défini plus haut.

Enfin, pour certains systèmes (voir Chapitre 6), il est nécessaire de tenir compte de la flexibilité de ces objets allongés (c'est par exemple le cas de micelles formées de  $C_{16}E_6$  dans l'eau [118]). Pour ce faire, la forme des micelles en solution sera décrite par un modèle de micelles allongées flexibles, appelées micelles wormlike [119]. Dans ce modèle, inspiré du comportement des polymères en bon solvant, les micelles sont très allongées et proposent deux paramètres associés à la longueur des cylindres :  $b_{Kuhn}$  et  $L_C$ .  $b_{Kuhn} = 2l_p$  est la longueur de Kuhn, qui vaut deux fois la longueur de persistance, c'est à dire la longueur où l'objet peut être considéré comme rigide.  $L_C = Nb_{Kuhn}$  est la longueur de contour des objets (voir [Figure 3.5](#)). Il est possible de réécrire le facteur de forme dans ce modèle, sous la forme suivante.

$$P_{flex}(q) = \langle F_{CS}^2(q) \rangle_{\sigma} P_{worm}(q) \quad (3.17)$$

avec le terme  $P_{worm}(q)$  associé à la longueur des micelles flexibles, qui prend en compte  $L_C$  et  $b_{Kuhn}$ , tandis que la section du cylindre est définie de la même manière que précédemment.

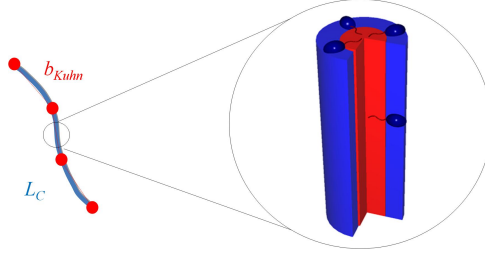


FIGURE 3.5 – Schéma d'une micelle allongée flexible avec les deux paramètres associés à la longueur des objets  $b_{Kuhn}$  et  $L_C$

### 3.2.5 Cas de micelles cylindriques organisées dans un réseau 2D-hexagonal :

$$I_{micelles}(q) = I_{Bragg}(q)$$

En fin de cinétique, les micelles cylindriques s'arrangent suivant un réseau de type 2D-hexagonal pour former des grains de tailles (sub-)micrométriques de mésophase hybride 2D-hexagonale. Dans chaque grain, les micelles sont arrangées suivant un "cristal" de réseau 2D-hexagonal, de dimension finie et de forme connue comme le montre la [Figure 3.6](#).

L'intensité diffusée par une suspension de ces grains de mésophase 2D-hexagonale donne sur le détecteur 2D des anneaux de Bragg à des vecteurs de diffusion bien définis, caractéristiques de la mésophase observée. Une fois le regroupement radial effectué, le signal est celui de pics de Bragg associés aux vecteurs de diffusion  $q_{10}$ ,  $q_{11} = \sqrt{3}q_{10}$ ,  $q_{20} = 2q_{10}$ ,  $q_{21} = \sqrt{7}q_{10}$  etc. Ces réflexions observées aux vecteurs de diffusion  $q_{hk}$  sont dues à la diffraction du faisceau incident sur les différents plans réticulaires d'indices de Miller  $\{hk\}$  de la structure bidimensionnelle hexagonale. La largeur de ces pics de Bragg, notés pics  $(hk)$ , est associée à la dimension du "cristal" de structure 2D-hexagonale, c'est-à-dire à la taille caractéristique du grain.

En plus de ces pics de Bragg, il y a un pic supplémentaire pour les très petits vecteurs de diffusion. Ce pic central, contient la diffusion par l'ensemble du grain de mésophase hybride, ses oscillations sont donc données par le facteur de forme du grain.

Ainsi, il est possible d'écrire l'intensité diffusée pour un ensemble de grains de mésophase 2D-hexagonale (l'ensemble du calcul est proposé en [Annexe A](#)) de la façon suivante :

$$I_{micelles}(q) = I_{Bragg}(q) = I_{USAXS}(q) + I_{poudre}(q) \quad (3.18)$$

Avec  $I_{USAXS}(q)$  l'intensité obtenue aux très petits angles de diffusion qui comprend les informations sur la forme des grains de la mésophase 2D-hexagonale, et  $I_{poudre}(q)$  la contribution des pics de Braggs due à l'ordre à longue distance entre les micelles.

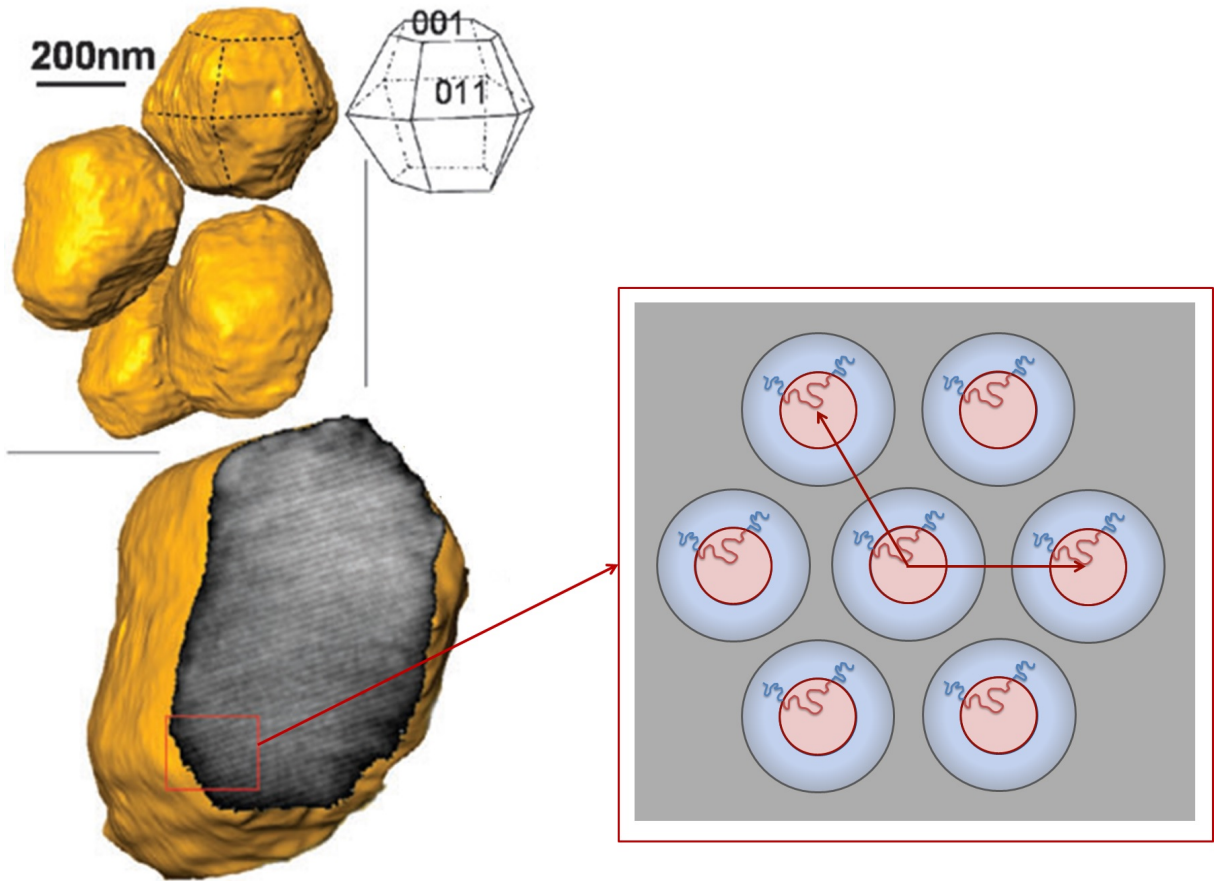


FIGURE 3.6 – Schéma de grains de matériaux hybrides. A l'intérieur de chaque grain, les micelles hybrides cylindriques sont organisées suivant un réseau de type 2D-hexagonal. La morphologie des grains présentée ici est tirée de [120], elle représente un système bien spécifique ; et n'est pas représentative de l'ensemble des morphologies observées.

remarque :

Cette écriture de l'intensité diffusée est exacte lorsque la morphologie du grain est dite "droite", car la méthode de calcul présentée en Annexe A consiste à "découper" la forme du grain dans une mésophase 2D-hexagonale infinie. Or, il est possible de former des grains sous forme de tores. Une telle morphologie impose une déformation de la mésophase 2D-hexagonale due à la courbure du tore. Dans ce cas, cette écriture de l'intensité diffusée est une approximation.

### Contribution aux très petits angles $I_{USAXS}(q)$

Un grain complet de mésophase 2D-hexagonale, contient  $N_c$  micelles hybrides de densité de cœur  $\rho_{core}$  et de couronne  $\rho_{shell}$  prises dans une matrice silicatée de densité de longueur de diffusion  $\rho'_0$ , ces grains "baignant" dans le solvant de densité  $\rho_0$  (attention  $\rho'_0 \neq \rho_0$ ).

Néanmoins, le terme obtenu aux très petits angles peut être vu comme le signal de grains "pleins" (sans réseau) de densité de longueur de diffusion  $\rho_{moyen} = \phi\rho_{core} + (1-\phi)\rho'_0$  (avec  $\phi$  la fraction volumique en micelles dans la mésophase) dans le solvant  $\rho_0$  :

$$I_{USAXS}(q) = n_g(\rho_{moyen} - \rho_0) \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_g} \quad (3.19)$$

avec  $\langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_g}$  le facteur de forme des cristaux/grains de mésophase 2D-hexagonale qui prend en



compte la polydispersité des tailles et  $n_g = \frac{N_g}{V}$  le nombre de grains par unité de volume. Selon les conditions de synthèse, les grains peuvent être de différentes formes.

Le Tableau 3.1 donne les différentes formes possibles, les paramètres associés, ainsi que les facteurs de forme utilisés.


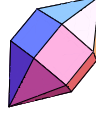
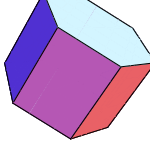


Forme	Schéma	Paramètres	Polydispersité $\sigma_g$	$ \Sigma(q) ^2$
Plaquette		approximation par un disque de rayon $R$ et d'épaisseur $D_t = L$	sur l'épaisseur $D_t$	$(\pi R^2)^2 P_{pf}(q, R) D_t^2 P_{thick}(q, D_t)$ $= (\pi R^2)^2 \frac{2}{q^2 R^2} (1 - \frac{J_1(2qR)}{qR})$ $\times D_t^2 (\frac{\sin(\frac{qD_t}{2})}{\frac{qD_t}{2}})^2$
Grain de riz (ellipsoïde)		$R$ rayon de l'ellipsoïde, $\epsilon$ anisotropie	sur les rayons $R$ et $\epsilon R$	$V_{ell} P_{ell}(q) = \frac{4}{3} \pi R^3 \epsilon$ $\times \int_0^{\frac{\pi}{2}} f_s^2(q, R(\sin^2 \alpha + \epsilon^2 \cos^2 \alpha))$ $\times \sin \alpha d\alpha$
bâtons courts		$R$ rayon du bâton, $L$ longueur des bâtons $R \leq L$	sur le rayon $R$	Formule de Guinier - Fournet, approximation par un ellipsoïde
bâtons longs		$R$ rayon du bâton, $L$ longueur des bâtons $R \ll L$	sur le rayon $R$	$F_{CS}^2(q, R) P_{rod}(q, L)$ $= \pi R^2 \frac{2J_1(qR)}{qR}$ $\times L^2 \left( \frac{2Si(qL)}{qL} - \frac{4\sin^2(\frac{qL}{2})}{(qL)^2} \right)$
donuts		$R$ rayon de la section du donut, $R_d$ rayon du donut	sur $R$	$V_{tores} P_{tores}(q) =$ $2\pi^2 R^2 R_d \int_0^{\frac{\pi}{2}} F_{tores}^2(q, \beta) \sin \beta d\beta$

Tableau 3.1 – Schémas des différentes formes de grains de matériau hybride, paramètres et facteurs de forme sans polydispersité associés. Les facteurs de forme sont adaptés de [113].

remarques :

- pour les morphologies droites, la longueur  $L$  des grains est supposée correspondre à la longueur  $L$  des micelles cylindriques, orientées suivant la longueur du grain. - la fonction  $f_s(q, R)$  est l'amplitude normalisée du facteur de forme d'une sphère définie précédemment (voir micelles sphériques).
- dans le cadre de grains sous forme de bâtons courts, la formule exacte pour les modéliser est la formule de Guinier-Fournet, définie précédemment (voir micelles cylindriques libres). Néanmoins, nous verrons dans le Chapitre 5 que les données associées aux deux morphologies grains de riz et bâtons courts sont très similaires, et sont décrites par le même modèle d'ellipsoïdes.
- enfin la formule du facteur de forme d'un donut a été calculée par *Förster et al.* en 1999 [121]. La fonction  $F_{tores}(q, \beta)$  peut être trouvée dans les références [113] et [121].

## Contribution aux petits angles $I_{poudre}(q)$

Ce terme contient les pics de Bragg pour  $q_{hk} \neq 0$  correspondant au réseau au sein des grains de mésophase 2D-hexagonale. Sans désordre, la mésophase et les paramètres associés sont décrits par la Figure 3.7.

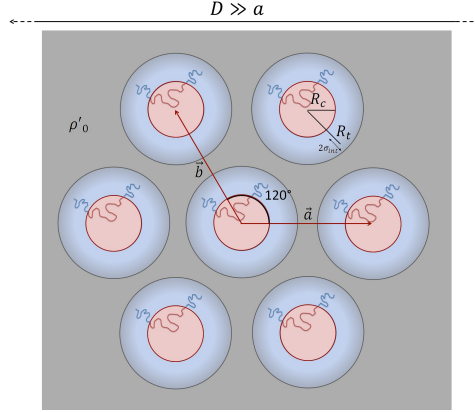


FIGURE 3.7 – Schéma d'une mésophase 2D-hexagonale de taille de domaine finie  $D$  et sans désordre. Vue de section.  $|\vec{a}| = |\vec{b}| = a$

L'intensité associée s'écrit :

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P(q) Z_0(q) \quad (3.20)$$

$n = \frac{N}{V}$  est le nombre de cylindres en mésophase dans le volume sondé  $V$ . Or, dans un grain, il y a  $N_c$  cylindres. Et dans le volume  $V$  sondé, il y a  $N_g$  grains. Donc  $N = N_c N_g$ .

$P(q)$  est le facteur de forme des micelles au sein de la mésophase. Celles-ci sont toujours cylindriques, elles sont donc décrites par le même type de facteur de forme que celui des micelles libres en solution  $P_{cyl}(q)$  écrit précédemment, avec les mêmes paramètres. Attention toutefois, les micelles sont entourées de silice (plus ou moins) condensée, ce qui induit le remplacement de la densité de longueur de diffusion  $\rho_0$  par  $\rho'_0$  densité de longueur de diffusion des murs de silice.

Le facteur de structure associé à des mésophases de dimensions finies  $Z_0(q)$  a été donné par *Förster et al.* [122], et réexprimé pour une mésophase 2D-hexagonale par *Marianne Impéror* [6].

$$Z_0(q) = Z_0(q, a, \nu, D) = \frac{1}{s_{maille}} \frac{2\pi}{q} \sum_{hk} m_{hk} L_{hk}(q, q_{hk}) \quad (3.21)$$

où  $s_{maille} = s_{maille}(a) = \frac{\sqrt{3}a^2}{2}$  est l'aire de la maille. Quant à la fonction  $L_{hk}(q, q_{hk})$ , cette fonction est une fonction qui décrit le pic de Bragg associé à  $q_{hk}$  et définie telle que  $\int_{q_{hk}} L_{hk}(q, q_{hk}) dq = 1$ . Cette fonction reproduit la forme du pic grâce au paramètre  $\nu$ , purement mathématique ( $\nu = 0$  pour un pic Lorentzien, et  $\nu = 1$  pour un pic Gaussien), et son élargissement grâce à la taille des domaines  $D$  [114]. La taille des domaines indique la dimension sur laquelle s'étend la mésophase hybride. Si les grains de mésophase 2D-hexagonale sont monodomaine, alors cette dimension est une des dimensions du grain.

A ce facteur de structure idéal se rajoute des termes de désordre. Le désordre au sein de la mésophase peut être de deux types (résumés sur la Figure 3.8) : un désordre de substitution dû à la polydispersité en tailles des sections des cylindres (terme  $\beta(q) = \frac{\langle F_{CS}(q) \rangle_\sigma^2}{\langle F_{CS}^2(q) \rangle_\sigma}$ ) et un désordre de position de type Debye-Waller (terme  $G(q) = e^{-q^2 \sigma_{Dw}^2 a^2}$ ). Dans une mésophase 2D-hexagonale "classique", ce type de désordre est un désordre vibrationnel dû à la température. Pour une mésophase hybride, la silice condensée piège les micelles hybrides dans un désordre de position figé.

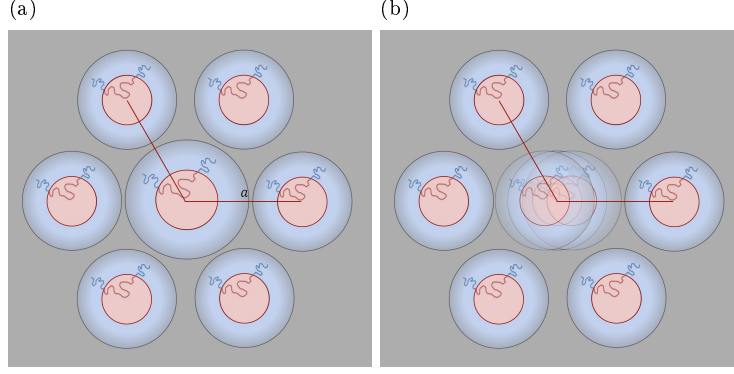


FIGURE 3.8 – Représentation des deux types de désordres possibles dans une mésophase 2D-hexagonale : (a) désordre de substitution dû à la polydispersité en taille des micelles et (b) désordre de position.

Le facteur de structure se réécrit donc :

$$S_{Bragg}(q) = S_{Bragg}(q, a, \nu, D, R_c, R_t, \sigma, \sigma_{DW}) = 1 - \beta(q)G(q) + \beta(q)G(q)Z_0(q) \quad (3.22)$$

### 3.2.6 Cas de coexistence entre micelles cylindriques libres et mésophase 2D-hexagonale : $I_{micelles}(q) = I_{coex}(q)$

Bien entendu, la transition entre le régime où les micelles cylindriques rigides sont dispersées en solution et celui où elles sont organisées au sein de la mésophase hybride n'est pas instantanée. Il existe une zone de transition où une partie seulement des micelles a précipité pour former la mésophase. Dans ce régime qui décrit la période de formation des grains de matériau, la silice est encore très peu condensée. Donc, la densité de longueur de diffusion des murs de silice est considérée comme égale à celle du solvant ( $\rho'_0 = \rho_0$ ), ce qui a l'avantage de décrire les micelles libres et les micelles en mésophase par le même facteur de forme  $P_{cyl}(q)$ . L'intensité diffusée s'écrit :

$$I_{micelles}(q) = I_{coex}(q) = I_{USAXS}(q) + I_{trans}(q) \quad (3.23)$$

Le terme aux très petits angles s'écrit de la même manière que précédemment. Quant au second terme, celui-ci s'écrit :

$$I_{trans}(q) = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{cyl}(q) [p S_{PRISM}(q) + (1-p) S_{Bragg}(q)] \quad (3.24)$$

où  $p$  est la fraction en cylindres libres en solution, comprise entre 0 et 1.

## 3.3 Les autres contributions : $I_{fond}(q)$ et $I_{Porod}(q)$

### 3.3.1 Contribution du fond, effet des oligomères de silice : $I_{fond}(q)$

Lorsqu'on ajoute un précurseur inorganique à une solution micellaire, celui-ci s'hydrolyse pour former des oligomères de silice en solution. Si ces objets interagissent en partie avec les micelles pour modifier leur forme et leur contraste, une partie de ces oligomères va rester libre en solution. Ces petits objets, que l'on peut décrire comme des petites chaînes courtes de rayons de giration  $R_g < \text{nm}$ , vont induire un signal supplémentaire dans l'intensité diffusée. Cette contribution supplémentaire étant due à de très petits objets, elle va présenter un signal plat sur une grande partie de la plage de vecteurs de diffusion,

puis une décroissance aux plus grands vecteurs de diffusion. Ces oscillations peuvent être décrites par le modèle de Debye pour des objets de rayon de giration  $R_g$  d'amplitude  $B_g$  tel que :

$$I_{fond}(q) = B_g 2 \frac{e^{-q^2 R_g^2} - 1 + q^2 R_g^2}{(q^2 R_g^2)^2} \quad (3.25)$$

remarque :

Cette approche se fait par analogie avec une solution de chaînes de polymères en solution. Les oligomères sont considérés comme des petites chaînes de type Si - O - Si. Cette approche simple permet de donner des dimensions à ces petits objets.

### 3.3.2 Contribution des interfaces - terme de Porod aux petits angles : $I_{Porod}(q)$

Lors de l'ajout du précurseur inorganique (comme le TEOS), il y a dans les premiers temps de la synthèse des grosses gouttes de TEOS non hydrolysées au sein de la solution qui donnent un signal aux très petits angles. Ces gouttes étant très grandes ( $> 1 \mu\text{m}$  de diamètre), elles contribuent aux très petits angles. Si le spectre de diffusion n'est pas acquis en USAXS, on ne récupère qu'une partie du signal de ces gouttes sous la forme d'une pente en  $\frac{1}{q^4}$ . Ce terme peut donc être décrit par un régime de Porod [123] qui donne en fait la contribution des interfaces de ces gouttes avec le solvant :

$$I_{Porod}(q) = \frac{K}{q^4} = \frac{2\pi A_{spécifique} (\rho_{TEOS} - \rho_0)^2}{q^4} \quad (3.26)$$

$A_{spécifique}$  est la surface spécifique des gouttes et  $\rho_{TEOS}$  la densité de longueur de diffusion du précurseur inorganique.

En outre, ce terme est aussi utilisé pour décrire l'interface des grains de matériaux méso-structurés lorsque la forme des grains (et donc les très petits angles) n'est pas accessible (voir Chapitre 4). Dans ce cas, on a :

$$I_{Porod}(q) = \frac{K}{q^4} = \frac{2\pi A_{spe\ grain} (\rho_{moyen} - \rho_0)^2}{q^4} \quad (3.27)$$

## 3.4 Résumé des paramètres employés pour les différents modèles

Cette section a pour but de rappeler les différents paramètres employés pour chaque modèle utilisé dans ce manuscrit. Dans les chapitres concernés, les titres de section font à chaque fois référence au Tableau associé au modèle employé à ce moment là.

Les Chapitres 4 et 5 se concentrent sur la cinétique du matériau SBA-15. Les quatre premiers Tableaux sont donc associés à chaque étape d'une cinétique de matériau de type SBA-15.

Contribution		Paramètres
Micelles sphériques $I_{sph}(q) = A_{sph} \frac{P_{sph}(q)}{P_{sph}(0)} S_{PY}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{sph} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{sph}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme sphères	$P_{sph}(q)$	$R_c$ rayon de cœur (en nm) $R_t$ rayon total (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires... ou $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm)
facteur de structure sphères dures (Percus-Yevick)	$S_{PY}(q)$	$R_{HS}$ rayon de sphères dures (en nm) $\phi_{HS}$ fraction volumique de sphères dures
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces		
gouttes de TEOS régime de Porod	$I_{Porod}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )

Tableau 3.2 – Début de cinétique : modèle de micelles sphériques en solution

Contribution		Paramètres
Micelles cylindriques $I_{cyl}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{PRISM}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_c$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_t$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm)
facteur de structure modèle PRISM	$S_{PRISM}(q)$	$\nu_{RPA}$ $R_{ex}$ Rayon de volume exclu (en nm), négligé souvent
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces		
inhomogénéités éventuelles régime de Porod	$I_{Porod}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )

Tableau 3.3 – Milieu de cinétique : modèle de micelles cylindriques en solution

Contribution		Paramètres
Coexistence entre micelles cylindriques libres et organisées $I_{trans}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} [pS_{PRISM}(q) + (1 - p)S_{Bragg}(q)]$		
facteur d'échelle proportion de cylindres libres		$A_{cyl} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$ $p$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_c$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_t$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm)
facteur de structure cylindres libres modèle PRISM	$S_{PRISM}(q)$	$\nu_{RPA}$ (souvent nul) $R_{ex}$ Rayon de volume exclu (en nm), négligé souvent
facteur de structure cylindres du réseau réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a$ paramètre de maille (en nm) $D$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg $\sigma_{DW}$ désordre thermique en pourcentage du paramètre de maille
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces/Terme USAXS		
grains de matériaux régime de Porod OU forme complète du grain de matériau	$I_{Porod}(q)$  $I_{USAXS}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )  Un terme d'échelle, deux grandeurs de taille, et un paramètre de polydispersité (voir Tableau 3.1)

Tableau 3.4 – Milieu de cinétique : Nucléation de la mésophase

Contribution		Paramètres
Micelles cylindriques organisées $I_{Bragg}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{Bragg}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_c$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_t$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho'_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm)
facteur de structure réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a$ paramètre de maille (en nm) $D$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg $\sigma_{DW}$ amplitude du désordre de position en pourcentage du paramètre de maille
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces/Terme USAXS		
grains de matériaux régime de Porod OU forme complète du grain de matériau	$I_{Porod}(q)$   $I_{USAXS}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )   Un terme d'échelle, deux grandeurs de taille, et un paramètre de polydispersité (voir Tableau 3.1)

Tableau 3.5 – Fin de cinétique : Mésophase hybride

Dans le chapitre 6 sont étudiés la formation de matériaux à base de tensioactifs fluorés. Or, ces synthèses ont lieu en fort excès de micelles. Donc, lors de la nucléation de la mésophase hybride, il y a un mélange entre des micelles cylindriques en mésophase et des micelles fluorés (sphériques ou short wormlike). Ces deux termes doivent être pris en compte pour le calcul de l'intensité diffusée, comme le montrent les deux Tableaux suivants :

Contribution		Paramètres
Micelles sphériques $I_{sph}(q) = A_{sph} \frac{P_{sph}(q)}{P_{sph}(0)} S_{PY}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{sph} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{sph}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme sphères	$P_{sph}(q)$	$R_c$ rayon de cœur (en nm) $R_t$ rayon total (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires... ou $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm)
facteur de structure sphères dures (Percus-Yevick)	$S_{PY}(q)$	$R_{HS}$ rayon de sphères dures (en nm) $\phi_{HS}$ fraction volumique de sphères dures
Micelles cylindriques organisées $I_{Bragg}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{Bragg}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n_2(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_{c2}$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_{t2}$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_{h2} = R_{t2} - R_{c2}$ ) $\alpha_2 = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho'_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma_2$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int2}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm)
facteur de structure réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a$ paramètre de maille (en nm) $D$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg $\sigma_{DW}$ amplitude du désordre de position en pourcentage du paramètre de maille
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces/Terme USAXS		
grains de matériaux régime de Porod	$I_{Porod}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )

Tableau 3.6 – Mélange entre micelles sphériques en solution + Mésophase 2D-hexagonale



Contribution		Paramètres
Micelles short wormlike $I_{flex}(q) = A_{flex} \frac{P_{flex}(q)}{P_{flex}(0)} S_{PRISM}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{flex} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{flex}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres flexibles	$P_{flex}(q)$	$R_c$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_t$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $b_{Kuhn}$ longueur de Kuhn (en nm) $L_C$ longueur de contour (en nm)
facteur de structure modèle PRISM	$S_{PRISM}(q)$	$\nu_{RPA}$ $R_{ex}$ Rayon de volume exclu (en nm), négligé souvent
Micelles cylindriques organisées $I_{Bragg}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{Bragg}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n_2(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_{c2}$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_{t2}$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_{h2} = R_{t2} - R_{c2}$ ) $\alpha_2 = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho'_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma_2$ polydispersité sur les rayons micellaires $\sigma_{int2}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm)
facteur de structure réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a$ paramètre de maille (en nm) $D$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg $\sigma_{DW}$ amplitude du désordre de position en pourcentage du paramètre de maille
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces/Terme USAXS		
grains de matériaux régime de Porod	$I_{Porod}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )

Tableau 3.7 – Mélange entre micelles short wormlike en solution + Mésophase 2D-hexagonale

Enfin, toujours dans le Chapitre 6, nous avons aussi étudié des matériaux dits bimodaux, c'est-à-dire avec deux arrangements de Bragg. Les spectres, complexes, mélangent le signal des deux mésophases, plus un excès de micelles sphériques en solution.

Contribution		Paramètres
Micelles sphériques $I_{sph}(q) = A_{sph} \frac{P_{sph}(q)}{P_{sph}(0)} S_{PY}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{sph} = n(\rho_{core} - \rho_0)^2 P_{sph}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme sphères	$P_{sph}(q)$	$R_c$ rayon de cœur (en nm) $R_t$ rayon total (en nm) (équivalent à $D_h = R_t - R_c$ ) $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $\sigma$ polydispersité sur les rayons micellaires... ou $\sigma_{int}$ gradient d'interface entre la couronne et le solvant (en nm)
facteur de structure sphères dures (Percus-Yevick)	$S_{PY}(q)$	$R_{HS}$ rayon de sphères dures (en nm) $\phi_{HS}$ fraction volumique de sphères dures
Mésophase M1 $I_{M1}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{Bragg}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n_1(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_1$ rayon des micelles (en nm) $L$ longueur des cylindres (en nm, le même pour les deux mésophases)
facteur de structure réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a_1$ paramètre de maille (en nm) $D_1$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg (le même pour les deux mésophases)
Mésophase M2 $I_{M2}(q) = A_{cyl} \frac{P_{cyl}(q)}{P_{cyl}(0)} S_{Bragg}(q)$		
facteur d'échelle		$A_{cyl} = n_2(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$ en $(\text{cm}^{-1})$
facteur de forme cylindres (rigides)	$P_{cyl}(q)$	$R_{c2}$ rayon de cœur de la section (en nm) $R_{t2}$ rayon total de la section (en nm) (équivalent à $D_{h2} = R_{t2} - R_{c2}$ ) $\alpha_2 = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ terme de contraste entre le cœur et la couronne $L$ longueur des cylindres (en nm, le même pour les deux mésophases)
facteur de structure réseau 2D-hexagonal	$S_{Bragg}(q)$	$a_2$ paramètre de maille (en nm) $D_2$ taille des domaines de la mésophase (en nm) $\nu$ paramètre algébrique pour décrire la forme des pics de Bragg (le même pour les deux mésophases)
Fond d'oligomères		
oligomères de silice expression de Debye	$I_{fond}(q)$	$R_g$ rayon de giration (en nm) $B_g$ facteur d'échelle (en $\text{cm}^{-1}$ )
Terme d'interfaces/Terme USAXS		
grains de matériaux régime de Porod	$I_{Porod}(q)$	$K$ (en $\text{cm}^{-5}$ )

Tableau 3.8 – Synthèse de matériaux bimodaux : deux mésophases hybrides + excès de micelles sphériques

### 3.5 Méthode inverse - reconstruction de la densité électronique

Cette méthode a pour but, à partir des pics de Bragg mesurés dans l'espace réciproque en rayons X, de remonter à la densité électronique au sein de la section de la mésophase 2D-hexagonale.

En effet, pour une mésophase de type 2D-hexagonale, l'intensité diffusée se présente sous la forme de pics de Bragg localisés aux vecteurs  $q_{hk}$  du réseau réciproque. Ceci indique que  $I(q) = \sum_{hk} I_{hk} = \sum_{hk} \frac{|A_{hk}|^2}{V}$

$$\text{Or, } A(q) = TF[\rho(\vec{r})] \text{ donc } A(q_{hk}) = \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) e^{-i2\pi(hx+ky)}.$$

Si on définit les coefficients de Fourier  $F_{hk}$  tels que :

$$F_{hk} = \frac{1}{s_{\text{maille}}} A(q_{hk}) \quad (3.28)$$

et

$$F_{00} = \frac{1}{s_{\text{maille}}} \int_{\text{maille}} \rho(\vec{r}) d\vec{r} = \rho_{\text{moyen}} \quad (3.29)$$

alors par transformée de Fourier inverse on peut donner la décomposition de la densité électronique en série de Fourier :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{hk} F_{hk} e^{i2\pi(hx+ky)} = \rho_{\text{moyen}} + \frac{1}{s_{\text{maille}}} \sum_{hk \neq 00} F_{hk} e^{i2\pi(hx+ky)} \quad (3.30)$$

Les coefficients de Fourier sont à priori complexes, avec un terme d'amplitude  $|F_{hk}|$  et un terme de phase  $\phi_{hk}$ . Le terme d'amplitude peut être récupéré de l'intensité intégrée du pic de Bragg associé à l'ordre  $hk$ . En effet [6],

$$I^{int}(q_{hk}) = n(2\pi)^3 \frac{L}{s_{\text{maille}}} |F_{hk}|^2 \quad (3.31)$$

Le terme de phase  $\phi_{hk}$  est lui par contre indéterminé. Néanmoins, si on se place à une longueur d'onde éloignée du seuil d'absorption, on peut utiliser la loi de Friedel, qui donne  $|F_{hk}| = |F_{-h-k}|$  et  $\phi_{hk} = \phi_{-h-k}$ , alors

$$\rho(\vec{r}) - \rho_{\text{moyen}} = \frac{2}{s_{\text{maille}}} \sum_{hk, \text{demi-espace}} |F_{hk}| [\cos(\phi_{hk}) \cos(2\pi(hx+ky)) - \sin(\phi_{hk}) \sin(2\pi(hx+ky))] \quad (3.32)$$

En outre, le groupe d'espace d'une mésophase 2D-hexagonale est centro-symétrique, ainsi, avec l'origine au centre d'inversion  $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$ , les coefficients de Fourier sont réels, et les phases valent soit 0, soit  $\pm\pi$ . Enfin,  $F_{hk} = F_{-h-k}$ . On peut ainsi réécrire la densité électronique :

$$\rho(\vec{r}) - \rho_{\text{moyen}} = \frac{2}{s_{\text{maille}}} \sum_{hk, \text{demi-espace}} |F_{hk}| \cos(\phi_{hk}) \cos(2\pi(hx+ky)) = \sum_{hk} |F_{hk}| \cos(\phi_{hk}) \cos(2\pi(hx+ky)) \quad (3.33)$$

avec  $\cos(\phi_{hk}) = \pm 1$

Ainsi, on a :

$$\rho(\vec{r}) - \rho_{moyen} = \sum_{hk} \rho_{hk}(\vec{r}) \quad (3.34)$$

Donc, de l'intensité intégrée des pics  $hk$  mesurés expérimentalement, on peut, pour une combinaison de signes de  $\cos(\phi_{hk})$  donnée, calculer les différentes contributions  $\rho_{hk}(\vec{r})$  à la densité électronique. Attention cependant, pour un pic de Bragg de vecteur  $q_{hk}$ , il existe différentes combinaisons  $\{h, k\}$  associées à ce même vecteur. Ceci entraîne :

$$\rho_{hk}(\vec{r}) = \frac{1}{s_{maille}} |F_{hk}| \cos(\phi_{hk}) \sum_{\{hk\}, q=q_{hk}} \cos(2\pi(hx + ky)) \quad (3.35)$$

Enfin, la densité moyenne  $\rho_{moyen}$  est donnée par la valeur de la densité électronique en 0, car  $\rho(\vec{0}) = \rho_{core}$  :

$$\rho(\vec{0}) - \rho_{moyen} = \rho_{core} - \rho_{moyen} = \sum_{hk} \rho_{hk}(\vec{0}) \quad (3.36)$$

Bien entendu, la décomposition en série de Fourier de la densité électronique propose une infinité de terme  $F_{hk}$ . Plus on mesurera de pics de Bragg, meilleure sera la reconstruction électronique. Mais la méthode sera en même temps plus difficile à mettre en œuvre. En effet, cette méthode a une inconnu : la combinaison de signes des termes  $\cos(\phi_{hk}) = \pm 1$ . Pour  $N$  ordres de diffractions mesurés, il y a  $2^{N+1}$  combinaisons de signes possibles. Parmi celles-ci, il faut utiliser nos connaissances du système étudié pour écarter les combinaisons de signes qui donnent des densités électroniques non réalistes, et trouver par élimination la "bonne" combinaison.

Il est néanmoins possible de s'assurer de la bonne combinaison de signes en comparant méthode inverse et méthode directe.

En effet, de par la définition des coefficients de Fourier, ceux-ci sont du même signe que  $A(q_{hk})$ . Or, on a montré dans la partie précédente que pour des cylindres dans une mésophase 2D-hexagonale, l'amplitude de diffusion  $A(q) \propto \Delta\rho F_{cyl}(q) = \Delta\rho F_{CS}(q_{perp}) F_L(q_z)$  où  $F_{cyl}(q)$  est l'amplitude du facteur de forme des cylindres cœur-couronne,  $F_{CS}(q_{perp})$  sa composante suivant la section, et  $F_L(q_z)$  celle suivant la longueur.

Or,  $F_L(q_z)$  est associé à la longueur des cylindres donc à des grandes tailles dans l'espace réel. Il oscille donc sur de très petits vecteurs de diffusion dans l'espace réciproque. Seule sa valeur moyenne  $|F_L(q_z)|$  est mesurée.

Tout ceci implique que le signe du coefficient  $F_{hk}$  est le même que celui du terme  $\Delta\rho F_{CS}(q_{perp} = q_{hk})$  calculé dans l'espace direct. En outre, le terme  $F_{CS}(q)$  sert aussi "d'enveloppe" aux pics de Bragg. Il va moduler l'intensité du pic de Bragg en fonction de l'ordre  $hk$ .

Il est donc possible de comparer les résultats obtenus par la méthode réelle et la méthode inverse. Par exemple, pour un matériau SBA-15 après une heure de synthèse, la combinaison de signes valide pour la reconstruction de la densité électronique est  $\{-, -, +, +\}$  [124]. La Figure 3.9 donne à gauche  $F_{CS}(q)$  trouvé par la méthode directe (et permet de comparer à la combinaison de signes déduite de la méthode inverse) ; et à droite  $B F_{CS}(q)^2$  avec  $B$  un coefficient d'échelle, terme comparé aux valeurs de  $|F_{hk}|^2$  trouvées par la méthode inverse. Les deux méthodes donnent la même modulation des pics de Bragg en fonction de  $q = q_{hk}$ .

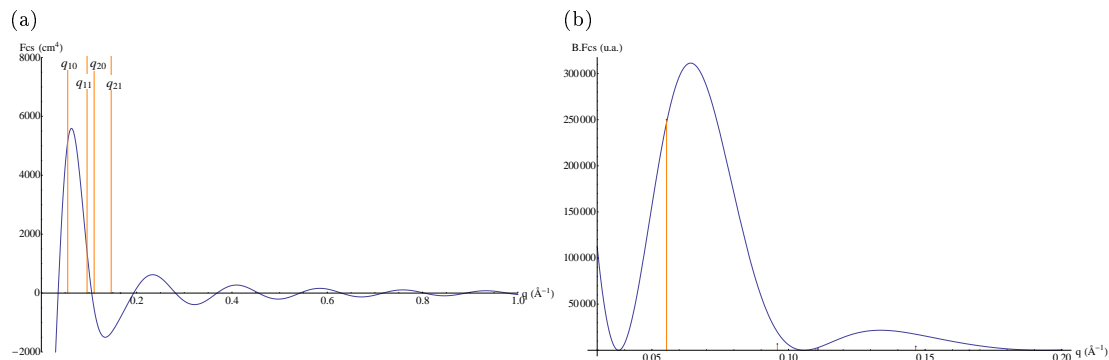


FIGURE 3.9 – Comparaison entre méthode directe et méthode inverse pour un matériau SBA-15 après une heure de synthèse. (a) La courbe en bleu est  $F_{CS}(q)$  calculé par la méthode directe pour des cylindres cœur-couronne dans le matériau. Les lignes oranges marquent la position en  $q$  des pics de Bragg. Sachant que le terme  $\Delta\rho < 0$ , la combinaison de signes associée à la reconstruction électronique est bien  $\{-, -, +, +\}$  (b)  $B.F_{CS}(q)$  calculé par la méthode directe (en bleu) comparé aux intensités des pics de Braggs mesurées pour la méthode inverse (en orange). C'est le terme  $F_{CS}(q)$  qui permet la modulation d'intensité des pics de Bragg.

## Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons vu les méthodes utilisées pour étudier les spectres expérimentaux obtenus en SAXS et SANS. Deux méthodes ont été présentées :

la méthode directe consiste à reproduire les spectres expérimentaux en calculant l'intensité diffusée théorique pour un modèle donné. Nous avons présenté les calculs théoriques dans le cas de micelles sphériques cœur - couronne en solutions, de micelles cylindriques cœur - couronne en solution, ou organisées au sein d'une mésophase 2D-hexagonale, ou une coexistence entre micelles en solution et en mésophase. Grâce à cette méthode, on peut déterminer de façon quantitative des informations sur la taille et la forme d'objets en solution comme les micelles; mais aussi sur les interactions entre ces objets ou le nombre d'objets diffusants.

Nous avons vu que la mésophase 2D-hexagonale se présente sous forme de grains, dans lesquels se trouvent les micelles hybrides organisées. L'intensité diffusée par ces grains se décompose en deux termes, les pics de Bragg associés à l'ordre à longue distances entre les micelles dans le grain, et une diffusion centrale de l'ensemble du grain (diffusion aux très petits angles, accessible seulement lors de mesures USAXS).

Nous avons en outre présenté l'ensemble des modèles utilisés - et les paramètres associés - durant ce travail de thèse pour décrire les différents systèmes étudiés, le tout sous forme de Tableaux. Ces Tableaux ont pour but de faciliter la lecture dans les Chapitres ultérieurs, et des renvois y sont présents pour aider le lecteur.

Après la précipitation du matériau et l'apparition de la phase 2D-hexagonale, il est possible de caractériser le système soit par la méthode directe et de donner des informations précises et sur l'ordre 2D-hexagonal (dimension de la maille, taille des domaines, désordre...) et sur les micelles qui composent la mésophase (rayons, densités électroniques...); ou encore par la méthode inverse de reconstruction de la densité électronique, méthode qui permet d'éviter toute hypothèse sur l'ordre 2D-hexagonal.

## Chapitre 4

# Formation d'un matériau modèle, le matériau SBA-15

*Ce quatrième chapitre s'intéresse au matériau modèle SBA-15.*

*Une étude complète par diffusion des rayons X aux petits angles nous a permis de décrire, non seulement qualitativement mais aussi quantitativement, les différentes étapes d'une synthèse de ce type de matériau.*

*En dehors du type de tensioactif employé qui reste le P123, nous avons cherché à comprendre l'effet de tous les autres paramètres de synthèse. Les études de SAXS in situ nous ont notamment permis de caractériser et quantifier les effets de l'acide employé lors de la synthèse, ainsi que de la quantité de TEOS ajoutée.*

*Nous avons en outre effectué une étude en cryo-microscopie électronique dans le but de visualiser directement l'ensemble des étapes de synthèse.*

*Cette étude permet ainsi de répondre aux questions encore en suspens sur ce type de systèmes : le mécanisme de formation CTM fait-il intervenir l'hypothèse transition "sphères-cylindres" ou l'hypothèse réservoir? Quand apparaissent les poches de séparation de phase?*

Publication 1 : Manet S., Schmitt J., Impéror-Clerc M., Zholobenko V., Durand D., Oliveira C., Pedersen J., Gervais C., Baccile N., Babonneau F., Grillo I., Meneau F. and Rochas C., **Kinetics of the Formation of 2D-Hexagonal Silica Nanostructured Materials by Nonionic Block Copolymer Templating in Solution**, *J. Phys. Chem B* (2011), 115, 11330-11344

# Introduction : le matériau SBA-15 - un matériau modèle ?

Depuis sa découverte en 1998 [28], le matériau SBA-15 est intensément étudié par les scientifiques. En effet, ce matériau a beaucoup d'atouts, comme une taille des pores ajustable (avec des tailles de pores allant de 5 à 30 nm avec ajout d'un agent gonflant [29]), une large épaisseur des parois (de 3 à 6 nm en fonction des conditions de synthèse [95]) qui rend le matériau robuste, une très grande surface spécifique (de 700 à 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> [95]), une synthèse simple via le mécanisme CTM, et surtout un arrangement des pores suivant des longs canaux ordonnés en un réseau 2D-hexagonal, qui permettent d'envisager une multitude d'applications. Parmi ces applications, on trouve la séparation chimique ou plus généralement l'utilisation en tant que support pour la catalyse hétérogène et enzymatiques, ainsi que l'utilisation en tant que moule pour la fabrication de nanoparticules métalliques ou d'oxydes métalliques dans la porosité.

Ce matériau peut être synthétisé dans une gamme de températures assez large (de 30 à 80°C), en conditions acides ou super-acides, et pour différents rapports molaires P123/source inorganique [29]. Les synthèses de ce matériaux dépendent donc d'un nombre important de paramètres, une étude poussée de ce matériau peut ainsi donner des indications sur le rôle de chaque paramètre dans la formation de la mésophase hybride organique-inorganique.

Si classiquement, le matériau est formé par un mélange de P123 et de TEOS en conditions super-acides, d'autres Pluronic peuvent être utilisés comme tensioactifs (P103, P65, P85...) [29]. Le groupe de *Viveka Alfredsson* (Université de Lund, Suède) synthétise par exemple le SBA-15 à partir de P104 et de TMOS [125]. De plus, comme nous avons pu le voir lors du Chapitre 1, d'autres matériaux issus de tensioactifs non-ioniques présentent un arrangement poreux de type 2D-hexagonal (les HMS issus d'amines, les MSU issus de tensioactifs oxyéthylénés qui adoptent une structure vermiforme, et les matériaux issus de tensioactifs fluorés (qui font l'objet du Chapitre 6)). Ceci est encore un argument en faveur de l'étude du SBA-15 : comprendre finement le mécanisme d'auto-assemblage entre le P123 et le TEOS permettra de transposer ce mécanisme à l'ensemble des Pluronic, et plus généralement aux tensioactifs non-ioniques. Ceci pourrait permettre par exemple de comprendre pourquoi les matériaux MSU n'arrivent pas à maintenir un arrangement 2D-hexagonal après extraction du tensioactif, alors que celui-ci a aussi une tête polaire PEO.

Son intérêt pour la communauté, le contrôle que l'on peut avoir sur les conditions de synthèse ainsi que la versatilité des conditions de préparation font de ce matériau SBA-15 un bon candidat pour comprendre en profondeur la formation des matériaux méso-structurés organisés à partir de tensioactifs non-ioniques.

Ceci explique pourquoi ce matériau fait l'objet d'une littérature abondante : que ce soit par des études de SAXS [126, 124], de spectroscopie [127] ou de microscopie électronique [128, 129].

Comme on a pu le voir dans le Chapitre 2, parmi l'ensemble des techniques employées, le SAXS *in situ* est un outil de choix pour comprendre finement la formation de ce matériau. Cette technique, en plus d'être non invasive et de permettre de suivre en temps réel la cinétique, est quantitative. Elle permet de donner des dimensions précises aux micelles étudiées, à l'organisation 2D-hexagonale; ou encore de donner la quantité de silice incorporée dans la couronne micellaire. Elle permet en outre d'avoir accès aux forces d'interactions entre les objets au sein de la solution. Couplée à la cryo-microscopie électronique qui a l'avantage de donner une visualisation directe des objets en solution, l'étude présentée dans ce Chapitre décrit de la façon la plus complète possible la formation du matériau.

## 4.1 Mise en place de l'étude - protocole expérimental

### 4.1.1 Les enjeux de l'étude

Au sein de l'équipe, de premières études de la cinétique de formation du matériau SBA-15 ont été effectuées en SAXS [130, 131], et en SANS [132]. L'étude des spectres de diffusion obtenus en 2003 au Synchrotron LURE à Orsay a permis de mettre en lumière le phénomène de contraction du réseau 2D hexagonal au fur et à mesure de la condensation de la silice au sein de la mésophase [130]. En 2005, une étude, toujours au LURE, a mis en évidence la présence de micelles cylindriques avant la précipitation

de la phase 2D-hexagonale [131]. Ces résultats ont été appuyés par une étude neutrons en 2006 sur D22 à l'ILL, étude qui a permis de clarifier la présence de 3 étapes au sein de la cinétique : micelles sphériques en solution au début de la cinétique, suivies de micelles cylindriques hybrides organiques-inorganiques, qui finissent par s'organiser en une mésophase 2D-hexagonale [132]. L'ensemble de ces résultats a été résumé en 2008 [133].

Ces résultats ont été corroborés par des groupes extérieurs, autant par des études SAXS [126, 124], que de microscopie électronique [129].

Une autre étude de 2007 a permis de mettre en avant l'importance du contrôle de la température lors des premières étapes de la synthèse. Cette étude a notamment montré que sur les dix premières minutes, il existe une fenêtre de température de 28 à 55°C optimum, et que le changement de cette température induit des changements dans la microporosité du matériau [134].

Si les différentes étapes sont qualitativement bien connues, aucune étude ne donne d'informations quantitatives à toutes les étapes de la cinétique. En particulier, la transition entre micelles sphériques et micelles cylindriques, ainsi que les mécanismes qui permettent cette transition, sont peu connus. Les réponses à ces questionnements sont au cœur de notre étude.

En outre, il y a durant la synthèse une séparation de phase entre une phase riche en silice et micelles (que l'on appellera "poches" de silice) et la solution. Il existe un désaccord au sein de la communauté scientifique sur la période de la séparation de phase. Certains groupes, dont notamment celui de Viveka Alfredsson, avancent que la formation de "poches" de silice est faite avant la formation des micelles cylindriques [128, 135, 136]; tandis que d'autres groupes, dont le nôtre, avancent l'hypothèse que cette séparation de phase a lieu au moment de la précipitation de la mésophase 2D-hexagonale [129, 133]. Cette étude a aussi pour but de tenter de trancher sur ce questionnement.

Enfin, les synthèses du matériau SBA-15 dépendent de nombreux paramètres (température de synthèse, acidité, contre-ion employé, rapport P123/TEOS, mais aussi effet de l'agitation (Chapitre 5)...). Afin de mieux comprendre la nature des interactions entre les micelles de tensioactifs et les espèces silicatées en solution, nous avons choisi de nous focaliser sur deux paramètres pouvant modifier ces interactions : le rapport molaire P123/TEOS pour comprendre l'existence d'un rapport optimum [137]; mais aussi la nature de l'acide employé afin de comprendre le rôle des contre-ions présents en solution dans le mécanisme d'auto-assemblage.

Pour mener ce projet à bien, notamment concernant le rôle du contre-ion, l'étude a été menée en deux temps :

- l'effet du contre-ion avant l'ajout de TEOS sur la structure des micelles [138].
- l'étude de la cinétique en présence de différents contre-ions, à différentes concentrations, ou de différentes quantités de précurseur [Publication 1].

Ce Chapitre présente les différents résultats obtenus.

#### 4.1.2 Les différents échantillons

Les échantillons sont préparés suivant le protocole décrit dans le Chapitre 1. On rappelle ici brièvement les conditions utilisées :

- 80 g de solution aqueuse de P123 à 2.5 wt% en milieu acide sont placés à 40°C sous agitation (pendant une heure).

Pour l'échantillon de référence, les compositions molaires sont les suivantes : HCl/H<sub>2</sub>O/P123/TEOS = 6/200/0.017/1.

Pour les études en SAXS *in situ*, les échantillons suivants ont été préparés :

- variation de la nature de l'acide :



Échantillon	Acide	concentration en acide (M)	pH
A	HCl	1.6	< 0.1
B	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.8	< 0.1
C	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.6	0.9
D	HBr	1.6	< 0.1
E	HNO <sub>3</sub>	1.6	< 0.1

Tableau 4.1 – Variation de la nature de l'acide

L'échantillon A est l'échantillon témoin, préparé dans les conditions standards de synthèse, c'est-à-dire en présence d'HCl à 1.6 M. Pour les échantillons B à E, seule la nature de l'acide est modifiée, tous les autres composants (TEOS, P123...) sont introduits dans les mêmes proportions. La concentration d'acide est toujours de 1.6 M, sauf pour l'échantillon B (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> qui est à 0.8 M), afin de garder la même concentration en H<sup>+</sup>. L'échantillon C (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) correspond à un acide faible, on a alors gardé la concentration de référence 1.6 M.

-variation du nombre de moles de TEOS :

Échantillon	rapport TEOS	ratio molaire P123/TEOS	pH
A	TEOS 1 (HCl)	0.017/1	< 0.1
A-0.5	TEOS 0.5	0.017/0.5	< 0.1
A-2	TEOS 2	0.017/2	< 0.1

Tableau 4.2 – Variation de la quantité de silice

Tous les autres composants (solvant, P123...) sont introduits dans les mêmes proportions. Ici, on étudie l'influence de la quantité de TEOS sur la cinétique.

Pour l'étude en microscopie électronique, nous sommes partis de l'échantillon C (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), qui a été étudié avant l'ajout de TEOS, puis plusieurs échantillons ont été prélevés durant la synthèse après ajout de TEOS. Chaque prélèvement a été dilué x25 à pH constant.

### 4.1.3 Études - Protocole expérimental

#### Études in situ au SAXS

Les cinétiques de synthèses ont été effectuées au synchrotron Soleil et à l'ESRF, via le montage utilisant une pompe péristaltique décrit dans le Chapitre 2.

A SOLEIL, sur la ligne SWING, les photons avaient pour énergie  $E = 12$  keV. La distance échantillon caméra était de 3.28 m. Ainsi les modules des vecteurs de diffusion accessibles étaient compris entre  $3.3 \times 10^{-4} \leq q \leq 1.57 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Tandis qu'à l'ESRF, sur la ligne D2AM, l'énergie des photons était de  $E=11$  keV, la distance échantillon-caméra de 1.623 m, ce qui donne une gamme de vecteurs de diffusion  $1.0 \times 10^{-3} \leq q \leq 1.6 \times 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour tous les échantillons, l'ajout de TEOS démarre la cinétique, et est notre origine des temps.

Pour les échantillons A, B et C, 200 spectres ont été acquis. Le premier spectre a été pris 1 minute après l'ajout de TEOS, et les suivants toutes les 20 secondes (pour les échantillons A et B), ou toutes les 50 secondes (échantillon C).

120 spectres ont été acquis pour les échantillons D, A-0.5 et A-2 et 150 spectres pour le E; avec le premier spectre mesuré 1 min après l'ajout de TEOS, et les suivants toutes les 30 secondes.

Chaque spectre a un temps de pose de 2 secondes.

Les spectres sont donnés en échelle absolue, suivant le traitement décrit dans le Chapitre 2 (cf 2.1.2 page 59).

## Études au cryo-MET et au MET

Pour le cryo-MET, on a choisi de se placer dans l'acide phosphorique (échantillon C), car la cinétique est suffisamment lente pour permettre de prélever assez de grilles au cours du temps (voir plus loin, Figure 4.9 donnant les temps déduits du SAXS *in situ*).

La première étape de notre étude en cryo-MET fut de visualiser les micelles seules, sans TEOS.

Une première étude préliminaire a été effectuée sur des échantillons ayant pour concentration en P123 25 mg/ml (=2.5 wt%), soit la concentration standard utilisée lors des synthèses. Si on pouvait sur les clichés obtenus s'assurer de la présence de notre matériel, la trop forte concentration nous empêchait de visualiser correctement les objets, qui se superposaient.

On a donc par la suite dilué systématiquement 25 fois les échantillons avant dépôt sur la grille pour se ramener à une concentration en P123 de 1 mg/ml.

On note qu'on ne prépare pas directement des échantillons à 1 mg/ml, et ce bien qu'on soit toujours au-dessus de la CMC (0.03 mg/ml à 25°C), car la cinétique se déroulerait tout à fait différemment, et on ne pourrait plus lier nos résultats avec ceux du SAXS. En détail, le protocole de préparation est le suivant :

- 1) prélèvement de 0.1 ml de solution de synthèse
- 2) Dilution dans 2.4 ml de solvant (solution d' $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $[\text{H}^+] = 0.16\text{M}$ ,  $\text{pH} = 0.9$ )
- 3) Agitation au vortexeur pendant 30 s
- 4) Préparation de la grille de microscopie électronique au bout de 5 min ou 5h (Temps d'attente entre le dépôt et l'épongeage : 1 minute, temps d'épongeage : 8-10 s, cryo-fixation avec le cryo-plongeur du LPS)

Six grilles ont été préparées :

Deux (a et b) pour la solution diluée 5 h avant préparation des grilles.

Deux (c et d) pour la solution diluée 5 min avant préparation des grilles.

Deux (e et f) pour une solution témoin (le solvant= $\text{H}_2\text{O}$ ) diluée 5 min avant préparation des grilles.

A chaque fois, deux grilles avec deux durées d'épongeages différentes (8 sec et 10 sec) ont été préparées, afin de tester l'influence de ce paramètre.

Une fois cette première étape effectuée, nous avons suivi une cinétique entière. Après ajout du TEOS à la solution de P123+ $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 2.5wt% en P123, une grille a été préparée toutes les 30 minutes pendant 4 heures, suivant le protocole décrit précédemment et avec un temps d'attente de 5 minutes entre la dilution et la préparation de la grille. Les échantillons sont nommés  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - XXmin par la suite.

Enfin, des observations complémentaires en MET conventionnel ont permis de visualiser directement le matériau hybride obtenu en solution après plusieurs jours. Dans ce cas, la solution de synthèse a été directement déposée sur une grille et laissée séchée, sans dilution et sans cryo-fixation en film mince.

## 4.2 Étude des spectres de diffusion

### 4.2.1 Remarques générales

La Figure 4.1 montre les études SAXS *in situ* pour les échantillons A-1, B, D et E, en une représentation couleur-2D. Ce type de figure permet de visualiser simplement l'ensemble d'une cinétique. L'intensité diffusée est affichée en fonction du temps (axe vertical) et du vecteur de diffusion  $q$  (axe horizontal). L'intensité augmente suivant l'ordre : bleu (intensités basses), vert, jaune et rouge (intensités fortes). Pour chaque cinétique, le premier spectre a été enregistré une minute après ajout du TEOS à la solution.

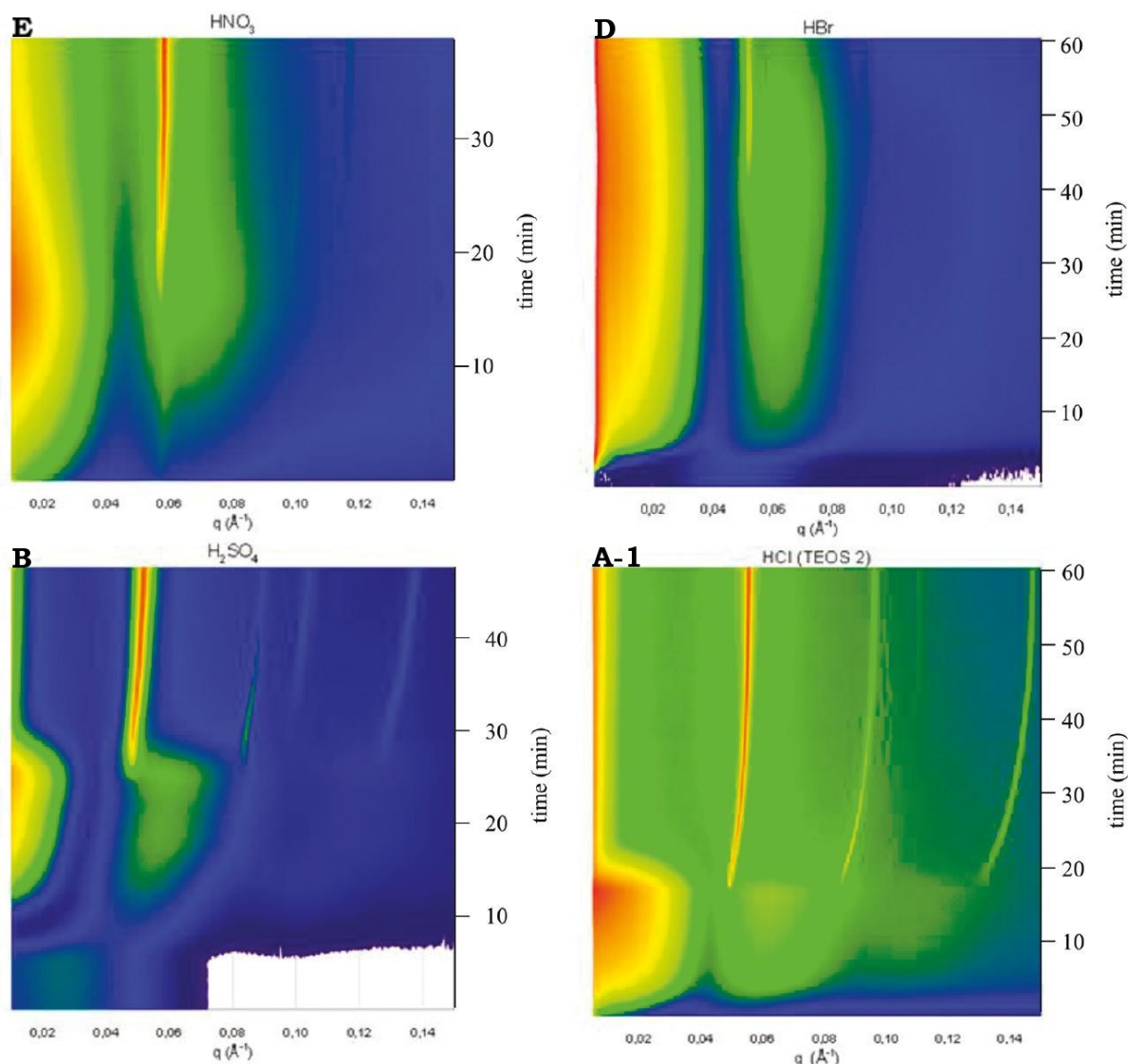


FIGURE 4.1 – Représentation couleurs-2D des cinétiques SAXS *in situ* des échantillons E (HNO<sub>3</sub> - ESRF), D (HBr - SOLEIL), B (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - ESRF) et A-0.5 (HCl, TEOS2 - SOLEIL). Pour chaque représentation 2D, l'intensité diffusée est affichée en fonction du temps (axe vertical) et du vecteur de diffusion  $q$  (axe horizontal). L'intensité croît suivant l'ordre : bleu < vert < jaune < rouge. La zone blanche pour l'échantillon B traduit une zone non exploitable car d'intensité trop faible.

Grâce à cette figure, on peut très facilement isoler le moment de la précipitation de la mésophase par l'apparition des pics de Bragg, en opposition avec le signal plus étalé qui est observé durant la première partie de la cinétique. Le décalage des pics de Bragg vers des valeurs de  $q$  plus élevées en fonction du temps traduit un rétrécissement du pas du réseau.

En outre, cette figure permet de montrer que l'ensemble de ces synthèses suivent la même évolution.

Ainsi, si dans la suite nous raisonnons sur l'échantillon A, l'ensemble des observations faites pour cet échantillon est valable pour tous les échantillons étudiés.

L'ensemble des spectres des différents échantillons a pu être étudié grâce au modèle présenté dans le Chapitre 3.

La Figure 4.2 donne l'ensemble des spectres de la cinétique effectuée avec l'échantillon A.

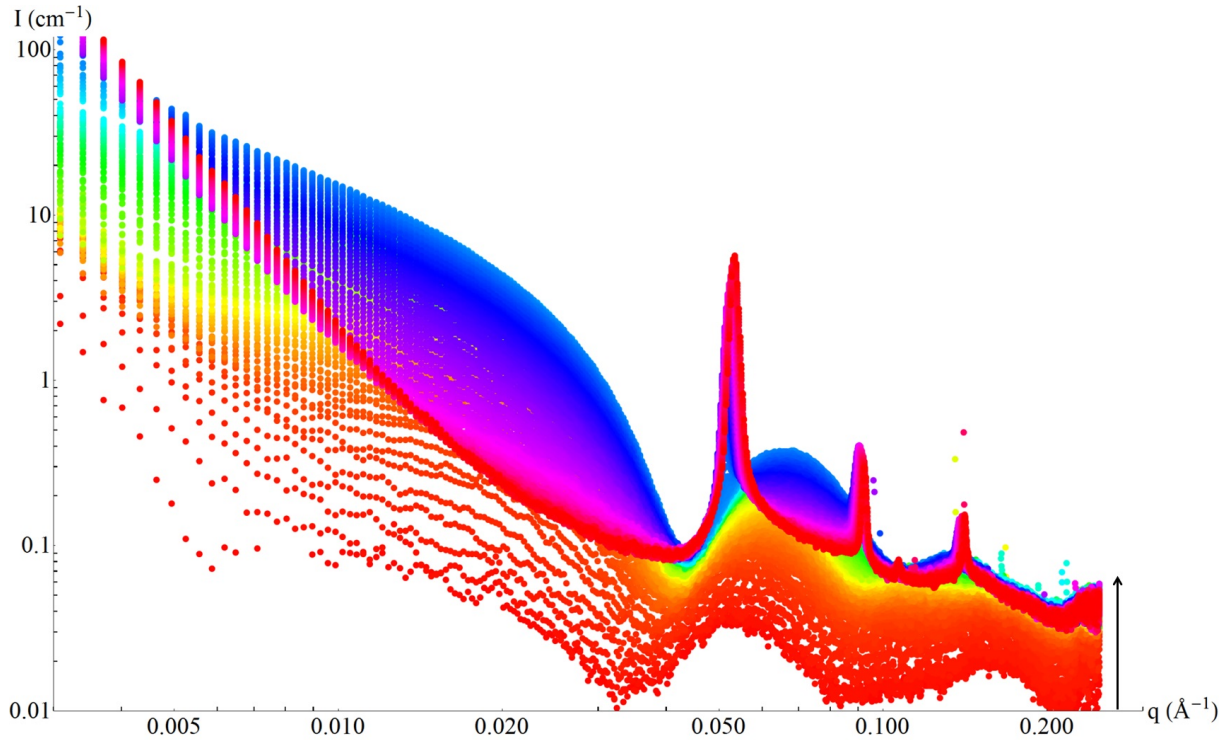


FIGURE 4.2 – Ensemble des spectres de diffusion de l'échantillon A (HCl). L'intensité diffusée  $I(q)$  est en  $\text{cm}^{-1}$ , le vecteur de diffusion  $q$  en  $\text{\AA}^{-1}$ . Les spectres sont donnés dans une représentation double-logarithmique ( $\log(q) - \log(I(q))$ ). La flèche indique le sens de la cinétique.

Avant ajout de TEOS, on peut toujours modéliser les spectres par le signal de micelles sphériques en solution, ceci pour tous les échantillons. Le facteur de forme des micelles sphériques en solution est donné par un plateau aux petits angles puis une oscillation (dont le premier minimum est aux alentours de  $q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  pour l'échantillon A) (Figure 4.2).

Après ajout du TEOS, il existe un signal supplémentaire aux petits angles ( $q < 0.005 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ce signal suit pour les premiers spectres une pente en  $q^{-4}$ , et est modélisé par un terme de Porod attribué aux interfaces entre les gouttes de TEOS et la solution. La surface spécifique des gouttes de TEOS peut ainsi être estimée grâce à la constante de Porod  $K$ . Les surfaces spécifiques déduites sont de l'ordre de 100 à  $300 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui donne des gouttes moyennes de TEOS de l'ordre du micromètre. Avec l'hydrolyse progressive du précurseur inorganique, ce terme de Porod décroît en intensité. Pour certains échantillons, il finit par disparaître, pour d'autres comme l'échantillon A, il reste une contribution.

Au cours de la cinétique, le signal évolue avec notamment l'apparition d'un signal en  $q^{-1}$  aux petits angles. Ceci traduit un changement dans la forme des micelles.

Plus tard dans la cinétique, lorsque le matériau précipite, on aperçoit la formation de cinq pics de Bragg. Leurs positions normalisées par rapport au premier pic ( $1 : 3^{1/2} : 2 : 7^{1/2} : 3$ ) nous permet de nous assurer qu'il s'agit d'un ordre de type 2D-hexagonal. Dans le même temps, le terme en  $q^{-4}$  des petits angles augmente fortement (cette fois-ci, ce terme est dû aux interfaces entre la mésophase hybride en formation et le solvant). Enfin, le signal des micelles libres tend à disparaître.

De cette étude, on peut déterminer quatre étapes à la cinétique, quatre étapes que l'on retrouve pour l'ensemble des échantillons. Ces quatre étapes sont résumées dans la Figure 4.3.

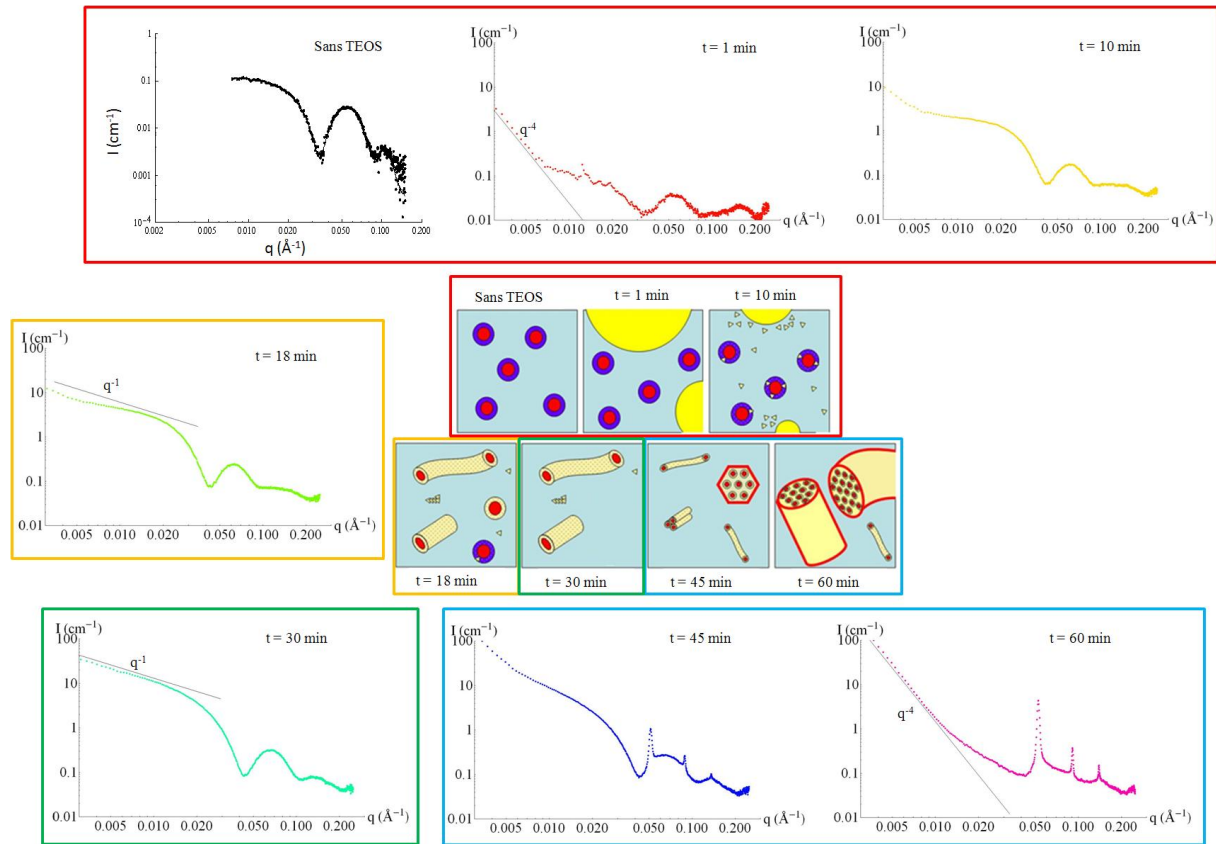


FIGURE 4.3 – Modèle du système au cours du temps avec pour chaque étape le spectre de diffusion de l'échantillon A associé. Les temps sont ceux de la cinétique A.

1) En début de cinétique, le signal est assez faible, notamment aux petits angles, mais l'intensité va en augmentant, en accord avec l'addition de TEOS, donc de silice, au sein de la solution. Le facteur de forme évolue avec le temps, tout comme la pente à petits angles. **Toute cette première étape peut néanmoins être décrite par un modèle de micelles sphériques en solution**, avec une couronne de plus en plus contrastée au fur et à mesure du temps. Pour l'échantillon A, cette première étape va du spectre 1 (1 min) au 40 (13 min).

2) La seconde étape est caractérisée par de forts changements dans le signal à petits angles, avec l'apparition progressive d'une pente en  $q^{-1}$  qui se rajoute au signal. Aucun fit, qu'ils soient basés sur un modèle de micelles sphériques ou cylindriques, ne parvient à décrire de façon totalement satisfaisante cette période. Celle-ci est considérée comme étant **une zone de transition où les micelles ne sont ni toutes sphériques, ni toutes cylindriques**, et s'arrête au spectre 60 (20 min 40s) pour l'échantillon A.

3) La troisième étape montre une pente en  $q^{-1}$  pour  $q \leq 0.03 \text{ \AA}^{-1}$  qui est caractéristique du comportement d'objets allongés rigides. Toute cette zone qui précède la nucléation du matériau (au spectre 115 (39 min) pour l'échantillon A) peut être décrite via **le modèle de micelles hybrides cylindriques**.

4) **La dernière étape correspond à la précipitation de la mésophase hybride**. L'intensité du signal de la mésophase augmente alors que dans le même temps, celle des micelles libres diminue. Cette région est très bien modélisée par le modèle de coexistence entre micelles cylindriques libres et la mésophase, puis par la mésophase uniquement, jusqu'à la fin de la cinétique (spectre 200 - 67 min 20s).

## 4.2.2 Le début de la cinétique - modèle sphérique

Modèle de micelles sphériques - cf Tableau 3.2 page 85

La Figure 4.4 montre les spectres 1 à 50 de l'échantillon A avec leur fits sphériques associés, ainsi que les valeurs des paramètres du modèle cœur-couronne de micelles sphériques.

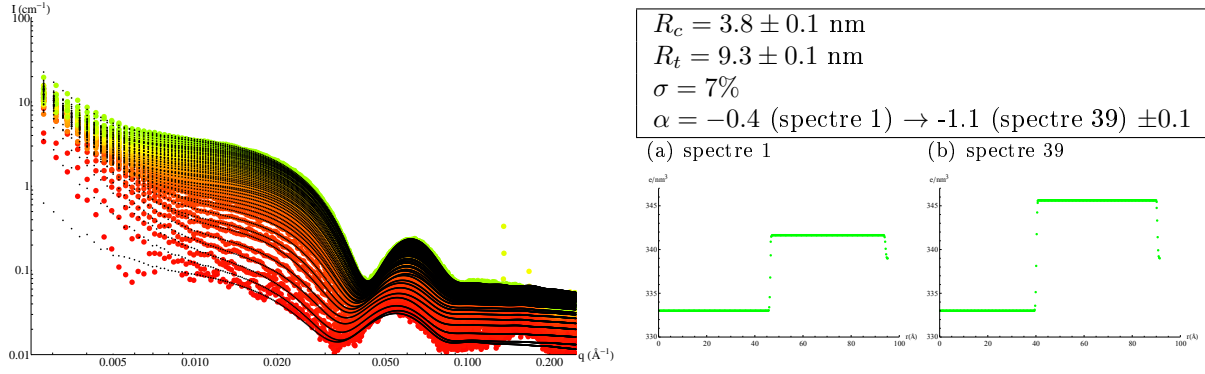


FIGURE 4.4 – (à gauche) Spectres 1 à 50 de l'échantillon A, avec en noir les fits associés. Les fits ont été réalisés suivant le modèle de micelles cœur-couronne sphériques défini dans le Chapitre 3. Représentation en échelle double logarithmique. (à droite) Paramètres du modèle de micelles sphériques cœur-couronne, et profils de densité électronique pour les premiers et derniers spectres décrits de façon satisfaisante par ce modèle.

Durant cette première partie de la cinétique, il y a tout d'abord une très légère baisse des rayons de cœur et total des micelles ( $R_c$  passe de 4.5 nm à 3.9 nm à  $t=3$  min et  $R_t$  de 9.6 à 9.3 nm dans le même temps) avant que ceux-ci ne se stabilisent. Puis, après 3 min de réaction, il n'y a pas d'évolution notable des deux rayons au cours du temps, et c'est uniquement le paramètre  $\alpha$  qui change. L'augmentation de  $|\alpha|$  est en accord avec un enrichissement de silice des couronnes micellaires. Cet argument est primordial car il permet de valider le modèle de transition des micelles de sphères à cylindres (au détriment du modèle réservoir). C'est par un enrichissement progressif de la couronne micellaire que la courbure de ces objets est modifiée, permettant leur changement de forme.

De plus, pour certains échantillons, on modélise mieux les petits angles en incluant un terme d'interaction correspondant à un modèle de sphères dures. Le rayon de sphères dures est légèrement supérieur à celui des micelles  $1.5 \geq \frac{R_{HS}}{R_t} \geq 1$ , et reste relativement constant. Quant à la fraction volumique de sphères dures  $\phi_{HS}$ , celle-ci est assez faible, ce qui est en accord avec un pourcentage en poids de tensioactif de 2.5 wt%. Elle finit par chuter drastiquement au moment de la fin de validité du modèle sphérique. Cette baisse des interactions est à mettre en corrélation avec la consommation des micelles sphériques pour former les micelles cylindriques, ce qui diminue la concentration des micelles sphériques et rend le terme d'interaction pratiquement inexistant. Néanmoins, ce terme reste une modulation fine du signal aux petits angles, et n'est par exemple pas nécessaire pour l'échantillon A ( $\phi_{HS} \approx 0.04$ ).

On constate en outre, uniquement pour l'échantillon A, sur le premier spectre une oscillation supplémentaire pour  $q > 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette oscillation finit par disparaître dans les premiers temps de la cinétique, et n'est observée pour aucun autre échantillon. Elle est supposée être due à un problème de soustraction de fond durant la mise en absolue car le signal des micelles est très faible dans cette gamme. A cause de ce problème de soustraction aux grands angles pour cet échantillon, les premiers spectres ne sont étudiés que jusqu'à  $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Ceci influe uniquement sur la valeur du terme de fond d'oligomères de silice qui constitue la majorité du signal à ces vecteurs de diffusion.

En plus du signal micellaire, il existe un signal de fond qui est décrit par des oligomères de silice, dont la taille ( $R_g$  rayon de giration des oligomères) et le nombre ( $B_g$  facteur d'échelle du terme de fond) augmentent avec le temps, induisant que de plus en plus de silice est hydrolysée et condensée en petits oligomères au sein de la solution. Ce point est adressé plus loin (section 4.3). En outre, le terme de Porod en  $q^{-4}$  aux petits angles ne diminue pas avec le temps, indiquant qu'il reste des hétérogénéités dans le système.

### 4.2.3 La transition sphères-cylindres

Modèle de micelles sphériques - cf Tableau 3.2 page 85 / micelles cylindriques - cf Tableau 3.3 page 85

A partir du spectre 40, les fits associés au modèle sphérique montrent une diminution importante du rayon de cœur des micelles (qui passe de 3.9 à 3.1 nm entre 13 et 16 min), une baisse brutale du terme d'interactions entre micelles ( $\phi_{HS}$  chute à 0% dans les mêmes temps), ainsi que de profondes modifications du terme de contraste. Tous ces éléments indiquent que les micelles sont en train de subir de forts changements dans la solution.

De plus, entre les spectres 46 et 60, il existe une zone que ni le modèle de micelles sphériques, ni celui de micelles cylindriques n'est capable de modéliser correctement. Cette zone est présente pour tous les échantillons (plus ou moins étendue dans le temps en fonction des cas). Celle-ci est délimitée de la manière suivante. Entre les spectres 40 et 46, les variations importantes de la fraction volumique de sphères dures indiquent le début de la consommation des micelles sphériques pour former les micelles hybrides cylindriques. Après le spectre 46, si l'on continue à proposer des fits issus du modèle sphérique, on observe un décrochage entre le fit et la courbe expérimentale aux petits angles avec la montée du signal de micelles cylindriques. Ces éléments marquent donc la fin de validité du modèle sphérique.

La Figure 4.5 montre les petits angles des spectres 46, 48 et 50 ainsi que les fits sphériques, et cylindriques associés.

On constate que, dans le même temps, les fits effectués par le modèle cylindrique proposent des petits angles assez fidèles à l'expérience. En effet, si la théorie prévoit l'apparition d'une pente en  $q^{-1}$  pour les petits angles pour ce type d'objets, les interactions entre les cylindres, modélisées par le terme  $\nu_{RPA}$  (terme d'interactions de type champ moyen), écrantent ce signal. On peut donc toujours trouver un  $\nu_{RPA}$  suffisamment fort pour proposer quelque chose de correct aux petits angles. Néanmoins, vue la faible concentration en tensioactif dans la solution, on doit éliminer les valeurs de  $\nu_{RPA}$  trop élevées. En outre, il faut aussi que le facteur de forme cylindrique corresponde aux grands angles. La Figure 4.6 montre les spectres 50, 59, 60 et 70, et leur fits cylindriques associés. On constate qu'avant le spectre 60, la seconde oscillation du facteur de forme ne correspond pas à celle mesurée expérimentalement. C'est pourquoi on postule que l'ensemble des micelles en solution est devenu cylindrique au spectre 60 (ou que la quantité de micelles restées sphériques est suffisamment négligeable pour que le signal ne soit pas visible), marquant ainsi le début de validité de ce modèle.

La zone de transition traduit la période sur laquelle l'allongement des micelles se fait. Deux cas de figures indiscernables l'un de l'autre, et sans doute tous les deux présents, sont possibles :

- les micelles s'allongent petit à petit, proposant des formes de type ellipsoïdes ou cylindres courts.
- on se retrouve dans un mélange de micelles sphériques et de micelles cylindriques.

Il aurait peut être été possible de décrire un allongement des objets grâce au modèle de cylindres courts donnés par la formule de Guinier-Fournet (voir Chapitre 3 section 3.2.4 page 77), néanmoins nous avons choisi de ne pas le faire à cause de la complexité du système lors de la transition sphères-cylindres.

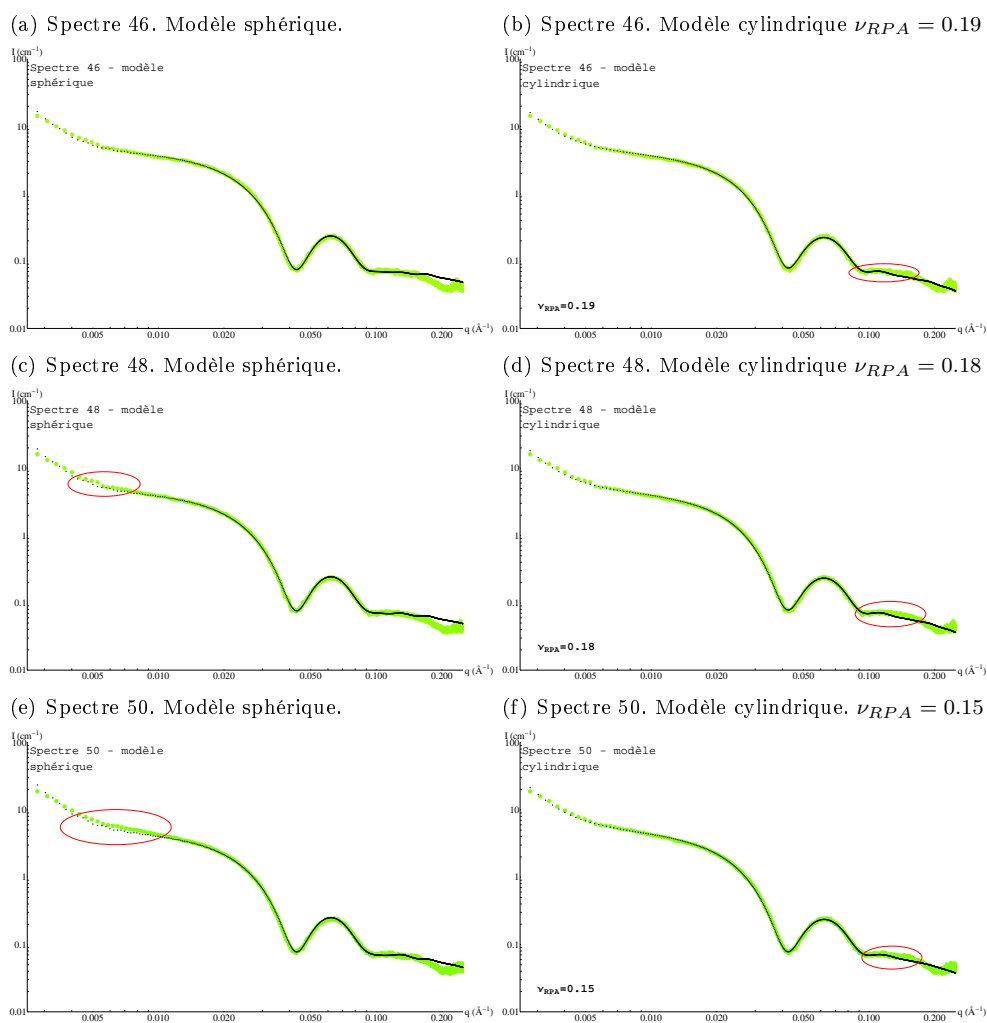


FIGURE 4.5 – Spectres 46, 48, 50 avec leur fits sphériques (à gauche) et cylindriques (à droite) associés. Les cercles rouges indiquent les écarts entre les fits proposés et les spectres expérimentaux. Les fits sphériques ont été faits pour  $q \leq 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour le modèle cylindrique, on donne en médaillon les valeurs de  $\nu_{RPA}$  nécessaires pour modéliser les petits angles.



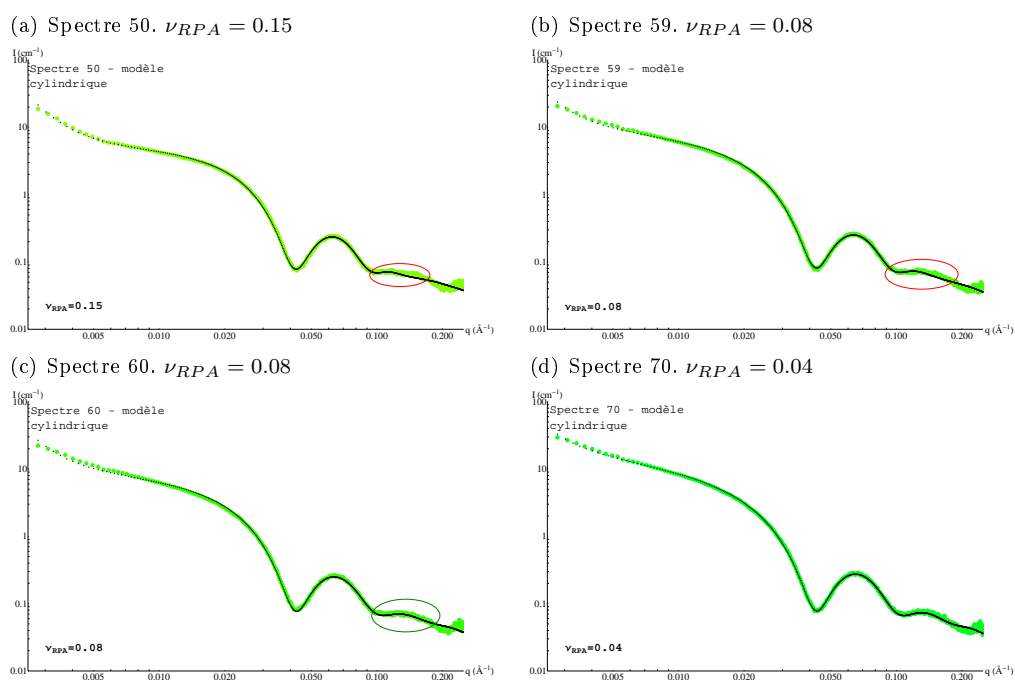


FIGURE 4.6 – Spectres 50, 59, 60 et 70 avec leur fits cylindriques associés. Le cercle rouge pointe le défaut du fit pour reproduire la deuxième oscillation du facteur de forme, tandis que le cercle vert indique quand celui-ci devient satisfaisant. On donne en médaillon les valeurs de  $\nu_{RPA}$  nécessaires pour modéliser les petits angles.

#### 4.2.4 Milieu de cinétique - modèle cylindrique

Modèle de micelles cylindriques en solution - cf Tableau 3.3 page 85

La Figure 4.7 montre les spectres 60 à 115 ainsi que les fits cylindriques associés. Comme le signal est cette fois-ci plus fort qu'en début de cinétique (les objets ont des couronnes riches en silice, augmentant le contraste), on peut cette fois étudier les spectres jusqu'à  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ .

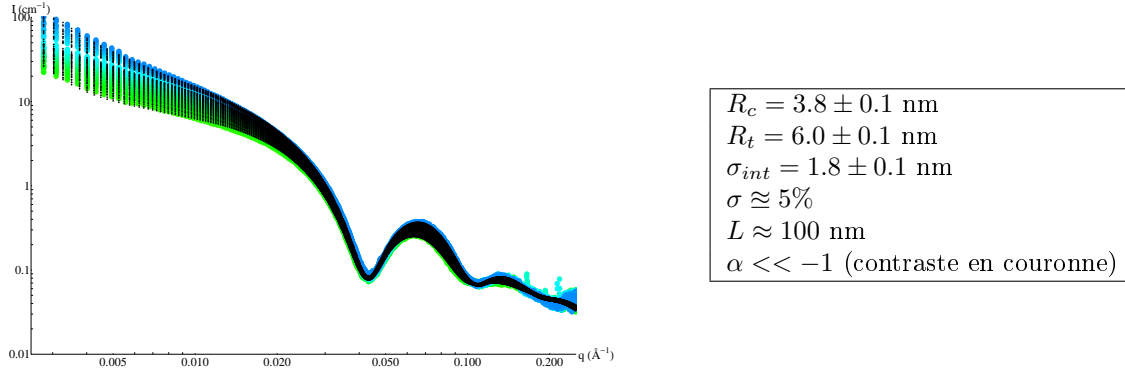


FIGURE 4.7 – (à gauche) Spectres 60 à 115 de l'échantillon A, avec en noir les fits associés. Les fits ont été réalisés suivant le modèle de micelles cœur-couronne cylindriques défini dans le Chapitre 2. Représentation en échelle double logarithmique. (à droite) Paramètres du modèle de micelles cylindriques cœur-couronne.

Cette étape est caractérisée par une augmentation graduelle du signal aux petits angles, la pente se rapprochant du  $q^{-1}$  prévu par la théorie. Ceci traduit une baisse des interactions entre les micelles, le terme  $\nu_{RPA}$  diminuant de 0.1 jusqu'à 0. Cette baisse, observée pour l'ensemble des échantillons est particulièrement intéressante. Ce point est adressé lors d'études complémentaires (sections 4.5 et 4.6). Nous interprétons cette baisse des interactions comme le premier signe de la consommation des micelles hybrides pour la formation de la mésophase 2D-hexagonale. Les résultats obtenus au Chapitre 5 permettent d'appuyer cette interprétation.

Les valeurs du fond d'oligomères, du terme de Porod ainsi que de la polydispersité sont trouvées dans la continuité des résultats obtenus en début de cinétique.

Quant au facteur de forme, on constate un affinement de la couronne qui tend vers  $R_t = 6.0 \pm 0.1 \text{ nm}$ , alors que le rayon de cœur reste stable autour de  $R_c = 3.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ . Néanmoins, ceci est à mettre en regard avec le terme  $\sigma_{int}$ , qui dans le même temps augmente jusqu'à  $1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ . Ceci traduit un gradient de densité électronique au sein de la couronne, décrivant une répartition non homogène de la silice au sein des couronnes micellaires.

Les valeurs du facteur de forme sont cohérentes avec celles obtenues par le modèle sphérique précédent, et traduisent bien des objets allongés. Quant à la valeur de  $\alpha$ , celle-ci n'est pas mesurable. Nous sommes dans le cas où l'ensemble du contraste est dû à la couronne, ce qui nous empêche de déterminer la valeur de  $\alpha$ . On peut seulement dire avec certitude que  $\Delta\rho_{shell} \geq 10\Delta\rho_{core}$ .

La valeur de  $L$  est difficilement accessible, il faudrait pouvoir aller à plus petits angles pour déterminer des valeurs supérieures à 100 nm avec précision.

En conclusion, ces fits montre sans ambiguïté la formation de micelles cylindriques avec une couronne riche en espèces silicatées.

#### 4.2.5 Formation du réseau - pics de Braggs

Modèle de la formation de la mésophase hybride - cf Tableau 3.4 page 86. Puis modèle de la mésophase hybride formée - cf Tableau 3.5 page 87

Au spectre 116, les pics de Braggs caractéristiques du réseau 2D-hexagonal apparaissent. La Figure 4.8

montre l'ensemble des spectres et leurs fits associés du spectre 116 jusqu'à la fin de la cinétique. On constate une diminution puis une disparition du signal des micelles cylindriques libres, au fur et à mesure de leur consommation pour former la mésophase. Le paramètre  $p$  caractérisant la proportion de micelles libres diminue de 0.8 et atteint 0 à  $t=58$  min, indiquant bien que l'ensemble des micelles cylindriques participe au réseau.

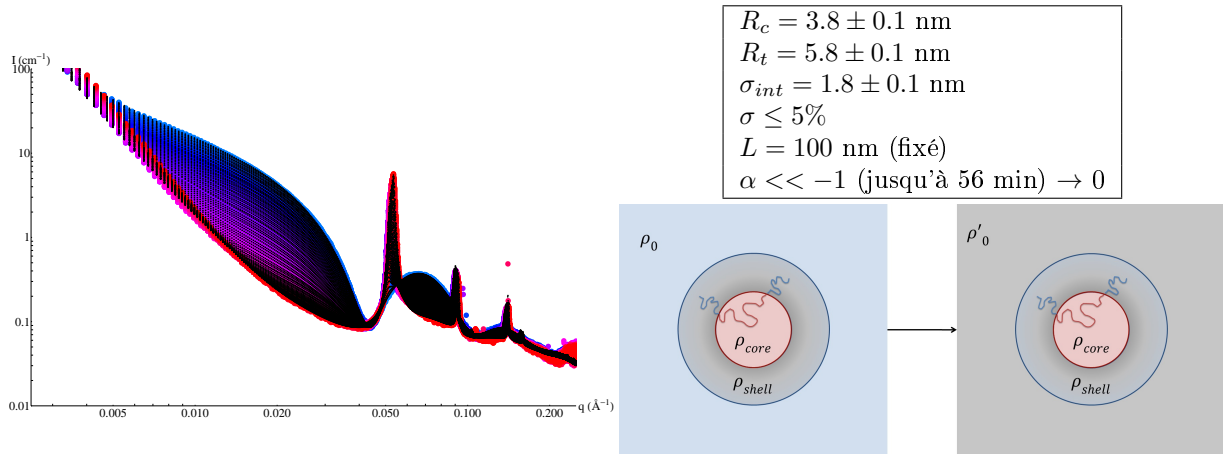


FIGURE 4.8 – (à gauche) Spectres 116 à 200, avec en noir les fits associés. Les fits ont été réalisés suivant le modèle de mésophase hybride organique-inorganique + micelles cylindriques libres défini dans le Chapitre 3. Représentation en échelle double logarithmique. (à droite) Paramètres du modèle de micelles cylindriques cœur-couronne. Et schéma qui montre le changement de nature du solvant par condensation de la silice.

Le facteur de forme est aussi compatible avec celui des micelles libres (Figure 4.8), notamment avec un contraste en couronne (alpha très négatif).

Une fois la précipitation achevée ( $p = 0$ ), le paramètre  $\alpha$  tend vers zéro en fin de cinétique. Cette variation forte est due à un changement de nature du solvant. En effet, la condensation de la silice continue, et les micelles hybrides dans la mésophase 2D-hexagonale se retrouvent piégées dans une matrice de silice condensée (voir schéma de la Figure 4.8). Ainsi, la variation de  $\alpha$  traduit un enrichissement de silice du matériau, avec le terme  $\rho_0$  progressivement remplacé par  $\rho'_0$ . En supposant que cette fois la densité électronique de la couronne ne varie que peu ou plus du tout, il est possible de caractériser la densité électronique en fin de cinétique des murs de silice formée à environ  $380 \text{ e/nm}^3$ .

Afin de décrire justement la mésophase, un terme de désordre thermique de type Debye-Waller est ajouté. Ce terme de désordre décroît puis devient nul, impliquant que le réseau est très bien formé et organisé, en accord avec des murs de silice de plus en plus denses. À l'opposé, la taille de domaine  $D$  croît jusqu'à atteindre 500 nm, donnant ainsi une idée des tailles des mono-domaines des phases 2D-hexagonales.

Enfin, le paramètre de maille  $a$  décroît avec le temps, et en fin de cinétique  $\frac{a}{2} \approx R_t + \sigma_{int}$  ( $\frac{a}{2} = 6.8$  nm), ce qui est la caractéristique d'un réseau très compact ; et la polydispersité des rayons des cylindres dans le réseau est très faible ( $< 5\%$ ), ce qui indique un réseau très bien défini. Enfin, les parois de silice  $\frac{a}{2} - R_c = 3$  nm sont elles aussi très bien définies.

Outre les termes dus à la mésophase, les termes de fond et de Porod assurent la continuité avec les valeurs obtenues précédemment. Notamment, le terme de Porod augmente fortement peu de temps avant l'apparition des pics de Bragg, car avec la formation du matériau, l'interface entre les grains de mésophase et la solution augmente aussi. Ce phénomène est intéressant car il semble indiquer que la séparation de phase entre la solution aqueuse et la phase hybride riche en silice et micelles a lieu quelques minutes avant l'observation des pics de Bragg. Ce point est adressé plus loin (section Études supplémentaires).

## 4.3 Influence de la nature du solvant

### 4.3.1 Temps de cinétique - effet du pH

Le modèle de cinétique décrit précédemment est valable pour l'ensemble des échantillons A à E. Néanmoins, la première différence entre les différents solvants est dans les temps de synthèse. En effet, les cinétiques s'étalent sur des durées différentes suivant l'échantillon. La précipitation par exemple n'a pas lieu aux mêmes temps. La Figure 4.9 montre pour les différents solvants l'échelle en temps des différentes étapes de la cinétique, ainsi que le temps d'hydrolyse, mesuré par spectroscopie Raman (voir [Publication 1] pour la spectroscopie Raman).

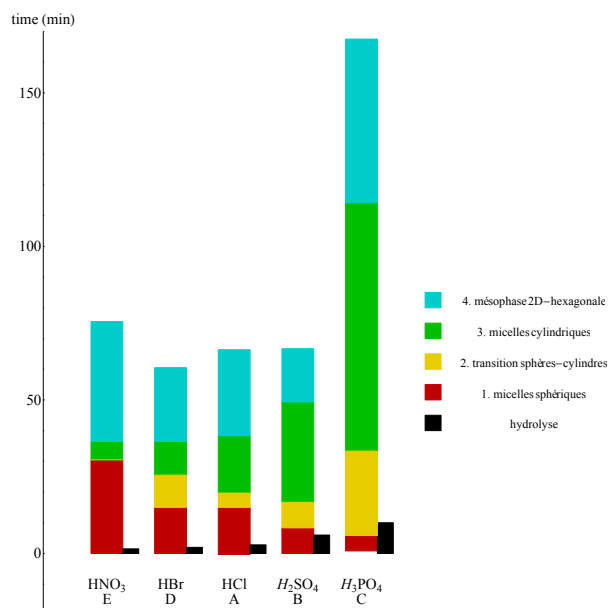


FIGURE 4.9 – Évolution temporelle pour les échantillons A à E avec différents acides, obtenue par modélisation des données SAXS *in situ*. Les quatre étapes mises en évidence durant les synthèses sont représentées, ainsi que le temps d'hydrolyse du TEOS déduit par spectroscopie Raman. [Publication1]

On constate que si les échantillons A, B, D et E présentent des temps de synthèses similaires, l'échantillon C préparé dans H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> propose une cinétique deux fois plus lente. Le point commun entre les quatre premiers échantillons est le pH super acide <0.1, tandis qu'il est de 0.9 pour H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (voir Tableau 4.1). Comme attendu, le pH joue donc sur la vitesse de la cinétique, en accord avec les temps d'hydrolyse et de condensation du TEOS en fonction de l'acidité, décrits dans le Chapitre 1. Il convient donc de choisir le solvant en fonction du type d'étude que l'on souhaite faire. En SAXS *in situ*, les temps d'acquisition rapides favorisent l'utilisation de pH super-acides. En cryo-microscopie par contre, l'échantillon C sera privilégié, car il permet d'effectuer plus de mesures différentes sans craindre une évolution trop rapide du système (cf section 4.5).

Néanmoins, deux autres éléments vont guider le choix de la nature du solvant : son influence sur la taille des micelles en solution, ainsi que le plus important, la qualité du matériau final.

### 4.3.2 Taille des micelles en solution

Avant l'ajout de TEOS, l'effet du solvant, et spécifiquement du contre-ion utilisé, sur les micelles de P123 a été étudié [138]. La Figure 4.10 montre les spectres SAXS de la solution micellaire pour les 5 acides, ainsi que le profil de densité électronique des micelles associé. On constate ainsi que le contre-ion a un effet sur les tailles des micelles, mais aussi sur le contraste de la couronne micellaire. Qui plus est, ces effets peuvent être mis en parallèle avec leur place dans la série de Hofmeister, et leur caractère *salting-in/salting-out* [139]. En effet, HBr et HNO<sub>3</sub> présentent des contre-ions (Br<sup>-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) classés parmi les

*salting-in*, tandis que les autres contre-ions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) sont des *salting-out*.

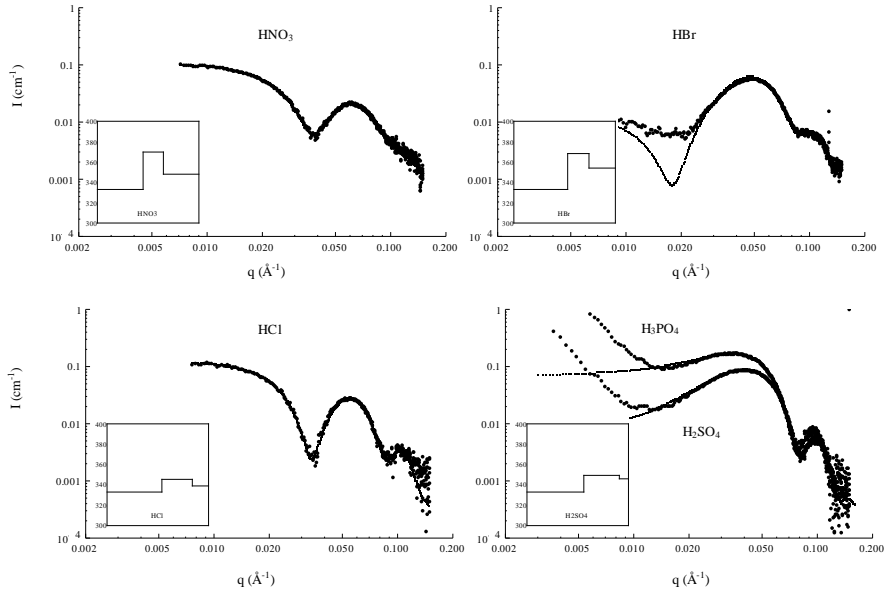


FIGURE 4.10 – Spectres expérimentaux (points) et fits associés (lignes pointillées) des micelles en solution obtenus en SAXS à SOLEIL, pour les différents acides : (a)  $\text{HNO}_3$ , (b)  $\text{HBr}$ , (c)  $\text{HCl}$  et (d)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En médaillon sont donnés les profils de densité (avec la densité électronique en ordonnée en  $e^-/\text{nm}^3$ , et le rayon en abscisse, sur une plage de 10 nm).

On constate que l'utilisation d'anions *salting-in* permet d'avoir des micelles de tailles plus petites (spécifiquement de couronnes plus petites), avec une couronne assez contrastée, ainsi que des micelles plus polydisperses. A l'inverse, lorsque l'on avance dans la série de Hofmeister, on arrive sur des micelles à couronne plus étendues et moins contrastées, et plus monodisperses.

Il est ainsi déduit que les anions *salting-in*, moins solubles dans l'eau, vont préférentiellement interagir avec la couronne micellaire, la contractant et augmentant son contraste. A l'inverse, les *salting-out*, bien solubles dans l'eau, interagissent peu avec la couronne micellaire. Celle-ci hydrophile, va donc s'étendre.

### 4.3.3 Organisation du matériau final

Suivant la série de Hofmeister, on peut donc discerner deux types de contre-ions. Le type de contre-ion va influencer sur la qualité du matériau final [139]. Si les anions *salting-out* conduisent à des matériaux très bien structurés, la présence d'anions *salting-in* amène à des matériaux plus désordonnés et moins bien formés.  $\text{HCl}$  marque la limite dans la série de Hofmeister du caractère *salting-out*, proposant un matériau bien ordonné. Les études des spectres de diffraction nous permettent de comprendre comment le contre-ion influe sur la qualité du matériau. De ces études, on peut aussi comparer l'évolution de certains paramètres en fonction du temps pour les différents échantillons. La Figure 4.11 décrit ainsi la constante de Porod  $K$  en fonction du temps pour les différents échantillons, ainsi que  $B_g$  et  $R_g$  facteur d'échelle du fond d'oligomères de silice et rayon de giration de ces oligomères. Cette figure nous indique déjà que la nature de l'acide n'influe que peu sur la formation des oligomères de silice. Les oligomères ont toujours des tailles typiques de 6 - 8 Å, quel que soit l'acide employé, de même le paramètre d'échelle (donc la quantité de ces oligomères dans la solution) est proche de  $0.08 \text{ cm}^{-1}$  pour tous les acides. Il faut remarquer que si l'échantillon C ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) semble présenter des contributions plus faibles, ceci est uniquement dû à la cinétique plus lente.

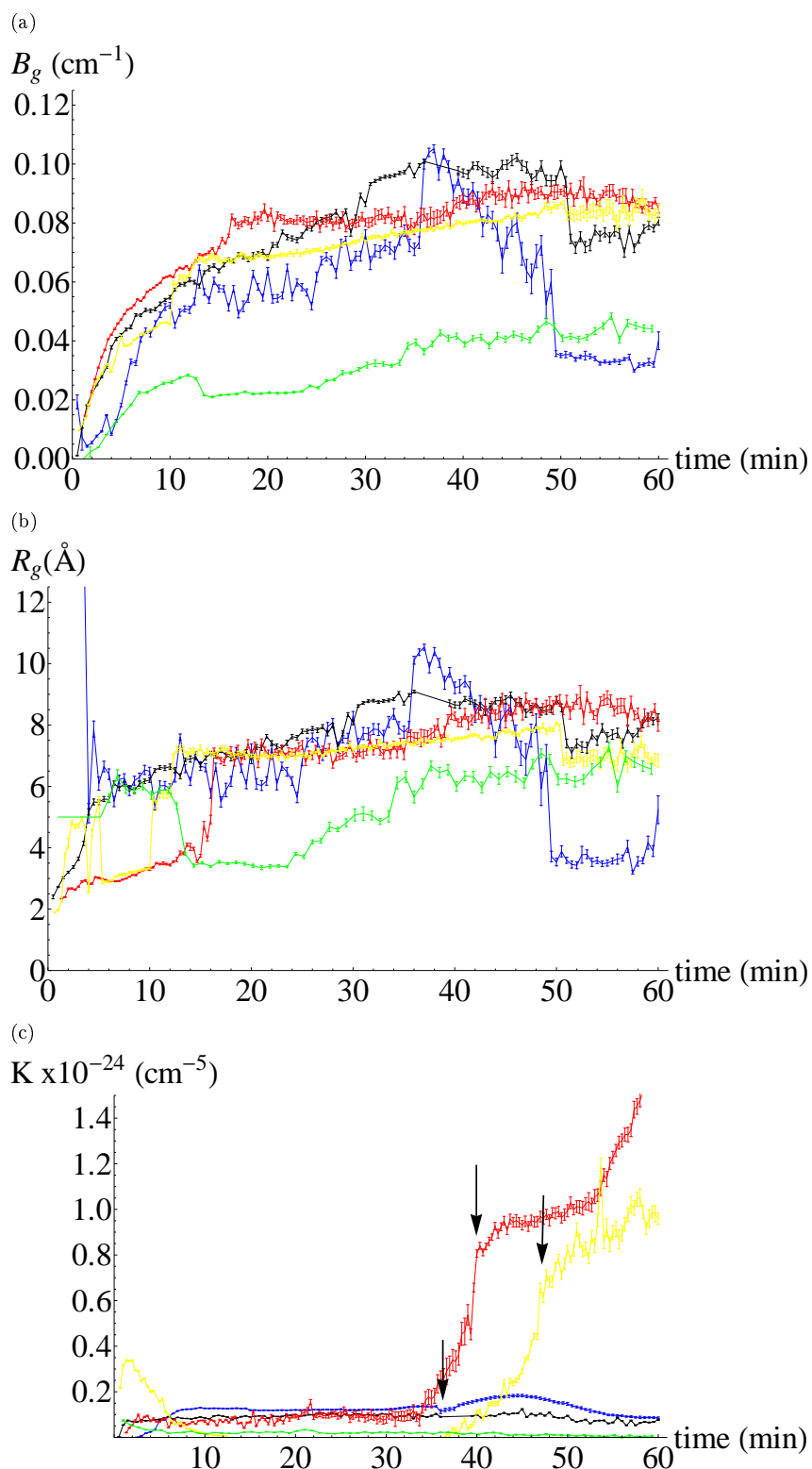


FIGURE 4.11 – Évolution en temps (de 0 à 60 min) de différents paramètres du modèle de fit pour les différents échantillons : (a)  $B_g$  constante de fond d'oligomères de silice, (b)  $R_g$  rayon de giration des oligomères de silice, (c) constante de Porod  $K$ . Les flèches noires indiquent le début de la nucléation du matériau. En rouge : Échantillon A ( $\text{HCl}$ ); jaune : B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ); vert : C ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ); bleu : D ( $\text{HBr}$ ) et noir : E ( $\text{HNO}_3$ ). La nucléation du matériau n'est pas visible pour l'échantillon C ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) car elle a lieu après une heure de synthèse.

## Matériaux mal organisés : Échantillons D (HBr) et E (HNO<sub>3</sub>)

En premier lieu, la Figure 4.1 nous permet de visualiser que, même après l'apparition des pics de Bragg, le signal des micelles libres en solution reste fort. Ceci indique que seulement une faible portion des micelles hybrides participe à la formation du matériau : en effet, le pourcentage de micelles libres en fin de cinétique est de 61% et de 19% pour HBr et HNO<sub>3</sub> respectivement ; là où les échantillons préparés avec les anions *salting-out* consomment la totalité des micelles cylindriques.

Si l'on rentre plus dans le détail des cinétiques, on constate qu'en début de cinétique, pour les quinze premières minutes, le facteur de forme, modélisé par le modèle sphérique, n'évolue que peu. Les tailles sont significativement plus grandes pour l'échantillon avec HBr ( $R_c = 4.6 \pm 0.1$  nm,  $R_t = 7.4 \pm 0.1$  nm) que pour HNO<sub>3</sub> ( $R_c = 3.9 \pm 0.1$  nm,  $R_t = 7.0 \pm 0.1$  nm) avec une polydispersité  $\sigma$  assez élevée, qui décroît en fonction du temps (de 25 à 15% pour HNO<sub>3</sub>). L'addition de TEOS induit un léger rétrécissement dans les rayons de cœur des micelles : de  $R_c = 4.5$  à 3.9 nm pour HNO<sub>3</sub> et de  $R_c = 5.3$  à 4.6 nm pour HBr. Le terme de contraste  $\alpha$  propose des valeurs similaires pour les deux acides :  $\alpha = -1.6 \pm 0.1$  pour HNO<sub>3</sub> et  $\alpha = -2 \pm 0.1$  pour HBr. Pour HBr uniquement, ceci correspond à une importante hausse de la densité électronique de la couronne, de  $368 \pm 4$  jusqu'à  $396 \pm 6$  e/nm<sup>3</sup>. Puis, alors que la synthèse avance, discriminer entre le modèle sphérique et le modèle cylindrique est impossible jusqu'à environ 5 minutes avant l'apparition des pics du Bragg de l'ordre 2D hexagonal. A ce moment, il devient clair que le modèle cylindrique décrit mieux le facteur de forme que le modèle sphérique. Néanmoins, le modèle cylindrique utilisé dans cette région est caractérisé par de fortes interactions (valeurs de  $\nu_{RPA}$  entre 2 et 5), comme l'on n'observe pas de comportement en  $1/q$  sur les petits angles des spectres expérimentaux. Ces interactions décroissent légèrement avec le temps (de  $\nu_{RPA} = 3.8$  à 2.8 pour HBr ; et de 5.3 à 3.8 pour HNO<sub>3</sub>). La longueur des cylindres  $L$  est estimée entre 60 et 90 nm. Lorsque le matériau 2D-hexagonal est formé, la différence principale dans le facteur de forme est le rayon de cœur, qui est encore significativement plus grand pour HBr ( $R_c = 3.5$  nm) que pour HNO<sub>3</sub> ( $R_c = 2.7$  nm).

Pour les deux acides, la constante de Porod  $K$  est déjà élevée avant l'apparition des pics de Bragg ( $K = 0.09 \times 10^{-24}$  cm<sup>-5</sup> pour HNO<sub>3</sub> à  $t = 2$  min,  $K = 0.12 \times 10^{-24}$  cm<sup>-5</sup> pour HBr à  $t = 7$  min, voir Figure 4.11). Ceci indique que la solution comporte déjà certains précipités.

Les valeurs de  $\nu_{RPA}$  et de la constante de Porod  $K$  très élevées nous conduisent à penser que le système est très hétérogène, avec des objets coexistants sur des temps plus longs. Alors que la mésophase hybride précipite, il reste probablement encore des micelles sphériques ou peu allongées dans la solution.

En outre, pour HNO<sub>3</sub>, un pic de diffraction faible et isolé apparaît déjà à  $q = 0.053 \text{ \AA}^{-1}$  1 min 30 après l'ajout de TEOS, en coexistence avec le signal dominant des micelles sphériques. En effet, cet acide a le temps d'hydrolyse le plus faible (1.5 min ; voir figure 4.9). Ce pic isolé se décale vers les plus grands  $q$  avec le temps (jusqu'à  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$ ), mais son intensité n'augmente pas, et il finit par disparaître à  $t = 58$  min. Comme ce pic n'est pas associé à des pics d'ordre supérieur, il est impossible de connaître à quel type d'arrangement ce pic est associé. Cependant, après 36 min, toujours en coexistence avec ce pic isolé, deux pics de Bragg (à  $q = 0.056$  et  $q = 0.096 \text{ \AA}^{-1}$ ), suivant le ratio  $1 : 3^{1/2}$  apparaissent et croissent avec le temps, ce qui est la signature de la précipitation de la phase 2D-hexagonale. Il est à noter qu'avec le temps, si l'on zoome sur la région du pic de Bragg (10) (Figure 4.12), celui-ci se sépare en deux pics distincts (59 min) puis en trois (73 min). Ceci met en lumière la coexistence de plusieurs paramètres de maille différents au sein du matériau à  $q_{10} = 0.053, 0.056, \text{ et } 0.057 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour HBr, aucun pic isolé n'est observé après l'addition de TEOS, et seulement les deux pics de Braggs sont observés à  $t = 36$  min pour  $q_{10} = 0.053$  et  $q_{11} = 0.093 \text{ \AA}^{-1}$ , toujours dans le ratio  $1 : 3^{1/2}$ . Par contre, ces pics de Bragg sont en coexistence avec une toujours forte contribution de micelles cylindriques libres. Avec le temps, comme pour HNO<sub>3</sub>, les pics de Bragg se scindent en plusieurs contributions, plusieurs paramètres de mailles différents. De plus, le matériau final ne sera pas très robuste. En effet, en fin de cinétique,  $|\alpha|$  est encore fort ( $> 10$ ), donc la condensation de la silice est moins importante que pour les autres échantillons. Enfin, la polydispersité encore très forte (9%) traduit un matériau final qui aura des tailles de pores variables.

Le comportement spécifique de HNO<sub>3</sub> et HBr par rapport aux autres acides tient surtout à la plus grande hétérogénéité au sein de la solution de synthèse : grande polydispersité des micelles sphériques (15-25%), nucléation de grains du matériau 2D-hexagonal avec plusieurs paramètres de maille, coexistence

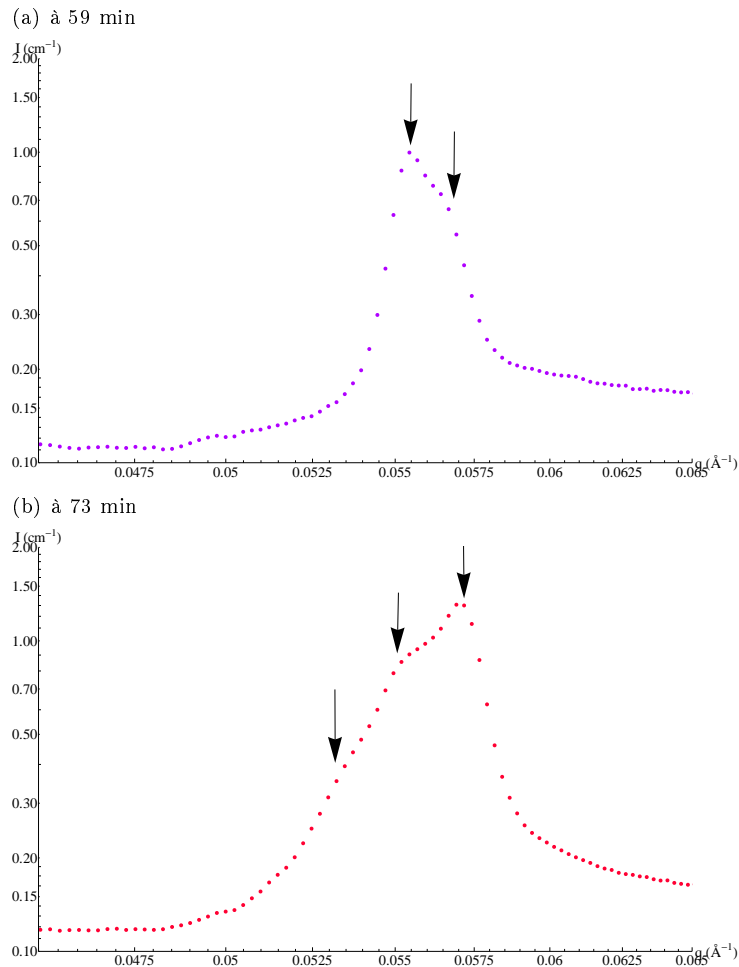


FIGURE 4.12 – Pic (10) du matériau obtenu avec  $\text{HNO}_3$  (Échantillon E) à différents temps : (a) 59 min après ajout de TEOS, (b) 73 min après ajout de TEOS. Les flèches noires indiquent la présence de plusieurs pics, caractéristiques de différents paramètres de maille.

de ces grains avec une large proportion de micelles cylindriques libres. Enfin, une petite portion d'une phase indéterminée est probablement formée, comme l'indique la présence de ce pic isolé pour  $\text{HNO}_3$  et par le plateau dans le terme de Porod  $K$  pour les deux acides.

### Matériaux très bien organisés : Échantillons B ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) et C ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

Ces deux anions *salting-out* donnent les matériaux les mieux organisés. Les observations de MEB des grains sont similaires pour les deux acides : les clichés de MEB révèlent des grains allongés avec un réseau 2D-hexagonal interne très bien défini (Figure 4.13). Ceci illustre le fait que le matériau nano-structuré garde la mémoire du premier état du matériau précipité au sein de la solution, qui est plus un état de type cristal-liquide 2D-hexagonal qu'un matériau déjà rigide. Les formes courbées sont ainsi expliquées par une constante de courbure élastique faible, caractéristique des phases cristal-liquides [1]. Notons que ces matériaux sont synthétisés dans une solution sous agitation. L'agitation a une forte influence sur la morphologie des grains (voir Chapitre 5).

Les deux acides présentent des comportements similaires durant les cinétiques, si l'on excepte les temps de synthèses plus longs pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dus au pH moins acide. Autrement, tous les résultats obtenus sont quantitativement assez proches. Ceci vient du fait qu'avant l'addition de TEOS, les micelles ont pratiquement la même structure. Comparées au cas des anions *salting-in*, les micelles ont ici des dimensions plus larges ( $R_c = 5.6$  nm,  $R_t = 9.4$  nm,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), une polydispersité ( $\sigma = 9\%$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) plus faible et un contraste entre couronne et solvant bien moins prononcé. Avec le temps, les différents paramètres du



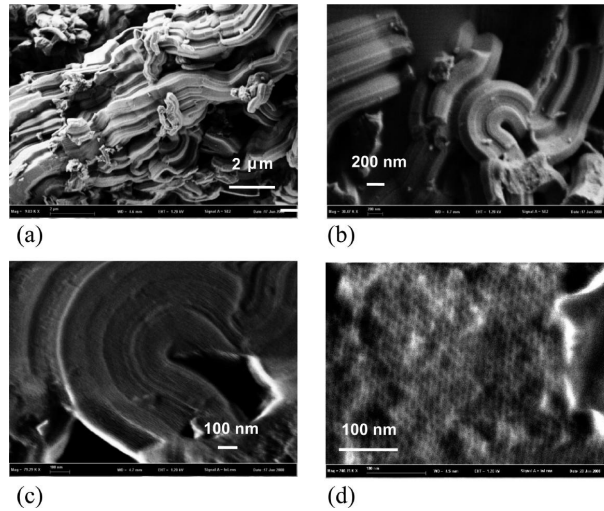


FIGURE 4.13 – Observations MEB à différents grossissements du matériau obtenu à partir de l'échantillon B (contenant  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'aspect très bien organisé est montré à la fois par l'anisotropie forte des grains de matériau (a et b) et par l'organisation des pores au sein du matériau (vue longitudinale en c et transverse en d)

modèle présentent les mêmes évolutions pour  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que ce soient les dimensions micellaires, le contraste, ou bien les caractéristiques de la nucléation/croissance de la mésophase. Pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , on donne en [Figure 4.14](#) l'évolution de différents paramètres au cours du temps.

Durant les dix premières minutes, on n'observe que peu de changements dans le facteur de forme sphérique utilisé pour modéliser les courbes expérimentales, si ce n'est une diminution du paramètre de contraste  $\alpha$ . Si l'on suppose que le cœur et le solvant proposent une densité électronique constante, cette baisse traduit, comme pour HCl, un enrichissement de la couronne micellaire en oligomères de silice (voir [figure 4.14](#), (c)). Si l'on rappelle que le temps d'hydrolyse pour cet acide est de 6 minutes, alors quelques minutes sont suffisantes pour permettre aux espèces silicatées de migrer vers les couronnes des micelles et interagir avec les groupes EO.

Puis, la forme des micelles s'allonge pour devenir cylindrique (où il faut attendre  $t = 18$  min pour pouvoir décrire les spectres expérimentaux grâce à ce modèle). Les cylindres proposent des longueurs  $L > 100$  nm. Qui plus est, l'anisotropie des objets peut directement être mise en évidence par l'anisotropie du diagramme de diffusion 2D obtenu sur la caméra CCD et présenté en [Figure 4.15](#). Cette anisotropie dans le signal obtenu est due à l'alignement des micelles cylindriques suivant l'écoulement induit par la pompe péristaltique, alignement qui se retrouve dans le capillaire (2 mm d'épaisseur) placé dans le faisceau de rayons X. Ainsi, la figure 2D révèle la direction préférentielle des micelles cylindriques qui voient leur grand axe aligné suivant l'écoulement. Si l'on suppose la contribution du facteur de structure négligeable ( $S(q) = 1$ ), on obtient l'intensité diffusée en moyennant suivant l'ensemble des orientations par rapport à l'écoulement. De 18 à 50 min, l'évolution du facteur de forme cylindrique est encore due à un changement dans le terme de contraste  $\alpha$ , qui traduit de nouveau un enrichissement en silice dans les couronnes. Juste avant la nucléation de la phase 2D-hexagonale, on estime cette enrichissement en silice à  $375 \pm 15 \text{ e}^-/\text{nm}^3$ . En accord avec les résultats obtenus pour HCl, le terme d'interactions  $\nu_{RPA}$  diminue de 0.1 à 0.

Enfin, les pics de Bragg apparaissent à  $t = 50$  min, et la coexistence avec les micelles cylindriques libres se maintient jusqu'à  $t = 65$  min (la proportion de micelles libres passe de 0.8 à 0 dans ce temps). Après, le signal est uniquement dû aux grains de mésophase. Durant la période de transition, le même facteur de forme décrit micelles libres et micelles ordonnées. La forte croissance du terme de Porod  $K$  commence quelques minutes avant l'apparition des pics de Bragg (voir [figure 4.11](#), la flèche indique l'apparition des pics de Bragg), ce qui indique que la nucléation démarre un peu avant la détection des pics de Bragg de la mésophase aux rayons X. En fait, il faut une fraction de volume de matériau minimale pour permettre d'avoir un signal de ces pics mesurable. En outre, il est probable que la taille moyenne des grains  $D$  soit trop faible durant le début de la nucléation pour permettre la détection de ces pics. Après  $t = 50$  min,

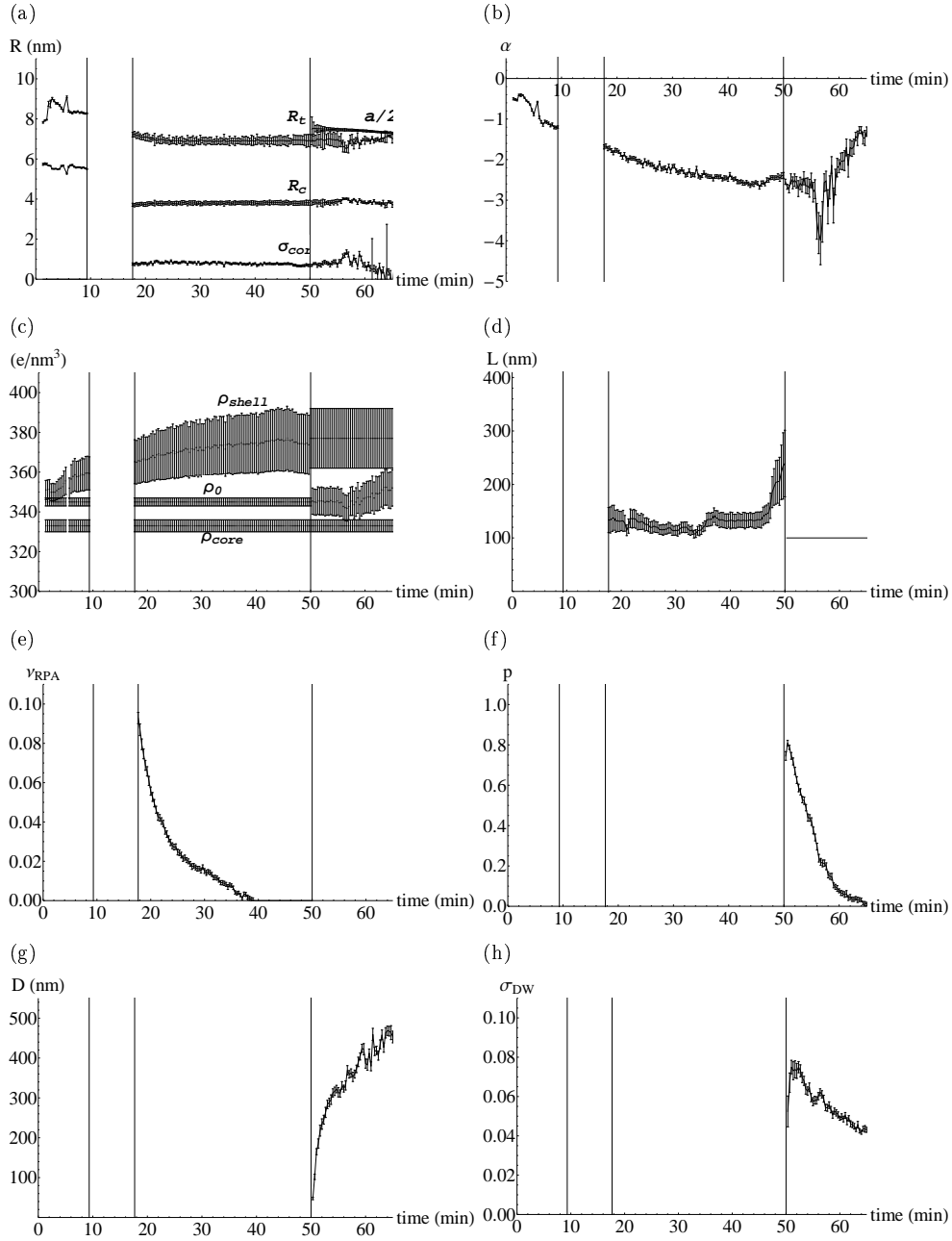


FIGURE 4.14 – Évolution au cours du temps des paramètres principaux pour la cinétique employant  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Échantillon B) : les rayons  $R_c$ ,  $R_t$  et l'interface  $\sigma_{int}$  comparés à  $a/2$ , avec  $a$  le paramètre de maille (a), le paramètre de contraste  $\alpha$  (b) et les densités électroniques associées (c), la longueur  $L$  (d) et le terme d'interactions  $\nu_{RPA}$  des micelles cylindriques (e), la proportion  $p$  ( $0 < p < 1$ ) de micelles cylindriques « libres » dans la solution (f), ainsi que la taille des domaines  $D$  des grains (g) et le coefficient de désordre de Debye-Waller  $\sigma_{DW}$  de la mésophase 2D-hexagonale (h).

$D$  augmente comme les grains deviennent plus gros (on remarquera que l'on n'a pas corrigé les effets de résolutions du détecteur, car ils sont considérés faibles). Dans le même temps, les paramètres  $\sigma_{DW}$  et  $a$  diminuent, ce qui traduit une consolidation du réseau formé, en accord avec des résultats obtenus précédemment [124, 131, 114]. Cette consolidation se traduit par une diminution de  $|\alpha|$ , qui est attribuée non plus à des variations de densité électronique des couronnes micellaires, mais bien à un changement de nature du solvant entre les cylindres de la mésophase ( $\rho_0 \rightarrow \rho'_0$ , voir Figure 4.14 - d). Enfin,  $\frac{a}{2} \approx R_t + \sigma_{int}$  indique que le réseau est le plus compact possible. Des études antérieures [124, 131] ont montré qu'il faut attendre une heure voire plus après la précipitation de la mésophase avant d'avoir des parois inorganiques bien formées entre les micelles du réseau.

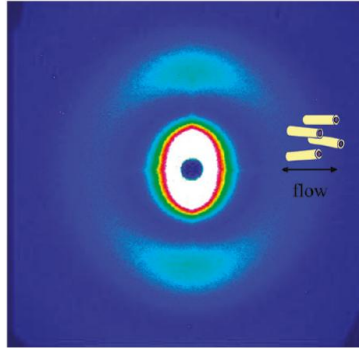


FIGURE 4.15 – Spectre 2D obtenu en SAXS (ESRF) une heure avant la précipitation du matériau sur l'échantillon C (contenant du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). L'anisotropie observée dans le cliché de diffusion vient de l'orientation des particules cylindriques sous le flot.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus pour HCl, on constate que ces matériaux présentent des traits communs. En effet, pour ces trois échantillons, le réseau est très bien organisé en fin de cinétique. Ceci se traduit par :

- un pourcentage en cylindres libres  $p$  qui tend vers 0 au cours du temps, prouvant que toutes les micelles participent à la formation du réseau.
  - Un terme de Debye-Waller qui lui aussi décroît au cours du temps, montrant que le réseau est de plus en plus ordonné.
  - Une polydispersité qui décroît, pour atteindre quelques pour-cents seulement (<5%).
  - une taille de domaine grande (vers 500 nm).
  - $|\alpha|$  qui décroît aussi vers 0 en fin de cinétique, impliquant un changement de nature dans le « solvant » (qui contient une grande quantité de silice).
  - un paramètre de maille  $a$  qui lui aussi décroît au cours du temps, avec souvent :  $\frac{a}{2} \leq R_t + \sigma_{int}$ , indiquant que le système cherche à former le réseau le plus compact possible.
- Avec ces solvants, on va donc former un « bon matériau ».

#### 4.3.4 Conclusions sur l'effet de l'acide

Nous avons ainsi vu que la nature de l'acide utilisé, outre de modifier les temps de synthèse en fonction du pH de la solution, va influencer sur la qualité du matériau final. On peut en outre prédire la qualité de ce matériau en fonction de l'acide utilisé et de la place de son contre-ion dans la série de Hofmeister. Afin d'obtenir des matériaux « de bonne qualité », il convient d'utiliser des contre-ions de type *salting-out*.

Qui plus est, l'étude des micelles en solution avant l'ajout de TEOS nous permet de décrire les réactions entre le contre-ion et les micelles de tensioactif. Il est déduit que les anions dits *salting-in* vont préférer se localiser suivant la couronne micellaire, alors que les *salting-out* se solubiliseront dans l'eau.

Or l'étude de la formation des matériaux mésoporeux a mis en lumière le rôle crucial consistant en la formation de micelles hybrides, qui contiennent des oligomères de silice au sein de leur couronne, par le mécanisme de transition sphères-cylindres. Les différences constatées entre les différents échantillons peuvent donc s'expliquer de la manière suivante : les anions *salting-in* (dus aux acides HBr,  $\text{HNO}_3$ ) en se localisant dans les couronnes micellaires, vont entrer en compétition avec les espèces de silice, ce qui perturbe l'auto-assemblage micelle + silice. Ce qui n'est pas le cas des anions *salting-out* (venant de HCl,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) qui se solubilisent dans le solvant et n'interfèrent pas, encourageant ainsi l'expansion des couronnes micellaires très hydratées, ce qui se traduit par des micelles plus larges, et donc des interactions entre chaînes EO et oligomères de silice optimisées.

## 4.4 Influence de la quantité de TEOS

Une étude sur la quantité de TEOS ajoutée a aussi été effectuée. En effet, seule une étroite fenêtre de ratios P123 :TEOS est exploitée dans la littérature [124, 126, 131, 129, 114], car seulement ces ratios donnent un matériau SBA-15 bien ordonné. Afin de comprendre l'effet de ce ratio P123 :TEOS, trois échantillons différents sont préparés dans HCl 1.6 M à 40°C. TEOS 1 (échantillon A) correspond donc aux conditions standards de synthèse, alors que TEOS 2 (échantillon A-2) correspond à une quantité double de TEOS, et TEOS 0.5 (échantillon A-0.5) à une quantité deux fois moindre (voir Tableau 3.2).

La Figure 4.16 montre les temps de synthèses pour les trois échantillons.

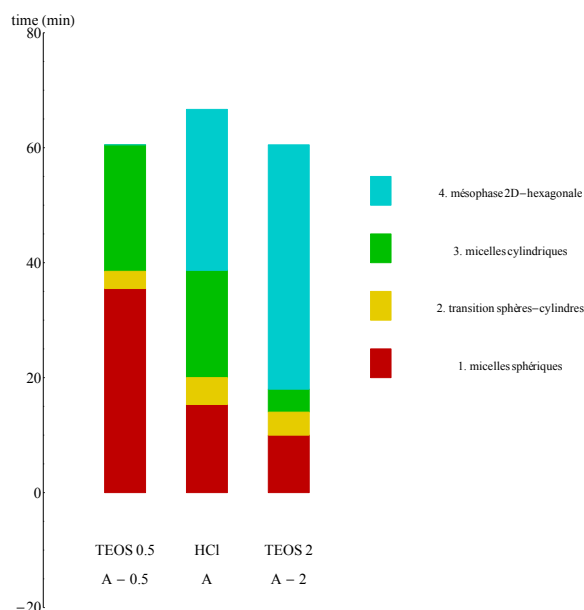


FIGURE 4.16 – Évolutions temporelles pour les échantillons A - 0.5, A et A - 2 avec les différentes quantités de TEOS, obtenues par modélisation des données SAXS *in situ*. Les quatre étapes mises en évidence durant les synthèses sont représentées.

Le premier effet de la quantité de TEOS est sur les temps de synthèses. En effet, la précipitation de la mésophase a lieu deux fois plus rapidement pour TEOS 2 (l'échantillon A-2) que pour l'échantillon de référence. Quant à TEOS 0.5 (échantillon A-0.5), si l'on observe bien la formation de micelles cylindriques hybrides, aucune précipitation n'a été obtenue au bout de trois heures de synthèse. En outre, l'échantillon, au lieu du précipité de matériau hybride, forme au bout de 10h environ un gel macroscopique, l'échantillon ayant été gardé à 40°C, sans agitation, après la cinétique. Ainsi, ces résultats mettent en avant une quantité critique de TEOS, située entre TEOS 0.5 et TEOS 1, pour permettre la formation de la mésophase. Il est probable que pour TEOS 0.5, la concentration en espèces inorganiques soit trop faible pour produire des interactions attractives suffisamment fortes entre les micelles hybrides pour provoquer la séparation de phase et donc la nucléation du matériau. A l'inverse, le gel de silice se forme, alors que les micelles dans ce cas ne servent pas de support.

Si l'on s'intéresse plus en détail aux résultats obtenus pour TEOS 2, on constate que comparée aux conditions standards (TEOS 1), l'intensité totale des pics de Bragg est plus élevée, et la densité électronique des couronnes micellaires est plus élevée, car plus chargée en silice. De plus, au cours de la cinétique, on constate l'apparition d'une petite bosse à la gauche du pic (10) (voir Figure 4.17), ce qui serait la visualisation d'une petite fraction de matériau désordonné de type vermiforme. En dehors de ce supplément de signal, l'ensemble de la cinétique de TEOS 2 peut être bien modélisée via le modèle décrit précédemment.

Enfin, si l'on s'attarde sur les termes liés aux oligomères de silice en solution, on constate que la taille des oligomères ne dépend pas de la quantité de TEOS ajoutée, tandis que le terme d'échelle (proportionnel à la concentration d'oligomères) double lorsqu'on double la quantité de TEOS ajoutée, ce qui est attendu (Figure 4.18).

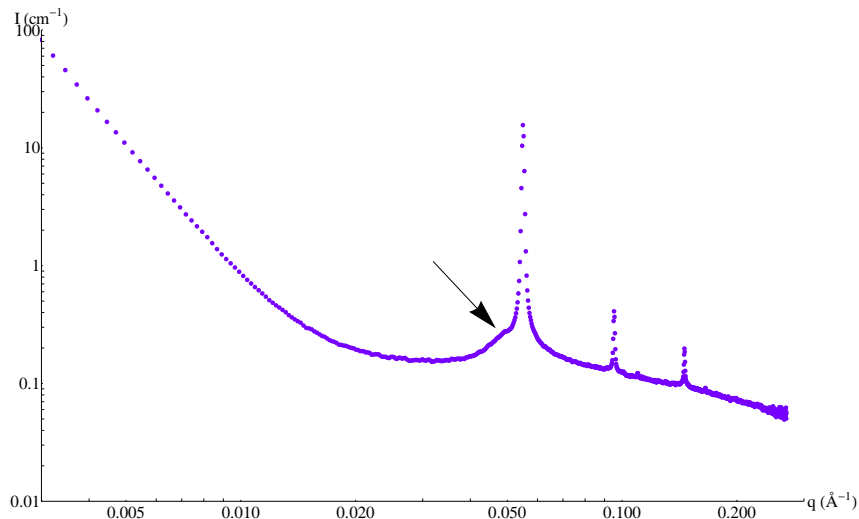


FIGURE 4.17 – Spectre obtenu 45 minutes après ajout de TEOS (spectre 90) pour l'échantillon A-2 (TEOS 2). La flèche noire marque l'emplacement de la bosse près du pic (10), signal supplémentaire qui est attribué à un excédent de matériau vermiforme.

De cette étude, on constate donc que la quantité de TEOS influe sur la cinétique. A conditions de synthèses similaires (notamment une agitation pendant une heure), varier la quantité de TEOS joue aussi sur la taille des domaines (500 nm pour HCl, 1000 nm pour TEOS 2), et sur la densité électronique de la couronne des micelles (plus chargée en silice s'il y a plus de TEOS). Néanmoins, la quantité de TEOS n'a que peu d'impact sur la taille des pores du matériau final. Mais surtout, c'est sur la qualité du matériau final que la quantité de TEOS est cruciale (pas de mésophase pour TEOS 0.5, et une fraction de matériau désordonné pour TEOS 2).

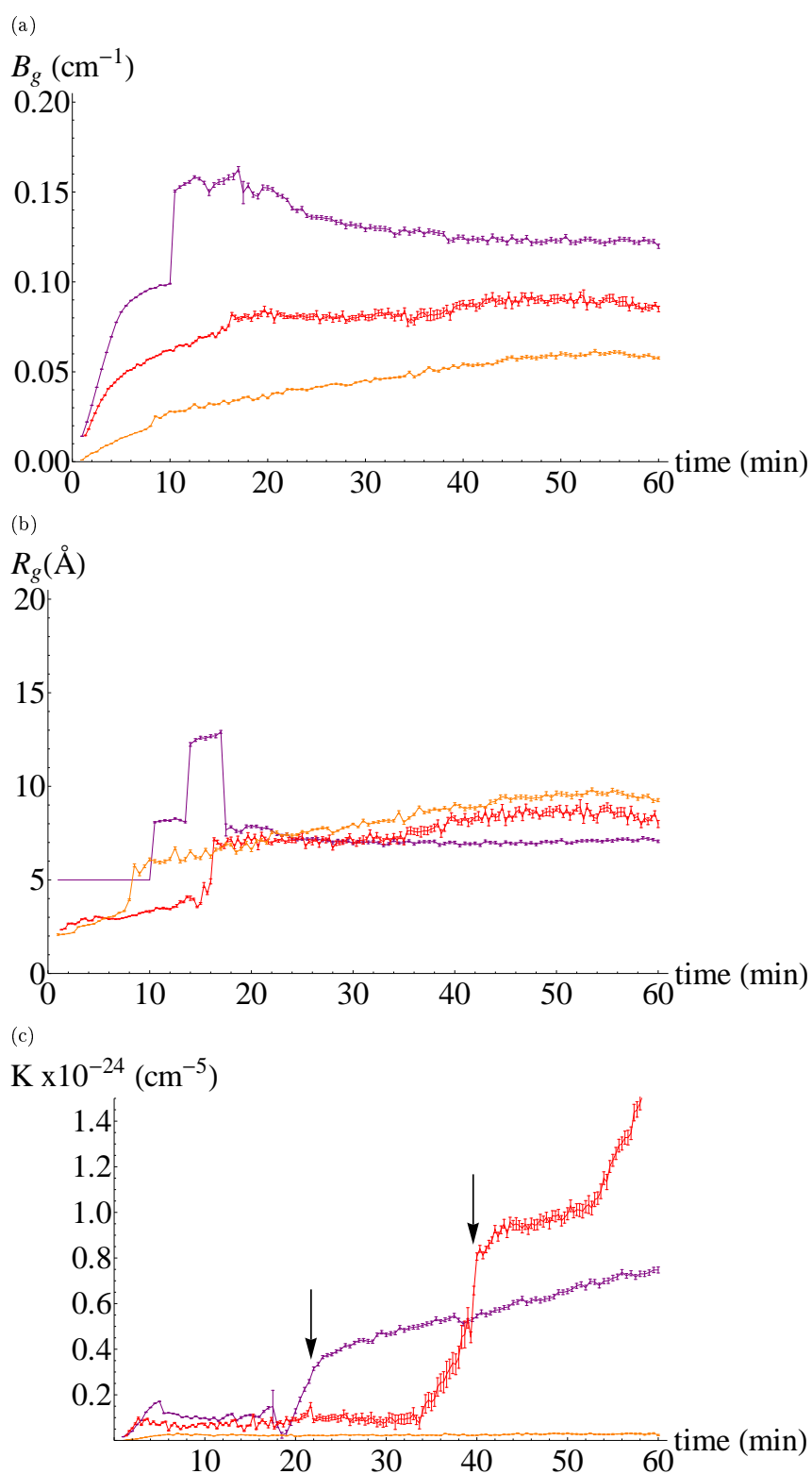


FIGURE 4.18 – Évolution en temps (de 0 à 60 min) de différents paramètres du modèle de fit pour les différents échantillons : (a)  $B_g$  constante de fond d'oligomères de silice, (b)  $R_g$  rayon de giration des oligomères de silice, (c) constante de Porod  $K$ . Les flèches noires indiquent le début de la nucléation du matériau. En rouge : Echantillon A (HCl, TEOS 1) ; en violet : A-2 (TEOS 2) et en orange : A-0.5 (TEOS 0.5).

## 4.5 Étude en cryo-MET

Afin de conforter les résultats obtenus par SAXS, nous avons cherché à effectuer une visualisation directe des différentes étapes de la formation des matériaux mésoporeux, notamment la présence de micelles hybrides, via une étude en cryo-microscopie électronique. Il existe déjà une étude de ce type dans la littérature [129], mais sans dilution du système, donc qui présente des photos avec énormément de matériel. L'effet de l'acide présent dans la solution de synthèse sur la cinétique, étudié dans la partie 4.3, a permis de sélectionner l'échantillon C, soit la synthèse avec l'acide  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pour cette étude. En effet,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  donne un contre-ion,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , classé parmi les anions *salting-out* dans la série de Hofmeister et donc garant d'un matériau final bien ordonné; mais aussi un  $\text{pH} = 0.9$  qui permet des synthèses étalées sur plusieurs heures, ce qui laisse le temps de préparer les grilles de cryo-MET sans trop d'évolution du système pendant les quelques minutes de préparation.

### 4.5.1 Micelles en solution

Nous avons d'abord cherché à visualiser les micelles seules en solution avant l'ajout de TEOS. La Figure 4.19 montre un des clichés obtenu à partir de la grille (a).

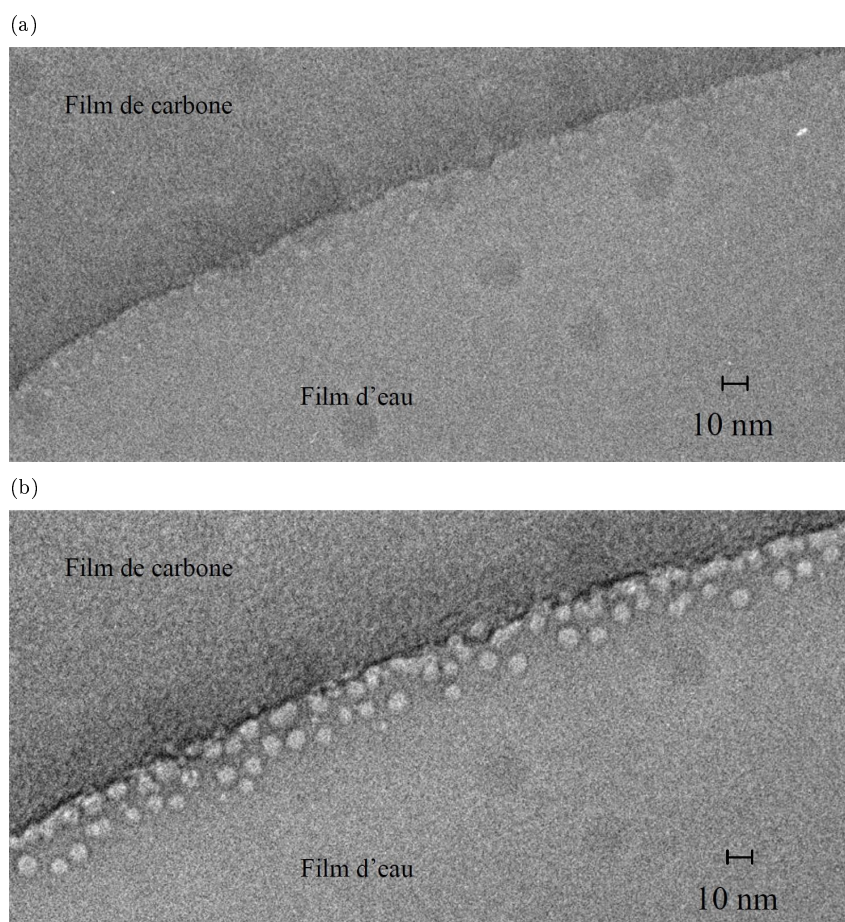


FIGURE 4.19 – Observation des micelles sphériques de P123 en bord du film mince (100 nm) en cryo-microscopie : Deux images successives de la même zone, défocus de -4000. Images obtenues via la grille (a). Les micelles apparaissent en gris clair en (a) puis plus contrastées en (b) après leur dégradation par le faisceau d'électrons.

Non seulement on constate la présence d'objets aux bords des trous étudiés, mais en plus ceux-ci ont bien deux niveaux de densités (donc de contrastes) différents. En plus, de par les niveaux de gris (le noir correspond aux zones les plus denses en électrons), on peut déduire que le cœur est moins contrasté

que la couronne, donc de densité électronique moindre, ce qui est le résultat attendu. Il faut néanmoins reconnaître que le contraste associé au Pluronic est très faible (image du haut) et qu'il est difficile de visualiser les micelles. En outre, celles-ci sont très fragiles sous le faisceau électronique (avec un flux de  $10 \text{ e}^-/\text{\AA}^2$ ), comme l'illustrent les deux images de la même zone prises successivement. Sur la seconde image, le contraste est bien meilleur, mais l'objet est déjà notablement dégradé par le faisceau d'électron. Il n'a donc pas été possible d'obtenir des images haute-résolution des micelles comme envisagé initialement dans le projet. On peut seulement déduire que la morphologie est bien de type sphérique, et estimer une taille typique d'environ 10 nm de diamètre pour le cœur (soit 5 nm de rayon) et 15-20 nm pour le diamètre total (soit 7,5 à 10 nm de rayon). Ces estimations sont bien en accord avec les valeurs obtenues par l'étude SAXS et de DLS (diamètre hydrodynamique de 20 nm). Il est à noter qu'un moyen d'améliorer le contraste est l'ajout d'un agent contrastant au sein de la solution. Néanmoins, les agents de contraste ont tendance à interagir avec le Pluronic (augmentant le contraste de la couronne) ou de modifier le pH de la solution. Cette option n'est donc pas envisageable ici tant l'ajout d'une autre espèce pourrait perturber les cinétiques de synthèse comme l'ont montré les résultats de la partie 3.3.

Il convient aussi de remarquer que de par le confinement dû au système, les micelles se placent préférentiellement au bord du film mince d'eau congelé (environ 100 nm d'épaisseur). Ce phénomène modifie la répartition spatiale des objets par rapport à un échantillon en volume. La répartition des micelles dans le film mince ne reflète pas les interactions en volume entre les objets. Seul le SAXS permet de connaître les interactions en jeu entre les micelles.

Au travers de l'étude des autres grilles (b à e), on constate que, pour des grilles préparées 5 min après dilution, la polydispersité en taille des micelles observées est très importante, bien plus que les 10% proposés par l'étude des spectres de diffusion des rayons X. Ceci est à mettre en lien avec la perturbation du système au moment de la dilution, et est un paramètre à prendre en compte lors de l'étude en cinétique.

Enfin, la durée d'épongeage (8 ou 10 s) n'a que peu d'importance sur les clichés obtenus.

## 4.5.2 Étude d'une cinétique

Après ajout de TEOS, des grilles ont été préparées toutes les 30 minutes, ceci pendant 4 heures. Durant la première heure, l'ajout de TEOS ne modifie pas la morphologie des micelles, en accord avec les résultats obtenus précédemment par diffusion des rayons X *in situ*. Par contre, après une heure, certaines zones semblent mettre en évidence un changement de morphologie, comme le montre la [Figure 4.20](#), qui corrobore la thèse de micelles allongées.

Alors que l'on s'attendait à un contraste plus important dû à l'ajout de silice dans la couronne micellaire, ces objets apparaissent encore une fois peu contrastés et très difficilement observables. En outre, ces objets sont systématiquement observés sur le film carbone et non dans les trous du film. Tout ceci nous amène à l'extrême prudence sur les résultats obtenus.

Ces objets ne sont pas obtenus de façon isolés, mais sous forme d'amas concentrés. La morphologie allongée est confirmée, avec un arrangement de type vermiforme dans les amas. La longueur de ces objets est difficile à estimer, mais on peut observer, d'après la [Figure 4.20 \(b\)](#), des longueurs de persistance d'au moins 200 nm après 2h30.

L'obtention des micelles hybrides cylindriques sous forme d'amas concentrés est en contradiction avec les études de SAXS *in situ*. En effet, ces dernières ont donné des termes d'interactions faibles ( $\nu_{RPA} \leq 0.1$ ) soit des objets plutôt isolés et répartis en solution. Ces amas sont probablement dûs à la perturbation du système lors de la préparation des grilles.

La formation du matériau hybride intervient au bout de trois heures. Un phénomène de précipitation macroscopique est observé, avec une séparation de phase entre le matériau et la solution micellaire. De façon un peu surprenante, les images de cryo-microscopie ne révèlent que très rarement les grains en formation (un des seuls exemples est la [Figure 4.21](#)). Il semblerait d'après cette image qu'au début de la formation du matériau, les poches de précipitation présentent des formes quasi-sphériques, la forme hexagonale des grains finaux n'étant pas encore observable. Il convient néanmoins de rester prudent sur ces affirmations, car il se pourrait que l'étape d'épongeage juste avant la cryo-fixation détériore ces



grains encore très fragiles (faible degré de condensation de la silice entre les micelles); ou encore qu'un phénomène d'exclusion à l'extérieur du film mince ne se produise à cause de dimensions des grains trop grandes par rapport à l'épaisseur du film.

Il est intéressant de noter qu'une fois encore, nous observons une réelle séparation de phase après l'observation de micelles allongées, à un temps très proche de la précipitation de la mésophase hybride observée en SAXS ( $t = 110$  min).

### 4.5.3 Étude du matériau final

Afin de conclure cette étude, des observations complémentaires en microscopie conventionnelle (sans cryo-fixation) ont permis de visualiser le matériau hybride prélevé en solution après plusieurs jours de synthèse, ce qui permet d'atteindre un degré de condensation de la silice plus important. Les images, présentées sur la [Figure 4.22](#), montrent alors très clairement les grains du matériau hybride, d'organisation 2D-hexagonale, nano-structurés. Grâce à la condensation importante de la silice, l'objet est cette fois-ci bien visible au MET. Le réseau 2D-hexagonal est clairement observable que ce soit suivant le plan longitudinal ou transverse. Il est possible au travers de ces images de remonter au pas du réseau, qui est de  $10.4 \pm 0.1$  nm, et est bien en accord avec les résultats de SAXS. Cette méthode semble prometteuse pour suivre la morphologie du matériau au cours du temps lors de sa nucléation/croissance, sur des temps longs, en complément de la cryo-microscopie.

### 4.5.4 Conclusion sur l'étude MET

Au travers de cette étude, nous avons vu que les micelles sont des objets très fragiles et difficiles à imager par microscopie électronique. Leur faible contraste, associé à leur faible résistance au faisceau d'électrons, les rendent difficilement observables sans l'ajout d'un agent de contraste. Ces objets sont juste trop délicats à imager convenablement, c'est pourquoi nous n'avons pas poursuivi l'étude dans cette voie. Néanmoins, nous avons pu mettre en avant les différentes étapes attendues de la formation du matériau méso-structuré. Notamment, un état intermédiaire vermiforme de micelles allongées a pu être mis en évidence (en accord avec l'étude de *Goldfarb et al.* [129]). Ceci indiquerait que les micelles hybrides ont une certaine flexibilité qui n'apparaît pas dans la gamme de vecteurs de diffusion du SAXS, car cette flexibilité serait présente à des tailles plus grandes. Les études des tout premiers moments de la nucléation laissent entrevoir une mésophase très proche de l'état cristal-liquide, avec une forme non définitive. Ainsi, si cette étude en cryo-microscopie n'a pas pu nous donner de nouvelles informations sur la période de transition sphères-cylindres, elle a pu néanmoins nous donner des pistes supplémentaires de réflexion sur la forme des micelles hybrides organiques-inorganiques ainsi que sur les premières étapes de formation du matériau. Notamment, le lien entre la morphologie assez flexible des micelles hybrides et la forme des grains est intéressant. C'est pourquoi, nous avons prolongé cette étude grâce à des expériences en USAXS pour essayer de caractériser plus en détail cette période qui précède la formation de la mésophase 2D-hexagonale (voir Chapitre 5).

Enfin, la microscopie à transmission conventionnelle est un bon moyen de visualiser la forme du matériau et l'arrangement des pores au sein du matériau. Le MET est notamment un outil intéressant pour étudier les défauts au sein de l'organisation 2D-hexagonale, défauts qui pourraient apparaître pour les systèmes étudiés au Chapitre 6.

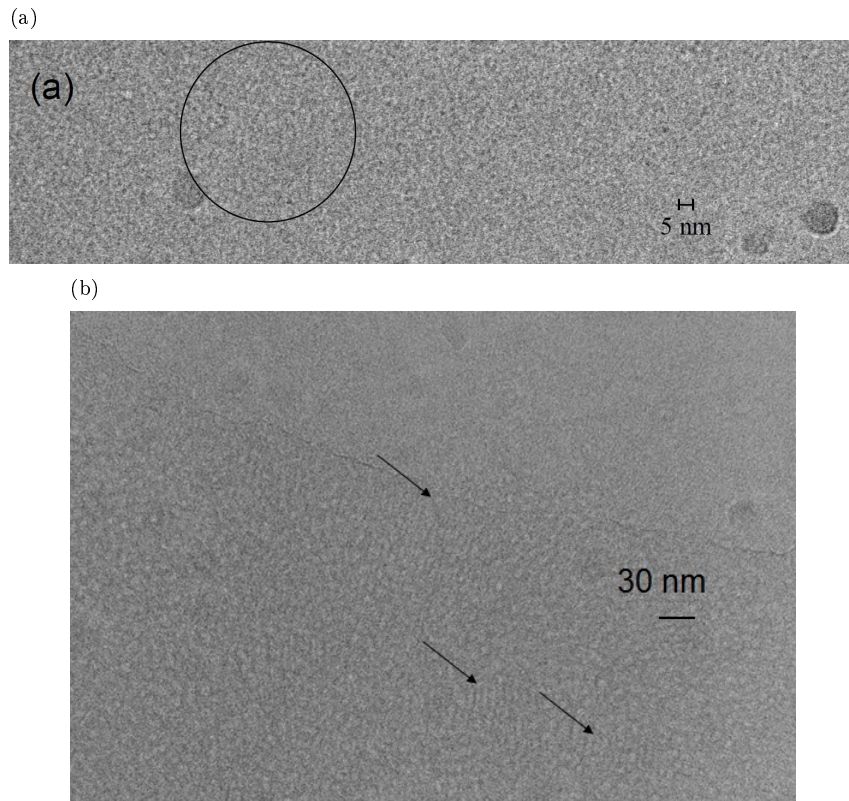


FIGURE 4.20 – Observation de possibles micelles allongées après l'ajout de TEOS (a) après une heure avec un défocus de -3000 (b) après 2h30 et un défocus de -1000.

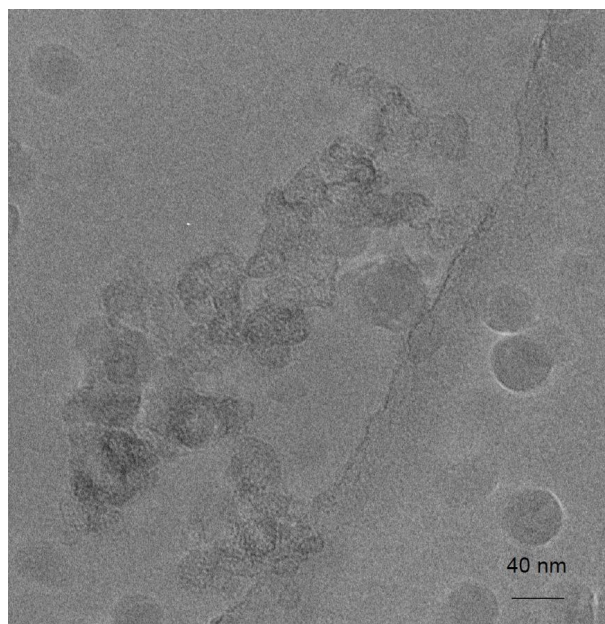


FIGURE 4.21 – Observation de zones pouvant correspondre à la nucléation du matériau hybride 2h30 après l'ajout de TEOS (défocal de -2000).

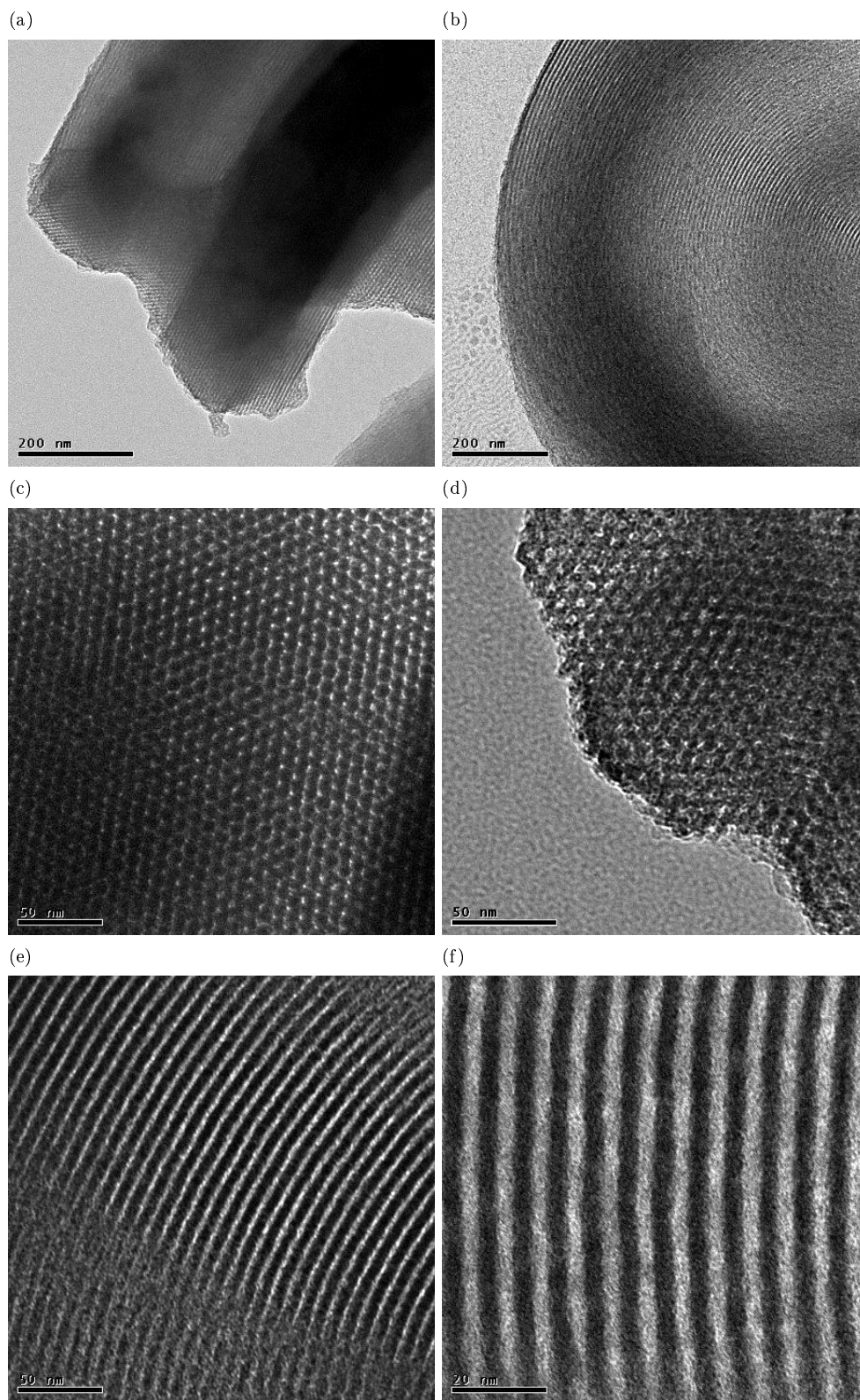


FIGURE 4.22 – Images MET du matériau 2D-hexagonal nano-structuré après plusieurs jours de synthèse.

## 4.6 Système P104 + TMOS, mécanisme commun

### 4.6.1 Étude en SAXS *in situ* du système P104+TMOS

Le groupe de *Viveka Alfredsson* travaille aussi sur le matériau SBA-15, mais dans des conditions de synthèses légèrement différentes. En effet, ils utilisent du P104 comme tensioactif (voir Chapitre 1), et du TMOS comme source inorganique. Les synthèses se font toujours dans une solution de HCl 1.6 M et suivants les mêmes rapports molaires que pour notre système :  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{P104}/\text{TMOS} = 6/200/0.017/1$ . Néanmoins, la température de synthèse est de 55°C. Enfin, le système est sous agitation pendant une heure.

Dans ces conditions de synthèse, il est toujours possible de former le matériau SBA-15, avec cette fois-ci des grains de morphologie très différentes, car le matériau final se présente sous forme de plaquettes hexagonales [125]. Cette morphologie particulière est étudiée dans le Chapitre 5.

Nous avons comparé ce système avec le nôtre en étudiant la synthèse de ce matériau en SAXS *in situ* au synchrotron SOLEIL (février 2013) en collaboration avec *Viveka Alfredsson*. La Figure 4.23 montre l'ensemble de spectres de SAXS *in situ* obtenus durant cette étude.

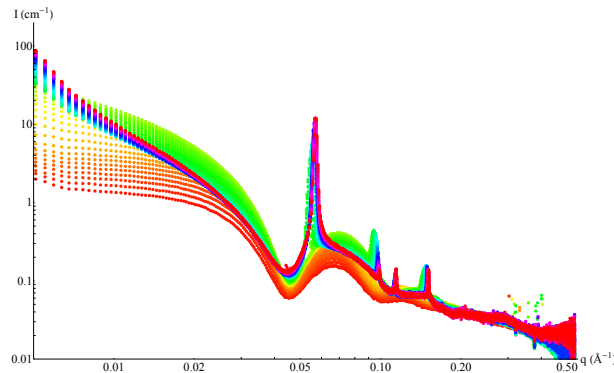


FIGURE 4.23 – Ensemble des spectres de diffusion de la synthèse du matériau SBA-15 avec du P104 comme tensioactif et du TMOS comme précurseur de silice. L'intensité diffusée  $I(q)$  est en  $\text{cm}^{-1}$ , le vecteur de diffusion  $q$  en  $\text{\AA}^{-1}$ . Les spectres sont donnés dans une représentation double-logarithmique ( $\log(q) - \log(I(q))$ ).

La cinétique de ce matériau suit les mêmes étapes que celles décrites à la section 4.2.1 : c'est-à-dire que le P104 forme des micelles sphériques en solution, l'ajout de TMOS entraîne la formation d'oligomères de silice qui enrichissent la couronne des micelles sphériques. On observe pour  $t = 9$  min la transformation des micelles sphériques en micelles cylindriques hybrides sans interactions, avant d'avoir précipitation du matériau hybride.

Le remplacement du P123 par le P104 change légèrement les tailles des micelles (sphériques puis cylindriques) comme le montre le Tableau 4.3.

paramètre	micelles sphériques	micelles cylindriques (libres puis en mésophase)
$R_c \pm 0.1$ (nm)	4.6	3.3
$R_t \pm 0.1$ (nm)	7.3	6.3
$\sigma \pm 1$ (%)	13	7
$\alpha \pm 0.1$	-1.0	$\ll -1$ (micelles libres), $-1$ (en mésophase)
$L$ (nm)	/	100 (fixé)

Tableau 4.3 – Paramètres des micelles sphériques et cylindriques de P104 pendant la cinétique.

Comme pour le système P123+TEOS étudié précédemment, les micelles cylindriques hybrides formées sont fortement enrichies en silice avec un contraste en couronne uniquement, et sont d'abord en

interactions faibles en solution. Dans un second temps, ces micelles cylindriques s'organisent pour former la mésophase hybride. Notons que contrairement au système précédent, il reste en fin de cinétique une contribution de micelles cylindriques hybrides "libres" en solution.

Le TMOS permet une hydrolyse-condensation accélérée, ce qui provoque une cinétique générale plus rapide (avec apparition des pics de Bragg à  $t = 11$  min), et une transition entre micelles sphériques et cylindriques de quelques minutes uniquement. De même, la condensation de la silice dans la mésophase est très rapide.

Ainsi, le système P123+TEOS caractérisé à 40°C précédemment et le système P104+TMOS étudié ici à 55°C présentent les mêmes étapes de synthèse, toutes les deux en accord avec le mécanisme de transition sphères-cylindres proposé dans ce manuscrit. Ces deux systèmes présentant des cinétiques en SAXS *in situ* similaires, le modèle utilisé pour décrire la formation de ces matériaux devrait donc être le même.

#### 4.6.2 Précipitation du matériau et séparation de phase

Nous avons vu en introduction qu'il existe un désaccord au sein de la communauté scientifique sur la période de séparation de phase entre les micelles riches en silice et la solution.

En effet, une première théorie propose que cette séparation de phase a lieu avant la formation de la mésophase hybride. Suivant cette théorie, en début de cinétique, les micelles sphériques emmagasinent de la silice, ce qui induit à des interactions attractives fortes entre elles, et entraîne la formation de poches riches en silice et micelles sphériques, appelées "poches de nucléation". Au sein de ces poches, les interactions inter-micelles permettent le ré-arrangement de celles-ci en micelles cylindriques hybrides, d'abord organisées dans une phase nématique, avant de précipiter en une phase 2D-hexagonale.

Or, plusieurs éléments de l'étude de SAXS présentée dans ce Chapitre viennent contredire cette théorie.

Le signal associé aux micelles sphériques présente toujours des interactions entre micelles faibles, ce qui est en contradiction avec l'idée d'une poche de nucléation où le tensioactif serait présent à forte concentration. Plus généralement, les termes d'interactions inter-micelles sont toujours faibles avant la précipitation de la mésophase, ce qui indique que les objets sont en régime dilué.

Les termes de contraste  $\alpha$  indiquent des micelles (sphériques puis cylindriques) enrichies en silice par rapport à un solvant aqueux. Notamment, le contraste en couronne associé aux micelles cylindriques ne peut pas être expliqué si le contraste ne se fait pas vis-à-vis de l'eau, mais vis-à-vis d'une poche riche en silice.

Ces résultats indiquent qu'il semble exclu d'avoir une séparation de phase complète entre la phase riche en micelles et silice d'un côté, et une phase aqueuse de l'autre.

Nous avons vu que les interactions entre les micelles sont faibles avant la précipitation. Par conséquent, la formation de micelles cylindriques hybrides ne peut pas être due à des interactions attractives fortes entre les micelles sphériques. Nous interprétons le changement de morphologie des micelles uniquement par des considérations géométriques associées à l'ajout d'oligomères de silice dans la couronne micellaire. En effet, l'adsorption d'espèces silicatées aux groupements EO modifie la surface par tête polaire du tensioactif, et donc le paramètre d'empilement  $g$  comme nous l'avons vu au Chapitre 1. Ce point est adressé plus en détail dans le Chapitre 6.

Si nos résultats excluent la possibilité d'une séparation de phase avant la précipitation du matériau, plusieurs résultats obtenus laissent entendre qu'il existe tout de même des "poches de nucléation" dans le système. Ces poches seraient en fait les foyers de nucléation de la mésophase 2D-hexagonale, qui apparaîtraient après la formation de micelles hybrides cylindriques. Parmi les résultats qui soutiennent cette hypothèse, nous trouvons :

- la diminution du terme  $\nu_{RPA}$  avant la précipitation, qui serait la signature d'une consommation de micelles cylindriques pour la formation du matériau.
- l'apparition d'un terme de Porod avant la détection des pics de Bragg qui indique l'apparition d'objets de taille sub-micrométrique en solution.

Ainsi, afin de compléter cette étude et notamment de mettre en évidence ces foyers de nucléation, nous avons fait des études en diffusion des rayons X aux très petits angles, ce qui fait l'objet du Chapitre suivant.

## Conclusion

Au travers d'une étude en SAXS, nous avons pu détailler la cinétique de formation du matériau SBA-15. Le tensioactif utilisé forme des micelles sphériques en solution. Après ajout du précurseur inorganique, celui-ci s'hydrolyse en solution, et les oligomères de silice formés (de rayon de giration de l'ordre de 6-8 Å) interagissent avec la couronne micellaire. Au travers d'un mécanisme de type "transition sphères-cylindres", il y a formation de micelles cylindriques hybrides. Après une plus grande condensation de la silice, il apparaît un phénomène de séparation de phase entre une phase riche en silice et en micelles hybride qui a lieu au moment de, - ou quelques minutes avant seulement -, la précipitation de la mésophase hybride 2D-hexagonale.

Contrairement aux résultats d'autres groupes, notre étude n'a pas révélé la présence de poches de silice avant la transformation des micelles de sphères à cylindres. De par les interactions très faibles mesurées en SAXS, il ne semble pas possible d'avoir formation de ces poches riches en silice et micelles avant la transition sphères-cylindres. A travers l'étude des différents systèmes de la littérature et notamment de la comparaison entre le système P123+TEOS et P104+TMOS, nous proposons la chaîne d'événements suivante pour expliquer l'ensemble de ces résultats : En début de cinétique, l'hydrolyse du précurseur inorganique induit la formation d'oligomères de silice qui rendent légèrement trouble la solution. Cette turbidité augmente de façon plus importante lors de la transition sphères-cylindres, car les objets en solution deviennent riches en silice et anisotropes. Néanmoins, c'est lorsque la concentration en micelles hybrides cylindriques devient suffisamment importante que la séparation de phase a lieu et que les poches de silice apparaissent. L'apparition de ces poches se fait quelques minutes avant de pouvoir mesurer le signal de la mésophase hybride en SAXS ; soit parce que ce signal est trop faible pour être mesuré, soit parce que les micelles hybrides, majoritairement cylindriques, ne présentent pas encore d'ordre à longue distance.

Les études de microscopie électronique, à balayage ou à transmission, indiquent que la forme des grains de matériau est probablement due à une croissance de type cristal-liquide. De façon très intéressante, on constate de grandes différences entre la forme des grains de matériaux issus du système P123+TEOS (qui se présentent sous la forme de longs filaments) et celle du système P104+TMOS (qui donne des formes de plaquettes), alors que les deux systèmes sont sous agitation constante. Comprendre les mécanismes énergétiques en jeu lors de la précipitation de la mésophase hybride permettrait de mieux comprendre pourquoi telle forme de grains est privilégiée, et de pouvoir contrôler cette forme. Notamment, quel est le rôle des micelles hybrides, et de leur flexibilité à grandes échelles observée en cryo-MET sur la forme des grains ?

Ainsi, maintenant que l'ensemble des paramètres qui contrôlent la qualité de l'organisation 2D-hexagonale sont compris (une température de synthèse entre 35°C et 55°C pour avoir des micelles stables en solution ; un pH super acide pour avoir une synthèse rapide en accord avec les temps d'hydrolyse-condensation du précurseur de la silice en solution ; une quantité de TEOS optimale pour assurer la séparation de phase d'un côté, sans introduire de défauts dans le matériau de l'autre ; et surtout un acide proposant un contre-ion de type *salting-out* pour ne pas perturber le mécanisme d'auto-assemblage), nous nous sommes intéressés dans le Chapitre suivant aux mécanismes qui contrôlent les plus grandes échelles de tailles, c'est à dire la forme des grains de matériau. La période de la nucléation des grains des matériaux est particulièrement intéressante, et a fait l'objet d'une étude en diffusion des rayons X à très petits angles.

## Chapitre 5

# Vers la maîtrise de la morphologie des grains de matériau SBA-15

*Après avoir caractérisé le mécanisme CTM en œuvre dans la formation du matériau SBA-15 et comment il est possible de contrôler la porosité finale, ce cinquième chapitre s'intéresse particulièrement à la morphologie du matériau aux plus grandes échelles.*

*En effet, nous avons dans un premier temps montré que dans le cas de synthèses par précipitation, il est possible de contrôler la forme des grains de matériau hybride, notamment en ajustant la température de synthèse.*

*Nous proposons un modèle pour expliquer les formes des grains, considérées comme des formes d'équilibres qui sont liées aux énergies de surface et de courbure de la mésophase hybride.*

*Afin d'appuyer ce modèle théorique, nous présentons des études en USAXS de la synthèse du SBA-15 permettant de suivre la période de nucléation des grains 2D-hexagonaux.*

*Enfin, après nous être intéressés au contrôle du matériau aux échelles micrométriques, nous sommes retournés aux plus petites échelles pour une collaboration avec Tomas Kjellman et Viveka Alfredsson sur la présence de bouchons dans les pores du matériau SBA-15.*

Publication 2 : Moulin R., Schmitt J., Lecchi A., Degrouard J. and Impéror-Clerc M., **Morphologies of mesoporous SBA-15 particles explained by the competition between interfacial and bending energies**, *Soft Matter* (2013), 9, 11085-11092

Publication 3 : Kjellman T., Asahina S., Schmitt J., Impéror-Clerc M., Terasaki O. and Alfredsson V., **Direct Observation of Plugs and Intrawall Pores in SBA-15 Using Low Voltage High Resolution Scanning Electron Microscopy and the Influence of Solvent Properties on Plug-Formation**, *Chem. Mater* (2013), 25, 4105-4112

Publication en cours : Schmitt J., Kjellman T., Impéror-Clerc M. and Alfredsson V., **Study of Mesoporous SBA-15 particles formation by Ultra Small Angle X-Ray Scattering**, *in preparation*

# Introduction : Contrôler la forme du matériau à toutes les échelles

Comme on a pu le voir lors des Chapitres 1 et 4, si les matériaux méso-structurés organisés sont autant étudiés, c'est bien entendu pour la porosité parfaitement contrôlée de l'arrangement 2D-hexagonal et de la taille des pores. On trouve dans la littérature nombre d'études pour moduler cette porosité, soit en modifiant les conditions intrinsèques de synthèse que sont la température, l'acide ou le tensioactif utilisé [Publication1]; soit en ajoutant des additifs pour agrandir la porosité des matériaux [29].

Si la porosité du matériau SBA-15 est bien décrite, un phénomène n'est que peu exploré dans la littérature : la présence de bouchons au sein des pores de SBA-15 [140, 141]. En effet, si le modèle du mécanisme CTM décrit bien l'arrangement de cylindres suivant un réseau 2D-hexagonal, le modèle ne s'attarde pas sur l'arrangement le long de l'axe 2D-hexagonal. Comprendre ce phénomène permet de franchir un pas de plus vers la maîtrise totale du matériau formé.

Néanmoins un autre paramètre clef va importer pour les applications associées à ces matériaux : la morphologie du matériau à l'échelle micrométrique. Il est par exemple intéressant pour des processus de séparation chimique de former le matériau sous forme de sphères de tailles micrométriques [142, 143]. Contrôler cette morphologie est donc un but important de la communauté scientifique [144, 145].

Il est possible de synthétiser des matériaux suivant différentes formes : sous la forme de monolithes ou de films minces. Néanmoins la voie la plus courante est la synthèse par précipitation, qui est celle utilisée durant ces trois ans de thèse. Cette voie de synthèse permet l'obtention du matériau sous forme de grains de tailles sub-micrométriques. Via cette méthode, différentes morphologies de grains ont été observées, mais très peu ont été obtenues par des conditions proches de conditions d'équilibres [145, 146, 125, 147].

Qui plus est, lorsqu'on regarde la littérature, il semble plus simple de contrôler la morphologie de matériaux avec des mésopores  $< 5$  nm [148, 149, 150] que des matériaux de porosité  $> 5$  nm [151, 152]. De plus, il est souvent nécessaire d'ajouter un additif [145] ou de diluer le système pour obtenir une morphologie bien spécifique [151, 152]. Parmi les morphologies observées se trouvent les grains sous forme de bâtons monodisperses [146], de fibres [153] ou de plaquettes [125, 154].

Récemment, en 2010, le groupe de *Lee et al.* a montré qu'il est possible de synthétiser le matériau SBA-15 sous forme de grains à la morphologie bien définie, et contrôlée uniquement grâce à deux paramètres physico-chimiques essentiels, la température et la vitesse d'agitation [147].

En partant de ce résultat important, nous avons pu comprendre les mécanismes de formation du matériau aux plus grandes échelles, ce qui se révèle indispensable pour affiner le contrôle sur la forme finale de ces grains.

## 5.1 Mise en place de l'étude - protocole expérimental

### 5.1.1 Le point de départ : L'étude de Lee et al.

Dans leur étude publiée en 2010 [147], *Lee et al.* ont décrit les synthèses de matériaux SBA-15 avec différentes morphologies parfaitement définies. L'aspect remarquable de leur travail vient du fait que la morphologie des grains est contrôlée uniquement par la température de synthèse et la vitesse d'agitation; sans avoir à ajouter d'additif ou perturber le système en cours de la cinétique. Les auteurs ont étudié aussi bien la morphologie des matériaux obtenus par microscopie électronique, que l'arrangement poreux au sein de ces matériaux par SAXS et adsorption/désorption d'azote. Ils proposent en outre un protocole de synthèse bien détaillé, et appliqué pour des grandes quantités de réactifs, ce qui est particulièrement intéressants pour des enjeux industriels.

Notre travail s'inscrit dans la continuité des études de ce groupe. Nos conditions de synthèses étant très proches de celles de *Lee et al.*, nous avons d'abord cherché à adapter leurs résultats à notre système, puis à essayer d'expliquer les morphologies observées. Nous avons donc étudié la morphologie des grains de matériaux non seulement en fonction de la température de synthèse, mais aussi du couple de réactifs



"tensioactif/source de silice", ou encore en fonction du temps de synthèse.

Grâce à ces résultats, nous proposons ici une description théorique de la croissance des grains de matériaux, que nous couplons avec une étude en USAXS des synthèses pour les différentes morphologies observées, afin de relier la morphologie finale avec les premiers instants de la nucléation de la mésophase hybride.

## 5.1.2 Protocole expérimental

### Étude de la morphologie finale des matériaux

Parmi la trentaine d'échantillons préparés, nous nous sommes d'abord intéressés au système P123+TEOS. Encore une fois, les conditions standards de synthèses sont celles données par *Zhao et al.* [28], soit : une solution de P123 à 2.5 wt % dans HCl 1.6 M à 40°C, avec la composition en ratio molaire  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{P123}/\text{TEOS} = 6/200/0.017/1$ .

Le protocole de synthèse suit essentiellement celui donné par *Lee et al.* [147], en modifiant uniquement la concentration en HCl (1.6 M au lieu de 2 M) et surtout en travaillant sur des volumes plus réduits (80 voire 40 mL de solution au lieu des 800 mL). Les dimensions de la bouteille et de l'agitateur ont été réduites pour nos volumes de solution. Pour 80 mL, nous avons utilisé une fiole de Fourneau de 125 mL et un agitateur magnétique de 25x5 mm<sup>2</sup>; ceci permet d'obtenir un vortex d'agitation reproductible.

La grande différence avec les synthèses effectuées au Chapitre 4 est qu'ici, la solution n'est sous agitation que pendant le temps d'hydrolyse du précurseur inorganique (5 min pour le TEOS pour  $T < 60^\circ\text{C}$ , 1 min sinon; 15s pour le TMOS). Elle est ensuite stoppée complètement; alors que durant le Chapitre 4 elle était réduite mais toujours présente.

Les premières séries de test ont porté sur l'effet de la température : les 80 mL de solution ont été placés sous agitation à la température désirée  $T$  (30, 35, 37, 40, 45, 50, 52, 54, 56, 58, 60°C). La température était contrôlée avec une précision de  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Après l'ajout de TEOS, la solution est laissée sous agitation à 700 rpm pendant 5 min ( $T < 60^\circ\text{C}$ ) ou 1 min ( $T \geq 60^\circ\text{C}$ ), ce qui correspond aux temps d'hydrolyse du TEOS à ces températures. Puis, la solution est gardée à  $T$  pendant 24 heures, avant d'être placée à 90°C pendant les 24 heures suivantes pour une meilleure condensation de la silice. Des échantillons ont été prélevés pour le MEB ou le MET après 6, 24 et 48 h de synthèse : après filtration, les échantillons sont préparés pour l'un des deux microscopes (voir Chapitre 2 pour la préparation des échantillons).

Outre ces échantillons, nous nous sommes aussi intéressés au système P104+TMOS qui, pour des températures de synthèse de 55-60°C, et sous agitation constante, donne des plaquettes bien organisées [125, 154]. Cette synthèse se fait dans les mêmes conditions que pour le P123 (solution de P104 à 2.5 wt % dans HCl 1.6 M, ajout du TMOS dans les mêmes rapports molaires), mais à 55°C. Nous nous sommes donc intéressés aux effets de l'agitation sur cette synthèse, en comparant le cas où on stoppe l'agitation au bout de 15 sec (ce qui correspond au temps d'hydrolyse du TMOS), et celui où l'agitation est laissée constante.

De même, nous avons étudié l'effet de l'agitation sur la synthèse standard P123+TEOS à 40°C. Et nous avons aussi mesuré l'effet du précurseur inorganique en étudiant les systèmes P104+TEOS à 55°C, et P123+TMOS à 40°C. Enfin, nous nous sommes aussi intéressés à l'effet de la vitesse d'agitation durant l'hydrolyse du précurseur inorganique sur la morphologie des grains.

Les échantillons sont notés de la façon suivante : Pluronic+SilicaSource - XX° - état. Avec Pluronic = P123 ou P104, SilicaSource = TEOS ou TMOS, XX la température et état = stat (static = sans agitation) ou stir (stirring = agitation pendant 1h).

## Étude de la synthèse des grains en diffusion des rayons X aux très petits angles

Une fois ces études préliminaires effectuées, nous avons sélectionné les synthèses que nous souhaitons étudier par diffusion des rayons X à très petits angles (USAXS). Ces mesures ont été faites à l'ESRF sur ID02 et à SOLEIL sur SWING en février 2013.

Sur ID02, deux configurations ont été utilisées. Une configuration "SAXS" avec la caméra CCD ( $3 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ ) permet de mesurer les pics de Braggs de la mésophase 2D-hexagonale, et une configuration "USAXS" grâce à la caméra Bonse-Hart ( $1.5 \cdot 10^{-4} \leq q \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ ) pour la contribution des grains de mésophase. De par le montage, les mesures USAXS et SAXS ne peuvent pas être prises en même temps, les synthèses ont donc été effectuées deux fois (voire plus pour des questions de reproductibilité). Pour la configuration SAXS, un spectre a été acquis toutes les minutes ou toutes les 5 minutes en fonction des synthèses. En configuration USAXS, la caméra Bonse-Hart mesure continuellement, mais il faut 40 sec au détecteur pour parcourir l'ensemble de la gamme en  $q$ .

Pour chaque configuration, le signal du solvant a été mesuré pour être soustrait (en configuration USAXS, le signal par le solvant est équivalent au faisceau vide). Les spectres associés aux mêmes temps des cinétiques en SAXS et en USAXS ont ensuite été regroupés en un seul. Chaque cinétique a donc été mesurée au moins une fois en configuration SAXS et deux fois en configuration USAXS.

A SOLEIL, une seule configuration a été utilisée ( $1.4 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il convient de noter que cette configuration, de par la différence d'intensité entre les plus petits vecteurs de diffusion et les plus élevés, impose un fort bruit aux grands angles. Néanmoins, ceux-ci sont utilisés seulement pour s'assurer de la présence de la mésophase 2D-hexagonale avec le pic (10) de Bragg. La partie intéressante est la pente non bruitée aux petits angles.

	ID02 - ESRF	SWING - SOLEIL
SAXS	$3 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.27 \text{ \AA}^{-1}$	
USAXS	$1.5 \cdot 10^{-4} \leq q \leq 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.16 \text{ \AA}^{-1}$

Tableau 5.1 – Récapitulatif des gammes en  $q$  sur chaque configuration.

Pour les synthèses sous agitation, nous avons réutilisé le montage avec pompe péristaltique décrit dans le Chapitre 2. Dans ce cas là, les mesures ont démarré 1 minute après ajout du précurseur inorganique. Pour les synthèses sans agitation (statiques), la pompe péristaltique a été stoppée en même temps que l'agitation, car des mesures préliminaires ont montré qu'elle produisait les mêmes effets que l'agitation. La synthèse s'effectue donc dans le capillaire soumis au faisceau de rayons X et placé à la température de synthèse. Les contenus des capillaires ont systématiquement été récupérés pour être étudiés en MEB.

## 5.2 Contrôle de la forme des grains de matériau SBA-15

### 5.2.1 Description d'un grain de matériau, facettes

Rappelons que lors d'une synthèse par précipitation, le matériau se présente sous forme de grains de taille sub-micrométrique, qui contiennent l'arrangement du tensioactif en un réseau de type 2D-hexagonal.

Nous supposons que la morphologie du grain est obtenue par des processus à l'équilibre. En effet, la mésophase hybride 2D-hexagonale étant une phase cristal-liquide, à l'équilibre elle suit les règles de croissance de Wulff [120]. Nous distinguons deux types de morphologies :

- morphologies droites. Les grains présentant ce type de morphologie sont représentés sur la Figure 5.1 - (a). Ainsi, les grains se présentent sous la forme d'un prisme hexagonal, avec deux facettes hexagonales de diamètre  $D_P$  et six facettes rectangulaires suivant la longueur  $L$  du prisme. Les micelles cylindriques qui composent le réseau sont alignées le long de la longueur des grains, et sont représentées par des bâtons noirs sur la Figure 5.1 - (a). Les deux facettes hexagonales correspondent donc à la section de

la mésophase hybride 2D-hexagonale. Ces facettes sont dues à l'arrangement 2D-hexagonal des micelles hybrides, et sont donc appelées les six facettes de type (100) et les deux facettes (001) associées à la mésophase. Notons que ces facettes n'ont pas la même énergie, associée à des tensions de surface  $\gamma_{100}$  et  $\gamma_{001}$  respectivement (voir section 5.3).

Pour plus de simplicité, remplaçons la section hexagonale du prisme par une section circulaire (Figure 5.1 - (b)). Cette approximation est justifiée dans la section 5.3. Nous pouvons donc décrire l'ensemble des morphologies droites par deux paramètres uniquement : la longueur  $L$  des cylindres et le diamètre  $D$  de la section des cylindres. En fonction du rapport d'aspect  $\frac{L}{D}$ , la particule présente une morphologie de plaque, de bâton court ou bien de bâtons long.

- morphologie courbée. Il est possible de synthétiser les grains sous forme de tores, comme représenté par la Figure 5.1 - (c). Dans ce cas, le cristal 2D-hexagonal se courbe afin de supprimer les deux facettes (001). Les micelles cylindriques du réseau sont donc elles aussi courbées, et présentent une forme dans le grain représentée par le cercle rouge. Les tores sont décrits cette fois par un rayon moyen  $R$  et une section de tore de diamètre  $D$ .

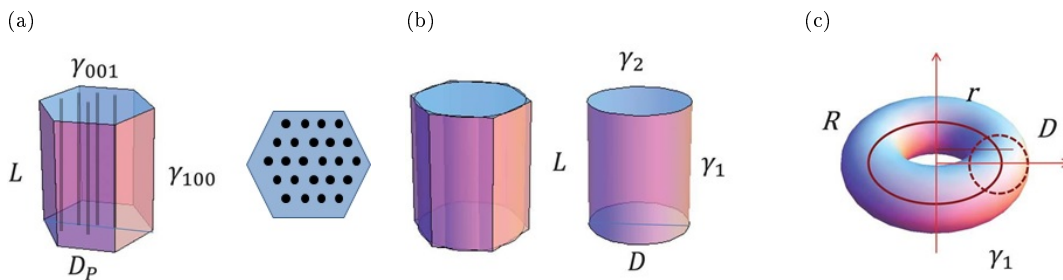


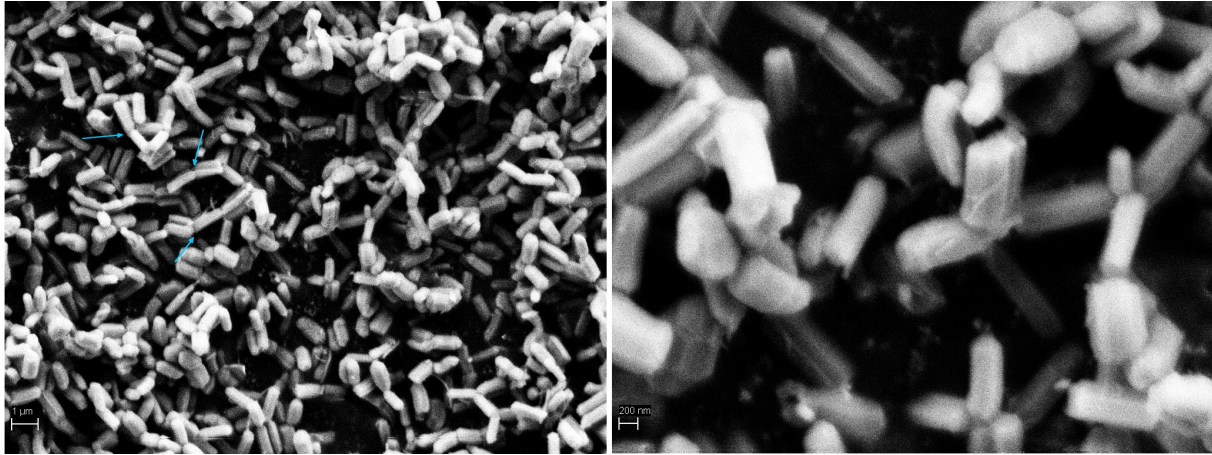
FIGURE 5.1 – Schéma de formes et dimensions pour les différents modèles de particules : (a) prisme hexagonal droit de longueur  $L$  et de diamètre  $D_P$ , avec facettes (001) et (100) et  $\gamma_{001}$  et  $\gamma_{100}$  les tensions de surfaces associées. (b) Cylindre équivalent au prisme hexagonal, de même longueur  $L$ , de diamètre  $D$ , de même volume  $V$ , ce qui entraîne que  $D = \sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}} D_P = 0.91D_P$  et  $\gamma_2 = \gamma_{001}$  et  $\gamma_1 = \sqrt{\frac{6}{\pi\sqrt{3}}} \gamma_{100} = 1.05\gamma_{100}$  afin que l'énergie de surface latérale soit la même pour le cylindre et le prisme. A gauche, les deux formes (prisme et cylindre) sont superposées. (voir section 5.3) (c) Tore de rayon de courbure  $R$  et de diamètre de section  $D$ . Sa tension de surface vaut  $\gamma_1$ , et  $r$  est le rayon des coordonnées cylindriques

## 5.2.2 Remarques générales - effet de l'agitation

Dans cette étude, nous avons essentiellement suivi le protocole donné par *Lee et al.* Sous les conditions données par cet article, nous avons été capables de reproduire les morphologies bien définies décrites par ces auteurs. Nos résultats confirment que le paramètre clef pour obtenir ces morphologies est d'arrêter d'agiter la solution après quelques minutes qui correspondent au temps d'hydrolyse du précurseur inorganique [146, 147]. Puis, la particule croît dans une solution au repos, ce qui a deux conséquences importantes : ceci permet aux particules d'atteindre leurs formes d'équilibres sans perturbation, et cela ralentit le phénomène d'agréation entre les particules.

En effet, si on compare P123+TEOS - 40°C sans et avec agitation (Figure 5.2- (a) et (b)), on constate qu'on passe d'une morphologie bien contrôlée où les grains de matériau se présentent sous la forme de bâtonnets courts à une morphologie plus complexe où les grains se présentent sous la forme de spaghettis très longs et souvent flexibles. Bâtonnets comme spaghettis présentent dans les deux cas des grains extrêmement bien facetés, qu'il s'agisse des deux facettes hexagonales (001) de section des bâtons, ou des six facettes (100) le long de la longueur  $L$  des grains. Pour le cas avec agitation, cette forme très allongée est intéressante car elle serait la signature d'une agrégation des bâtonnets de matériau hybride sous l'effet de l'agitation. L'anisotropie des "spaghettis" indique que cette agrégation à un caractère préférentiel, les bâtons préférant s'agréger par les "bouts" (les facettes (001)) plutôt que par les côtés [120]. Cette agrégation préférentielle est aussi visible pour l'échantillon sans agitation (Figure 5.2- (a), les flèches bleues marquent le phénomène).

(a) Sans agitation



(b) Avec agitation

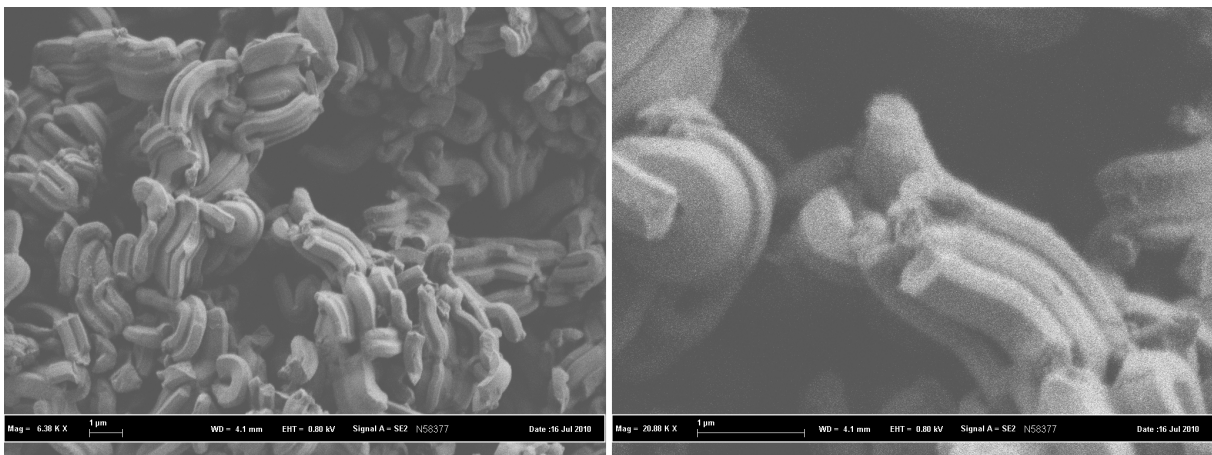


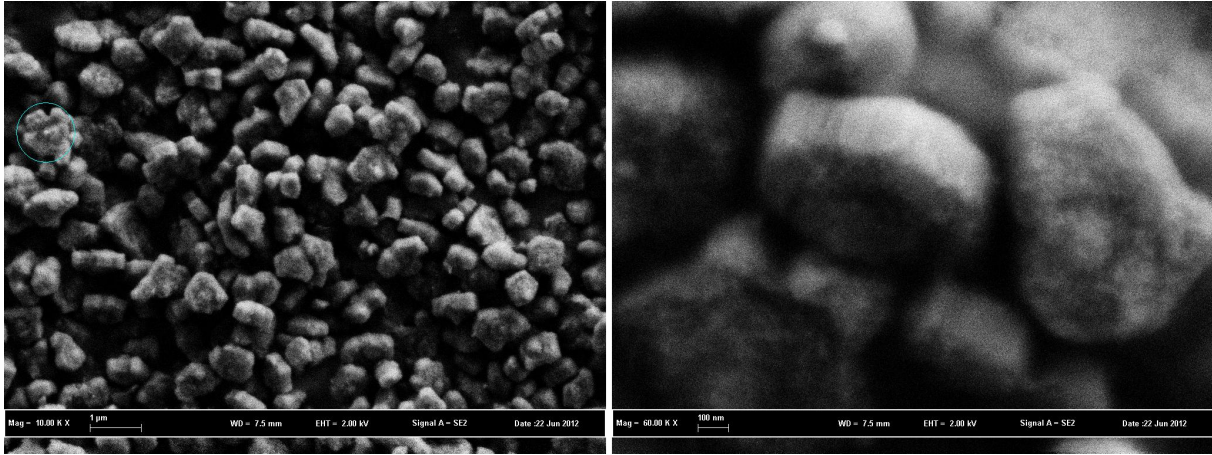
FIGURE 5.2 – Images MEB en électrons secondaires des échantillons P123+TEOS-40°C sans (a) et avec (b) agitation.

Ce phénomène d'agrégation préférentielle est aussi observé dans le système P104+TMOS - 55°C, mais cette fois le long des facettes (100). En effet, si la morphologie est plus "robuste" (on observe la formation de plaquettes qu'on soit ou non sous agitation, voir Figure 5.3), les plaquettes apparaîtront mieux définies et avec des surfaces plus importantes sous agitation. Pour le système sous agitation, *Linton et Alfredsson* [125] ont mis en évidence un phénomène de croissance anisotrope de plaquettes secondaires à partir de plaquettes primaires. Si on compare nos images de MEB de plaquettes obtenues sans agitation, on constate que ce processus, s'il est toujours présent (comme le montre la particule entourée d'un cercle bleu), semble beaucoup moins favorisé, ce qui explique ces formes moins bien définies.

Bien que les deux systèmes présentent des particules d'anisotropie différentes, on constate que quel que soit le système et les conditions de synthèse, ces particules sont bien facettées. Qui plus est, ces facettes rappellent l'arrangement 2D-hexagonal des micelles hybrides, avec deux facettes (001) de "bouts" de grains sous forme d'hexagones, et six facettes (100) le long des micelles hybrides.

Ainsi, ces résultats confirment l'agrégation anisotrope des grains de matériau 2D-hexagonal suivant les plans (100) pour le système P104+TMOS et les plans (001) pour P123+TEOS. Ces résultats indiquent déjà que les énergies de surface associées à ces deux plans sont sans doute des données importantes à prendre en compte pour comprendre les mécanismes de formation des grains. En outre, la flexibilité des spaghettis obtenus par le système P123+TEOS, qui se traduit par des objets courbés, indique aussi que les énergies de courbure sont relativement faibles dans ces systèmes, et peuvent entrer en jeu lors de la formation du grain de mésophase.

(a) Sans agitation



(b) Avec agitation

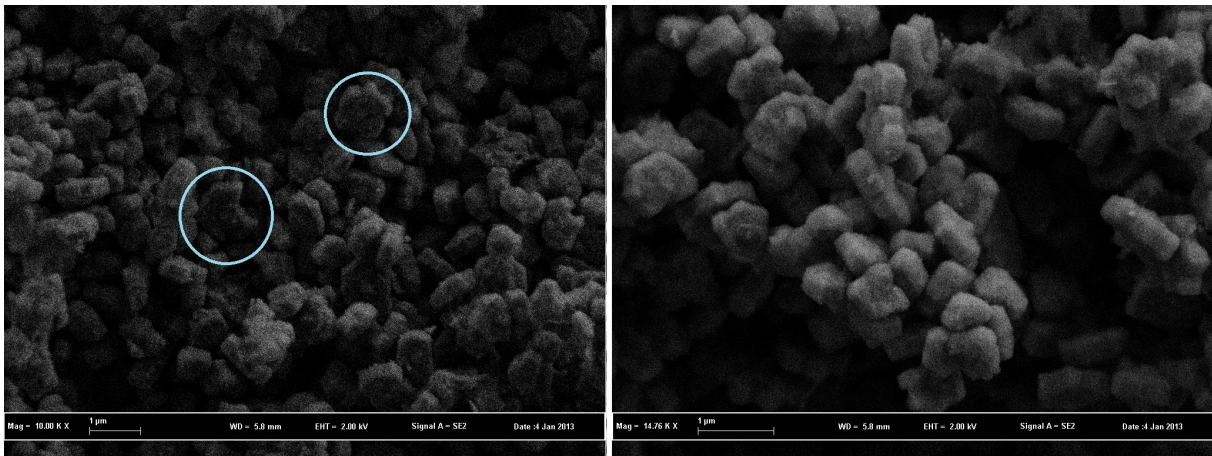


FIGURE 5.3 – Images MEB en électrons secondaires des échantillons P104+TMOS-55°C sans (a) et avec (b) agitation. Les cercles bleus indiquent des plaquettes secondaires, obtenues par agrégation de plaquettes primaires.

### 5.2.3 Étude en température

Si on étudie le système P123+TEOS sans agitation après l'hydrolyse, il est observé que la morphologie des grains de matériau obtenu est extrêmement bien contrôlée en fonction de la température de synthèse  $T$ . En effet, le [Tableau 5.2](#) décrit les différentes formes et tailles des particules obtenues pour toutes les températures de synthèse.

On peut constater qu'en dessous de 50°C, la morphologie est essentiellement droite, avec des objets de diamètre moyen  $D$  et de longueur moyenne  $L$  dont la forme évolue de colonnes hexagonales à  $T = 35$  °C, à des formes rappelant les grains de riz ( $T = 37$  °C), pour proposer des formes de type bâton de plus en plus allongées en augmentant encore la température (voir [Figure 5.4](#)). Pour toutes ces températures, les particules présentent toujours un ordre 2D-hexagonal bien défini, ce qui est en accord avec les études de formation du matériau SBA-15 en température [29]. De façon remarquable, pour une température donnée, toutes les particules présentent la même forme, avec des distributions de tailles étroites. Le rapport d'aspect moyen  $\frac{L}{D}$  augmente avec la température. Plus spécifiquement, la longueur  $L$  reste globalement la même, tandis que la largeur  $D$  diminue lorsque  $T$  augmente.

Pour des températures  $T > 50$ °C, des formes courbées sont de plus en plus présentes, et finalement on observe la formation de particules toriques pour les plus hautes températures (entre 55 et 65 °C) (voir [Figure 5.5](#)), de rayon moyen  $R$  et de diamètre de section  $D$ . De plus, le volume moyen d'une particule  $V_p$  diminue avec la température, comme on peut le voir dans le [Tableau 5.2](#). Cette diminution peut être



$T(^{\circ}\text{C})$	forme de la particule	$D$ (nm)	$L$ (nm)	$R$ (nm)	$\frac{L}{D}$	$V_p$ (nm <sup>3</sup> )
35	colonnes hexagonales	$1000 \pm 100$	$1000 \pm 100$		1	$\frac{\pi}{4} D^2 L = 7.8 \cdot 10^8$
37	grains de riz	$800 \pm 100$	$1000 \pm 100$		1.25	$\frac{\pi}{4} D^2 L = 5.0 \cdot 10^8$
40	bâtons courts	$600 \pm 100$	$1000 \pm 200$		1.67	$\frac{\pi}{4} D^2 L = 2.8 \cdot 10^8$
50	bâtons longs droits/courbés	$200 \pm 20$	$1200 \pm 500$		6	$\frac{\pi}{4} D^2 L = 3.8 \cdot 10^8$
55	donuts (+bâtons)	$60 \pm 20$		$95 \pm 20$		$\frac{\pi}{2} D^2 R = 1.7 \cdot 10^6$
58	donuts	$60 \pm 20$		$95 \pm 20$		$\frac{\pi}{2} D^2 R = 1.7 \cdot 10^6$

Tableau 5.2 – Morphologies des particules à différentes températures de synthèse. Les dimensions moyennes des particules (diamètre  $D$ , longueur  $L$  et rayon  $R$ ) avec leur polydispersité sont estimées à partir des images MEB et MET. Les particules droites sont définies par un diamètre moyen  $D$  et une longueur moyenne  $L$ , tandis que les donuts ont un rayon moyen  $R$  et un diamètre de la section du tore  $D$ . Le rapport d'aspect moyen  $\frac{L}{D}$  et le volume moyen des particules  $V_P$  sont aussi donnés.

expliquée par une augmentation du taux de nucléation (soit le nombre de particules par unité de volume) avec la température associée à une diminution de l'énergie de nucléation d'une particule.

Pour  $T = 30^{\circ}\text{C}$ , les images de MEB indiquent des formes mal définies, qui se rapprochent de sphères. Ceci indique qu'on arrive à la limite basse température pour la formation de la mésophase 2D-hexagonale. A cette température, la partie PPO perd son caractère hydrophobe et la formation de la mésophase par mécanisme CTM est perdue. De même, pour  $T > 60^{\circ}\text{C}$ , les donuts formés sont mal définis, et très agglomérés (voire partiellement "refondus"). On entre ici dans la limite de validité à haute température pour la formation de la mésophase 2D-hexagonale, caractérisée par la courbe de point de trouble dans le diagramme P123+eau à ces températures.

On peut constater que contrairement au système P104+TMOS, il n'est pas possible de former des plaquettes avec le système P123+TEOS, en accord avec les résultats trouvés par *Lee et al.* En effet, ceux-ci avaient dû travailler avec un mélange de P123 et de F127 pour modifier le paramètre  $g$  d'empilement des micelles et pouvoir former ce type de grains. Ce résultat est très important car il indique que les énergies de surface des grains de matériau 2D-hexagonal sont étroitement reliées à la nature des micelles hybrides qui composent le matériau; et donc au couple Pluronic+SilicaSource qui les compose.

Le système P104+TMOS montre un comportement en température analogue à celui observé pour le système P123+TEOS, comme l'on montré *Linton et al.* [120]. En effet, les auteurs ont aussi observé pour le système P104+TMOS, sous agitation cette fois, un changement de morphologie avec la température : le système passe d'une morphologie plaquette (avec agrégation préférentielle par les côtés, donc par les faces (100) des grains) à une morphologie "chapelet de bâtons" (avec une agrégation suivant la faces (001) du système) en augmentant la température de synthèse. L'agglomération de bâtons primaires dans le chapelet est particulièrement visible dans leur système.

Ainsi, les deux systèmes P123+TEOS et P104+TMOS, bien que se déroulant sur des gammes de températures différentes (de 30 à 60°C pour le premier, de 50 à 80°C pour le second), présentent qualitativement le même type de comportement en température. On peut ressortir de ces résultats que la morphologie du grain de matériau va fortement dépendre des tensions de surface des facettes du grain formé. On distingue deux faces : les faces (100) longitudinales aux micelles cylindriques du réseau 2D-hexagonal auront pour tension de surface  $\gamma_{100}$ ; et les faces (001) transverses aux micelles cylindriques de tension de surface  $\gamma_{001}$ .

Ces énergies de surface associées à la mésophase hybride sont des quantités macroscopiques, mais qui ont un équivalent microscopique à l'échelle d'une micelle. En effet, l'énergie de surface  $\gamma_{001}$  provient de l'énergie nécessaire pour "couper" une micelle,  $E_{bout}$ . En introduisant en plus le nombre de ces bouts par unité de surface  $n_b$ , on obtient  $\gamma_{001} A_{001} = n_b E_{bout}$ , où  $A_{001}$  est l'aire associée à la facette (001). Quant à  $\gamma_{100}$ , il s'agit simplement du même type d'énergie de surface que pour la création d'interface dans un cristal classique. On peut la ramener à une énergie par micelle et par unité de longueur.

Néanmoins, plus la température de synthèse est élevée, plus l'énergie de "bouts" apparaît défavorable, ce qui se traduit par une réduction de ces surfaces, et une anisotropie de plus en plus prononcée vers

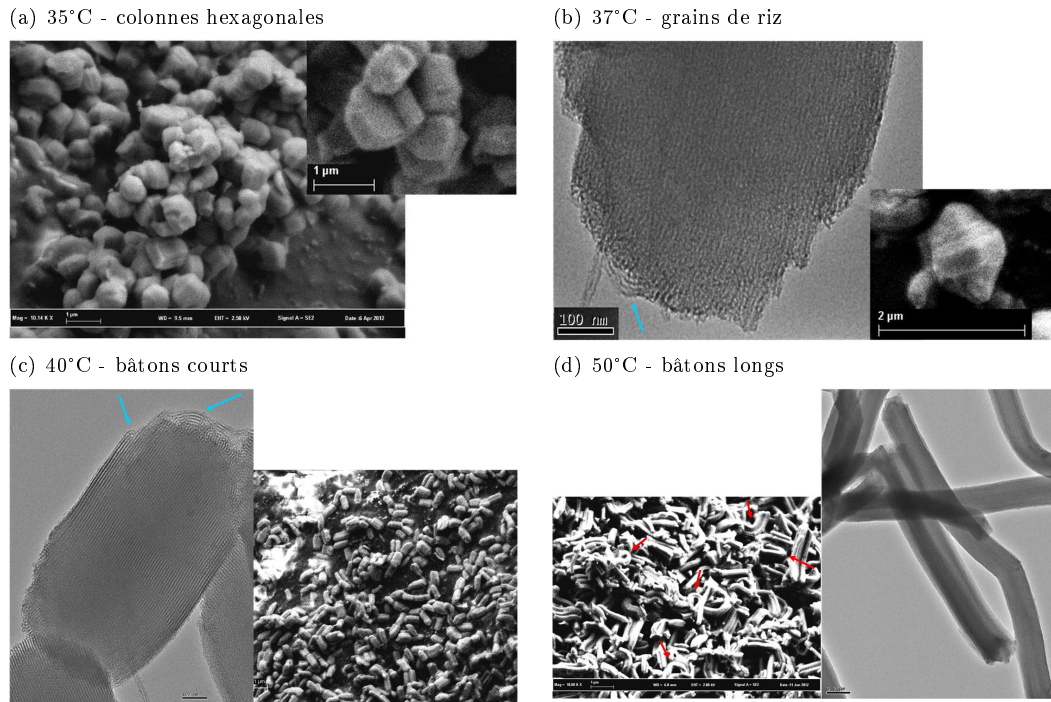


FIGURE 5.4 – Morphologies observées en MEB et MET du système P123+TEOS pour des températures de synthèse  $T \leq 50^{\circ}\text{C}$ . A  $50^{\circ}\text{C}$ , les flèches rouges indiquent des morphologies en U. Les flèches bleues pointent des ponts micellaires.

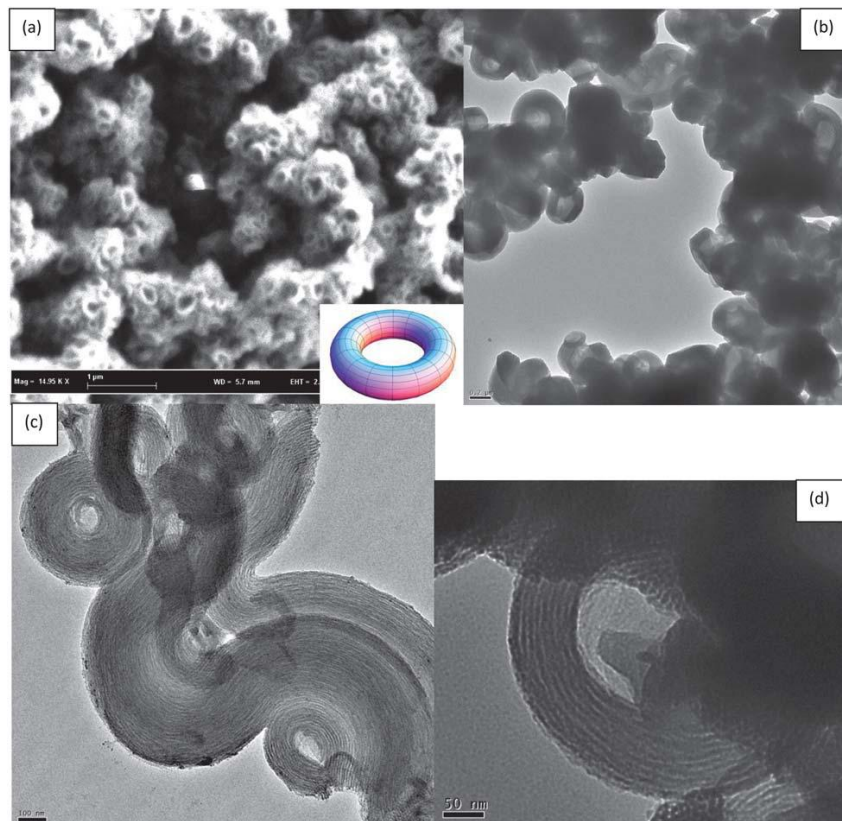


FIGURE 5.5 – Morphologie torique (nano-donuts) obtenue à  $58^{\circ}\text{C}$ . (a) Image MEB et schéma de tores. (b-d) Images MET des particules toriques (nano-donuts) par grossissements croissants.

la longueur. Cette anisotropie dans les énergies de surface explique aussi les phénomènes d'agrégations préférentiels observés lorsque la synthèse est effectuée sous agitation.

L'aspect défavorable de la face (001) peut se voir au niveau des micelles qui composent le réseau 2D-hexagonal : en effet, on peut voir à toutes températures la présence de "ponts micellaires" qui relient deux micelles du réseau (et qui sont présentés par des flèches bleues sur la Figure 5.4), et permettent d'éliminer ces interfaces très énergétiques. La présence de ponts micellaires ajoute une contribution énergétique  $E_{pont}$  associée aux ponts, mais va globalement réduire l'énergie  $\gamma_{001}A_{001}$ , car le nombre de bouts par unité de surface diminue :  $\gamma_{001}A_{001} = n'_b E_{bout} + (n_b - n'_b) E_{pont}$ .

Cette stratégie apparaît même à l'échelle du grain : elle permet d'expliquer les comportements à très hautes températures observés dans le système P123+TEOS ; avec l'apparition de grains courbés ou de deux grains reliés par des "ponts en U" (flèches rouges sur la Figure 5.4), voire par la formation de tores qui permet d'éliminer complètement les deux faces (001) très énergétiques.

#### 5.2.4 Effet du précurseur inorganique

Dans la partie précédente, nous avons déduit des résultats que la morphologie des grains était probablement due aux tensions de surface des micelles hybrides qui composent le grain. Afin de mieux comprendre les mécanismes associés à la formation du grain méso-structuré, nous avons étudié les systèmes P123+TMOS-40°C et P104+TEOS-55°C, c'est-à-dire les systèmes équivalents aux deux systèmes modèles mais en changeant la nature du précurseur inorganique.

La Figure 5.6 montre les images de MEB des grains formés avec ces deux systèmes. On constate que le changement du précurseur inorganique a profondément influé sur la morphologie des grains par rapport aux systèmes originaux. Pour le cas P123+TMOS sans agitation, si les grains sont toujours de type "bâtons", ceux-ci sont plus allongées que l'équivalent P123+TEOS. De plus, on observe un surplus de petits filaments, *probablement* composés uniquement de silice amorphe. Ainsi, le changement de morphologie pourrait être expliqué par une mauvaise incorporation des oligomères de silice aux sein des micelles hybrides, ce qui affecterait les tensions de surfaces de ces dernières et donc la forme des grains.

Quant au cas P104+TEOS à 55°C sans agitation, les morphologies sont très mal définies, mais semblent plus se rapprocher de colonnes hexagonales que de plaquettes. Néanmoins, de façon tout à fait surprenante, dans le cas où l'agitation est maintenue pendant une heure, les grains finaux proposent une morphologie de plaquettes très bien définie et très proches du système P104+TMOS.

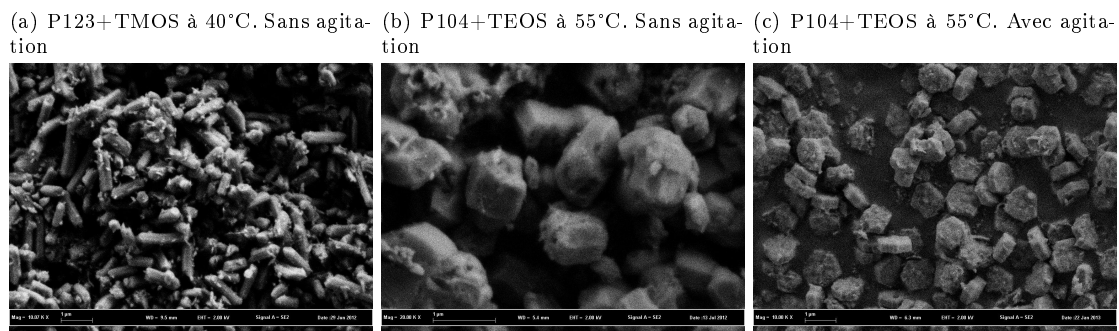


FIGURE 5.6 – Images MEB en électrons secondaires des échantillons faisant varier le précurseur inorganique.

#### 5.2.5 Forme des grains en fonction du temps

Si toutes les images précédentes ont été acquises après les 24h de synthèse puis les 24h de traitement hydrothermal, des échantillons ont aussi été préparés après 6h de synthèse et après 24h de synthèse. Les images de microscopie électronique montrent que déjà après 6h de synthèse, les grains de matériau proposent une morphologie définie et proche de la morphologie finale, et ceci pour toutes les morphologies



observées (voir Figure 5.7). Ces résultats indiquent que les particules de SBA-15 acquièrent probablement leur morphologie dès les premiers temps de la cinétique. Le traitement hydrothermal ayant pour but une meilleure condensation de la silice, il permet la solidification du grain de SBA-15, qui devient ainsi plus robuste, mais il n'a que peu d'influence sur la morphologie.

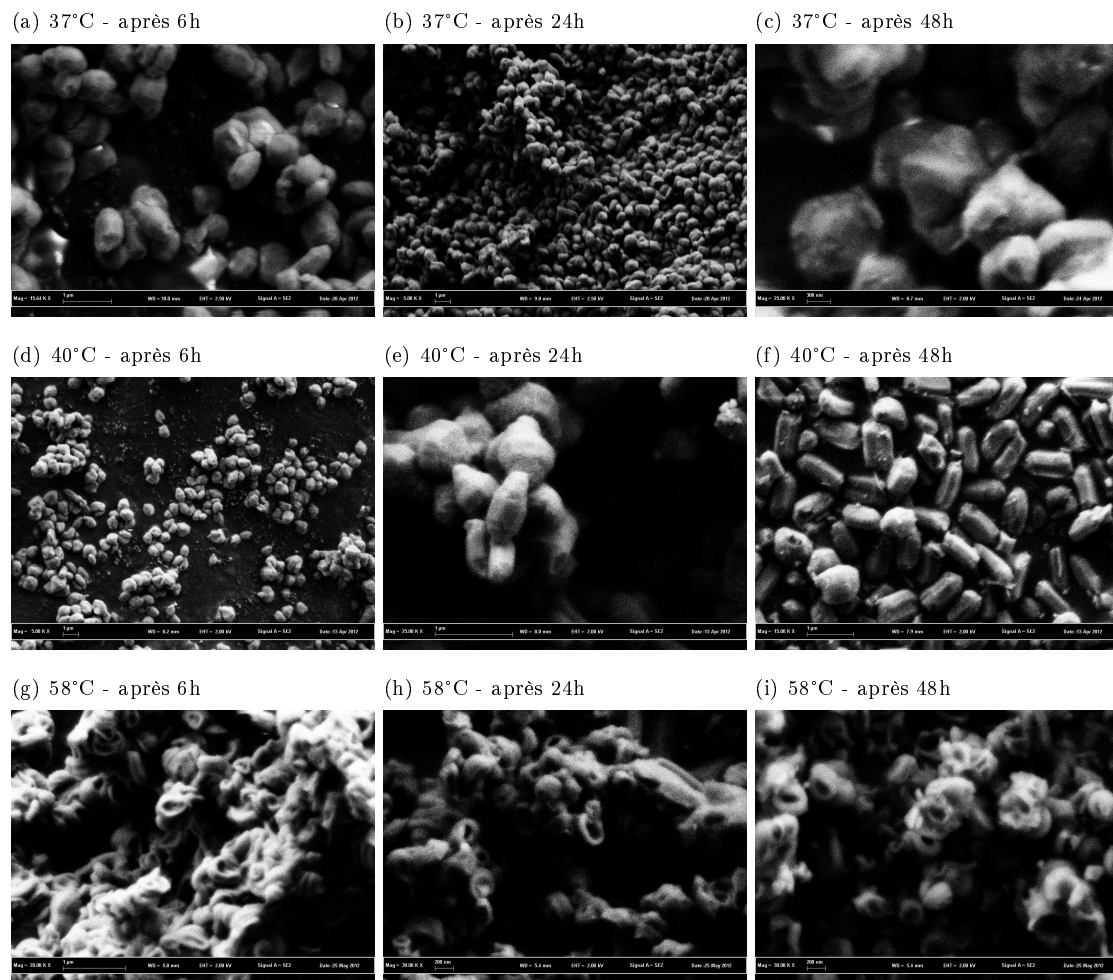


FIGURE 5.7 – Images MEB en électrons secondaires de trois synthèses de type P123+TEOS à différentes températures et en fonction du temps. A 37°C, morphologie de type "grain de riz"; à 40°C - bâtons courts et à 58°C - donuts.

On constate tout de même des évolutions, notamment pour le système P123+TEOS-40°C. En effet, après 6h, les grains de matériau présentent des formes qui rappellent celles des grains de riz obtenus à 37°C (en un peu plus allongés). La forme évolue à  $t=24h$  et  $t=48h$  pour se rapprocher de la forme de bâtons courts. Grains de riz et bâtons courts présentent une morphologie assez ressemblante (des dimensions relativement similaires, tout comme leur rapport d'aspect). De plus, l'écart en température est assez faible entre les deux morphologies, ce qui fait que ces systèmes sont très sensibles aux variations de température au cours de la synthèse. Tout ceci entraîne qu'il sera probablement difficile de discriminer ces deux formes lors d'une étude de la nucléation des grains, donc pendant les tout premiers temps de synthèse.

En outre, pour toutes les morphologies, les échantillons prélevés après 6h de synthèse ont une plus grande polydispersité dans les formes et les tailles qu'après l'ensemble de la synthèse et du traitement hydrothermal. Il n'est pas à exclure que la préparation des échantillons pour le MEB ait "endommagé" ces grains qui sont encore peu robustes, néanmoins il est très probable que cette polydispersité soit réelle et que si la morphologie est définie dès les premiers temps de synthèse par des considérations thermodynamiques, le contrôle fin sur cette morphologie s'effectue grâce à toutes les étapes de la synthèse, notamment le traitement hydrothermal qui permet le renforcement des grains et la stabilisation de leur morphologie.

Aucun échantillon n'a été prélevé avant 6h de synthèse, car les grains de matériaux sont encore "mous" durant les premières heures de synthèse (comme on a pu le voir lors de notre étude en cryo-microscopie électronique (cf Chapitre 4)) ; et la préparation des échantillons pour le MEB risque de perturber la forme des grains nouvellement formés. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers la diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS) pour tenter de décrire les premiers temps de la formation des grains de SBA-15.

### 5.3 Modèle théorique

Suite à l'étude de la morphologie des grains de matériau, nous avons élaboré un modèle théorique simple pour expliquer toutes ces morphologies observées. Dans la littérature il n'existe que peu d'articles qui s'intéressent à ces questions [120, 155]. *Volkov et al.* [155] ont émis l'hypothèse que la particule est formée à l'équilibre et que donc l'énergie libre des particules devrait suivre une distribution de Boltzmann. Ils ont pu vérifier cette hypothèse pour des particules ayant pour morphologie des bâtons courbes et obtenus en mélangeant CTACl et TEOS à 3 températures différentes. Néanmoins, *Volkov et al.* prennent uniquement en compte l'énergie de courbure de Franck dans l'écriture de l'énergie libre de forme de grain, supposant que les énergies interfaciales sont négligeables. *Linton et al.* [120], pour expliquer les morphologies de plaquettes et bâtons courts du système P104+TMOS ainsi que le phénomène d'agrégation préférentielle (renforcé par l'agitation constante durant la synthèse) ont aussi proposé un modèle à l'équilibre thermodynamique basé cette fois uniquement sur les énergies interfaciales des faces (100) et (001) pour des particules droites.

Nous détaillons dans cette partie notre modèle, plus général, puisqu'il combine énergies de surfaces et énergie de courbure afin de décrire l'ensemble des formes observées aux différentes températures, qu'il s'agisse de particules droites ou courbées. Ce modèle est comparé aux morphologies obtenues pour le cas P123+TEOS en fonction de la température et décrites dans la section précédente. Ce modèle théorique simple permet de décrire de façon satisfaisante les observations expérimentales, toujours en posant comme postulat de départ que les particules atteignent leur forme finale par des processus à l'équilibre thermodynamique.

#### 5.3.1 Description de l'énergie libre d'une particule

*Linton et al.* ont déjà calculé l'énergie libre interfaciale dans le cas de particules droites [120]. Notre modèle est basé sur la même idée que, à la nucléation du matériau, les particules sont encore molles et dans un état de type cristal-liquide. La forme de la particule est donc obtenue en minimisant son énergie interfaciale  $E_S$  à volume constant, en utilisant la loi de Wulff [120] où la tension de surface  $\gamma$  est anisotrope suivant des directions différentes (les facettes).

$$E_S = \int \gamma dA \quad (5.1)$$

Pour les particules de SBA-15, la phase cristal-liquide est une mésophase de type 2D-hexagonale. La Figure 5.1 - (a) propose un schéma d'un prisme hexagonal, de longueur  $L$  et de diamètre  $D_P$ , avec les facettes (001) et (100) ainsi que les tensions de surface  $\gamma_{001}$  et  $\gamma_{100}$  associées. Pour une forme de ce type, l'énergie interfaciale est :

$$E_{S \text{ Prism}} = \int \gamma dA = 6A_{100}\gamma_{100} + 2A_{001}\gamma_{001} = 3LD_P\gamma_{100} + \frac{3\sqrt{3}}{4}D_P^2\gamma_{001} \quad (5.2)$$

Afin de simplifier la description de la morphologie, nous considérons la particule comme un cylindre au lieu d'un prisme, comme le schématise la Figure 5.1 - (b). Le cylindre équivalent au prisme a le même volume  $V$  et la même longueur  $L$  que le prisme. Son diamètre  $D = \sqrt{\frac{3\sqrt{3}}{2\pi}}D_P = 0.91D_P$ . L'énergie interfaciale se réécrit dans ce cas :

$$E_S = \pi L D \gamma_1 + \frac{\pi}{2} D^2 \gamma_2 \quad (5.3)$$

avec les tensions interfaciales  $\gamma_2 = \gamma_{001}$  et  $\gamma_1 = \sqrt{\frac{6}{\pi\sqrt{3}}}\gamma_{100} = 1.05\gamma_{100}$ . Dans la suite, nous travaillerons toujours avec ces tensions de surface  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ , car la symétrie cylindrique simplifie le modèle et les valeurs des tensions de surfaces sont très proches.

Pour une particule courbée, l'énergie de courbure de module élastique  $K_3$  doit aussi être prise en compte. Son expression est dérivée de l'énergie libre de Franck pour un cristal-liquide [156] :

$$F_{Franck} = \frac{1}{2} K_1 (\text{div} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \wedge \text{rot} \vec{n})^2 \quad (5.4)$$

avec  $\vec{n}$  le vecteur directeur du champ d'orientation,  $K_1$  la constante des déformations de type éventail,  $K_2$  celle des torsions et  $K_3$  celle de courbure. Dans une mésophase 2D-hexagonale, les déformations en "éventails" et les "torsions" sont interdites, donc  $K_1 = K_2 = 0$  [156]. Quant à l'énergie de courbure, en coordonnées cylindriques celle-ci se réécrit :

$$E_{Bend} = \frac{1}{2} K_3 \int \frac{1}{r^2} dV \quad (5.5)$$

Pour une particule torique de diamètre  $D$  et de rayon  $R$  modélisée à la Figure 5.1 - (c),  $E_{Bend}$  peut être calculé numériquement et la courbe de  $E_{Bend}$  en fonction de  $\frac{D}{R}$  est donnée en Figure 5.8. Lorsque  $\frac{D}{R} \leq 1$  (ce qui est la situation observée expérimentalement, voir section précédente), on peut considérer que le rayon de courbure  $R$  est constant dans l'ensemble du tore, ce qui permet de donner une expression analytique plus simple pour l'énergie de courbure dans ce cas,  $E_{Bend 0}$  :

$$E_{Bend 0} = \frac{1}{2} K_3 \frac{1}{R^2} V_{torus} = \frac{1}{2} K_3 \frac{1}{R^2} \frac{\pi^2 R D^2}{2} = \pi^2 K_3 \frac{D^2}{4} \frac{1}{R} \quad (5.6)$$

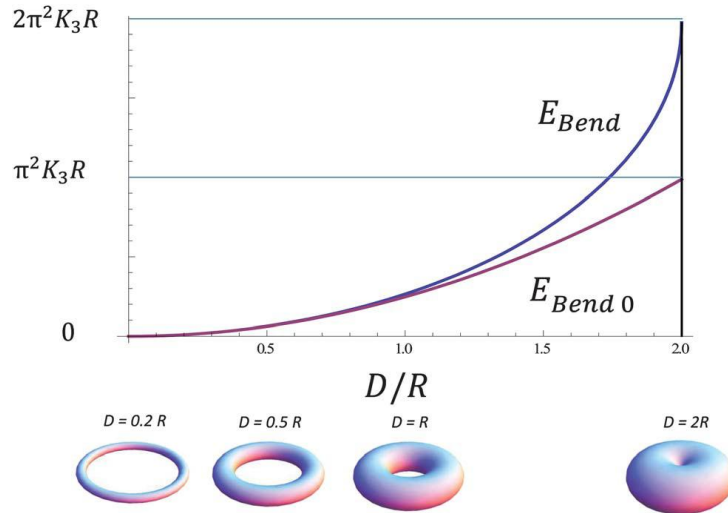


FIGURE 5.8 – Graphique de l'énergie de courbure  $E_{Bend}$  en fonction de  $\frac{D}{R}$  pour une particule torique.  $E_{Bend 0}$  est l'expression simplifiée et constitue une bonne approximation de l'énergie de courbure pour des rapports  $\frac{D}{R} \leq 1$ .  $K_3$  est le module élastique de courbure.

Rappelons que nous considérons que les tores ont une section circulaire, ce qui correspond encore une fois aux observations de microscopie électronique. Néanmoins il se peut que la particule torique soit facettée, avec six facettes (100). Dans ce cas, l'énergie de courbure a été calculée numériquement par Volkov *et al.* [155] Il y est cependant trouvé que l'énergie de courbure est très similaire pour différentes

orientations de la section hexagonale par rapport à l'axe de symétrie du tore. Ainsi dans la plupart des cas, l'expression analytique simplifiée  $E_{Bend\ 0}$  est suffisante pour évaluer l'énergie de courbure du système.

Ainsi, l'énergie libre totale de la particule est donnée par :

$$E_{tot} = E_S + E_{Bend} = \int \gamma dA + \frac{1}{2} K_3 \int \frac{1}{r^2} dV \quad (5.7)$$

### 5.3.2 Domaine de basses températures, particules droites

A basse température ( $T \leq 50^\circ\text{C}$ ), on observe uniquement des particules droites (voir partie précédente), et la morphologie est contrôlée uniquement par le rapport des deux tensions de surface  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ . Il n'y a aucune contribution de courbure et l'énergie libre totale vaut donc :

$$E_{tot} = E_{S\ cylinder} = \pi L D \gamma_1 + \frac{\pi}{2} D^2 \gamma_2 \quad (5.8)$$

En minimisant l'énergie libre totale des particules à volume  $V_P$  constant, on retrouve la relation déjà donnée par *Linton et al.* [120] :

$$\frac{L}{D} = \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \quad (5.9)$$

Cette relation indique que le rapport d'aspect de la particule  $\frac{L}{D}$  donne directement des informations sur l'anisotropie des tensions de surface. Après minimisation, l'énergie libre peut être écrite en fonction de  $V_P$  le volume d'une particule,  $\gamma_1$  et  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  le rapport des tensions de surface :

$$E_{min}(V_P) = \gamma_1 3(2\pi)^{\frac{1}{3}} V_P^{\frac{2}{3}} \left( \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.10)$$

On rappelle qu'expérimentalement, on constate pour  $35^\circ\text{C} \leq T \leq 50^\circ\text{C}$  des objets droites de plus en plus allongés en augmentant la température. Plus spécifiquement, la longueur moyenne  $L$  d'une particule ne varie pas sur cette plage de température, tandis que le diamètre  $D$  diminue lorsque  $T$  augmente. Les rapports d'aspect donnés dans le Tableau 5.2 donnent directement les informations sur le rapport des tensions de surface. On note que la morphologie de type grains de riz correspond à un basculement dans le rapport des tensions de surface vers le cas  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \geq 1$ . La morphologie est donc très sensible à la température dans cette région car une variation de quelques degrés va nous faire passer du cas  $\gamma_2 \leq \gamma_1$  à son opposé.

Constatons qu'en prenant les valeurs de  $V_P$  et du rapport  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  obtenues expérimentalement en fonction de la température, on trouve un rapport  $\frac{E_{min}}{\gamma_1}$  proche pour toutes les morphologies droites observées, comme le montre le [Tableau 5.3](#).

$T(^{\circ}\text{C})$	forme de la particule	$\frac{E_{min}}{\gamma_1}$ ( $10^{-12}$ m <sup>2</sup> )
35	colonnes hexagonales	4.7
37	grains de riz	3.8
40	bâtons courts	2.8
50	bâtons longs droites	5.3

Tableau 5.3 – Valeurs de  $\frac{E_{min}}{\gamma_1}$  calculées par rapport aux morphologies droites observées expérimentalement.

Des données expérimentales, il est possible de remonter au comportement de  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}(T)$  qui suit une loi parabolique du type :  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}(T) = 27.61 - 1.55T + 0.023T^2$ .

A première vue,  $\gamma_1$  comme  $\gamma_2$  sont supposées varier avec la température; mais étant données que la longueur des objets ne varie pas dans la gamme basse de température, il semble raisonnable de supposer que c'est essentiellement la tension de surface  $\gamma_2 = \gamma_{001}$  qui croît avec la température; ainsi les facettes (001) deviennent de plus en plus défavorables en augmentant  $T$ . Ceci peut être mieux compris en considérant l'origine sous-jacente des tensions de surface. Rappelons juste que le matériau est composé de micelles de Pluronic entourées de silice arrangées suivant un réseau 2D-hexagonal. Notons  $\gamma_{mic\ 1}$  la tension de surface le long d'une micelle et  $\gamma_{mic\ 2}$  celle des extrémités des micelles (équivalents microscopiques de  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$ ).

Le long des facettes (100) (de tension de surface  $\gamma_1$ ), les micelles sont parallèles à l'interface. Le tensioactif qui compose ces micelles est dans sa configuration optimum (traduite par le paramètre d'empilement  $g$ ). L'élévation de la température peut éventuellement appauvrir en eau résiduelle le cœur des micelles, mais même si le paramètre d'empilement  $g$  varie légèrement, il correspondra toujours à la configuration optimale pour le tensioactif qui compose ces surfaces. On ne s'attend donc pas à une forte variation de  $\gamma_{mic\ 1}$  avec la température; et donc il en va de même pour  $\gamma_1$ .

Mais, pour les facettes (001) de tension de surface  $\gamma_2$ , les micelles ne sont plus parallèles à l'interface mais perpendiculaires. Plus spécifiquement, cette facette correspond à l'interruption de la micelle cylindrique le long d'un plan perpendiculaire à l'axe hexagonal, et donc à l'apparition d'extrémités aux micelles sous la forme de demi-sphères. Ces demi-sphères ont un rayon de courbure extrêmement élevé et donc correspondent à une zone défavorable pour le tensioactif, beaucoup plus comprimé que s'il se trouve le long de la micelle cylindrique. On s'attend ainsi à une tension de surface  $\gamma_{mic\ 2} > \gamma_{mic\ 1}$ . Mais, en outre, comme l'on déjà reporté *Linton et al.*, un phénomène spécifique de reconstruction le long des faces (001) est observé : la formation de ponts en U entre deux micelles sur ces facettes, appelés "ponts micellaires" (pointés par des flèches bleues sur la Figure 5.4). La stratégie des ponts micellaires consiste à supprimer les demi-sphères d'extrémités des micelles à la tension de surface élevée pour les remplacer par des prolongements des micelles (donc de tensions de surface  $\gamma_{mic\ 1}$ ) mais courbés pour relier deux micelles (et ainsi répartir sur ces deux micelles le surplus énergétique dû à la courbure). Énergie d'extrémité des micelles et ponts micellaires contribuent tout deux à la tension de surface  $\gamma_2$ .

Plusieurs arguments permettent de comprendre l'accroissement de  $\gamma_2$  avec la température. Le premier consiste à dire que si augmenter  $T$  induit une légère déshydratation du cœur micellaire, cette déshydratation "se fait sentir" aux niveau des extrémités, avec des tensioactifs plus comprimés. En conséquence,  $\gamma_{mic\ 2}$  est supposé dépendre plus fortement de la température que  $\gamma_{mic\ 1}$ . Néanmoins, dans le même temps, le module de courbure des micelles  $K_{mic\ 3}$  dépend lui aussi de la température. Il est même possible que ce terme décroît lorsque  $T$  croît. Mais il est probable que cette possible diminution de l'énergie de courbure, donc des ponts micellaires, n'arrive pas à contrebalancer l'augmentation de l'énergie des demi-sphères d'extrémités. Donc à proportion de ponts micellaires constante, la somme de toutes ces contributions à l'énergie de la facette (001) entraîne que globalement, l'énergie associée à cette facette augmente avec  $T$ .

Enfin, la formation de ponts micellaires est un processus dynamique, qui vient d'un réarrangement des extrémités des micelles aux premiers moments de la formation de la mésophase 2D-hexagonale, lorsque le matériau et les micelles hybrides sont encore suffisamment "mous" (c'est-à-dire que la condensation de la silice est encore en cours). Or, on sait qu'accroître la température de synthèse fait accélérer les processus de condensation des oligomères de silice et donc fait augmenter la vitesse de rigidification des micelles hybrides et du réseau. Ceci entraverait la formation de ces ponts micellaires, qui se feraient moins nombreux avec la température. Un moyen pour vérifier cette hypothèse consisterait en l'étude systématique en microscopie électronique de la proportion de ponts micellaires sur une facette (001) en fonction de la température. Néanmoins, il faut répondre à deux contraintes : une plage de température suffisamment grande pour influencer de beaucoup le temps de précipitation de la mésophase (et donc la vitesse de condensation de la silice); et des morphologies assez proches sur cette plage avec des facettes (001) bien définies.

En conséquence, pour des températures allant jusqu'à 50°C, le phénomène principal est l'accroissement de la tension de surface  $\gamma_2 = \gamma_{001}$  avec la température, et ainsi la diminution des surfaces des facettes (001). Néanmoins, pour des températures plus élevées, l'énergie interfaciale de la facette (001) devient comparable à l'énergie de courbure, et des courbures macroscopiques deviennent favorables.

### 5.3.3 Domaine de hautes températures : particules en U, condition de courbure

A 50°C, il existe, en coexistence d'une multitude de particules en forme de longs bâtons droits, des particules localement courbées. Un comportement typique est que la région courbée correspond à la fusion de deux particules droites : qui se joignent via un pont en U (pointés par des flèches rouges sur la Figure 5.4). En effet, la taille totale de ces "particules en U" est d'environ deux fois la taille des bâtons individuels. De plus, le rapport d'aspect des deux régions droites qui composent le U est très similaire à celui des bâtons droits seuls. Comme expliqué plus haut, ce rapport d'aspect est fixé par les tensions de surface et notamment le rapport  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$ , qui est égal à 6 à ces températures.

Parce que l'énergie de courbure est toujours une contribution supplémentaire à l'énergie totale, une particule courbée ne peut être stabilisée uniquement que par compensation avec un autre terme. Ici, la morphologie en U peut être interprétée par le fait que, à la température considérée, l'énergie de courbure contrebalance l'énergie interfaciale de deux facettes (001). Comme illustré sur le schéma de la Figure 5.9 - (a), la fusion de deux particules droites dans une particule en U permet l'annihilation de deux facettes (001) terminales. Cet argument énergétique simple nous donne une condition pour l'apparition de la courbure, qui est observée uniquement quand l'énergie de courbure est suffisamment basse pour balancer l'énergie d'interface de deux facettes (001). On peut remarquer qu'il s'agit exactement de la même stratégie que celle qui sous-tend la formation de ponts micellaires, mais à l'échelle du grain et non plus uniquement des micelles.

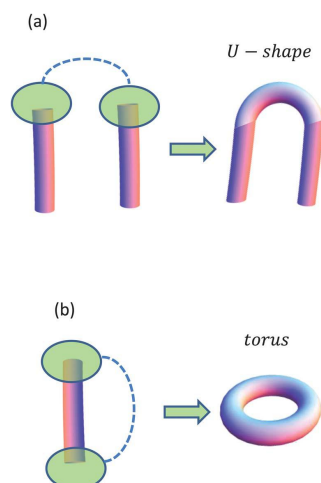


FIGURE 5.9 – Particules courbées : formes en U et tores. Pour ces deux morphologies observées expérimentalement, l'énergie de courbure compense l'énergie de deux facettes (001). (a) Les formes en U résultent de la fusion de deux particules droites. Une région courbée (et modélisée par un demi-tore) est ajoutée entre deux particules droites, et deux facettes (001) sont ainsi annihilées. La condition de courbure correspondante (voir texte principal) est  $\gamma_2 \cong \frac{\pi K_3}{4R}$ . (b) un tore résulte de l'annihilation des deux facettes (001) d'une même particule, est n'est possible que si  $\gamma_2 > \frac{\pi K_3}{2R}$

Si on écrit l'énergie de courbure comme l'énergie d'un demi-tore de rayon  $R$ , on obtient :

$$E_{bend \ part \ U} = \frac{1}{2} \pi^2 K_3 \frac{D^2}{4R} \quad (5.11)$$

De l'autre côté, l'énergie de deux facettes (001) vaut  $\gamma_2 \frac{\pi}{2} D^2$ . La courbure apparaît lorsque ces deux énergies deviennent sensiblement égales, ce qui donne la condition suivante pour l'apparition de courbure :

$$\gamma_2 \cong \frac{\pi K_3}{4R} \quad (5.12)$$

Les images de microscopie électronique à balayage nous permettent d'estimer un rayon de courbure

des U  $R = 300$  nm. En prenant  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} = 6$ , obtenu grâce à l'étude des particules droites en coexistence avec les particules en U, on peut estimer  $\frac{K_3}{\gamma_1} = 2000$  nm à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

### 5.3.4 Domaine des hautes températures : particules toriques

Pour des températures de synthèse supérieures à  $50^\circ\text{C}$ , des particules en forme de tores (aussi appelées donuts) sont formées. Des images de microscopie électronique présentées dans la partie précédente, on peut signaler que ces nano-donuts sont des particules très monodisperses, avec des dimensions moyennes de 60 nm de diamètre de la section du tore  $D$  et de 95 nm de rayon de courbure  $R$ . La Figure 5.5 - (c) montre que certaines particules ne forment pas des tores complets, mais présentent tout de même des rayons de courbure similaires. Qui plus est, les images de MET haute résolution indiquent que les nano-canaux des micelles dans le matériau ont une forme circulaire.

Une fois encore, comme le décrit le schéma de la Figure 5.9 - (b), cette morphologie résulte de la disparition des deux faces (001) d'une même particule grâce à la courbure. Cette forme est obtenue quand l'énergie de courbure  $\pi^2 K_3 \frac{D^2}{4R}$  est plus basse que l'énergie de surface des deux facettes (001)  $\gamma_2 \frac{\pi}{2} D^2$ , donc pour  $\gamma_2 \geq \frac{\pi K_3}{2R}$ .

L'énergie libre totale d'un tore vaut :

$$E_{tot\ tor\ e} = 2\pi^2 R D \gamma_1 + \frac{\pi^2}{4} K_3 \frac{D^2}{R} \quad (5.13)$$

En minimisant cette énergie libre à volume constant, on trouve :

$$\frac{D}{R^2} = 2 \frac{\gamma_1}{K_3} \quad (5.14)$$

Ainsi, une fois encore, grâce aux dimensions de la particules, on peut estimer le rapport  $\frac{K_3}{\gamma_1}$ . Les données expérimentales nous donne un rapport  $\frac{K_3}{\gamma_1} = 300$  nm à  $58^\circ\text{C}$ , ce qui est à peu près 10 fois moins que la valeur estimée à  $50^\circ\text{C}$  (2000 nm).

On peut réécrire l'énergie libre d'un tore à l'équilibre, donc pour un volume  $V_P$  :

$$E_{min\ tor\ e}(V_P) = \gamma_1 \frac{5}{2^{\frac{4}{5}}} \pi^{\frac{4}{5}} V_P^{\frac{3}{5}} \left( \frac{K_3}{\gamma_1} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (5.15)$$

Il est intéressant de comparer cette énergie libre minimale à celle obtenue pour une particule droite (équation 4.10). Pour  $\frac{K_3}{\gamma_1} = 300$  nm, et avec un volume de particule mesuré de  $1.7 \cdot 10^{-6}$  nm<sup>3</sup>, nous trouvons  $\frac{E_{min\ tor\ e}}{\gamma_1} = 1.4 \cdot 10^{-13}$  m<sup>2</sup>, soit un ordre de grandeur en dessous des valeurs obtenues dans le cas des morphologies droites. Ceci prouve que la morphologie "tores" est plus stable que la morphologie "particule droite" à cette température.

### 5.3.5 Diagramme de stabilité des différentes morphologies

Ainsi, en minimisant l'énergie libre totale (équation 4.7) d'une particule pour différentes morphologies, leurs stabilités relatives peuvent être prédites à partir des valeurs de deux rapports uniquement :  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  et  $\frac{K_3}{\gamma_1}$ . A partir de ces résultats, il est possible de décrire un diagramme de stabilité pour les différentes morphologie. Ce diagramme est présenté à la Figure 5.10.

Trois situations sont rencontrées : au dessus de la courbe de tirets bleus, les valeurs de  $\frac{K_3}{\gamma_1}$  sont élevées. L'énergie de courbure est dans ce cas trop élevée, et les particules seront droites. La morphologie

des particules sera conduite par le rapport  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  ; et on pourra observer plaquettes ( $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} < 1$ ), grains de riz ( $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \approx 1$ ) ou bâtons ( $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} > 1$ ). En dessous de la ligne bleue, les valeurs de  $\frac{K_3}{\gamma_1}$  sont assez faibles, et la morphologie est due à l'énergie de courbure. Des particules toriques seront donc stabilisées. Le long de la ligne, énergie interfaciale liée à  $\gamma_2$  et énergie de courbure sont comparables, et des morphologies en U sont observées. Pour le système étudié ici, cette situation intermédiaire intervient pour  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cong 6$  et  $\frac{K_3}{\gamma_1} \cong 2000$ .

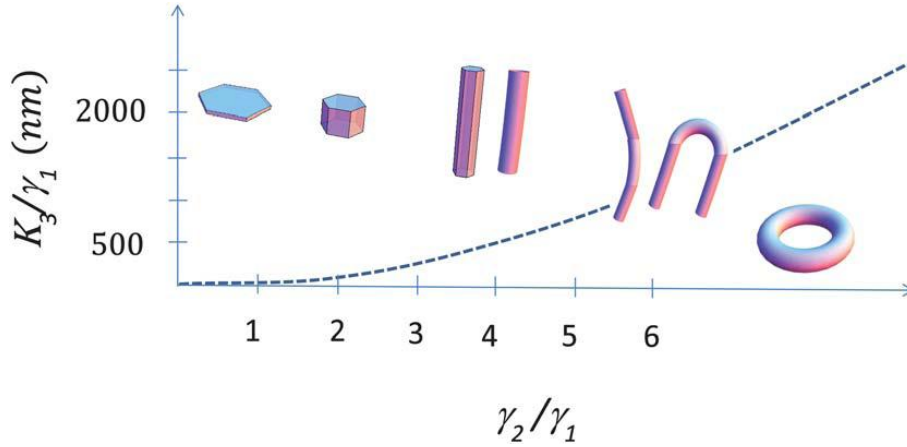


FIGURE 5.10 – Diagramme de stabilités des différentes morphologies. Trois situations sont rencontrées en fonction des valeurs des deux rapports  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  et  $\frac{K_3}{\gamma_1}$ . Au dessus de la courbe bleue en tirets, (valeurs de  $\frac{K_3}{\gamma_1}$  élevées), les particules droites sont les plus stables. Leurs formes vont de plaquettes ( $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} < 1$ ) jusqu'au bâtons ( $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} > 1$ ). En dessous de la courbe bleue, les particules sous forme de tores sont les plus stables. Le long de la ligne, les particules stabilisées auront des morphologies mixtes, avec parties droites et parties courbes. Pour le système étudié ici, cette situation intermédiaire intervient pour  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \cong 6$  et  $\frac{K_3}{\gamma_1} \cong 2000$ .

Ce diagramme de stabilité s'applique à tout système expérimental qui peut être décrit par la même énergie libre que celle donnée à l'équation 4.7 et est donc assez général. Pour un système expérimental spécifique, la séquence de morphologies avec la température s'explique simplement par l'évolution en température des deux rapports  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  et  $\frac{K_3}{\gamma_1}$ . Pour le système étudié ici, le rapport  $\frac{\gamma_2}{\gamma_1}$  peut être directement mesuré grâce au rapport d'aspect  $\frac{L}{D}$  des particules droites, et ce jusqu'à  $T = 50^\circ\text{C}$  (comme le montre l'équation 4.9). Comme souligné plus haut, son comportement principal est d'augmenter avec la température, en rapport avec l'aspect défavorable des énergies d'extrémités des micelles qui composent les facettes (001). Pour le rapport  $\frac{K_3}{\gamma_1}$ , nous sommes capables de l'estimer à deux températures différentes, et nous avons trouvés  $\frac{K_3}{\gamma_1} = 2000 \text{ nm}$  à  $50^\circ\text{C}$ , et  $300 \text{ nm}$  à  $58^\circ\text{C}$ . Ainsi, on peut signaler que ce rapport décroît en température.

Il n'existe que très peu de mesures expérimentales de modules élastiques de courbure  $K_3$  pour des cristaux-liquides hexagonaux lyotropes dans la littérature. Un point de comparaison disponible est le système  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{eau}$ , pour lequel une valeur de  $K_3 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ N}$  a été estimée [157]. Jusqu'ici, nous avons gardé le terme  $\gamma_1$  en facteur partout et sa valeur n'est pas directement mesurable. Néanmoins, on peut estimer son ordre de grandeur à  $\gamma_1 \cong 1 \text{ mN.m}^{-1}$ , qui est une valeur typique pour une interface eau/huile stabilisée par un tensioactif ; et qui se justifie par le fait que les particules sont très probablement recouvertes d'une couche de pluronic. Pour cette valeur de  $\gamma_1$ , on trouve  $K_3 = 2 \cdot 10^{-9} \text{ N}$  à  $50^\circ\text{C}$ , et  $K_3 = 3 \cdot 10^{-10} \text{ N}$  à  $58^\circ\text{C}$ . Ces valeurs sont assez proches de celle estimée pour le système  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{eau}$ .

Dans des études futures, il peut être intéressant de relier le module  $K_3$  de la particule au module microscopique des micelles, responsable de la formation des ponts micellaires sur les facettes (001), et qui contribue à l'énergie interfaciale  $\gamma_2$ . En effet, l'énergie des ponts micellaires est une énergie de courbure de micelles individuelles.



## 5.4 Étude en diffusion des rayons X aux très petits angles de la nucléation du matériau

### 5.4.1 Remarques générales

Afin de compléter cette étude de la morphologie des grains de matériaux SBA-15 et de lier morphologie des grains et organisation au sein de la mésophase 2D-hexagonale, nous nous sommes intéressés aux premiers temps de la synthèse de ces matériaux. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers des études en diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS) à l'ESRF (ID02) et à SOLEIL (SWING), en collaboration avec *Viveka Alfredsson* et *Tomas Kjellman* (Physical Chemical, Université de Lund, Suède). Nous avons cherché à comparer nos deux systèmes (P123+TEOS et P104+TMOS à 56°C); mettre en avant l'effet de l'agitation sur la synthèse; et l'effet de la température de synthèse pour le système P123+TEOS (37°C; 40°C; 50°C et 56°C).

#### Difficultés et réponses

Les mesures principales ont été effectuées à l'ESRF sur la ligne ID02, grâce aux deux setups SAXS et USAXS décrits dans la section 5.1.2. De par les conditions très particulières du montage, il a fallu affronter certaines difficultés.

La première est liée aux conditions de synthèse. En effet, la morphologie des grains de matériaux issus du système P123+TEOS est très sensible à l'agitation, ce qui nous a empêché d'utiliser la pompe péristaltique comme précédemment. La synthèse a donc eu lieu dans le capillaire soumis au faisceau de rayons X. Ceci a eu plusieurs conséquences :

- il convient de contrôler finement la température dans le capillaire. Le porte échantillon étant thermostaté, nous avons ajouté une sonde de température dans un capillaire vide adjacent au capillaire de synthèse. Nous avons pu ainsi vérifier la température du système en cours de synthèse.

- Lors de synthèses sous agitation, l'échantillon est constamment renouvelé dans le capillaire, l'effet des rayons X sur celui-ci est donc négligé. Mais, ici le faisceau X peut entraîner une dégradation du système. Si pour la configuration SAXS de l'ESRF ou à SOLEIL, l'effet du rayonnement peut être réduit (en jouant sur les temps de poses et les temps de latence entre deux images) et rapidement vérifié (par l'apparition de la mésophase 2D-hexagonale, qui indique que le matériau s'est bien formé); la question de l'impact du faisceau sur l'échantillon est plus importante pour la configuration USAXS de l'ESRF. En effet, la caméra Bonse-Hart mesure en continu l'intensité diffusée. Ceci implique que le capillaire est constamment sous faisceau. C'est pourquoi après chaque synthèse, le contenu des capillaires a été récupéré pour être étudié en microscopie électronique. De ces études, nous avons pu confirmer que nous avons bien obtenu les morphologies désirées. Nous avons donc ainsi pu nous assurer que les rayons X n'ont pas dégradé les échantillons.

- lors d'une synthèse en capillaire, les grains de matériau formés vont sédimenter au cours du temps, ceci va se traduire par une possible diminution du signal, notamment aux très petits angles. Il convient d'être prudent donc sur toutes les informations associées au nombre d'objets.

En outre, les mesures SAXS et USAXS ne peuvent pas être effectuées en même temps. Il a fallu donc reproduire les synthèses, ce qui implique que :

- les deux configurations aient une zone de recouvrement en  $q$  suffisamment large pour permettre de vérifier la correspondance des spectres.

- des différences dans les temps de synthèse, notamment pendant la période de précipitation, sont possibles. Pour pallier ce problème, les synthèses ont été reproduites plusieurs fois. Les données SAXS et USAXS ne sont associées qu'aux mêmes temps  $t$  (voir section 5.1.2).

- les effets de sédimentation peuvent varier d'une synthèse à l'autre. Il peut y avoir des divergences

dans la valeur de l'intensité diffusée entre les deux configurations dans la zone de recouvrement. Qui plus est, la mesure en absolu en USAXS est plus difficile (l'eau ne donne aucun signal), l'intensité a donc été ajustée au niveau du signal SAXS.

Enfin, comme le système évolue au cours du temps, nous avons cherché dans la configuration USAXS à minimiser le temps de parcours de l'ensemble de la gamme de  $q$  de la caméra Bonse-Hart. Ce temps est de 40 s pour l'obtention d'un spectre complet. Ainsi, cette configuration sert surtout à décrire des tendances (des pentes spécifiques par exemple). Pour obtenir des informations plus précises sur une partie du signal aux très petits angles, nous avons aussi effectué des mesures à SOLEIL sur ces mêmes systèmes. Si nous ne pouvons pas aller dans ce cas à d'aussi petits vecteurs de diffusion qu'à l'ESRF, certaines informations complémentaires sur la forme des grains peuvent ainsi être obtenues.

## Étude des spectres

Modèle d'un grain de mésophase de morphologie définie - Tableaux 3.4 et 3.5 pages 86-87

La Figure 5.11 donne l'ensemble des spectres obtenus en associant données SAXS (prises à la caméra CCD) et USAXS (Bonse-Hart) pour le système P123+TEOS à 40°C sans agitation mesurées à l'ESRF (dont les grains ont une morphologie de bâtons courts). L'évolution du signal est assez représentative des autres données, et nous permet de dégager des comportements communs.

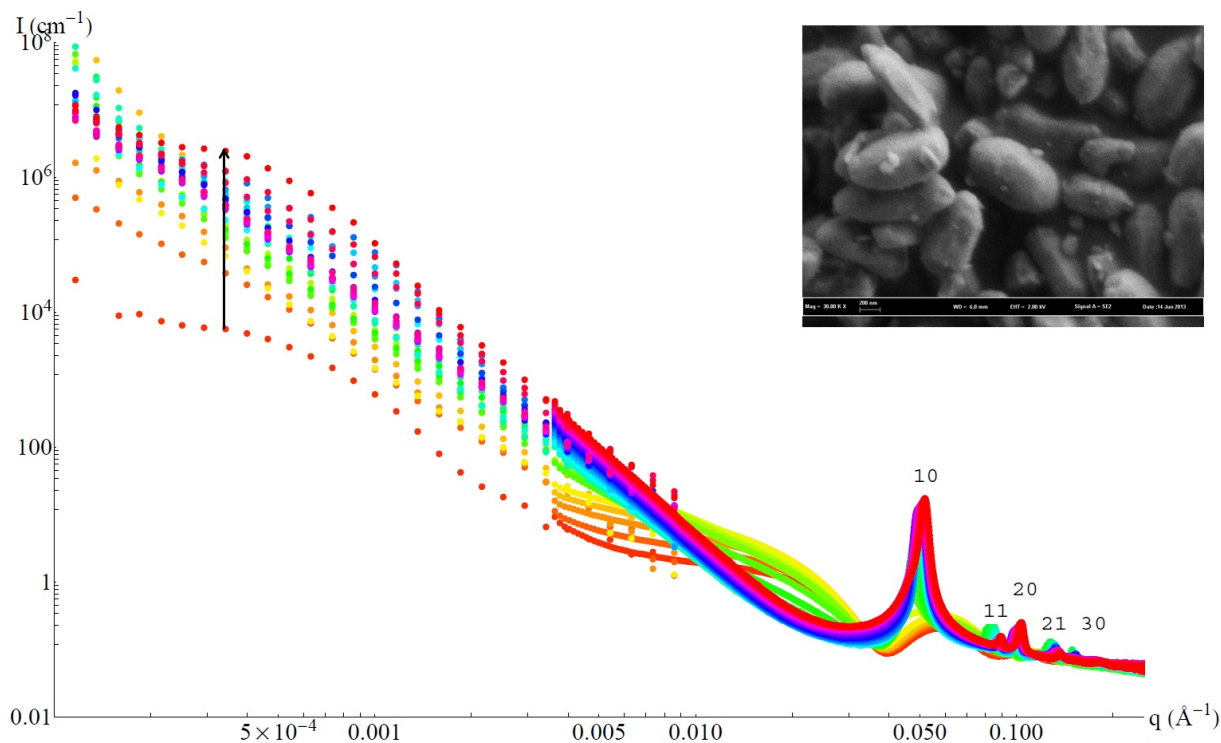


FIGURE 5.11 – Ensemble des spectres de diffusion obtenus à l'ESRF pour le système P123 + TEOS à 40°C sans agitation, datas SAXS et USAXS regroupées.  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. Les pics de Bragg de la mésophase hybride sont indexés. La diffusion centrale redonne la forme des grains de mésophase. La flèche indique le sens de la cinétique. En médaillon est donné une image MEB du matériau final récupéré : de morphologie de type bâton courts.

Ainsi, pour l'ensemble des températures investiguées, ainsi que pour les différents tensioactifs et sources de silice utilisés, le signal est cohérent avec le modèle de transition sphères-cylindres développé au Chapitre 4. Le signal est d'abord celui de micelles sphériques, avant d'observer l'apparition de micelles cylindriques hybrides, puis la précipitation de la mésophase hybride. Celle-ci est toujours décrite par un ensemble de cinq pics de Bragg indexés sur la Figure 5.11 et dont les rapports normalisés par rapport au pic (10) sont  $1 : 3^{1/2} : 2 : 7^{1/2} : 3$ . Il est intéressant de noter que, pour les synthèses sans agitation, les spectres de diffusion sont beaucoup plus sensibles aux hétérogénéités locales dans le capillaire, ce qui se traduit

pour certaines cinétiques par la présence de pics de Bragg dédoublés, associés à des paramètres de maille différents (voir Figure 5.12). Néanmoins, ces pics dédoublés finissent toujours pas se fondre en un seul, ce qui indique bien que la mésophase est encore molle et se réorganise pour devenir la plus compacte possible. Il convient aussi de noter qu'à la largeur du pic de Bragg, on peut associer une taille de domaine : or la valeur de la taille des domaines est dans la plupart des cas trouvée similaire au rayon de la plus petite dimension des particules, en accord avec des particules "monodomaines" de phase 2D-hexagonale. Aux cinq pics de Braggs, il faut ajouter la diffusion aux très petits angles, associée à la morphologie des grains.

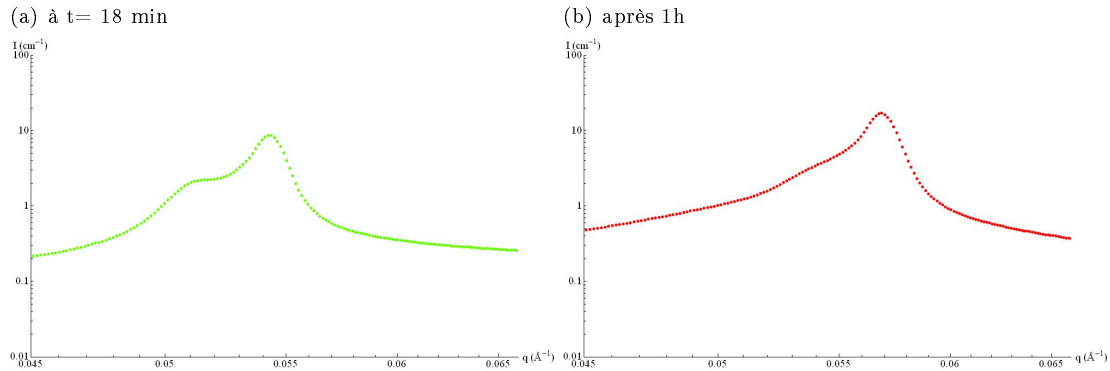


FIGURE 5.12 – Zoom sur le pic (10) de Bragg de la mésophase du matériau P104+TMOS à 55°C et sans agitation. A gauche, à  $t = 18$  min, le pic est clairement dédoublé. A droite, au bout du heure, les deux pics commencent à fondre en un seul.

Pour l'ensemble des systèmes étudiés, la méthode de préparation impose un délai sur le temps d'acquisition, délai qui est supérieur au temps d'hydrolyse du précurseur inorganique. Ainsi, le signal aux très petits angles ne peut pas être attribué à du TEOS ou TMOS non hydrolysé, mais est bien caractéristique de la formation de la mésophase hybride. Le premier résultat remarquable concernant la diffusion aux très petits angles est l'arrivée d'un signal clair très tôt dans la cinétique (à  $t = t_{USAXS}$ ), bien avant l'apparition des pics de Bragg (pour  $t = t_{Bragg}$ ). Pour le système P123+TEOS à 40°C présenté dans la Figure 5.11 par exemple, ce signal apparait dès le premier spectre associant SAXS et USAXS, soit 9 min après ajout de TEOS environ alors que la précipitation n'a lieu qu'au bout de 19 min. Le plus remarquable est que, à  $t = 9$  min, le signal micellaire observé est encore caractérisé comme étant un signal de micelles sphériques en solution. Plus généralement, l'apparition d'un signal aux très petits angles correspond à la fin du modèle sphérique ou au début du modèle cylindrique, c'est à dire à la période de transition du modèle sphères-cylindres. Ceci est important (et est donné en détail pour l'ensemble des synthèses au Tableau 5.4) et nous permet d'attribuer ce signal naissant aux très petits angles comme les poches de nucléation mentionnées dans la littérature [128].

Système	$t_{USAXS}$ (min)	$t_{Bragg}$ (min)	micelles à $t = t_{USAXS}$
P123 + TEOS à 37°C - statique	$\approx 23$	31	cylindriques
P123 + TEOS à 40°C - statique	9	19	sphères
P123 + TEOS à 50°C - statique	9	13	début de transition
P123 + TEOS à 56°C - statique	$\approx 3-4$	$\approx 12-14$	sphères
P123 + TEOS à 56°C - avec agitation	5	11	transition sphères-cylindres
P104 + TMOS à 56°C - statique	4.30	8	sphères
P104 + TMOS à 56°C - avec agitation	9	11	début de transition

Tableau 5.4 – Temps associés à l'apparition des poches de nucléation aux très petits angles  $t_{USAXS}$ , ceux associés à l'apparition des pics de Bragg  $t_{Bragg}$  et enfin forme des micelles de Pluronic à  $t = t_{USAXS}$  pour l'ensemble des systèmes étudiés. Les temps sont donné à  $\pm 2$  min, incertitude qui prend en compte la reproductibilité des expériences.

Ainsi, ces poches sont interprétées comme des foyers de nucléation où les micelles hybrides s'agrègent car la concentration en silice est suffisante, ce qui explique les échelles de temps observées pour ces

systèmes. Qui plus est, l'existence de ces poches d'agrégation de micelles hybrides permet aussi d'expliquer le comportement du terme d'interactions entre micelles hybrides cylindriques libres en solution (terme  $\nu_{RPA}$  défini au Chapitre 3), qui décroît au cours du temps avant la mesure des pics de Bragg (voir Chapitre 4). En effet, cette décroissance indique une diminution de la concentration en micelles hybrides libres en solution, comme une portion de celles-ci se retrouve dans les poches de nucléation. Ensuite, lorsque suffisamment de micelles hybrides se retrouvent dans ces poches, organisées en une mésophase 2D-hexagonale, le signal associé aux pics de Bragg est mesuré. Tant que les pics de Bragg ne sont pas mesurés, rien n'indique que ces poches contiennent des micelles déjà organisées en une mésophase 2D-hexagonale : il est possible que ce soit le cas mais que le signal associé aux pics de Bragg soit trop faible pour être mesuré, mais il est aussi possible que les micelles hybrides agrégées ne présentent pas d'organisation particulière, et finissent par se ré-arranger suivant la mésophase 2D-hexagonale.

Néanmoins, il est important de souligner que notre interprétation des données SAXS et USAXS, ainsi que de celles de microscopie électronique à transmission du Chapitre 4, indique que ces poches traduisent des fluctuations locales de concentration et servent de *nucléi* à la mésophase 2D-hexagonale, mais ne sont pas la signature d'une séparation de phase complète entre micelles+silice d'un côté et eau de l'autre avant la transition sphères-cylindres, comme il a parfois été proposé dans la littérature [128]. Si tel était le cas, cela se traduirait lors de l'apparition de ce signal aux très petits angles par un changement drastique du signal micellaire encore sphérique aux vecteurs de diffusion plus grands : et notamment par une croissance importante du terme d'interactions entre ces micelles sphériques, ce qui n'est pas observé sur les courbes expérimentales.

Ce terme de poches propose un signal qui est le plus souvent caractéristique de poches sphériques avec un plateau aux très petits angles (courbe orange foncée sur la Figure 5.11), et qui est en accord avec l'hypothèse qu'il n'existe pas encore d'organisation entre les micelles hybrides. Grâce aux spectres de Bragg nous pouvons mesurer le rayon de giration de ces poches, trouvé égal à environ 100 nm. Néanmoins, lorsque la précipitation a lieu à  $t = t_{Bragg}$ , le signal aux très petits angles change très rapidement pour atteindre sa forme définitive. Les spectres obtenus indiquent donc bien que la forme des grains de mésophase hybride est acquise dès les premiers temps de la cinétique, car le signal observé aux plus petits angles devient très différent en fonction du système étudié. Il est intéressant de noter que pour le système P123+TEOS à 40°C, ce signal reste très mal défini et très polydisperse avec une pente importante en  $q^{-4}$  qui se dégage des spectres de diffusions pris en USAXS (voir plus loin pour les détails sur les résultats aux basses températures). Si d'autres systèmes proposent des formes bien mieux définies (notamment ceux effectués à  $T = 56^\circ\text{C}$ ), la polydispersité observée sur la forme des grains de mésophase reste importante, ce qui signale qu'effectivement les grains de mésophase sont encore "mous" et pas complètement définis. Ces résultats sont bien en accord avec ceux obtenus en microscopie électronique à balayage au cours du temps, qui indiquaient que l'ensemble de la synthèse, et notamment le traitement hydrothermal, était nécessaire pour l'obtention d'un matériau aux grains bien définis (voir Figure 5.7, section 5.2.5).

Enfin, pour conclure sur ce signal aux plus petits angles, on peut signaler que malgré l'utilisation de la caméra Bonse-Hart pour atteindre des vecteurs de diffusion de l'ordre de  $10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ , il n'a pas été possible d'atteindre la plus grande dimension des grains de matériau pour la majorité des synthèses, comme un plateau n'est pas obtenu sur les spectres de diffusion une fois la précipitation de la mésophase hybride effectuée. Il existe donc une certaine marge d'incertitude sur la taille des objets, qui est donc le plus souvent fixée selon les résultats de microscopie électronique présentés précédemment.

## 5.4.2 Étude à $T=56^\circ\text{C}$

Nous nous sommes premièrement intéressés à la comparaison de deux systèmes synthétisés à  $T = 56^\circ\text{C}$ , qui sont les deux systèmes les références pour nos deux équipes : P123+TEOS pour le groupe du LPS (Marianne Impéror et moi-même) et P104+TMOS pour le groupe de Lund (Viveka Alfredsson et Tomas Kjellman). Comparer ces deux systèmes est primordial afin de mettre en avant les différences entre le cas où P123 et TEOS sont utilisés comme réactifs du cas P104 et TMOS d'un côté, ainsi que l'effet de l'agitation sur ces systèmes.

## Systèmes P104+TMOS

La Figure 5.13 présente une sélection de spectres des cinétiques avec et sans agitation pour le système P104+TMOS à 56°C (en début de cinétique, peu avant la précipitation, à la précipitation et en fin de cinétique). En noir, les fits effectués avec le modèle de grains de mésophase sous forme de plaquettes sont donnés pour les derniers spectres de chaque cinétique. Ces deux synthèses ont permis la formation de plaquettes (images MEB en médaillon).

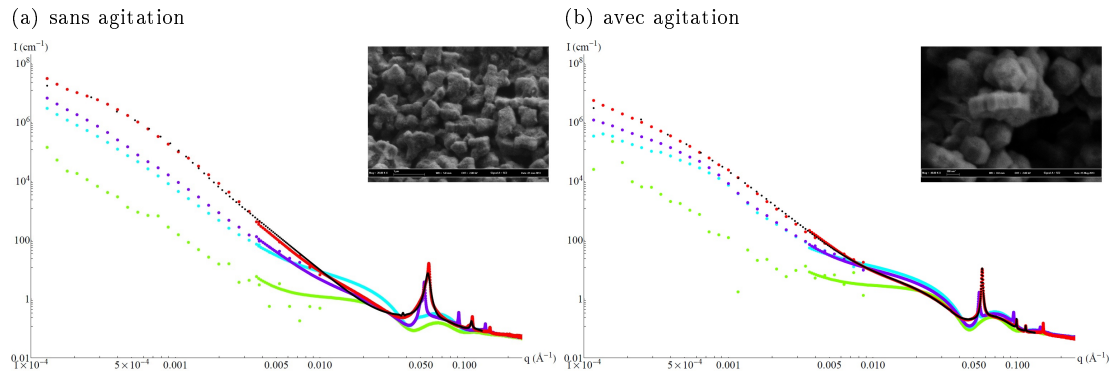


FIGURE 5.13 – Sélection de spectres représentatifs de l'évolution des cinétiques pour le système P104+TMOS à 56°C (a) sans et (b) avec agitation. Spectres verts, en début de cinétique ( $t = 3$  min), cyans peu avant la précipitation, violets pendant la formation de la mésophase hybride, rouges en fin de cinétique (après 1h). Pour le dernier spectre, le fit effectué par le modèle de plaquettes de mésophase hybride est donné en noir. En médaillon sont données les images MEB des deux matériaux après traitement hydrothermal : on retrouve la morphologie plaquette.

Avant la précipitation, le signal de micelles sphériques en début de cinétique est modélisé par le même facteur de forme pour les deux systèmes, tout comme celui des micelles hybrides cylindriques formées. Micelles sphériques et cylindriques sont trouvées avec les mêmes paramètres que dans l'étude uniquement en SAXS de ce système au Chapitre 4.

A partir de la nucléation, l'ensemble du spectre SAXS et USAXS peut être décrit de façon satisfaisante par le modèle de grains de mésophase sous forme de plaquettes. Les pics de Bragg pour le deux systèmes sont associés à une mésophase de paramètre de maille  $a = 12.5$  nm. Une fois encore, les micelles qui constituent la mésophase hybride sont similaires pour les deux systèmes, avec en fin de cinétique un rayon de cœur d'environ 3.8 nm, et un contraste encore associé à la couronne des micelles ( $|\alpha| > 10$ ). Il existe néanmoins des différences entre les deux systèmes.

En effet, les synthèses effectuées sous agitation présentent un signal aux très petits angles tout à fait caractéristique de plaquettes, avec une pente en  $q^{-2}$  aux plus petits angles. Cette pente est particulièrement visible lors de la précipitation de la mésophase hybride, comme le montre la Figure 5.14, qui donne les spectres obtenus à 10 min 40 et 11 min pour ce système.

Ce comportement de plaquette reste valable jusqu'en fin de cinétique (comme le montre le spectre obtenu après 1h de cinétique en rouge et son fit associé sur la Figure 5.13 - (b)), bien qu'il devienne moins flagrant, principalement à cause de la polydispersité croissante au sein du système. Enfin, ce signal de plaquettes bien définies s'associe à celui de pics de Braggs fin, qui donnent une taille de domaines grande, trouvée égale à  $D = 665$  nm en fin de cinétique ( $> 1$  heure de cinétique). Cette taille de domaine est plus petite que le diamètre des particules trouvé en MEB (qui est légèrement inférieur à  $1 \mu\text{m}$ ), ce qui pourrait être la signature d'agrégation entre plusieurs objets. Il convient néanmoins de rester prudent, le système pouvant tout de même évoluer entre la fin des études USAXS et les études en MEB.

Par opposition, les synthèses effectuées sans agitation présentent un signal de plaquettes moins bien défini. En effet, parmi les spectres présentés sur la Figure 5.13, on ne constate un comportement qui se rapproche d'un signal de plaquettes qu'en fin de cinétique principalement. Et encore, le signal n'est pas aussi clair que précédemment. Ce signal moins marqué est en fait tout à fait en accord avec nos observations de microscopie électronique, qui pointaient des plaquettes bien moins définies que dans le cas

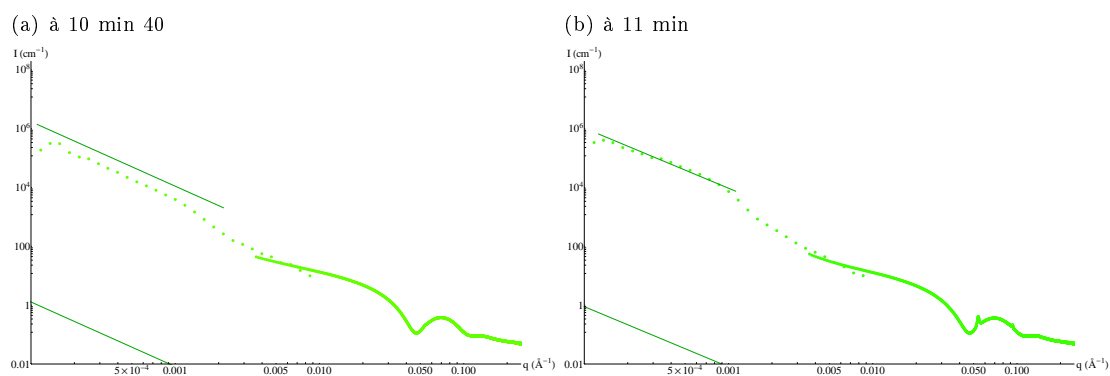


FIGURE 5.14 – Spectres obtenus à 10 min 40 (a) et 11 min (b) pour le système P104-TMOS avec agitation. Dans les deux cas, la pente est extrêmement proche du  $q^{-2}$  attendu pour un signal de plaquettes et signalée sur la figure.

sous agitation. Dans ce cas, la forme des rayons ne rappelle pas l'hexagone associé à la mésophase hybride contrairement au cas agité (Figure 5.3). De plus, les rayons des plaquettes sont bien plus petits, leur dimension étant comparable à l'épaisseur. Il est néanmoins possible d'utiliser notre modèle de plaquettes pour modéliser la fin de cinétique caractérisée par ces grains de mésophase comme le montre la Figure 5.13 - (a), même s'il faut rester très prudent quant aux résultats de ces fits, tant nous sommes dans ce cas de figure à la limite de validité du modèle.

Néanmoins, ces fits sont intéressants car contrairement au cas sous agitation, la partie USAXS signale une taille maximale d'objets d'environ 300 nm, ce qui est dans le même ordre de grandeur que les tailles observées en MEB (d'environ 500 nm pour le diamètre des plaquettes). Qui plus est, les pics de Bragg sont cette fois beaucoup plus élargis, ce qui indique des tailles de domaines bien plus petites que sous agitation, avec des valeurs de  $D = 250$  nm pour le dernier spectre obtenu après une heure de cinétique. La taille de domaine est donc dans ce cas comparable à la taille de l'objet, ce qui est un argument pour souligner la perte du phénomène d'agrégation lorsqu'on n'agit pas le système, les plaquettes observées se rapprochent donc des particules primaires décrites par *Alfredsson et al.*

## Systèmes P123+TEOS

De la même manière que pour le système P104 + TMOS, nous pouvons comparer l'effet de l'agitation sur le système P123 + TEOS à 56°C, ce qui est présenté sur la Figure 5.15. La première chose remarquable est que les spectres obtenus proposent des signaux aux très petits angles très différents de ceux obtenus pour P104+TMOS; ce qui indique bien des morphologies différentes. En outre, les spectres sont très différents entre le cas sans et le cas avec agitation. Ceci est la signature forte de l'effet de l'agitation, qui pour ce système change radicalement la morphologie des grains de matériaux, comme on peut le voir sur les images de MEB données en médaillon.

Comme pour P104 + TMOS, le signal associé aux micelles peut être décrit d'abord par des objets sphériques cœur-couronne en solution, puis des objets cylindriques. Les tailles des micelles et leurs contrastes durant ces étapes sont les mêmes qu'il y ait ou non agitation, et de plus sont comparables à ceux trouvés durant l'étude du matériau SBA-15 dans le Chapitre 4 (plus de détails dans la section 5.4.3).

Contrairement au P104+TMOS, une fois la mésophase précipitée, le paramètre de maille trouvé pour le cas avec agitation est plus petit que celui du cas sans agitation ( $a = 13.8$  nm pour le système sous agitation, contre 14 nm à  $t = 1$  heure). Le caractère légèrement plus grand du paramètre de maille lorsque le système n'est pas soumis à l'agitation prend son sens lorsqu'on se rappelle que dans ce dernier cas, des tores sont formés : la courbure au sein du réseau dû à la forme torique de la particule induit une légère déformation du réseau 2D-hexagonal, qui est donc moins resserré. Dans le même temps, la taille des domaines est trouvée plus grande pour le système sous agitation ( $D = 220$  nm) que pour le cas sans agitation ( $D = 170$  nm). Notons que ces tailles sont tout de même bien plus petites que pour le système

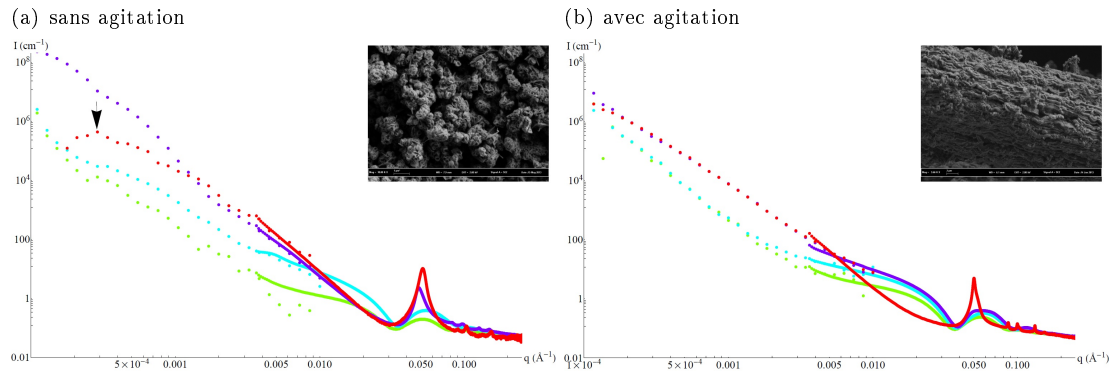


FIGURE 5.15 – Sélection de spectres représentatifs de l'évolution des cinétiques pour le système P123+TEOS à 56°C (a) sans et (b) avec agitation. Spectres verts, en début de cinétique ( $t = 3$  min), cyans peu avant la précipitation ( $t = 8$  min), violets pendant la formation de la mésophase hybride ( $t = 13$  min), rouges en fin de cinétique (après 1h). En médaillon sont donnés les images MEB de ces deux échantillons après traitement hydrothermal : (a) morphologie de type donuts, (b) longs spaghettis.

P104+TMOS sous agitation. Or, pour le P123 sous agitation, l'agrégation se fait préférentiellement le long des cylindres plutôt que dans le plan de la mésophase 2D-hexagonale, donc celle-ci ne favorise pas énormément l'augmentation de la taille des domaines de mésophase 2D-hexagonale, contrairement au cas du P104.

Dans le cas avec agitation, si on s'attarde plus spécifiquement sur les courbes obtenues, une première constatation importante saute aux yeux : au fur et à mesure de la cinétique, le raccord entre données SAXS et USAXS présente une divergence. En effet, si l'on s'attarde sur le dernier spectre de la cinétique (Figure 5.15 - (b), spectre rouge), on constate que les quatre derniers points de l'USAXS semblent s'éloigner de la pente en  $q^{-4}$  obtenue dans la partie "SAXS" du signal, pente qui devrait prédominer à ces vecteurs de diffusion. Avec les espacements très larges en  $q$  entre deux points des données USAXS, il en résulte cette impression pour l'œil que c'est l'ensemble de la pente de l'USAXS qui ne correspond pas, et non ces derniers points (qui représentent néanmoins une partie importante de la zone de recouvrement, ce qui est très problématique). Ce défaut de recouvrement est observé pour toutes les reproductions de cette cinétique. Une explication possible viendrait de la soustraction du signal du solvant aux spectres USAXS. En effet, pour travailler en absolu, une des étapes de traitement des spectres expérimentaux bruts consiste à soustraire à ce spectre le signal du solvant employé pour ne garder que la contribution importante. Or, en USAXS, cette soustraction est bien moins précise car le solvant ne présente pas de signal clair, et le spectre est relativement équivalent à celui du faisceau vide. Donc, dans cette gamme de  $q$ , le signal est assez proche du niveau du bruit pour l'appareil. Et comme ce n'est pas non plus la zone la plus intense pour le signal brut durant l'expérience, on peut comprendre qu'il existe des erreurs de soustraction dans cette région. Cette erreur n'a aucune raison d'être spécifique à ce système en particulier, mais puisqu'en plus le signal en USAXS ne présente pas de spécificité comme une rupture de pente ou des oscillations, l'œil perçoit d'autant plus ce défaut.

Néanmoins, d'autres explications peuvent jouer, et afin de s'affranchir de ce réel problème, nous pouvons nous tourner vers les données acquises sur la ligne SWING et présentées en Figure 5.16. Sur ces données, qui ne couvrent pas la même gamme en  $q$  que celles obtenues à ID02, le signal aux plus petits angles est prédominé par une pente en  $q^{-4}$ , et aucune autre pente ou oscillation ne ressort. Ainsi, les données acquises à SOLEIL comme à l'ESRF pointent vers la même conclusion, qui est que pour le cas avec agitation, le signal USAXS ne donne pas accès à une forme particulière d'objets (contrairement à P104+TMOS par exemple), donnant principalement un signal d'interface silice/eau polydispersé. Avec ces résultats, nous rejoignons ceux obtenus en microscopie électronique, qui est que l'agitation perturbe complètement la formation des grains de matériau et propose des formes de spaghettis très allongés.

Ce résultat est d'autant plus flagrant quand on le compare au cas sans agitation (Figure 5.15 - (a)). En effet, à partir de la précipitation, le signal USAXS présente des oscillations (très marquées pour le spectre à 13 min en violet), caractéristiques d'une forme définie d'objets. Si en fin de précipitation, les oscillations sont moins bien définies (notamment à cause d'une sédimentation rapide des donuts dans le

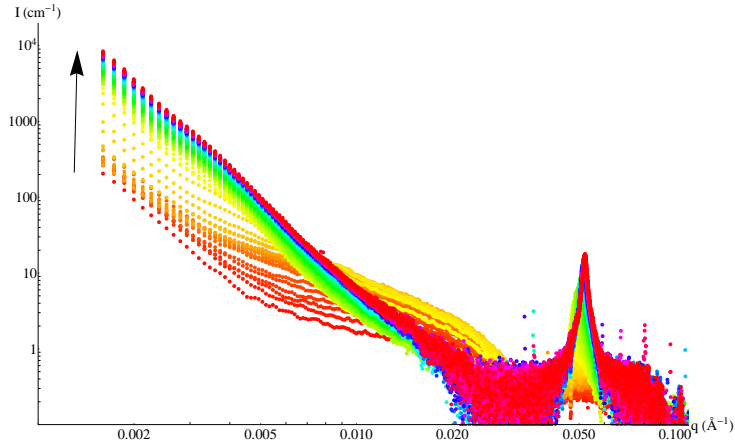


FIGURE 5.16 – Ensemble des spectres de diffusion obtenus à SOLEIL pour le système P123 + TEOS à 56°C avec agitation.  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. La flèche indique le sens de la cinétique.

capillaire, qui se traduit par une diminution du signal en USAXS), le spectre USAXS est marqué par l'atteinte d'un plateau aux plus petits angles (pointé par une flèche sur la Figure 5.15). En outre, si on étudie les données acquises à SOLEIL (Figure 5.17), on constate qu'au cours du temps, l'oscillation du facteur de forme se décale vers les petits vecteurs de diffusion, ce qui indique des objets dont la taille grandit.

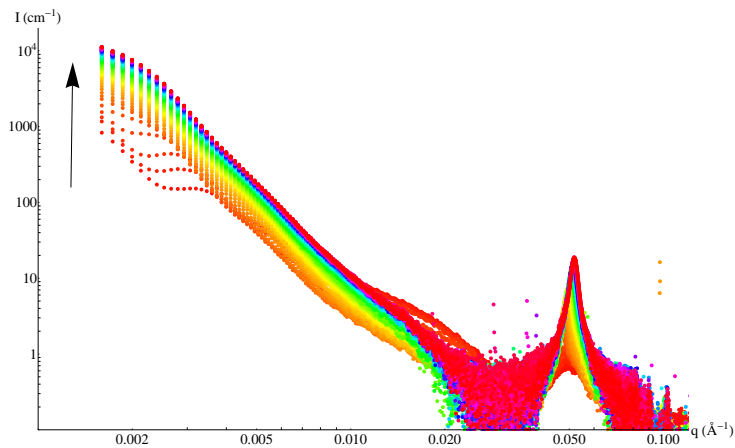


FIGURE 5.17 – Ensemble des spectres de diffusion obtenus à SOLEIL pour le système P123 + TEOS à 56°C sans agitation.  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. La flèche indique le sens de la cinétique.

Notre hypothèse est que ce signal est celui donné par des particules toriques. Néanmoins celle-ci est moins simple à vérifier que dans le cas des autres morphologies. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 3, les modèles utilisés permettant de décrire des grains de matériau de taille et de forme finies font l'hypothèse qu'on "découpe" un cristal 2D-hexagonal de dimensions infinies avec cette forme. Or, ce raisonnement ne peut pas être appliqué pour un cristal torique, car la forme du cristal impose des déformations importantes à la mésophase 2D-hexagonale. Si ces données sont encore en cours de traitement, voici la démarche que nous avons mis en avant ici : nous séparons l'étude de la partie SAXS (pics 10 et d'ordre supérieurs) qui a été effectuée avec le modèle déjà utilisé au Chapitre 4, du signal USAXS. Pour celui-ci, nous tentons actuellement de décrire les oscillations observées au plus petit angles par un tore plein (ou par une sphère pleine pour appuyer que les oscillations observées sont bien celles d'un tore). Ceci nous permettra de valider ou invalider l'hypothèse de tores comme forme du matériau.



### 5.4.3 Étude en température

#### Variation de la température et effet sur la synthèse du matériau

Le système P123+TEOS sans agitation a été étudié à différentes températures, non seulement pour mesurer son effet sur la morphologie du grain de matériau, mais aussi pour aider à quantifier l'effet de ce paramètre sur les mécanismes d'auto-assemblage et l'organisation 2D-hexagonale au sein du matériau. Il y a énormément de similarités entre les synthèses effectuées ici et celle à 40°C sous agitation qui nous a servi de base d'étude au Chapitre 4. Dans tous les cas, le modèle de transition sphères-cylindres décrit dans le Chapitre 4 pour les micelles de P123 est observé, avec ses trois étapes : micelles sphériques, cylindriques libres puis organisées au sein de la mésophase hybride. En outre, on constate une augmentation des rayons des micelles sphériques de cœur et de couronne avec la température, comme en témoigne le [Tableau 5.5](#) qui donne les paramètres associés aux trois types de micelles à toutes les températures. De l'autre côté,  $|\alpha|$  diminue lorsque  $T$  augmente, variation due à un appauvrissement en eau du cœur micellaire. Notons que la polydispersité des micelles, faibles, augmente aux températures les plus élevées, comme on se rapproche de la courbe de point de trouble du P123.

Température (°C)	Micelles sphériques (premier spectre)	Micelles cylindriques hybrides	micelles en mésophase (dernier spectre)
37 (sans agitation)	$R_c = 5.3$ nm $R_t = 8.4$ nm $\alpha = -2.3$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 3.8$ nm $R_t = 7.4$ nm $\sigma_{int} = 1.4$ nm $\alpha = -2.9$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 3.7$ nm $R_t = 7.9$ nm $\sigma_{int} = 4.0$ nm $a = 12.9$ nm $D = 330$ nm
40 (sans agitation)	$R_c = 5.1$ nm $R_t = 8.5$ nm $\alpha = -2.2$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 4.0$ nm $R_t = 7.4$ nm $\sigma_{int} = 1.3$ nm $\alpha = -4.0$ $\sigma < 5\%$	$R_c = 4.0$ nm $R_t = 8.0$ nm $\sigma_{int} = 0.0$ nm $a = 14.0$ nm $D = 305$ nm
50 (sans agitation)	$R_c = 5.7$ nm $R_t = 8.9$ nm $\alpha = -1.9$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 3.7$ nm $R_t = 7.9$ nm $\sigma_{int} = 1.0$ nm $\alpha = -1.8$ $\sigma < 5\%$	$R_c = 4.1$ nm $R_t = 9.3$ nm $\sigma_{int} = 4.1$ nm $a = 13.6$ nm $D = 170$ nm
56 (sans agitation)	$R_c = 5.9$ nm $R_t = 9.0$ nm $\alpha = -1.6$ $\sigma = 10.8\%$	$R_c = 4.0$ nm $R_t = 5.6$ nm $\sigma_{int} = 2.0$ nm $\alpha = -7.6$ $\sigma = 15\%$	$R_c = 3.7$ nm $R_t = 8.5$ nm $\sigma_{int} = 0.0$ nm $a = 14.0$ nm $D = 170$ nm
40 (avec agitation)	$R_c = 3.8$ nm $R_t = 9.3$ nm $\alpha = -1.2$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 3.8$ nm $R_t = 6.0$ nm $\sigma_{int} = 1.8$ nm $\alpha \leq -10$ $\sigma < 5\%$	$R_c = 3.8$ nm $R_t = 5.8$ nm $\sigma_{int} = 1.8$ nm $a = 13.6$ nm $D = 480$ nm
56 (avec agitation)	$R_c = 5.5$ nm $R_t = 9.0$ nm $\alpha = -1.5$ $\sigma < 10\%$	$R_c = 4.1$ nm $R_t = 7.1$ nm $\sigma_{int} = 0.9$ nm $\alpha = -4.9$ $\sigma < 5\%$	$R_c = 3.6$ nm $R_t = 8.3$ nm $\sigma_{int} = 0.7$ nm $a = 13.8$ nm $D = 220$ nm

Tableau 5.5 – Paramètres associés à la forme des micelles de P123 aux trois grandes étapes de synthèse du matériau SBA-15 (P123+TEOS) aux différentes températures de synthèse étudiées. Pour les micelles cylindriques (libres ou dans le réseau),  $L > 100$  nm. Dans la mésophase, on a de plus toujours  $\sigma < 5\%$  et  $\alpha$  qui tend vers 0. En plus, les résultats pour les deux systèmes étudiés avec agitation à 40°C (Chapitre 4) et 56°C (ce Chapitre) sont ajoutés pour comparaison.

Pour ce qui est de la mésophase, si on exclu le cas à 37°C que nous détaillerons plus bas, le paramètre de maille ne varie que peu en fonction de  $T$ . Là où la température a un rôle bien plus important, c'est dans la rapidité de la cinétique, signalée par les termes  $t_{USAXS}$  et  $t_{Bragg}$  qui diminuent lorsque  $T$  augmente (voir Tableau 5.4); mais aussi dans la taille des domaines  $D$  qui elle aussi décroît (de  $D = 330$  nm à 37°C jusqu'à 170 nm à 56°C). Cette diminution est à mettre en parallèle avec l'aspect défavorable de la surface (001) qui diminue, et donc avec la morphologie des objets.

### $T = 37$ et 40°C, basses températures

Les deux synthèses effectuées à ces deux températures assez proches présentent un comportement assez similaire, avec une pente aux plus petits angles proche d'un  $q^{-4}$ . Ainsi, il n'est pas possible de relier les données récoltées aux plus petits angles à une morphologie bien définie. Comme nous nous attendions aux vus des résultats de microscopie électronique, la similarité des signaux aux plus petits angles indique que les morphologies des grains de matériaux sont probablement très proches entre ces deux températures.

Néanmoins, ces deux systèmes se distinguent l'un de l'autre par deux éléments. En premier lieu, comme nous l'avons vu plus haut, les temps de synthèse sont ralentis à 37°C par rapport à 40°C. En outre, à 37°C nous observons en plus du signal de la mésophase une bosse proche du pic (10) large comme on peut le voir sur la Figure 5.18. Cette bosse est associée à la présence d'une structure vermiforme mal organisée au sein du matériau.

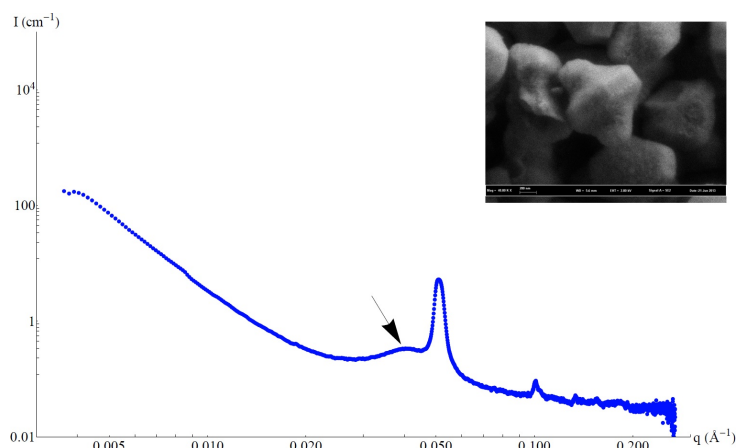


FIGURE 5.18 – Spectre obtenu à l'ESRF par la caméra CCD sur le système P123+TEOS à 37°C, au bout d'une heure. La flèche pointe un signal supplémentaire dû à une structure vermiforme. En médaillon est donné une image du matériau final après traitement hydrothermal : la morphologie caractéristique est celle de grains de riz.

Deux origines peuvent expliquer ce signal vermiforme. En effet, en baissant la température à 37°C, nous nous rapprochons de la limite basse en température pour la formation de la mésophase hybride. Il se peut que cette température affecte le mécanisme d'auto-assemblage et donc l'organisation au sein de la mésophase formée. Néanmoins, nous avons relié au Chapitre 4 cette limite basse de synthèse avec l'hydrophobicité du P123 en solution et notamment la présence d'une température seuil pour la formation de micelles en solution. Hors, ici, nous sommes bien au dessus de ce seuil, et les micelles de tensioactif sont bien présentes en solution.

Ce signal vermiforme peut aussi être dû à la morphologie très particulière des grains de matériaux à cette température. En effet, les grains se présentent dans ce cas sous la forme de grains de riz, c'est-à-dire une colonne hexagonale sur laquelle est rajoutée à chaque bout une pyramide à degré (voir Figure 5.4 - (b)). Au niveau des "pyramides", nous avons observé en MET la présence de très nombreux ponts micellaires. Il est possible que dans cette zone de "défauts", l'organisation des micelles soit moins bien tenue pendant les premiers temps de la cinétique, ce qui expliquerait ce signal vermiforme.

$T = 50^{\circ}\text{C}$

La synthèse du système P123+TEOS à  $50^{\circ}\text{C}$  a été effectuée sur la ligne SWING à SOLEIL, et les spectres sont présentés à la Figure 5.19. De façon remarquable, les petits angles associés à la morphologie du matériau présentent des oscillations bien marquées. Malheureusement, la limite en  $q$  ne nous permet pas d'accéder comme à l'ESRF aux plus petits angles, c'est donc une information tronquée à laquelle on a droit. A cette température, le matériau se présente sous forme de longs bâtons cylindriques, donc si c'est cette forme qui est observée, la gamme en  $q$  ne nous permet d'accéder que à la partie de la section des bâtons, et pas à la longueur qui laisserait apparaître une pente en  $q^{-1}$ .

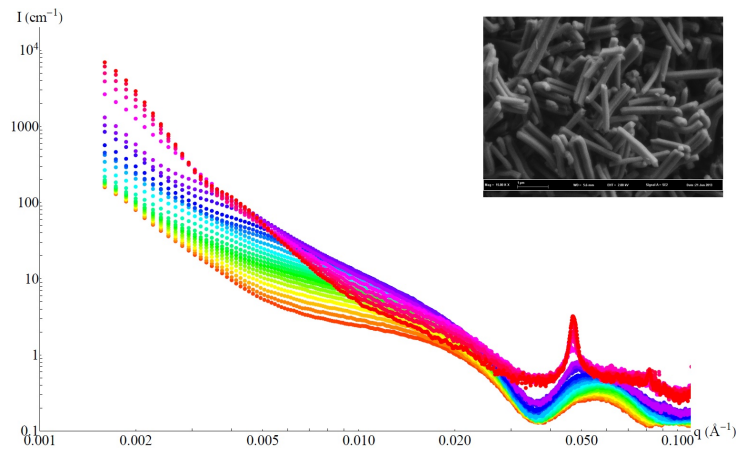


FIGURE 5.19 – Ensemble de la cinétique obtenu à SOLEIL sur le système P123+TEOS à  $50^{\circ}\text{C}$ . En médaillon est donné l'image de MEB du matériau obtenu après traitement hydrothermal : la morphologie de bâtons longs est bien visible.

Nous pouvons tout de même modéliser ces données de façon tout à fait satisfaisante par le modèle de mésophase hybride sous forme de longs bâtons (avec une longueur de bâtons fixée). Le rayon de la section des bâtons est trouvé à  $R = 100$  nm, ce qui correspond aux valeurs observées en MEB (100-150 nm). Et la polydispersité des sections des bâtons est trouvée à 30 %, ce qui montre une fois encore que la morphologie est bien définie.

Notons que nous avons aussi essayé de traiter ces données par un modèle de grains sphériques et non pas sous forme de bâtons. Les meilleurs fits trouvés sont bien moins satisfaisants, comme le montre la Figure 5.20.

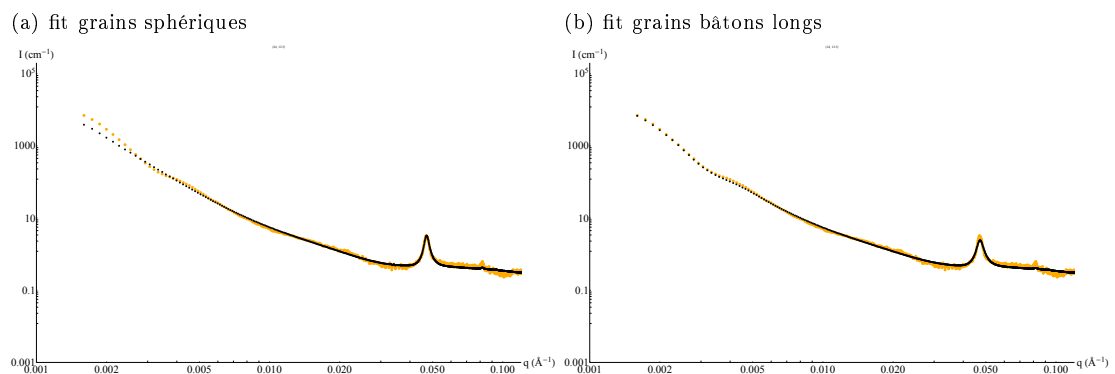


FIGURE 5.20 – Comparaison des fits obtenus par un modèle de grains sphériques (a) et sous forme de long bâtons (b) du spectre obtenu au bout de 12 min de la cinétique P123+TEOS à  $50^{\circ}\text{C}$ . Les fits sont en pointillés noirs.

## 5.5 Observation de bouchons au sein des pores du matériau SBA-15

Afin de compléter l'étude du matériau SBA-15 à toutes les échelles, et de proposer un modèle le plus réaliste possible sur la formation de ces matériaux, il reste un aspect qui n'est que peu étudié dans la littérature : l'organisation le long des mésopores. Classiquement, l'ordre 2D-hexagonal est représenté par des cylindres parfaits infinis, et peu de cas est fait des hétérogénéités présentes au sein d'un pore. Bien entendu, la réalité diverge de cette image idéale, et *Van de Woot et al.* ont montré l'existence de "bouchons" de silice au sein du réseau mésoporeux [140, 141].

*Kjellman et Alfredsson* [Publication 3] ont été les premiers à permettre la visualisation directe de ces bouchons, grâce à des études de microscopie électronique à balayage de haute résolution à bas voltage (LV-HRSEM en anglais), comme le montre la Figure 5.21. Ces études ont porté sur le système P104+TMOS à 55°C, avec ou sans ajout d'un additif (EtOH ou NaCl). Notamment, grâce à ces images, ils ont pu mesurer la distance moyenne entre deux bouchons  $S_{Av}$ ; et relier ces distances moyennes aux conditions de synthèses.

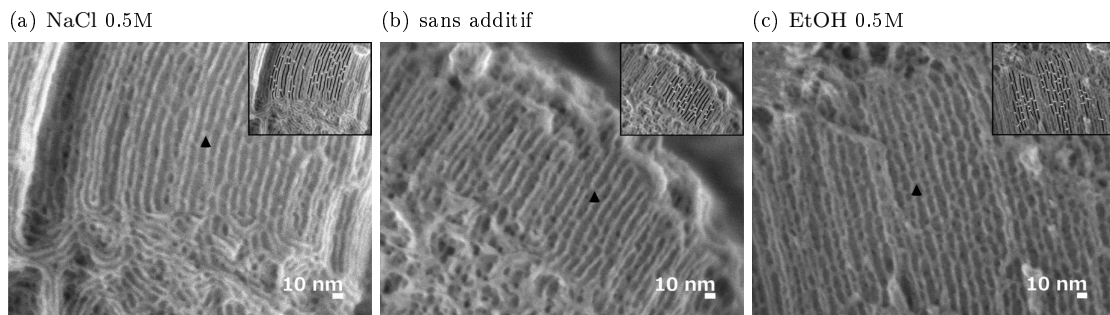


FIGURE 5.21 – Images de microscopie électronique à balayage de haute résolution et à bas voltage des échantillons calcinés (a) avec NaCl 0.5M; (b) sans additif et (c) avec EtOH 0.5M. Les flèches noires signalent la présence de bouchons au sein des mésopores. En médaillon, les mêmes images avec les pores signalés en noir, et les bouchons en blancs. De ces images, la distance moyenne entre deux bouchons peut être mesurée. Étude effectuée par Tomas Kjellman.

En collaboration avec ce groupe, nous avons étudié les synthèses dans trois conditions de synthèses (sans additif, avec ajout d'EtOH à 0.5 M; ou de NaCl à 0.5 M) par SAXS *in situ*. L'étude des spectres de diffusion de ces trois synthèses a montré des cinétiques tout à fait similaires dans leurs évolutions, ou dans l'organisation de la mésophase 2D-hexagonale, mais avec des échelles de temps différentes (notamment des temps de précipitation  $t_{Bragg}$  différents). Il est possible de relier le temps de précipitation  $t_{Bragg}$  à la distance moyenne entre deux bouchons  $S_{Av}$ , comme le montre la Figure 5.22.

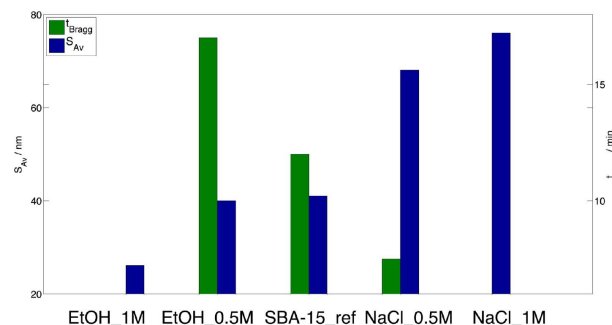


FIGURE 5.22 – Évolution des deux paramètres  $t_{Bragg}$  (obtenus par les spectres de SAXS) et  $S_{Av}$  (mesurés par LV-HRSEM) en fonction de l'ajout d'additifs dans la solution.

De cette étude, un modèle expliquant la présence de bouchons au sein des matériaux et l'effet des additifs sur ces bouchons a pu être proposé : les mésopores consistent en la succession de micelles cylindriques hybrides de longueur variable. L'ajout d'un additif comme l'éthanol fait décroître la solubilité

du tensioactif et permet la formation très rapide de la mésophase 2D-hexagonale, alors que la silice est encore peu condensée. Dans ce cas, les micelles, encore peu rigide, vont pouvoir facilement se ré-arranger pour éliminer une partie de ces bouchons ; ce qui se traduit par une distance moyenne entre bouchon grande. A l'inverse, l'ajout de sel a une influence sur la vitesse de cinétique [158] : dans le cas du NaCl, la mésophase se forme plus tardivement, le degré de condensation de la silice est plus élevé, ce qui empêche les ré-arrangements micellaires d'avoir lieu, et se traduit par des distances moyennes entre bouchons plus courtes.

## Conclusion

Durant ce Chapitre, nous nous sommes intéressés à la morphologie des grains de matériau SBA-15. Nous avons notamment pu former des grains de type grains de riz, bâtons courts, bâtons longs ou encore donuts, simplement en variant la température de synthèse, et en coupant l'agitation pour que les grains atteignent leur forme d'équilibre.

Les études en USAXS ont en effet montré que les grains de matériaux proposent une morphologie proche de la morphologie définitive très rapidement après la précipitation de la mésophase. Notamment, l'organisation de la mésophase 2D-hexagonale sous forme de plaquettes (pour le système P104+TMOS) ou de donuts (P123+TEOS) à  $T=56^{\circ}\text{C}$  a pu être clairement observée. Ces études ont en outre permis de statuer sur la période d'apparition des poches de nucléation, qui a lieu plusieurs minutes avant la précipitation de la mésophase (marquée par l'apparition des pics de Bragg). Nous statuons en outre que ces poches contiennent des micelles hybrides cylindriques et servent de *nucléi* pour le matériau hybride. A partir du moment où le signal associé à la mésophase hybride est mesuré, la forme de ces *nucléi* se modifie pour se rapprocher de la forme finale des grains obtenue en fin de synthèse.

Nous avons aussi proposé un modèle pour décrire les morphologies obtenues. Ce modèle se base sur l'idée que la formation des grains est un processus à l'équilibre thermodynamique, qui fait intervenir uniquement les tensions de surfaces et l'énergie de courbure du système. Ces grandeurs associées au grain, "macroscopiques", sont postulées être directement liées à celles, "microscopiques", des micelles qui le composent. Cette idée est appuyée par la comparaison entre le système P123+TEOS et celui P104+TMOS, qui proposent des morphologies très différentes. Ce modèle permet de décrire efficacement toutes les morphologies rencontrées.

## Chapitre 6

# Un mécanisme de formation général pour les tensioactifs non-ioniques ?

*Après nous être intéressés à la formation du matériau SBA-15, nous cherchons dans ce Chapitre à transposer nos connaissances sur des systèmes analogues, des matériaux méso-structurés à base de tensioactifs fluorés non-ioniques. Les tensioactifs fluorés ont des spécificités qui les rendent très intéressants pour la formation de matériaux hybrides toujours plus robustes.*

*Pour ces nouvelles études en SAXS in situ, nous avons dans un premier temps étudié deux matériaux spécifiques, à base de  $R_8^F(EO)_9$  et de  $R_7^F(EO)_8$  respectivement. Les micelles formées en solution par ces deux tensioactifs ont d'abord été étudiées, et possèdent des formes très différentes, respectivement sphériques et allongées. Puis les études des cinétiques de synthèse nous ont permis de juger du caractère universel du mécanisme de transition "sphères-cylindres" proposé au Chapitre 4, notamment en cherchant à comprendre le mécanisme dans le cas du tensioactif  $R_7^F(EO)_8$ , dont les micelles ne sont pas sphériques en solution.*

*Ces études couplées à celles sur le matériau SBA-15 des Chapitres précédents nous permettent de proposer une description du mécanisme d'auto-assemblage généralisable à l'ensemble des tensioactifs non-ioniques dont la tête polaire est composée de groupements oxyéthylènes.*

*Une fois ces mécanismes de synthèse bien compris, nous avons pu nous intéresser à des systèmes plus complexes : la formation de matériaux présentant une bimodalité dans la taille des pores, et issus de synthèses mélangeant deux tensioactifs, P123 et  $R_8^F(EO)_9$ . Nous avons étudié les cinétiques en fonction d'une batterie de paramètres, afin d'obtenir les matériaux les mieux définis possibles, et ainsi permettre d'adapter nos connaissances à des matériaux innovants.*

Publication 4 : Schmitt J., Impéror-Clerc M., Michaux F., Blin J-L., Stébé M-J., Pedersen J.S., and Meneau F., **Formation of Nanostructured Silica Materials Templated with Nonionic Fluorinated Surfactant Followed by in Situ SAXS**, *Langmuir* (2013), 29, 2007-2023

Publication en cours : Schmitt J., Canilho N., Impéror-Clerc M., Blin J-L., Stébé M-J., Pedersen J.S., and Perez J. **Title, in preparation**

## Introduction : tensioactifs hydrogénés, tensioactifs fluorés

Grâce à leurs atomes de fluor, les tensioactifs fluorés présentent des propriétés assez différentes de leurs analogues hydrogénés. Notamment, la stabilité accrue de la liaison C-F par rapport à la liaison C-H donne une meilleure résistance thermique et chimique aux composés fluorés [17]. En outre, les tensioactifs à chaînes hydrophobes fluorées présentent une activité de surface plus importante que leur équivalent hydrogéné, ce qui se traduit par une tension de surface eau/TA/air plus faible pour le tensioactif fluoré, pouvant aller jusqu'à  $15 \text{ mN.m}^{-1}$ , au lieu de  $30 \text{ mN.m}^{-1}$  pour un tensioactif hydrogéné (et  $72 \text{ mN.m}^{-1}$  en absence de tensioactif, soit l'interface eau/air) [17]. En outre, les tensioactifs fluorés sont plus hydrophobes que leurs équivalents hydrogénés : en effet, un groupement fluoré  $\text{CF}_2$  correspond à  $1.7 \text{ CH}_2$  en terme d'hydrophobie [17]. Ceci entraîne entre autres une CMC inférieure au tensioactif hydrogéné équivalent. Malgré ces différences, les tensioactifs fluorés présentent un diagramme de phase assez analogue à celui d'un tensioactif hydrogéné, à condition de prendre en compte la différence d'hydrophobie.

Ces tensioactifs sont utilisés dans l'industrie pour des applications qui nécessitent des conditions sévères de température ou de pH, les tensioactifs fluorés présentant une résistance supérieure à ces paramètres. Cette résistance est la cause de leur intérêt pour la formation de matériaux méso-structurés.

En effet, l'utilisation de tensioactifs hydrogénés limite la température du traitement hydrothermal du matériau : il en résulte une condensation de la silice incomplète au sein de celui-ci, avec la présence de groupements silanols résiduels à la surface des matériaux. Ces groupements silanols sont problématiques, car ils permettent l'adsorption d'eau à la surface du composé qui va ensuite hydrolyser des ponts Si - O - Si voisins, et à terme détruire le réseau de silice [17]. A l'échelle macroscopique, si les matériaux présentent une bonne résistance à l'air [159], l'immersion de ces matériaux dans l'eau conduit à la perte de la structuration, que ce soit dans l'eau bouillante [160] ou plusieurs mois à l'ambiante [161].

C'est pour accroître la résistance de ces matériaux que les tensioactifs fluorés sont utilisés. Leur bonne stabilité thermique permet d'effectuer un traitement hydrothermal à plus haute température, permettant une meilleure condensation de la silice, ce qui conduit à un matériau bien plus stable. Cette meilleure stabilité thermique a été exploitée par *Xiao et al.* dans le cadre de la formation du matériau SBA-15 [162]. En ajoutant un tensioactif fluoré ionique à la solution micellaire de P123, le groupe a pu effectuer un traitement hydrothermal à  $220^\circ\text{C}$  au lieu des  $90^\circ\text{C}$  habituels.

Néanmoins, les auteurs limitent leur utilisation des tensioactifs fluorés à un rôle d'additif, arguant que leur rigidité et leur forte hydrophobie empêche leur utilisation en tant que tensioactif.

Les études proposées par *Blin et al.* [89] contredisent cette hypothèse, le tensioactif fluoré non-ionique  $\text{R}_8^{\text{F}}(\text{EO})_9$  ayant permis la formation d'un matériau méso-structuré de symétrie 2D-hexagonale stable. Le composé hydrogéné analogue,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{10}\text{OH}$  permet aussi la formation du même type de matériau [163]. Le groupe de Blin a comparé ces deux matériaux, et a mis en évidence que le matériau formé à partir du tensioactif fluoré présente un plus haut degré de structuration, attribué selon eux à la plus grande rigidité de la chaîne fluorocarbonée, qui permet de "maintenir le réseau en place" lors du traitement hydrothermal renforçant la condensation de la silice [17].

Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'il était parfois difficile d'obtenir des matériaux de porosité ordonnée en utilisant des tensioactifs de type  $\text{C}_n\text{EO}_x$ , les matériaux préparés en conditions acides (les MSU) ne proposant qu'un arrangement vermiforme des canaux par exemple. C'est pourquoi nous nous sommes tournés vers ces tensioactifs pour continuer notre étude de la formation de matériaux par des tensioactifs à chaîne polyoxyéthylénée.

En effet, pour l'ensemble des matériaux synthétisés à partir de tensioactifs non-ioniques, qu'il s'agisse des éthers alkylpolyoxyéthyléniques de type  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OC}_2\text{H}_4)_m\text{OH}$  ou des copolymères triblocs (Pluronic P123, F127), les interactions entre tensioactifs et espèces silicatées sont les mêmes. En milieu acide, ces interactions se font grâce au contre-ion  $\text{X}^-$  présent en solution via le mécanisme  $\text{S}^0/\text{H}^+/\text{X}^-/\text{I}^+$  décrit au Chapitre 1 (section 1.2.4). A pH neutre, on assiste à la formation de liaisons hydrogènes entre la tête polaire et les espèces silicatées.

Comme ces interactions sont les mêmes pour le P123 que pour des tensioactifs fluorés non-ioniques, il y a de fortes chances que les mécanismes de formation de matériaux méso-structurés soient eux-aussi

similaires. C'est pourquoi nous avons cherché à expliquer les synthèses de matériaux à base de tensioactifs fluorés non-ioniques par le même mécanisme que le matériau SBA-15 décrit au Chapitre 4. Ces études nous permettent de compléter notre modèle, et de proposer une vision assez générale de la synthèse de matériaux méso-structurés.

## 6.1 Mise en place de l'étude - protocole expérimental

### 6.1.1 De la synthèse de matériaux à base de tensioactifs fluorés aux matériaux bimodaux

Comme nous l'avons signalé précédemment, il est possible de former un matériau hybride 2D-hexagonal à partir d'un tensioactif fluoré, le  $R_8^F(EO)_9$  (tensioactif décrit au Chapitre 1) [89]. Si la structure micellaire de ce tensioactif n'était pas complètement connue, celle-ci se rapproche d'une structure sphéroïdale (Chapitre 1). Ainsi, bien que la taille du tensioactif  $R_8^F(EO)_9$  soit bien plus petite que celle du P123, les similarités (dans la forme des agrégats micellaires et par l'arrangement 2D-hexagonal de la mésophase hybride) entre les deux tensioactifs font que le matériau issu de  $R_8^F(EO)_9$  est un bon premier candidat pour essayer de généraliser le modèle de transition "sphères-cylindres" développé lors de l'étude du matériau SBA-15.

Bien entendu, notre modèle dit de "transition sphères-cylindres" est basé sur une modification de la forme des agrégats micellaires durant la cinétique lorsque les oligomères de silice interagissent avec la couronne micellaire. Il est donc particulièrement intéressant de comprendre comment ce mécanisme est modifié si le tensioactif s'arrange suivant des agrégats micellaires non sphéroïdaux. Pour cela, nous avons aussi étudié la formation d'un matériau hybride issu d'un second tensioactif fluoré, le  $R_7^F(EO)_8$ , dont la longueur des chaînes est très proche du précédent, mais qui présente des micelles en solution de forme tout à fait différente (et qu'il a fallu déterminer durant cette étude).

Comparer les deux cas de figure entre micelles sphériques et micelles non-sphériques est encore un pas en avant afin de mieux comprendre les mécanismes de formation de ces matériaux et constitue une première étude qui occupe la première partie de ce Chapitre (section 6.2).

Dans un second temps, une fois les synthèses de ces deux matériaux à base de tensioactifs fluorés étudiées et comprises, nous nous sommes tournés vers un système plus complexe : un matériau ayant deux arrangements de type 2D-hexagonal, issu d'un mélange entre deux tensioactifs en solution, le P123 et le  $R_8^F(EO)_9$ . Nous avons pu appliquer les connaissances acquises lors du Chapitre 4 et dans la première partie de ce Chapitre pour expliquer les mécanismes qui permettent la formation de ces nouveaux matériaux. Cette deuxième étude couvre la fin de ce Chapitre (section 6.3).

Pour ces deux études associées aux tensioactifs fluorés, nous nous sommes intéressés à la structure des micelles de tensioactif en solution (en SAXS et SANS) ainsi qu'aux cinétiques de formation de ces matériaux en SAXS *in situ*.

### 6.1.2 Échantillons préparés pour la première étude : $R_8^F(EO)_9$ et $R_7^F(EO)_8$

Dans un premier temps, nous avons étudié le signal micellaire des deux tensioactifs fluorés à différentes concentrations massiques  $X_i = \frac{m_{TA}}{m_{TA} + m_{H_2O}} \times 100$  wt % dans  $H_2O$  (Tableau 6.1) :

tensioactif	$X_1$	$X_2$	$X_3$
$R_8^F(EO)_9$	2	5	10
$R_7^F(EO)_8$	2	5	10

Tableau 6.1 – Solutions micellaires à base de tensioactifs fluorés préparées.



Les échantillons sont donc simplement appelés dans la suite  $R_x^F(\text{EO})_{x+1}$  à  $X_i$  wt %. Grâce aux échantillons les plus dilués, nous avons déterminé la forme des micelles en solution ; tandis que les deux concentrations supérieures nous ont permis de quantifier les interactions entre les micelles.

De plus, pour le tensioactif  $R_7^F(\text{EO})_8$  uniquement, nous avons aussi étudié le facteur de forme des micelles en fonction de la température. Pour ce faire, nous nous sommes placés à faible concentration en tensioactif (1.25 et 2.5 wt %) et nous avons fait monter la température par palier entre  $T = 10^\circ\text{C}$  et le point de trouble ( $T = 35^\circ\text{C}$ ). L'ensemble des températures sondées pour ces échantillons est présenté dans le Tableau 6.2.

wt % \ $T^\circ\text{C}$	10	15	20	25	28	30	32	35
1.25	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓
2.5	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tableau 6.2 – Étude de solutions micellaires diluées de  $R_7^F(\text{EO})_8$  en fonction de la température. Les marqueurs ✓ indiquent les températures étudiées.

Ces échantillons sont donc nommés  $R_7^F(\text{EO})_8 - 1.25/2.5 \text{ wt}\% - T^\circ\text{C}$

Une fois les spectres des signaux micellaires acquis, nous avons étudié la formation de matériaux méso-structurés à base de chacun des deux tensioactifs, avec du TMOS comme précurseur inorganique.

Les conditions de synthèses sont décrites dans le Chapitre 1. Rappelons tout de même que les synthèses effectuées avec  $R_8^F(\text{EO})_9$  ont été faites à  $40^\circ\text{C}$ , tandis que celles avec  $R_7^F(\text{EO})_8$  ont été faites à l'ambiante pour être en dessous de la courbe de point de trouble pour ce tensioactif. Pour les deux tensioactifs, les synthèses ont été faites à pH=7 ou pH=2. Le rapport molaire  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMOS}} = 0.5$  a été choisi d'après les études antérieures sur ces matériaux. Enfin, une dernière synthèse à pH=7 pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  avec  $R = 0.25$  a aussi été effectuée. Les cinq synthèses étudiées sont répertoriées dans le Tableau 6.3.

tensioactif	$R$	pH=7	pH=2
$R_8^F(\text{EO})_9$	0.5	✓	✓
	0.25	✓	
$R_7^F(\text{EO})_8$	0.5	✓	✓

Tableau 6.3 – Cinétiques de matériaux méso-structurés à base de tensioactifs fluorés étudiées. Les marqueurs ✓ indiquent les cinétiques effectuées, avec une solution micellaire à 10 wt% en tensioactif

Par abus de langage, nous appelons dans la partie consacré aux cinétiques les matériaux formés par le nom du tensioactif utilisé. Quand  $R$  n'est pas spécifié, c'est qu'il vaut 0.5. Et quand le pH n'est pas spécifié, c'est qu'il s'agit du pH=7.

### 6.1.3 Échantillons préparés pour la seconde étude : mélanges de P123 et de $R_8^F(\text{EO})_9$

Une fois les mécanismes de synthèse des matériaux à base de tensioactifs fluorés compris, nous nous sommes intéressés à des matériaux bimodaux, issus d'un mélange entre un tensioactif hydrogéné (le P123) et un tensioactif fluoré ( $R_8^F(\text{EO})_9$ ).

Afin de mieux caractériser les micelles en jeu dans ces cinétiques, nous avons étudié la solution micellaire du mélange P123/ $R_8^F(\text{EO})_9$  sous diverses conditions :

- quantité totale de tensioactif en solution en wt %  $\frac{m_{TA}}{m_{TA}+m_{H_2O}}$  (2.5 wt%, 5 wt% et 10 wt%)
- proportion  $x = \frac{m_{P123}}{m_{TA}} = \frac{m_{P123}}{m_{P123}+m_{R_8^F(\text{EO})_9}}$  de P123 dans le mélange ( $x = 0, 5, 10, 15, 25$  et 50 %)

- rôle du pH (pH=0.03, 4 et 7)

Les mesures ont été faites à 40°C pour être dans les conditions de synthèse des matériaux bimodaux.

Le Tableau 6.4 montre tous les échantillons qui ont été étudiés en SAXS.

TA wt %	2.5 wt %						5 wt %					10 wt %		
x (%)	0	5	10	15	25	50	0	5	10	15	25	5	10	15
pH														
0.3	✓		✓	✓	✓	✓	✓		✓	✓	✓	✓	✓	
4			✓						✓				✓	
7	✓		✓				✓		✓				✓	

Tableau 6.4 – Solutions micellaires mesurées en SAXS à SOLEIL. Les marqueurs ✓ indiquent les échantillons étudiés. TA signifie tensioactif.

Ensuite, nous avons une fois encore étudié les cinétiques de synthèse de ces matériaux bimodaux en SAXS *in situ*. Néanmoins, nous avons cherché ici à optimiser la synthèse de ces matériaux, en fonction d'un nombre assez important de paramètres :

- quantité totale de tensioactif en solution (5 wt% et 10 wt%)
- proportion  $x$  de P123 dans le mélange ( $x = 0, 5, 10, 15$  et  $25$  %)
- rôle du pH (pH=0.03, 4 et 7)
- rapport  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMQS}}$
- température (40°C et une synthèse à 20°C).

Nous avons donc effectué treize synthèses différentes résumées sur le Tableau 6.5.

n° cinétique	TA wt%	$x$	pH	$R$	$T$
1	10	10	0.03	0.5	40
2	10	10	4	0.5	40
3	10	10	7	0.5	40
<b>4</b>	<b>10</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>0.3</b>	<b>40</b>
<b>5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>0.03</b>	<b>0.25</b>	<b>40</b>
6	5	15	0.03	0.3	40
<b>7</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>7</b>	<b>0.3</b>	<b>40</b>
8	5	25	0.03	0.5	40
9	10	10	0.03	0.5	20
10	10	0	7	0.5	40
11	10	5	0.03	0.5	40
12	5	10	0.03	0.3	40
13	5	10	7	0.5	40

Tableau 6.5 – Ensemble des cinétiques étudiées par SAXS *in-situ*. Les cinétiques marquées en gras sont celles qui ont donné les meilleurs résultats, et qui sont spécifiquement étudiées plus loin dans le Chapitre.

### 6.1.4 Études en SAXS in-situ

Les études des cinétiques des synthèses de matériaux à base de tensioactifs fluorés ont été effectuées à l'ESRF et à SOLEIL (ESRF - D2AM en septembre 2008, SOLEIL - SWING octobre 2009); tandis que celles des synthèses de matériaux bimodaux ont été étudiées à SOLEIL en novembre 2013. Dans les deux cas, les synthèses ont été étudiées via le montage utilisant une pompe péristaltique décrit dans le Chapitre 2.

Le montage à pompe péristaltique a aussi permis de mesurer les solutions micellaires pour les deux études.

Pour les deux études effectuées à SOLEIL, sur la ligne SWING, les photons avaient pour énergie  $E = 12$  keV. La distance échantillon caméra était de 1.50 m. Ainsi les modules des vecteurs de diffusion accessibles étaient compris entre  $6.0 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Tandis qu'à l'ESRF, sur la ligne D2AM, l'énergie des photons était de  $E=11$  keV, pour une gamme de vecteurs de diffusion  $6.0 \cdot 10^{-2} \leq q \leq 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour toutes les cinétiques, l'ajout de TMOS démarre la cinétique, et est notre origine des temps.

Les premiers spectres sont pris 1 min après ajout de TMOS, et les suivants toutes les 60 s.

Chaque spectre a un temps de pose de 1 seconde.

Les spectres sont donnés en échelle absolue, suivant le traitement décrit dans le Chapitre 2.

Enfin, les études des solutions micellaires de  $R_7^F(\text{EO})_8$  en fonction de la température ont été effectuées à l'Université de Lorraine sur un appareil SAXSess mc2 (Anton Paar). Les capillaires ont été d'abord préparés avant d'être introduits sur le porte capillaire thermostaté. Les temps d'acquisition typiques sont de 30 min, avec une gamme en  $q$  de  $9.0 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

## 6.2 Matériaux à base de tensioactifs fluorés

Les deux tensioactifs fluorés labellés  $R_7^F(\text{EO})_8$  et  $R_8^F(\text{EO})_9$  ont été utilisés pour la formation de matériaux méso-structurés [89, 164, 165]. Comme expliqué dans le Chapitre 1, s'il est possible de former un matériau de porosité 2D-hexagonale en présence de  $R_8^F(\text{EO})_9$ , l'utilisation de  $R_7^F(\text{EO})_8$  ne permet la formation que d'un matériau poreux de structure vermiforme [93, 164]. Afin de comprendre ces différences observées entre ces deux tensioactifs, nous avons étudié par SAXS *in situ* la formation de la mésophase hybride pour ces deux systèmes.

Avant de nous intéresser aux expériences *in situ*, les structures micellaires formées par ces deux tensioactifs dans l'eau ont d'abord été caractérisées à température ambiante par SAXS à trois différentes concentrations : 2, 5 et 10 wt% ; ainsi qu'en SANS à 5 et 10 wt%. Cette dernière concentration correspond à celle utilisée lors des synthèses des matériaux méso-structurés [164, 165].

### 6.2.1 Structures micellaires des tensioactifs fluorés

Nous avons déjà discuté lors du Chapitre 1 de la structure micellaire des deux tensioactifs fluorés. En effet, ceux-ci ont déjà fait l'objet d'une étude en diffusion de neutrons [92]. Ces études ont permis de proposer un modèle de micelles ellipsoïdales pour le système  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$  ; tandis que la structure des micelles dans le cas du système  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$  n'avait pas pu être résolue de façon satisfaisante (cf Chapitre 1). Afin de compléter cette étude, les deux systèmes ont donc été de nouveau étudiés en diffusion des rayons X cette fois. Nous proposons dans la suite un modèle pour les micelles de ces deux tensioactifs qui permet à la fois d'expliquer les courbes de SAXS, mais aussi les courbes de SANS acquises précédemment [92].

#### Observations générales

La Figure 6.1 -(a) et (c) donne les courbes de SAXS des deux systèmes  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$  et  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$  à 2, 5 et 10 wt% en représentation log-log. Afin de mieux visualiser l'influence de la concentration sur les courbes de diffusion, les courbes sont renormalisées en intensité à la même concentration équivalente de 10 wt%. Cette concentration correspond à une fraction de volume sec  $\phi_{sec}$  de 0.075. Pour une fraction de volume sec  $\phi_{sec}$  donnée, l'intensité normalisée s'écrit donc :  $I_{norm}(q) = I(q) \frac{0.075}{\phi_{sec}}$ . Cette façon de présenter les données permet de visualiser directement la forte influence des interactions micellaires sur l'intensité diffusée aux petits angles de diffusion.

Dans la région des petits vecteurs de diffusion ( $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ), la baisse de l'intensité diffusée lorsque la concentration en tensioactif augmente est attribuée au terme d'interaction  $S(q)$ . Aux moyens angles ( $0.05 < q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ), les courbes obtenues aux trois concentrations se superposent pour les deux systèmes. Dans cette gamme de  $q$ , seul le facteur de forme contribue à la diffusion. Celui-ci se traduit par une légère oscillation à  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  et  $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $R_7^F(\text{EO})_8$ . La superposition des courbes avec la concentration indique que la plus petite dimension des micelles ne varie pas avec la concentration.

Pour les solutions les plus diluées (2 wt% en tensioactif), où l'effet du facteur de structure sur l'intensité diffusée est très faible (courbes vertes), les deux systèmes présentent une différence importante dans leur profil de diffusion : en effet, un plateau est observé pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  à petits angles ( $q < 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ ), ce qui n'est pas le cas pour  $R_7^F(\text{EO})_8$ . Pour ce dernier, au lieu d'un plateau, le comportement se rapproche d'une dépendance en  $q^{-1}$  ( $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ). Par conséquent, un modèle de micelles sphériques de type cœur-couronne ne peut s'appliquer que pour  $R_8^F(\text{EO})_9$ ; tandis que dans le cas du second, les spectres de diffusion des rayons X traduisent le comportement d'objets allongés. Les spécificités dans les spectres de diffusion, ainsi que celles observées en rhéologie (cf Chapitre 1) pour ce système, nous ont conduit à proposer un modèle de micelles "short-wormlike", modèle décrit dans la suite.

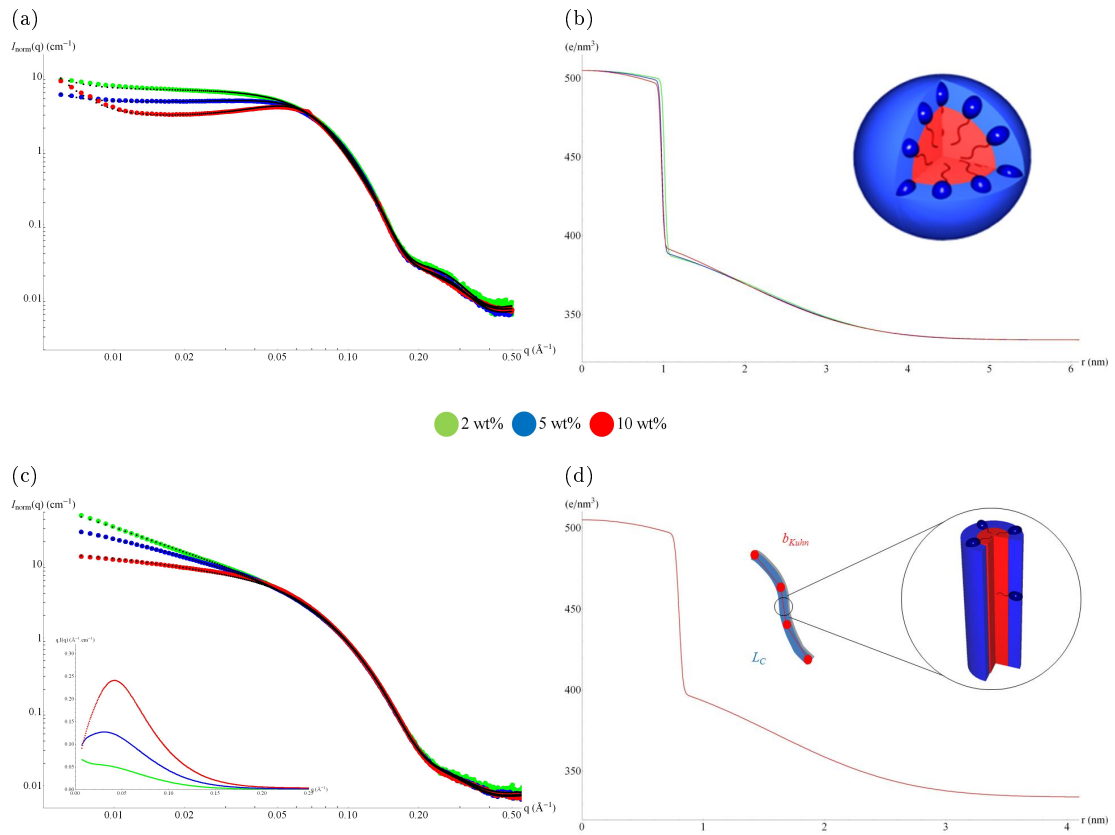


FIGURE 6.1 – Données SAXS (a et c) pour les solutions micellaires à 2 (courbes vertes), 5 (bleues) et 10 (rouges) wt% en tensioactif. Les courbes noires correspondent aux fits. Les courbes sont renormalisées en intensité pour correspondre à la même concentration en tensioactif de 10 wt%. Les courbes sont données en représentation log-log. (a)  $R_8^F(\text{EO})_9$  et (c)  $R_7^F(\text{EO})_8$  (avec en médaillon la représentation de Holtzer  $qI(q)$  versus  $q$  équivalente). En vis-à-vis (b et d) sont donnés les profils de densité électronique ainsi que les schémas des micelles. (b) Micelles sphériques cœur-couronne pour  $R_8^F(\text{EO})_9$ , avec un profil de densité électronique le long du rayon micellaire. (d) Micelles "short-wormlike" cœur-couronne pour  $R_7^F(\text{EO})_8$ , avec un profil de densité électronique le long de la section circulaire des micelles. Pour ce système, la longueur de Kuhn  $b_{Kuhn}$  vaut environ un tiers de la longueur de contour  $L_C$ .

## SAXS du système $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$

Modèle de micelles sphériques - cf Tableau 3.2 page 85

Pour le système  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}$ , un modèle de micelles sphériques de type cœur-couronne avec un large gradient d'interface permet de reproduire de façon très satisfaisante les données (voir Figure 6.1 -(a), où les meilleurs fits sont donnés par les courbes noires). Utiliser uniquement un gradient d'interface  $\sigma_{int}$  (voir Chapitre 3 section 3.2.3) pour la couronne micellaire et aucune polydispersité sur les tailles est une bonne approximation pour des tensioactifs non-ioniques à chaînes courtes. En effet, les rayons de cœur sont relativement petits (comparés au P123 par exemple) ce qui empêche de mesurer finement la polydispersité sur le cœur, et la couronne est composée de moins d'une dizaine de groupements EO avec un fort gradient d'hydratation le long de la couronne [138]. Le même facteur de forme est utilisé pour les trois concentrations et est ajusté grâce à la région des grands vecteurs de diffusion ( $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ). Le rayon hydrophobe et le rayon micellaire total sont trouvés à  $R_c = 1.0 \pm 0.1 \text{ nm}$  et  $R_t = 2.5 \pm 0.1$  respectivement, avec un gradient d'interface pour la couronne micellaire  $\sigma_{int} = 1 \text{ nm}$  (voir plus loin le [Tableau 6.6](#) qui redonne l'ensemble des valeurs des fits de SAXS et SANS). Ces valeurs sont en bon accord avec les dimensions des molécules de tensioactifs. En effet, le cœur est composé des chaînes perfluorées ainsi que de l'espaceur. Le rayon de cœur est trouvé légèrement inférieur à la valeur d'une chaîne complètement étendue de  $\text{C}_8\text{F}_{17}$  (1.1 nm) plus l'espaceur  $\text{C}_2\text{H}_4$  (0.25 nm). Le gradient d'hydratation du groupement PEO est visible sur le profil de densité électronique radial donné en Figure 6.1 - (b). Pour  $R = R_c$ , la densité électronique est proche de celle du EO pur ( $394 \text{ e}^-/\text{nm}^3$ ). L'extension maximale de la couronne vaut  $R_t - R_c + \sigma_{int} = 2.5 \text{ nm}$  et indique que la partie hydrophile  $(\text{EO})_9$  n'est pas complètement étendue, car ceci donnerait une longueur d'extension de 3.1 nm.

En augmentant la concentration en tensioactif à 5 et 10 wt% (Figure 6.1 - (a)), les intensités diffusées deviennent fortement influencées par le facteur de structure  $S(q)$  des micelles. A 10 wt% (courbe rouge), un pic large d'interaction est observé à  $q = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pic d'interaction est bien reproduit par le facteur de structure de Percus-Yevick décrivant le comportement de sphères dures donné dans le Chapitre 2. Le rayon d'interaction de sphères dures vaut  $R_{HS} = 4.3 \text{ nm} = 1.72R_t$ . Quant à la fraction volumique de sphères dures, celle-ci augmente avec la concentration en tensioactif :  $\phi_{HS} = 0.03$  pour 2 wt%, 0.07 pour 5 wt% et enfin 0.13 pour 10 wt% (voir Tableau 6.6). Ces valeurs valent environ le double des fractions de volume "sec" (égales à 0.015 ; 0.037 et 0.075 respectivement). C'est un résultat attendu, car le volume micellaire en solution inclut l'hydratation des micelles et est toujours plus petit que le volume d'interaction. De plus, une augmentation importante de l'intensité aux plus petits vecteurs de diffusion ( $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ ) est observée. Comme le tensioactif a été utilisé sans aucun processus de purification, ce signal est supposé être dû à ces hétérogénéités dans la solution, et il est en effet modélisé par un terme de Porod (loi en  $q^{-4}$ ) aux très petits angles.

## SAXS du système $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}$

Modèle de short wormlike - cf Tableau 3.7 page 89, avec  $I_{Bragg}(q) = 0$

Comme déjà expliqué lors du Chapitre 1, les micelles de  $R_7^F(\text{EO})_8$  dans l'eau sont bien plus complexes à modéliser, comme ni un modèle de sphères, ni celui de cylindres rigides, ou encore ni celui de cylindres flexibles classique ne décrit de façon satisfaisante le système [92]. Ainsi, nous proposons ici un modèle de micelles "short-wormlike". Les objets, allongés, sont considérés comme rigides pour des longueurs inférieures à leur longueur de persistance, tandis qu'ils deviennent flexibles pour des longueurs plus grandes. Cependant, contrairement à un modèle d'objets allongés flexibles, la longueur de contour  $L_C$  est ici comparable bien que légèrement supérieure à la longueur de Kuhn  $b_{Kuhn}$ , soit deux fois la longueur de persistance. Le fait que les objets aient une certaine flexibilité peut être clairement observé grâce à la représentation de Holtzer ( $qI(q)$  en fonction de  $q$ ) des données (représentation donnée en médaillon de la Figure 6.1- (c)). Pour la concentration la plus faible, on observe un plateau puis une remontée aux petits angles, ce qui est caractéristique d'un comportement wormlike [119]. Bien entendu, pour les deux autres concentrations plus élevées, plateau et remontée sont écartés par les interactions fortes entre les micelles.

Sur la Figure 6.1 - (c), pour les valeurs de  $q$  supérieures à  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , les courbes sont de nouveau

superposées et correspondent à la contribution au facteur de forme de la section circulaire des micelles ( $P_{CS}(q)$ ). Les meilleurs fits de la section donnent  $R_c = 0.8 \pm 0.1$  nm et  $R_t = 1.9 \pm 0.1$  nm, avec un gradient d'interface de  $0.8 \pm 0.1$  nm pour la couronne. Ceci donne une extension maximale de la couronne de 1.9 nm, comme le montre le profil de densité électronique radial donné à la Figure 6.1 - (d). Encore une fois, ces valeurs sont en bon accord avec les dimensions moléculaires du tensioactif (une chaîne complètement étirée de  $C_7F_{15}$  a pour longueur  $\approx 1.0$  nm; tandis que  $(EO)_8$  a pour extension maximale 2.8 nm). De même que pour le tensioactif précédent, le profil de densité électronique radial indique que pour  $R = R_c$ , la densité électronique vaut celle du EO pur.

La région des petits vecteurs de diffusion ( $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ ) est influencée à la fois par les interactions entre les micelles ( $S(q)$ ) et la longueur des micelles (facteur de forme wormlike  $P_{worm}(q)$ ).

Le fait que l'intensité décroît dans cette région du spectre quand la concentration en tensioactif augmente est attribué essentiellement au facteur de structure  $S(q)$ . Comme attendu, le terme d'interaction  $\nu_{RPA}$  croît avec la concentration : 0.13 pour 2 wt%, 1.6 pour 5 et 5.9 pour 10 wt% (voir Tableau 6.6).

Quant à la longueur des objets, les meilleurs fits sont obtenus pour une longueur de contour fixée à  $L_C = 50$  nm, et une longueur de Kuhn  $b_{Kuhn} = 35 \pm 5$  nm. La longueur de contour est déterminée quand un plateau aux plus petits vecteurs de diffusion est atteint. Or, la gamme de  $q$  explorée ici ne permet pas de l'atteindre. Ainsi, la valeur a été fixée en accord avec d'autres résultats expérimentaux (DLS [92] et études rhéophysiques [94]) ainsi qu'avec l'étude complémentaire suivante en SAXS du système à différentes températures.

### Effet de la température sur le système $R_7^F(EO)_8/\text{eau}$

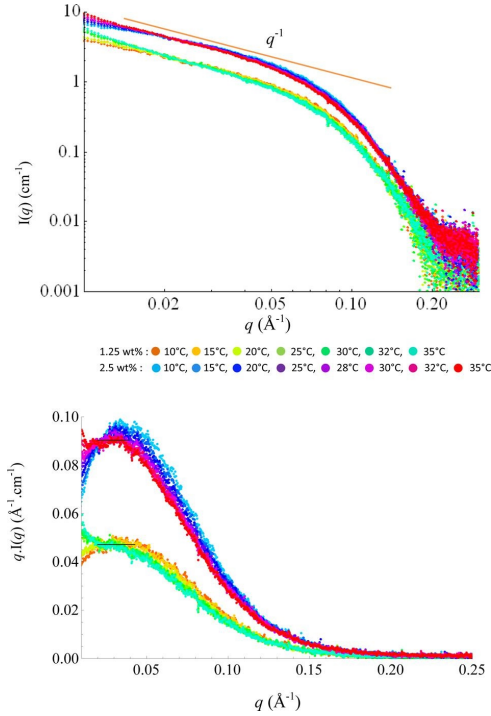
Dans le but de confirmer la justesse de ce modèle de micelles "short-wormlike", nous avons effectué des mesures complémentaires à différentes températures (entre 10 et 35°C) et à très faibles concentrations (1.25 et 2.5 wt%) afin de se débarrasser du terme d'interactions entre micelles. Les résultats sont présentés sur la Figure 6.2.

Sur la partie de gauche de cette Figure sont donnés les spectres de SAXS en échelle log-log de ce système en fonction de  $T$ . On peut observer qu'entre  $0.02 \leq q \leq 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , la pente de l'intensité diffusée suit un comportement en  $q^{-1}$ , ce qui signifie que les micelles sont localement cylindriques et rigides. Pour des valeurs de  $q$  plus faibles ( $q < 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ ), le signal augmente avec la température et ne suit plus ce comportement en  $q^{-1}$ . En dessous sont données les mêmes courbes mais en représentation de Holtzer, où le plateau peut être observé pour tout  $T \geq 25^\circ\text{C}$ . Les paramètres  $L_C$  et  $b_{Kuhn}$  des fits pour ces données sont présents sur la Figure 6.2. De ce Tableau, on peut signaler que  $L_C$  croît avec la température, alors que la rigidité du système est inchangée. En effet, la remontée à  $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  entre les très petits angles et le régime en  $q^{-1}$  ne se décale pas avec la température, ce qui indique que  $b_{Kuhn}$  reste constant sur cette plage de températures. En outre, si pour des températures très proches du point de trouble, un comportement critique du tensioactif est attendu, ici les températures étudiées sont en dessous du point de trouble (exceptée pour  $T = 35^\circ\text{C}$ , qui est proche de la température du point de trouble pour ce système), donc les interactions entre micelles sont supposées être faibles, correspondant à un régime faiblement répulsif entre les micelles. Ainsi, la valeur de  $\nu_{RPA}$  est fixée (en accord avec la pente en  $q^{-1}$  dans le régime de  $q$  intermédiaire, pente très visible et qui n'est pas modifiée par la température).

En conclusion, le seul paramètre ajustable pour décrire les plus petits angles est la longueur de contour  $L_C$ . Plus le signal aux très petits angles est fort, plus l'objet est allongé. Si une fois encore la gamme en  $q$  ne nous permet pas d'obtenir la longueur de contour sans doute possible, nous pouvons tout du moins ainsi estimer, au moins qualitativement, cette longueur et ses variations avec la température.

En dessous de 25°C, les micelles deviennent plus courtes et essentiellement rigides, comme  $L_C$  et  $b_{Kuhn}$  deviennent comparables. Elles sont donc décrites par des cylindres rigides de longueur  $L = L_C = b_{Kuhn}$ .

L'allongement des objets avec la température coïncide avec la proximité du point de trouble, qui modifie la morphologie des micelles. Nous avons vu lors du Chapitre 5 que les micelles de tensioactif cylindriques présentent des tensions de surface le long des cylindres et aux bouts. Il est probable que cette énergie de bout croît à l'approche du point de trouble : ce qui peut entraîner un allongement des



	1.25 wt % $\nu_{RPA} = 2$		2.5 wt % $\nu_{RPA} = 2.5$	
$T^\circ\text{C}$	$L_C$ (nm)	$b_{Kuhn}$ (nm)	$L_C$ (nm)	$b_{Kuhn}$ (nm)
10	38	35	38	35
15	46	33	45	36
20	52	30	53	36
25	/	/	65	38
28	81	30	73	36
30	87	30	73	36
32	101	30	84	33
35	117	30	93	33

FIGURE 6.2 – Solutions de  $R_7^F(EO)_8$  dans l'eau à 1.25 et 2.5 wt% : étude en température. (à gauche) Spectres SAXS  $I(q)$  en représentation log-log en échelle absolue et représentations de Holtzer  $I(q)q$  en fonction de  $q$  à différentes températures (10, 15, 20, 25, 28, 30, 32 et  $35^\circ\text{C}$ ) pour les deux concentrations. Les lignes en noires aident à visualiser le faible plateau. (à droite) Valeurs estimatives de  $L_C$  et  $b_{Kuhn}$  des fits associés à ces mesures.

micelles pour éliminer ces bouts.

Pour résumer, pour le tensioactif  $R_7^F(EO)_8$ , nos résultats indiquent qu'à  $25^\circ\text{C}$ , les micelles sont allongées sur la plage de concentrations étudiées (de 2 à 10 wt%). A 5 et 10 wt%, les interactions micellaires induisent une diminution de l'intensité diffusée aux petits vecteurs de diffusions et elles sont décrites par le modèle de PRISM proposé dans le Chapitre 2. La limite dans la valeur de  $q_{min}$  nous impose de fixer la valeur de la longueur totale des objets  $L_C$ . Cette valeur ne peut donc pas être connue par les données SAXS, elle est donc estimée par des études de DLS. L'augmentation de  $L_C$  avec la température est en accord avec les études de rhéophysique [94] qui stipulent que les micelles deviennent de plus en plus allongées avec  $T$ . De plus, des études d'autres tensioactifs non-ioniques hydrogénés ou fluorés ont déjà signalé que les micelles grandissent en taille à l'approche du point de trouble [166, 167, 168]. Pour confirmer ce modèle de micelles "short-wormlike", des mesures en USAXS seraient nécessaires pour déterminer  $L_C$  et le lier au rayon de giration total des micelles. En effet, lors de ces expériences, le changement de régime entre le comportement global et la rigidité locale apparaît à proximité de  $q_{min}$ .

## Comparaison entre SAXS et SANS

Afin de donner du poids aux modèles de micelles sphériques et "short-wormlike" développés ici, il est important de les tester sur de nombreux jeux de données. C'est pourquoi nous avons aussi étudié les données de SANS précédemment acquises sur les mêmes systèmes, en utilisant la méthode de variation de contraste avec quatre mélanges  $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$  en guise de solvant [92]. Les valeurs des paramètres trouvées sont données au Tableau 6.6. Pour chaque tensioactif, tous les spectres sont décrits avec le même facteur de forme fixé (voir Tableau 6.6), en modifiant uniquement le terme de contraste  $\alpha$  en accord avec le changement de solvant. On peut remarquer que les fits obtenus pour les deux mélanges de  $\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{D}_2\text{O}$  sont moins bons que les autres (valeurs de  $\chi^2$  plus élevées). Ceci est due à une intensité diffusée extrêmement basse pour ces deux contrastes, à cause de la proximité entre les densités de longueur de diffusion du solvant et de la couronne hydrophile pour ces deux contrastes. Néanmoins, les courbes

calculées suivent bien les données expérimentales [Publication 4].

Les modèles présentés permettent de décrire correctement les données. Systématiquement, les résultats des études de SANS donnent des dimensions plus grandes que celles obtenues en SAXS. Par exemple, pour  $R_8^F(\text{EO})_9$ ,  $R_c = 1.5$  nm en SANS contre 1.0 nm en SAXS, tandis que  $R_t - R_c$  vaut 1.9 nm (SANS) au lieu de 1.5 nm (SAXS). Néanmoins, on peut expliquer ces différences par les différences de contraste entre les deux méthodes, qui modifie la façon de décrire l'objet. De plus, l'ajout d'une polydispersité en taille ( $\approx 15\%$  pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  et 14 % pour  $R_7^F(\text{EO})_8$ ) est nécessaire pour reproduire les spectres neutrons. Ceci est dû au fait que la fonction de résolution de l'instrument en SANS n'a pas été prise en compte lors du traitement des données. On peut ajouter que la limite max en  $q$  en SANS est plus basse, ce qui se traduit par une perte d'informations sur le terme de gradient d'interface  $\sigma_{int}$ , qui est par conséquent trouvé bien plus petit en SANS qu'en SAXS. Ces différences pouvant être expliquées, on peut conclure de cette comparaison que les résultats sont en accords entre les deux techniques, ce qui donne une preuve supplémentaire de la validité du modèle utilisé.

Avant de conclure, faisons remarquer que le modèle utilisé pour décrire les micelles de  $R_8^F(\text{EO})_9$  diffère de celui utilisé précédemment [92]. En effet, les auteurs ont proposé un modèle d'ellipsoïdes, au lieu du modèle sphérique utilisé ici. L'ajout d'une ellipticité permet d'avoir des objets bien plus grands que dans le modèle présenté ici. Néanmoins, notre modèle sphérique décrivant de façon tout à fait satisfaisante les données, et proposant des tailles en accord avec les dimensions moléculaires du tensioactif, celui-ci est préféré au modèle d'ellipsoïdes car il contient un paramètre en moins, l'ellipticité.

## 6.2.2 Étude de la formation du matériau en SAXS in-situ

### Observations générales

Les spectres SAXS résolus en temps des synthèses des matériaux issus des deux tensioactifs fluorés sont donnés en représentation 3D dans la [Figure 6.3](#). Durant ces synthèses, le précurseur inorganique de la silice, le TMOS, a été ajouté suivant le rapport  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMOS}} = 0.5$ . Les mesures débutent avec l'ajout du TMOS. Pour les expériences  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$ , les pics de Bragg de la mésophase 2D-hexagonale apparaissent après 5 et 60 min pour des pH 7 et 2 respectivement ([Figure 6.3 - \(a\) et \(b\)](#)). De même, pour les synthèses  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$ , les pics de Bragg sont détectés après 14 et 95 min de réaction ([Figure 6.3 - \(c\) et \(d\)](#)). Ces différences dans les temps de précipitation s'expliquent une fois encore par les cinétiques d'hydrolyse-condensation de la source de silice [16]. En effet, la stabilité du sol de silice est maximum pour des pH d'environ 2-3 (point isoélectrique de la silice), ce qui conduit à un temps de précipitation plus long. Pour des valeurs de pH plus faibles, ou plus élevées, la condensation est catalysée par les espèces acides ou basiques présentes en solution. De plus, les cinétiques du système  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$  sont plus rapides que celles de  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$ , ce qui s'explique par des températures de synthèse différentes : lorsque  $R_8^F(\text{EO})_9$  est utilisé comme tensioactif, les synthèses ont été faites à 40°C pour faire augmenter le taux de réaction et afin de correspondre aux conditions standards de préparation du matériau utilisées en laboratoire [164]. À l'inverse, lorsque le tensioactif employé est  $R_7^F(\text{EO})_8$ , les synthèses ont été faites à 25°C afin d'être en dessous de la courbe de point de trouble et dans la phase micellaire  $L_1$ . Pour les deux systèmes, un maximum de cinq pics de Bragg sont observés. L'intensité du pic (10) est très basse pour les deux systèmes par rapport aux pics d'ordres supérieurs. Ce rapport d'intensité est très différent de ceux rencontrés habituellement pour des mésophases hybrides 2D-hexagonales (comme par exemple dans le cas du matériau SBA-15 discuté au [Chapitre 4](#), qui propose un pic (10) bien plus intense que les ordres supérieurs) et il traduit bien le contraste spécifique des tensioactifs fluorés qui composent la mésophase et qui possèdent la densité électronique la plus élevée dans le cœur des micelles. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce contraste bien particulier à la [Figure 6.9](#) grâce à des méthodes de reconstruction de la densité électronique au sein de la mésophase (méthodes décrites dans le [Chapitre 3](#)). Ajoutons qu'en plus des pics de Bragg, les données montrent un signal micellaire qui contribue fortement tout au long de l'expérience. Ce signal élevé est dû à la forte concentration en tensioactif durant ces cinétiques. Ce signal toujours présent en fin d'expérience indique qu'une large proportion des micelles ne participe pas à la formation de la mésostructure.

Toutes les séries de données présentes des caractéristiques communes. Par exemple, pour les deux systèmes, l'ajout de TMOS induit une augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles et à l'appa-



Tableau 6.6 – Paramètres des fits de SAXS et SANS pour les micelles de  $R_8^F(EO)_9$  et de  $R_7^F(EO)_8$

Tensioactif	technique	solvant	wt%	modèle	$\alpha$	$\sigma_{int}$ (nm)	$\sigma$	$\phi_{HS}$	$R_{HS}$	$\nu_{RPA}$	$\chi^2$	
$R_8^F(EO)_9$	SAXS	H <sub>2</sub> O	2	Sphères	0.38	1.0		0.03	4.3	-	1.5	
			5	$R_c = 1.0$ nm	0.41	1.1	0	0.07	4.3	-	0.5	
			10	$R_t = 2.5$ nm	0.49	1.2		0.13	4.4	-	0.3	
	SANS	H <sub>2</sub> O	5		0.13	0.0	0.15	0.08	4.5	-	5.3	
			10			0.14	4.5	-	1.08			
		32%	5	Sphères	-0.18	1.7	0.15	0.1	4.5	-	8.6	
			10	$R_c = 1.5$ nm		0.14	4.5	-	7.1			
		48%	5	$R_t = 3.4$ nm	-0.02	1.9	0.15	0.19	4.5	-	> 20	
			10			0.14	4.5	-	> 20			
	$R_7^F(EO)_8$	SAXS	H <sub>2</sub> O	5	Short Wormlike	1.21	0.5	0.13	0.07	4.5	-	4.6
				10	$R_c = 0.8$ nm		0.8		0.14	4.5	-	4.4
				2	$R_t = 1.9$ nm	0.48			-	0.13	-	1.7
SANS		H <sub>2</sub> O	5	$L_C = 50$ nm	0.48	0.8	0	-	-	1.58	0.8	
			10	$b_{Kuhn} = 35$ nm		0.8		-	-	5.87	0.9	
			5		0.12			-	-	8.15	13.3	
SANS	H <sub>2</sub> O	10		0.15			-	-	10.8	7.3		
		5	Short Wormlike	0.02			-	-	10	> 20		
	32%	10	$R_c = 0.8$ nm	0.01	0.0	0.14	-	-	10	8.7		
		5	$R_t = 2.8$ nm	-0.19			-	-	5.4	> 20		
	48%	10	$L_C = 50$ nm	-0.19			-	-	4.14	13.57		
		5	$b_{Kuhn} = 35$ nm	0.75			-	-	5.39	4.0		
	D <sub>2</sub> O	10		0.78			-	-	7.71	3.9		

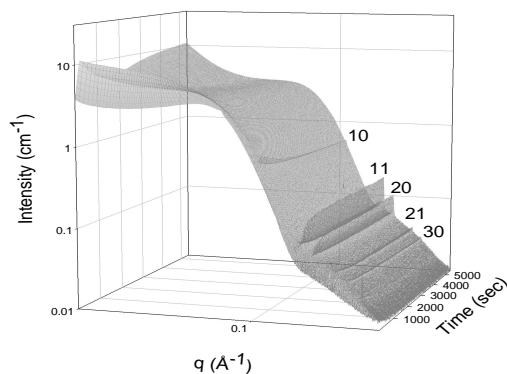
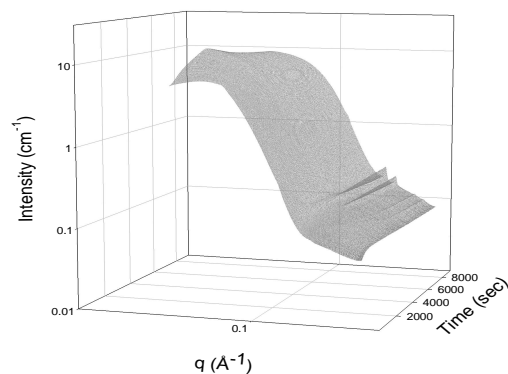
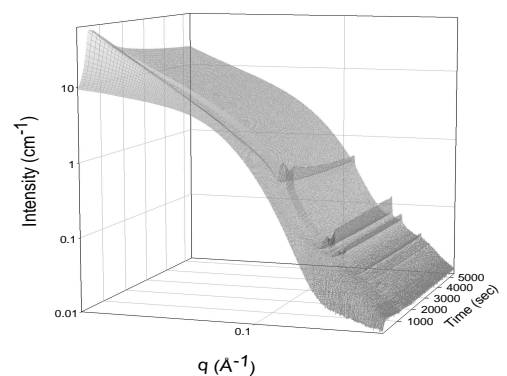
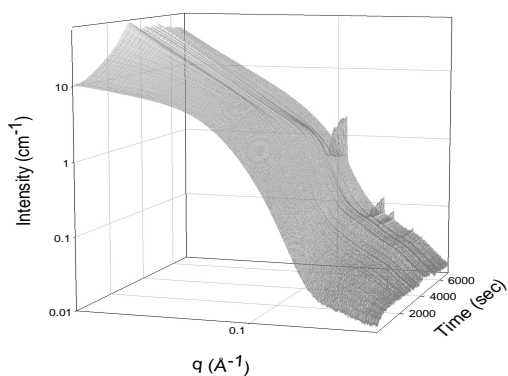
(a)  $R_8^F(\text{EO})_9$  pH=7(b)  $R_8^F(\text{EO})_9$  pH=2(c)  $R_7^F(\text{EO})_8$  pH=7(d)  $R_7^F(\text{EO})_8$  pH=2

FIGURE 6.3 – Représentation 3D de l'évolution temporelle des spectres de diffusion ( $\log(I(q)) = f(\log(q))$ ). (a) et (b) : pour le système  $R_8^F(\text{EO})_9$ /eau/TMOS à pH=7 et 2 respectivement. Les synthèses ont été effectuées à 40°C. (c) et (d) : pour le système  $R_7^F(\text{EO})_8$ /eau/TMOS à pH=7 et 2 respectivement. Les synthèses ont été faites à 25°C. Le rapport molaire  $R = \frac{n_{\text{tensioactif}}}{n_{\text{TMOS}}} = 0.5$  pour les quatre synthèses. Un spectre a été mesuré toutes les 30 s pour les réactions les plus rapides faites à pH=7 ((a) et (c)); et toutes les 60 s pour celles à pH=2 ((b) et (d)). Les temps de pose ont été de 0.5 s pour tous les spectres. Les données de l'expérience (b) ont été acquises sur la ligne D2AM à l'ESRF, tandis que les trois autres ont été prises sur la ligne SWING (SOLEIL), ce qui explique la différence de gamme en  $q$ . Notons que le pic (10) de la mésophase 2D-hexagonale est anormalement faible, à cause du contraste spécifique des tensioactifs fluorés.

rition d'une pente proche de  $q^{-2}$  aux grands angles (qui traduit, comme pour le matériau SBA-15 étudié au Chapitre 4, la signature d'oligomères de silice) avant l'apparition des pics de Bragg. Puis, le signal à petits vecteurs de diffusion décroît doucement (tandis que le signal des pics de Bragg croît). Changer le pH de la solution micellaire influe uniquement sur la vitesse de la synthèse, mais les mêmes étapes sont observées quel que soit le pH. C'est pourquoi, dans la suite nous décrirons en détail les expériences effectuées à pH=7 uniquement.

Dans le cas du système  $R_8^F(\text{EO})_9$ /eau/TMOS, une dernière expérience à pH=7 a été étudiée, avec cette fois une quantité de TMOS doublée ( $R = 0.25$ ) (Figure non-montrée). Travailler avec plus de TMOS permet d'avoir une cinétique plus rapide encore (avec l'apparition des pics de Bragg au bout de 2 min de réaction à peine). Cependant, cet excédent d'espèces silicatées nous a permis d'obtenir des informations supplémentaires sur les premières étapes de la cinétique.

La Figure 6.4 donne l'évolution des termes associés aux oligomères de silice (facteur d'échelle  $B_g$  et rayon de giration  $R_g$ ) pendant les cinétiques. De cette Figure, on peut constater qu'avant l'apparition de la mésophase, ces oligomères croissent en taille et nombre, et que cette croissance s'arrête lors de la précipitation. Ce comportement rappelle celui observé lors de l'étude du matériau SBA-15 dans le

Chapitre 4 (plus de détails dans la partie Discussion).

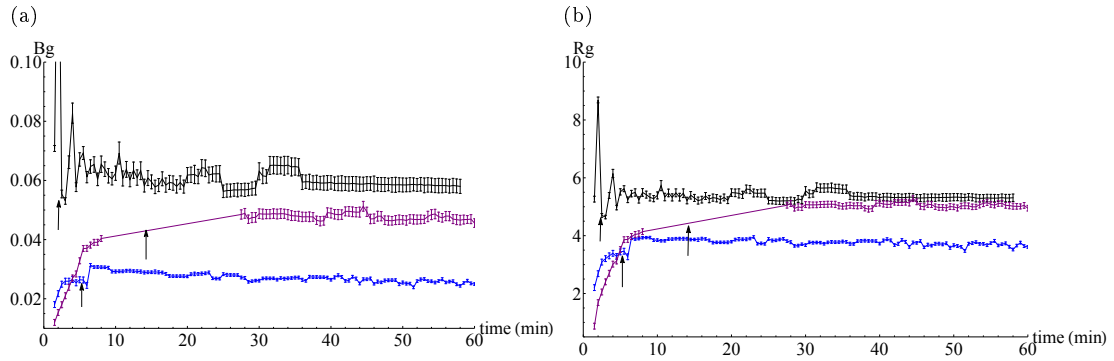


FIGURE 6.4 – Contribution des oligomères de silice en fonction du temps : évolution de la constante (a)  $B_g$  et le rayon de giration  $R_g$ . Les courbes bleues correspondent au système  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$  avec  $R = 0.5$  et  $\text{pH}=7$ , les courbes noires au même système mais pour  $R = 0.25$ , et les courbes violettes à  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$  avec  $R = 0.5$  et  $\text{pH}=7$ . Pour l'ensemble des courbes, un plateau est obtenu lorsque la précipitation a lieu. Pour  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$ , aucune valeur n'est donnée entre 10 et 28 min comme aucun traitement complet des données n'est fait durant cette période (voir texte principal). Pour  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$  avec  $R = 0.25$ , les oscillations aux temps courts sont dues à un signal très faible au premiers temps de la cinétique, ce qui rend difficile d'évaluer correctement ces paramètres avant 3 min. Les flèches noires indiquent les temps de précipitation.

### Cinétiques du système $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$

Modèle de micelles sphériques + mésophase hybride - cf Tableau 3.6 page 88

Pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  à  $\text{pH}=7$ , la cinétique après ajout de TMOS peut être décrite par trois grandes étapes en fonction du temps (la Figure 6.5 présente une sélection de spectres en représentation log-log). Contrairement au matériau SBA-15 étudié au Chapitre 4, toutes les étapes peuvent être modélisées par un signal de micelles libres sphériques, auquel on ajoute la contribution de Bragg lorsque la formation de la mésophase commence.

La première étape (Figure 6.5 - (a)) est valable de  $t = 0$  min jusqu'à l'apparition des pics de Bragg 5 min après ajout de TMOS. Cette étape couvre l'ensemble des changements au sein de la solution avant la précipitation. Elle est caractérisée par une augmentation de l'intensité et un changement de la forme du signal aux petits angles, par l'apparition d'un signal en  $q^{-2}$  aux grands angles, et aussi par des changements légers dans le facteur de forme des micelles (oscillation à  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Premièrement, l'augmentation de l'intensité comme l'apparition de la pente en  $q = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  sont les conséquences de l'ajout de TMOS, en accord avec ce qui a été observé pour la synthèse du matériau SBA-15 (Chapitre 4). En effet, le signal qui apparaît aux grands angles est la signature des oligomères de silice formés rapidement en solution. Cette contribution à l'intensité diffusée est décrite par le terme  $I_{fond}(q)$  (voir Chapitre 3) et croît fortement pour atteindre un plateau avec  $B_g = 0.026 \text{ cm}^{-1}$  et  $R_g = 3.7 \text{ \AA}$  lors de la précipitation de la mésophase hybride ( $t = 5$  min). Puis ce signal reste constant après ça (voir Figure 6.4, courbes bleues).

En considérant le facteur de forme des micelles, il est toujours possible de décrire de façon satisfaisante les données en utilisant un modèle de micelles sphériques cœur-couronne. Le changement observé dans l'oscillation à  $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  vient principalement d'un changement dans le terme de contraste  $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho_0}{\rho_{core} - \rho_0}$ , tandis que les autres paramètres restent constants. Ce changement de contraste peut être visualisé en terme de profil de densité électronique (profils non montrés), et traduit une légère baisse de la densité électronique de la couronne en fonction du temps. Ceci montre que la majorité des micelles de tensioactif n'incorpore pas de silice à leur interface, car cela augmenterait la densité électronique de la couronne. A l'inverse, le PEO semble être mieux hydraté, ce qui est attribué à un changement de qualité du solvant. On constate donc une première différence avec la synthèse du matériau SBA-15, où l'ensemble des micelles

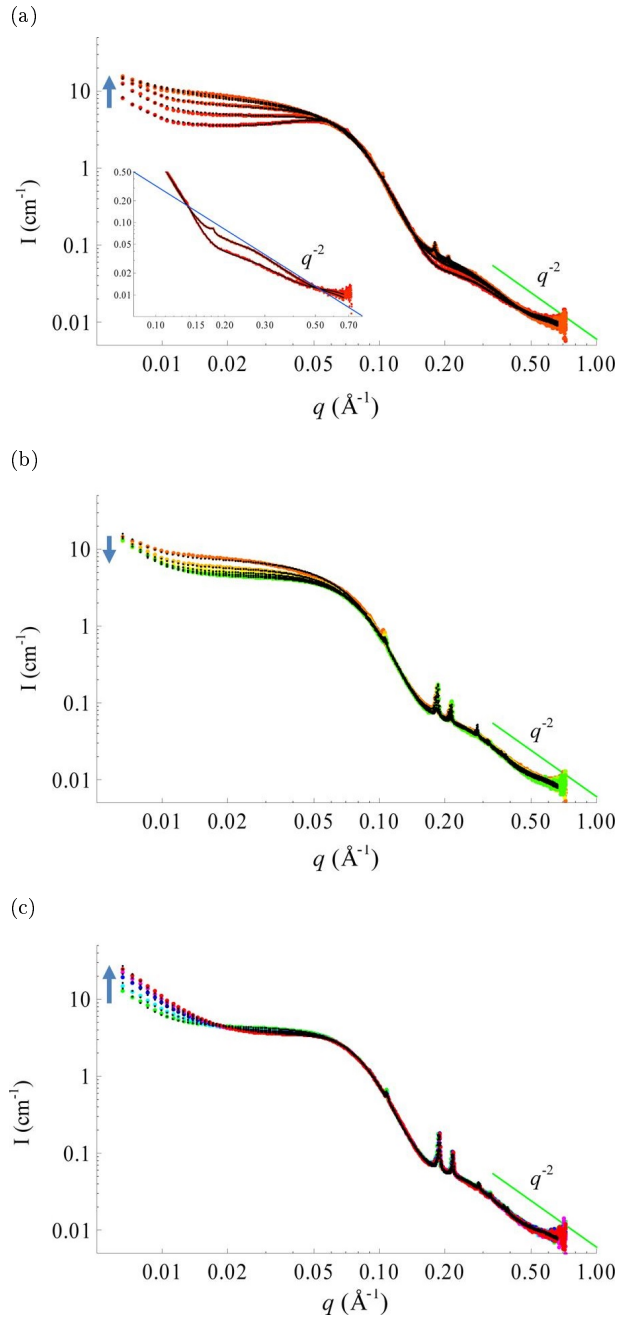


FIGURE 6.5 –  $R_g^F(\text{EO})_9$  à  $\text{pH}=7$  et ratio  $R = 0.5$  : évolution en temps du signal SAXS durant la cinétique. Chaque spectre est donné en échelle absolue  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. Trois étapes sont observées : (a) Étape 1, qui va du début de la cinétique jusqu'à l'apparition des pics de Bragg (spectres pris à 1, 2, 3, 4 et 5 min après l'ajout de TMOS). En médaillon sont donnés les grands angles des spectres pris à 1 et 5 min pour mettre en avant la contribution des oligomères de silice à l'intensité diffusée. (b) Étape 2, de  $t=5$  à 26 min (spectres à 6, 11, 16, 21 et 26 min). (c) Étape 3, de  $t=27$  min jusqu'à la fin de l'expérience (spectres pris à 30, 45, 60, 75 et 90 min). Les flèches bleues donnent le sens de l'évolution temporelle. Les pointillés noirs correspondent aux fits.

de tensioactif incorporaient de la silice dans leur couronne.

Enfin, si on se focalise sur le signal aux petits angles ( $q < 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ ), on constate que le pic d'interactions entre les micelles ( $q = 0.055 \text{ \AA}^{-1}$ ) devient plus faible avec le temps, ce qui suggère que les interactions répulsives entre micelles sphériques deviennent faibles. De plus, à  $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ , au lieu d'un plateau caractéristique des micelles sphériques, un signal supplémentaire apparaît. En se référant aux synthèses

du SBA-15 (Chapitre 4), une partie des micelles commence probablement à emmagasiner de la silice dans leur couronne et à s'allonger pour former des micelles hybrides cylindriques. Ces micelles hybrides sont aussi présentes en solution, mais elles affectent l'intensité diffusée surtout aux petits angles (voir la partie Discussion pour plus de détails). Ici, comme la quantité de micelles hybrides est extrêmement faible, il devient difficile d'isoler (et donc quantifier) cette contribution. Cependant, la cinétique effectuée avec une quantité double de TMOS montre plus clairement cette contribution des micelles hybrides (Figure 6.6). La partie (a) de la Figure donne les deux premiers spectres de la cinétique, avant l'apparition des pics de Bragg. A 1 min 30 s après l'ajout de TMOS, un comportement caractéristique d'objets allongés est observé aux petits angles (pour  $0.02 \leq q \leq 0.08 \text{ \AA}^{-1}$ ). Ce comportement prouve l'existence de deux types de micelles en solution avant l'apparition de la mésophase. Plus précisément, nous avons pu modéliser avec succès les données grâce à un modèle de coexistence de micelles sphériques de  $R_g^F(\text{EO})_9$  et de micelles cylindriques hybrides ; là où un modèle de micelles sphériques ou cylindriques uniquement ne permet pas de reproduire le spectre de diffusion. En plus du signal de micelles sphériques de  $R_g^F(\text{EO})_9$ , on trouve ainsi une contribution de micelles de longueur  $L = 20 \text{ nm}$  et de section hybride ( $R_c = 0.9 \pm 0.1 \text{ nm}$  et  $R_t = 2.6 \pm 0.1 \text{ nm}$ ) comparable aux tailles des micelles sphériques. Des valeurs plus petites pour la section des micelles cylindriques étaient attendues ; cependant, il convient de rester prudent sur les valeurs obtenues, car la contribution au facteur de forme de la section des micelles cylindriques est difficilement séparable de celle des micelles sphériques.

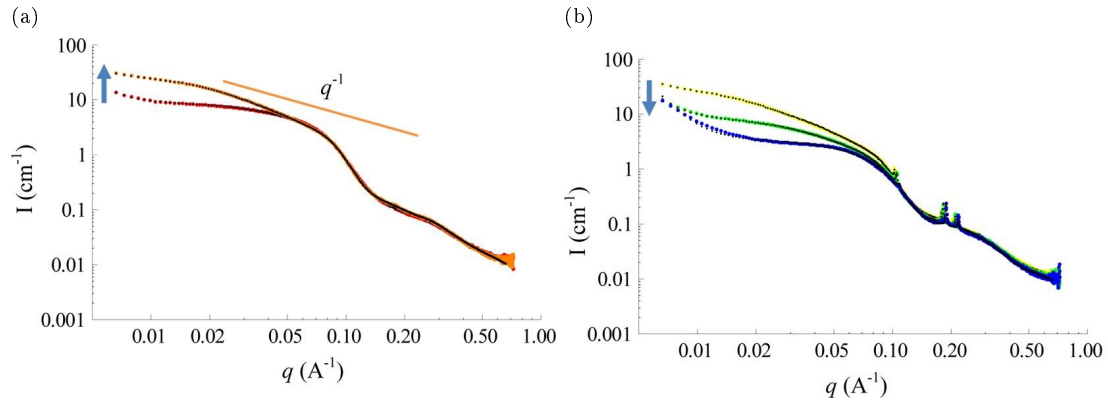


FIGURE 6.6 –  $R_g^F(\text{EO})_9$  à pH=7 et ratio  $R = 0.25$  (quantité double de TMOS) : évolution en temps du signal SAXS durant la cinétique. Chaque spectre est donné en échelle absolue  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. (a) Les deux spectres enregistrés avant la formation de la mésophase 2D-hexagonale. Le premier spectre ( $t = 1 \text{ min}$  après ajout de TMOS) est le spectre orange. (b) Évolution en temps après la formation de la mésophase hybride : après 2 min (jaune), 5 min et 30 s (vert) et 58 min 30 s (bleu, fin de l'expérience). Les pointillés noirs correspondent aux fits.

La deuxième étape (Figure 6.5 - (b)) démarre à l'apparition des pics de Bragg et s'arrête à 26 min après ajout de TMOS. Cette étape est caractérisée par une décroissance du signal micellaire, au profit d'une croissance du signal de la mésophase. La solution est constituée d'un mélange entre le matériau hybride (décrit par le terme  $I_{poudre}(q)$ ) et d'un excès de micelles sphériques ( $I_{sph}(q)$ ). Ainsi, cette étape correspond à la consommation des micelles hybrides pour former le réseau. Une fois encore, cette étape est plus visible durant la cinétique faite avec  $R = 0.25$  (Figure 6.6 - (b)). Avec la formation du matériau hybride, le signal supplémentaire aux petits angles attribué aux micelles hybrides disparaît progressivement. On observe en outre l'apparition d'un terme en  $q^{-4}$  aux plus petits angles, qui est comme on a pu le voir dans le Chapitre 5 le signal caractéristique des grains de matériau en formation.

La dernière étape (Figure 6.5 - (c)) est décrite par une augmentation du terme de Porod (pente en  $q^{-4}$ ) aux petits angles, traduisant bien le renforcement de la diffusion des interfaces de grains de mésophase 2D-hexagonale. Au cours du temps, les grains grossissent en taille et leur contraste par rapport au solvant croît du fait de la condensation de la silice (augmentation de la densité électronique  $\rho'_0$  des murs de silice (voir définition au Chapitre 3)). Le facteur de forme de l'excès de micelles ne varie plus et est toujours bien reproduit par le même modèle de micelles sphériques cœur-couronne. Les interactions entre micelles sphériques sont plus faibles qu'avant l'ajout de TMOS, avec  $R_{HS} = 3.8 \text{ nm}$  et  $\phi_{HS} = 0.08$  au lieu de  $R_{HS} = 4.3 \text{ nm}$  et  $\phi_{HS} = 0.13$ , baisse expliquée par la consommation d'une partie des micelles pour la formation de la mésophase hybride. L'évolution des paramètres liés au réseau sont donnés en Figure 6.8.

On remarque qu'il est nécessaire d'ajouter un terme de gradient d'interface pour modéliser correctement les données, ce qui indique une fois encore la formation graduelle de murs de silice entre les micelles. Comme pour le matériau SBA-15, le réseau est assez compact (avec un paramètre de maille  $a = 6.6$  nm et  $\frac{a}{2} \approx R_{t2} + \sigma_{int2}$ ) (Figure 6.8 - (c)). Les valeurs de  $R_{c2}$  et  $R_{t2}$  sont en accord avec celles des micelles. Le facteur d'échelle de l'intensité des pics de Bragg  $A_{Bragg} = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 P_{cyl}(0)$  reste relativement constant au cours du temps (Figure 6.8 - (a)), ce qui indique que l'ensemble des micelles hybrides ont précipité à cette étape. Le terme de contraste au sein de la mésophase ( $\alpha_2 = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho'_0}$ ) est donné en Figure 6.8 - (e). Sa valeur est négative, ce qui indique que les murs de silice sont bien de densité électronique plus importante que la couronne des micelles, et sa diminution au cours du temps décrit, comme pour le matériau SBA-15, un renforcement des parois de silice. En outre, la taille des domaines  $D$  croît jusqu'à atteindre une valeur de  $D = 200$  nm, ce qui la signature d'un matériau bien défini.

La Figure 6.9 - (a) donne le signal des pics de Bragg (courbe rouge) pour le dernier spectre de la cinétique (après 90 min) et les fits associés. La courbe "gris sombre" est obtenue en utilisant la méthode directe, tandis que la courbe "gris claire" est une mesure de l'intensité de chaque pic de Bragg pour permettre la méthode de reconstruction de la densité électronique (voir Chapitre 3). Le profil de densité électronique à 2D de la mésophase hybride déduit de l'intensité des pics de Bragg est donné en Figure 6.9 - (c). En outre, la Figure 6.9 - (e) permet la comparaison de la densité électronique radiale obtenue avec les deux méthodes (méthode directe ou de reconstruction). Ces deux méthodes permettent d'arriver à la conclusion que les murs entre les micelles hybrides cylindriques qui composent la mésophase sont bien définis. Néanmoins, il faut remarquer que la méthode directe donne des murs plus petits que la méthode de reconstruction (avec des épaisseurs de murs de 0.6 nm au lieu de 1 nm pour la reconstruction). Cette comparaison entre les deux méthodes permet aussi de déterminer la fraction de volume de matériau, qui est trouvée autour de 0.05. Cette valeur est légèrement supérieure à 0.03, soit la fraction de volume maximum de groupements  $\text{SiO}_2$  qui peuvent être formés en solution (et déduite de la quantité initiale de TMOS ajoutée). Si on ajoute à cela le fait que le terme de fond dû aux oligomères de silice est assez bas et constant depuis la formation de la mésophase, on peut donc conclure qu'une très large portion de la silice introduite participe effectivement à la formation de la mésophase.

Si on s'intéresse au signal des micelles en excès, la conclusion naturelle est que leur forme n'a presque pas varié depuis le début de la cinétique ( $R_c$  est gardé à 0.9 nm et  $R_t = 2.5$  nm). Plus spécifiquement, celles-ci n'incorporent pas de silice dans leurs couronnes. Ainsi, seules la fraction de micelles qui incorpore de la silice participe à la formation du réseau. La grande différence entre ce système et le matériau SBA-15 tient donc surtout dans les conditions de synthèses optimales, et notamment le rapport silice/tensioactif très différent (on rappelle que l'étude du SBA-15 avait permis de montrer que l'ensemble des micelles participait au réseau). Ce point est adressé plus en détail dans la partie Discussion.

Il est possible de quantifier la quantité de micelles utilisées pour former la mésophase hybride. En effet, en comparant l'intensité diffusée à  $t = 90$  min des micelles sphériques en solution avec celle obtenue avant l'ajout de TMOS (notamment le facteur d'échelle  $A_{sph}$  (voir Chapitre 3) qui contient les informations sur le nombre d'objets), nous avons trouvé, pour le système avec  $R = 0.5$ , qu'environ 80 % des micelles sphériques n'interagissent pas avec la silice et restent en solution, tandis que cette valeur est de 50 % pour le cas où la quantité de TMOS ajoutée est doublée ( $R = 0.25$ ). Ainsi, si dans les deux cas une très forte proportion de micelles ne participent pas à la formation du matériau, ajouter plus de TMOS permet à plus de micelles d'incorporer de la silice (ceci explique notamment pourquoi le signal des micelles hybrides est plus facilement observable pour cette cinétique à  $R = 0.25$ ).

Néanmoins, à la fin des deux expériences ( $t = 90$  min), les deux signaux présentent la même valeur pour l'intensité diffusée par la mésophase ( $A_{Bragg} = 2.2$  pour  $R = 0.5$  et 1.9 pour  $R = 0.25$ ). De plus, le paramètre de maille  $a$  est le même pour les deux systèmes, tout comme la taille des domaines  $D$ . Ceci indique que ni la quantité ni la qualité du matériau formé n'est augmentée lorsqu'on ajoute plus de source de silice au système, et ceci même si plus de micelles hybrides cylindriques sont formées avant la précipitation. En effet, pour  $R = 0.25$ , il a été trouvé qu'en fin de cinétique, 15 % des micelles hybrides formées contribuent toujours à l'intensité diffusée hors des pics de Bragg. C'est à dire que ces 15 % ne participent pas à la formation de la mésophase et restent en solution. Ceci est un élément pour expliquer pourquoi le rapport  $R = 0.25$  n'est pas le rapport optimum pour former le matériau. En effet, une étude antérieure, sur les caractéristiques du matériau obtenu après synthèse et extraction du tensioactif, montrait que pour  $R = 0.25$  le surplus de silice forme un gel de silice au lieu de participer au matériau hybride [165]. Un autre élément appuie ce résultat en défaveur du rapport  $R = 0.25$  : le signal donné par

les oligomères de silice présents en solution. En effet, ces oligomères sont trouvés plus larges ( $R_g = 5.5$  Å au lieu de 3.7 pour  $R = 0.5$ , voir Figure 6.4 - (a)) et plus nombreux (terme d'échelle  $B_g$  deux fois plus intense, voir Figure 6.4 - (b)) pour la synthèse à  $R = 0.25$ . De plus amples détails sont donnés en Discussion.

## Cinétique du système $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$

Modèle de short wormlike + mésophase hybride - cf Tableau 3.7 page 89

Pour ce système, la cinétique obtenue à  $\text{pH} = 7$  peut aussi être décrite par trois grandes étapes (Figure 6.7).

La première étape (Figure 6.7 - (a)), couvre les huit premières minutes de la cinétique, et l'ensemble des spectres peut être modélisé par le modèle de micelles "short wormlike" décrit plus haut. De façon similaire à  $R_8^F(\text{EO})_9$ , cette étape est caractérisée par l'apparition d'une pente en  $q^{-2}$  aux grands angles due aux oligomères de silice (avec  $B_g = 0.04 \text{ cm}^{-1}$  et  $R_g = 3.8$  Å) ainsi que par une légère baisse du paramètre de contraste dans le facteur de forme de micelles  $\alpha$ . De plus, on observe une augmentation de la pente aux petits angles. A  $t = 7.5$  min après ajout de TMOS, cette région suit une pente en  $q^{-1}$  caractéristique de cylindres rigides sans interactions. Ainsi, cette première étape peut être décrite par des micelles short wormlike qui présentent une baisse graduelle dans leurs interactions qui serait associée à une baisse de la concentration micellaire.

Cependant, lors de la seconde étape (Figure 6.7 - (b)), qui couvre les temps  $t = 8$  min jusqu'à l'apparition des pics de Bragg à  $t = 14$  min, la contribution aux petits angles continue d'augmenter, jusqu'à ce qu'elle atteigne une pente de  $q^{-1.58}$ . Ce comportement atypique ne peut être rapproché ni de celui de cylindres rigides (comportement en  $q^{-1}$ ), ni de celui de cylindres totalement flexibles (comportement en  $q^{-\frac{5}{3}} = q^{-1.66}$ ). On observe aussi un changement dans les moyens angles. Il ne nous a pas été possible de décrire de façon satisfaisante cette étape via le modèle développé ici, néanmoins plusieurs interprétations qualitatives sont données dans la partie Discussion.

La dernière étape (Figure 6.7 - (c)) correspond à la formation du matériau. De bonnes modélisations peuvent être obtenues en combinant une contribution de micelles short wormlike libres et une due à la mésophase hybride 2D-hexagonale. La Figure 6.8 donne les paramètres associés au réseau au cours du temps (à partir de  $t = 25$  min). A l'instar de  $R_8^F(\text{EO})_9$ , durant cette étape, la consommation d'une partie des micelles pour la formation de la mésophase est mise en évidence par l'augmentation de l'intensité des pics de Bragg (comme on peut le voir sur la Figure 6.8 - (b)) associée à la diminution de celle des micelles libres (figure non montrée). Qui plus est, outre la diminution de l'intensité diffusée associée aux micelles libres, la forme du signal est aussi modifiée, avec une diminution du signal aux petits angles et un retour à une pente en  $q^{-1}$ . Par analogie avec le matériau SBA-15 et celui issu de  $R_8^F(\text{EO})_9$ , on déduit que des objets hybrides organique-inorganique ont bien été formés en solution et étaient responsable de l'excès de signal aux petits angles. La disparition de ce signal traduit donc une fois encore la consommation de ces objets hybrides pour former la mésophase. Ce signal d'objets hybride s'est superposé au signal de l'excès de micelles wormlike, micelles qui n'ont, comme pour  $R_8^F(\text{EO})_9$ , que peu varié au cours du temps. En effet, une fois la consommation des micelles hybrides dans la mésophase effectuée, le signal micellaire peut être de nouveau bien modélisé par notre modèle short wormlike ( $R_c = 0.8$  nm,  $R_t = 1.6$  nm,  $\sigma_{int} = 0.8$  nm, avec  $L_C$  fixé à 50 nm et  $b_{Kuhn} = 26.9$  nm). Le terme d'interaction ( $\nu_{RPA}$ ) est de nouveau trouvé plus faible qu'avant l'ajout du précurseur inorganique (2.5 au lieu de 5.87 en début de cinétique), ce qui est encore une signature d'une baisse de la concentration en micelles short wormlike au profit de la mésophase. Pour ce qui est de la mésophase formée, celle-ci présente des différences significatives par rapport au système  $R_8^F(\text{EO})_9$ . En effet, la Figure 6.8 - (d) montre que, si le rayon de cœur des micelles hybrides  $R_{c2}$  est le même que celui des micelles libres, le rayon de couronne est lui bien plus grand ( $R_{t2} = 3.0$  alors que  $R_t = 1.6$  nm). Néanmoins, cette couronne très étendue est contrebalancée par le fait qu'aucun gradient d'interface n'a été nécessaire pour décrire les spectres, ce qui entraîne que  $R_{t2}$  est très proche de  $\frac{a}{2}$  (avec  $a = 6.2$  nm en fin de cinétique). Enfin, la Figure 6.8 - (f) montre que le terme de contraste au sein du réseau  $\alpha_2$  est très proche de zéro, ce qui indique une très faible différence de densité électronique entre couronne micellaire et mur de silice. Tous ces éléments sont la manifestation d'une condensation de la silice peu marquée, avec des murs de silice mal définis.

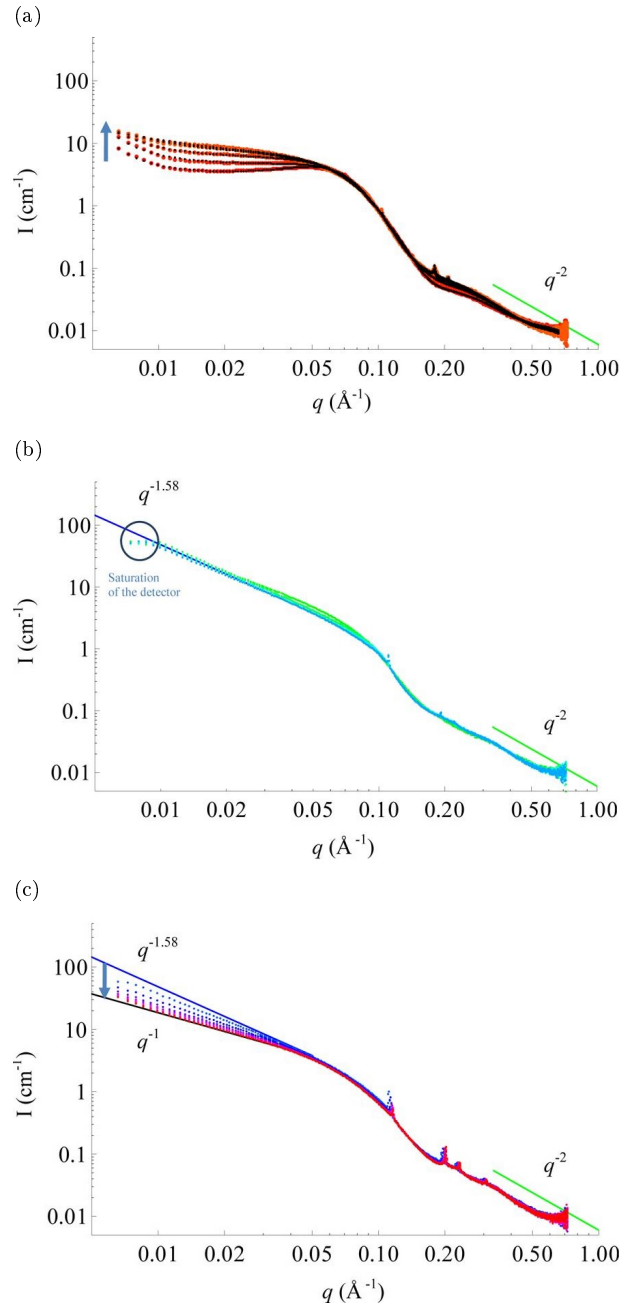


FIGURE 6.7 –  $R_7^F(\text{EO})_8$  à  $\text{pH}=7$  : évolution en temps du signal SAXS durant la cinétique. Chaque spectre est donné en échelle absolue  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log. Trois étapes sont observées : (a) Étape 1, spectres pris à 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8 min après ajout de TMOS (b) Étape 2, spectres à 9, 11, 14, 15 et 16 min. (c) Étape 3, de  $t=19$  min jusqu'à la fin de l'expérience (spectres pris à 19, 29, 41, 51, 61, 81 et 90 min). Les flèches bleues donnent le sens de l'évolution temporelle. Les pointillés noirs correspondent aux fits.

Ceci est confirmé par l'étude du dernier spectre de la cinétique. La Figure 6.9 - (b) donne le dernier spectre à 90 min. Comme pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  précédemment, ce spectre a été étudié et par la méthode directe de facteur de forme, et par extraction des intensités des pics de Bragg pour proposer une reconstruction de la densité électronique au sein de la mésophase hybride. Si on s'intéresse aux résultats obtenus grâce à cette deuxième méthode, on constate que la densité électronique à deux dimensions (Figure 6.9 - (d)) comme le profil radial (Figure 6.9 - (e) - orange) indiquent que les murs de silice sont mal formés. En outre, les profils radiaux de la densité électronique obtenus par les deux méthodes (méthode directe en vert ou par reconstruction de la densité électronique en orange) sont en bon accord. Cette comparaison nous permet d'estimer une fraction de volume de matériau en fin de cinétique plus petite que pour



$R_8^F(\text{EO})_9$ , de 0.03. Ces résultats sont à mettre en parallèle avec le terme de fond associé aux oligomères de silice, qui une fois encore croît jusqu'à la formation de la mésophase hybride (voir les courbes violettes de la Figure 6.4), et proposent amplitude et tailles importantes en fin de cinétique ( $B_g = 0.046 \text{ cm}^{-1}$  et  $R_g = 4.8 \text{ \AA}$ ). Ces deux éléments, signal des oligomères fort et fraction de volume de matériau faible, indiquent que moins de silice est effectivement utilisée pour la fabrication du matériau.

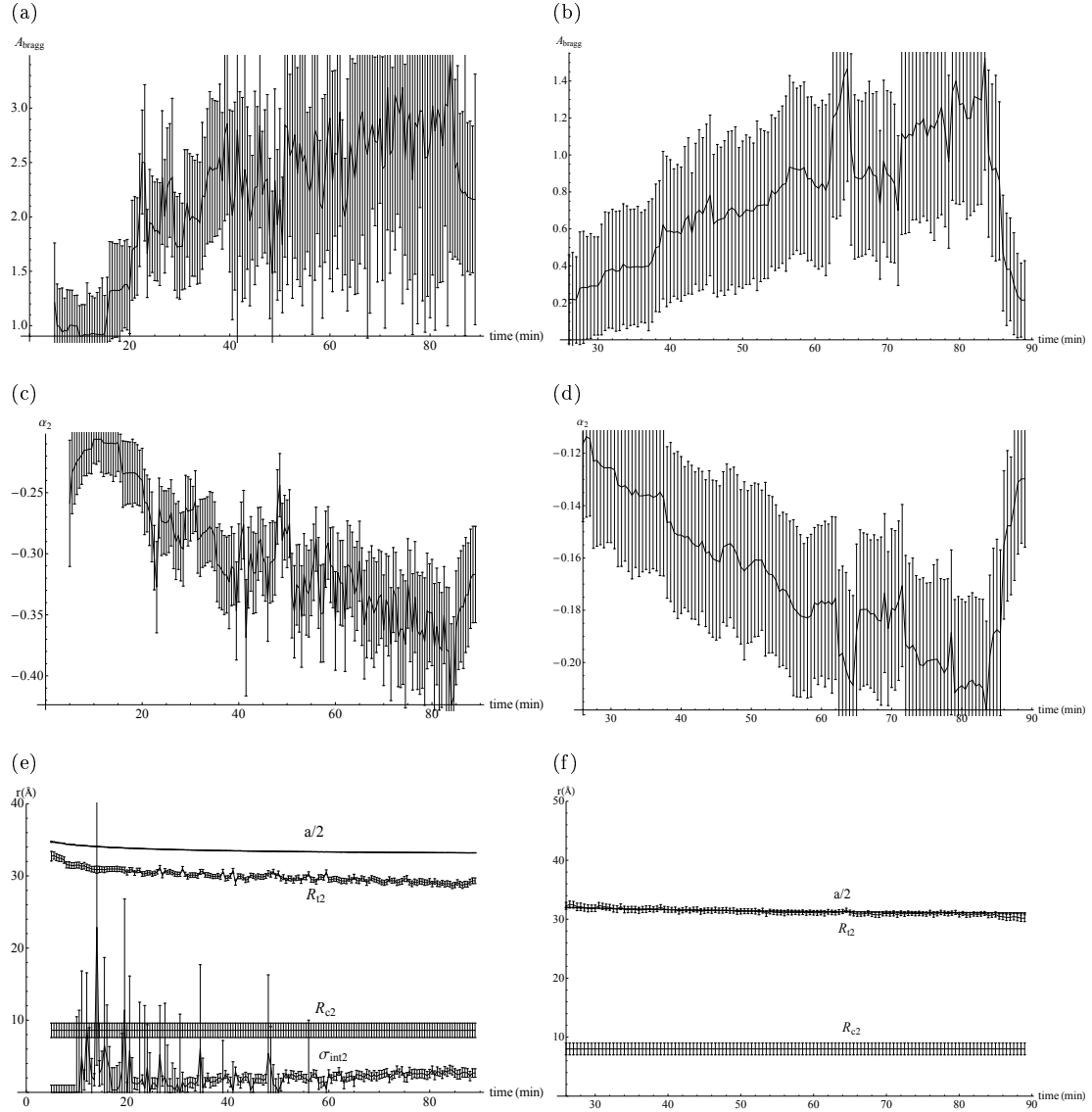


FIGURE 6.8 – Évolution au cours du temps des paramètres associés à la mésophase hybride pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  (à gauche) et  $R_7^F(\text{EO})_8$  (à droite) : (a et b)  $A_{\text{Bragg}} = n(\rho_{\text{core}} - \rho_0')^2 P_{\text{cyl}}(0)$ , facteur d'échelle. (c et d)  $\frac{a}{2}$ ,  $R_{t2}$ ,  $R_{c2}$  et  $\sigma_{\text{int}2}$ . (e et f) : paramètre de contraste  $\alpha_2 = \frac{\rho_{\text{shell}} - \rho_0'}{\rho_{\text{core}} - \rho_0}$ . Le paramètre  $\chi^2$  qui donne la qualité des fits, est toujours compris entre 0.8 et 1.5.

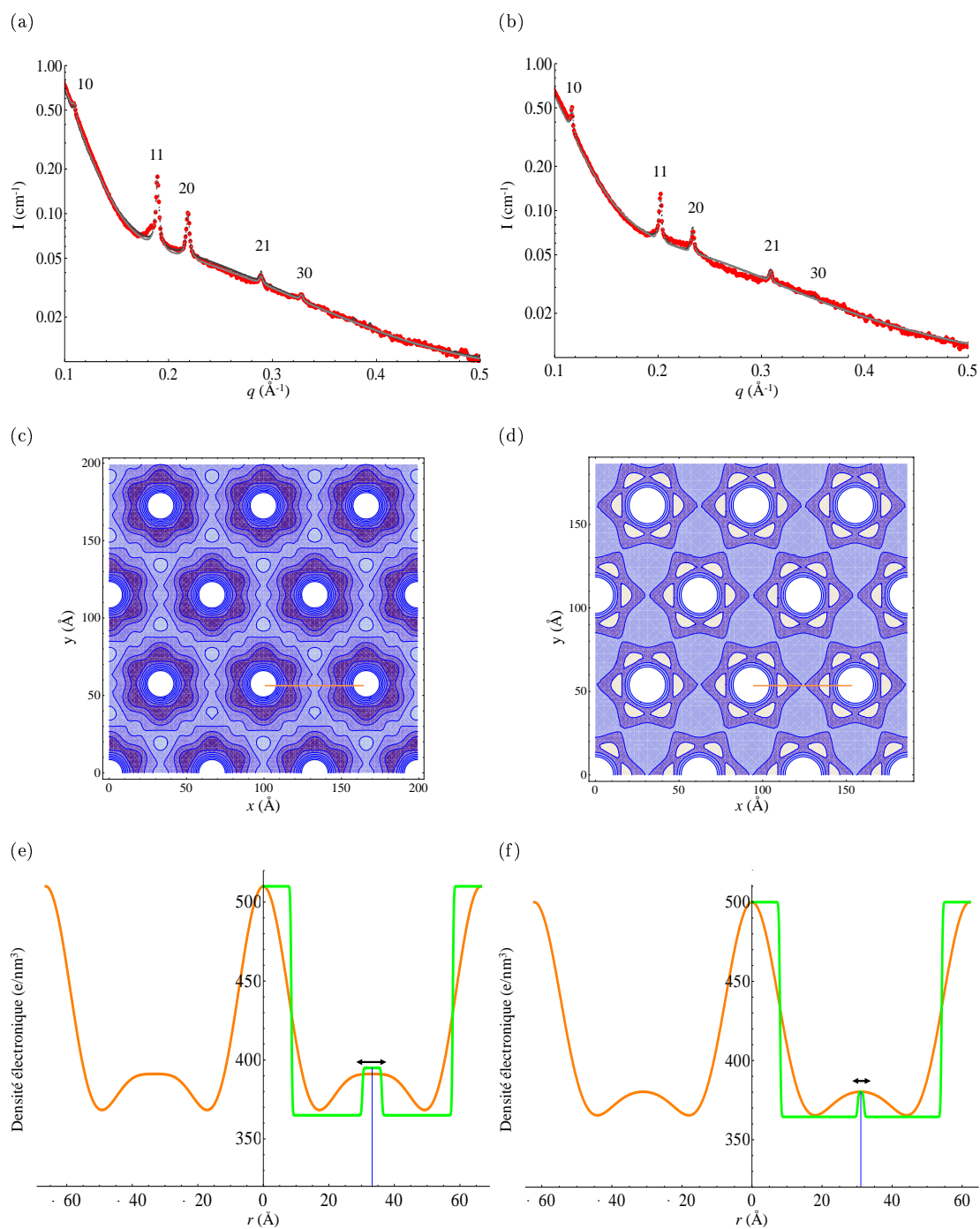


FIGURE 6.9 – Mésophases 2D-hexagonales obtenues 90 min après ajout de TMOS pour les deux expériences à  $\text{pH}=7$  et  $R = 0.5$  pour  $R_8^F(\text{EO})_9$  (à gauche) et  $R_7^F(\text{EO})_8$  (à droite) : (a et b) Zoom sur la région associée aux pics de Bragg, spectre expérimental en rouge, les fits via la méthode directe et l'expression du facteur de forme sont en gris sombre, ceux en gris clair correspondent aux fits des cinq pics de Bragg utilisés pour la reconstruction de la densité électronique. (c et d) reconstruction électronique à 2D dans le plan hexagonal. Les différentes couleurs correspondent aux différents niveaux de même intensité (les couleurs claires sont associées à des fortes densités électroniques). (e et f) Profils radiaux de la densité électronique entre deux nœuds du réseau obtenus par la méthode de la reconstruction de la densité électronique en orange, et la méthode directe en vert. Les murs de silice sont indiqués par des flèches noires.

## 6.2.3 Discussion

### Qualité de la mésophase hybride

Le résultat le plus important de l'étude SAXS *in situ* présentée ici est que, de façon inattendue, une mésophase 2D-hexagonale est formée pour le système  $R_7^F(EO)_8$ /eau/TMOS, et ceci bien que le matériau final récupéré après traitement hydrothermal et extraction du solvant est désordonné [165]. Des mesures de SAXS complémentaires ont montré que la structure 2D hexagonale est maintenue après les 24 heures de traitement thermal à 80°C et durant l'extraction du tensioactif par lavage à l'éthanol. En fait, la mésostructure est perdue durant l'étape de séchage de la silice à température ambiante à la fin de l'extraction. Tout indique, et cette idée est renforcée par l'étude présentée ici, que les murs de silice ne sont pas assez robustes pour préserver l'organisation des pores pendant l'étape de séchage. Nos résultats indiquent même que ce phénomène est spécifiquement dû à des épaisseurs de murs trop faibles. En effet, rappelons que l'analyse de l'intensité des pics de Bragg a montré que les murs de silice sont bien formés après 1h30 de synthèse pour la mésophase issue de  $R_8^F(EO)_9$ , alors qu'ils sont mal formés pour  $R_7^F(EO)_8$  (Figure 6.9).

La question est maintenant de savoir si on peut expliquer cette différence entre les épaisseurs de murs des deux systèmes. A première vue, les deux tensioactifs sont assez similaires, la molécule de  $R_7^F(EO)_8$  étant très légèrement plus courte que celle de  $R_8^F(EO)_9$  (8 groupements EO au lieu de 9, 7 groupements fluorés au lieu de 8, et le même espaceur  $C_2H_4$  entre partie hydrophile et hydrophobe). *Grandjean et al.* [169] ont proposé un modèle pour prédire l'épaisseur des murs de silice en se basant sur l'équilibre des forces moléculaires entre micelles hybrides. Les auteurs ont mis en évidence le fait que l'épaisseur croît avec la longueur de la tête polaire du tensioactif, tandis qu'elle décroît pour des chaînes hydrophobes croissantes. D'après leurs résultats,  $R_8^F(EO)_9$  devrait, comme observé expérimentalement, former des murs plus épais grâce au groupement EO supplémentaire. Mais dans le même temps, le groupement  $CF_2$  est lui en faveur d'un mur plus fin. Le modèle proposé par *Grandjean et al.* ne semble pas suffisant pour expliquer les différences entre les deux matériaux. Bien que les deux tensioactifs soient similaires en composition chimique, ils présentent des arrangements micellaires très différents : la forme et la taille des micelles peut plus facilement expliquer les différences de qualité des matériaux obtenus.

Or, l'ajout de perfluorodécane au sein du cœur des micelles de  $R_7^F(EO)_8$  permet de former un matériau 2D-hexagonal stable même après extraction du tensioactif [92]. La perfluorodécane, une huile fluorée, est ajoutée dans le cœur des micelles de  $R_7^F(EO)_8$  et permet de modifier la forme des agrégats micellaires, qui passent d'objets allongés à des micelles sphéroïdales. Dans le même temps, le matériau final après calcination passe d'une porosité vermiforme à une porosité 2D-hexagonale. Ainsi, il semble donc qu'avoir des micelles sphériques en solution avant ajout du précurseur inorganique soit une condition fondamentale pour l'obtention d'un matériau de type 2D-hexagonal stable.

Ce résultat peut être compris dans le cadre de notre modèle de transition "sphères-cylindres". En effet, l'ajout du précurseur inorganique, TMOS ou TEOS, permet la formation d'oligomères de silice en solution. Nous avons vu que ces oligomères s'associent aux groupements EO soit par des liaisons hydrogènes à pH 7, soit par le contre-ion en solution en pH acide (Chapitre 1). Or nous avons aussi vu dans le Chapitre 1 qu'une micelle est définie par son paramètre d'empilement,  $g$  qui prend en compte le volume de la molécule de tensioactif  $v$ , l'aire de la tête polaire  $a_0$  et la longueur de la chaîne aliphatique  $l$ . Or, si des oligomères de silice s'associent à la tête polaire des molécules tensioactives, sa surface par tête polaire va augmenter, mais surtout la présence de la silice en interactions avec différents groupements EO va progressivement rigidifier la couronne et donc diminuer la courbure des agrégats micellaires, ce qui modifie le paramètre d'empilement. C'est donc l'incorporation de la silice qui, modifiant le paramètre d'empilement du tensioactif, induit la modification de forme des micelles. Néanmoins, une micelle sphérique peut donc emmagasiner assez de silice avant que sa forme n'en soit modifiée; tandis que pour une micelle déjà cylindrique, l'ajout d'oligomères est plus limité.

## Comparaisons entre tensioactifs fluorés et hydrogénés

Comme l'on a aussi souligné *Grandjean et al.* [169], une forte décroissance de l'épaisseur des murs est attendue lorsqu'on utilise un tensioactif fluoré comparé à son équivalent hydrogéné, décroissance due à une constante de Hamaker plus importante. Afin de pouvoir comparer exactement le cas hydrogéné du cas fluoré, des expériences similaires devraient être faites avec un équivalent hydrogéné en terme de HLB (voir Chapitre 1), soit le tensioactif  $C_{16}(EO)_{10}$ . Rappelons que ce tensioactif hydrogéné est aussi utilisé pour la fabrication d'un matériau mésostructuré [163], mais que jusque là il n'y a pas eu d'études *in situ* sur la formation de ce matériau et l'épaisseur des murs.

Il est cependant intéressant de comparer cette étude à la cinétique du matériau SBA-15 présentée au Chapitre 4, et ceci même si les synthèses du SBA-15 sont faites à pH bien plus faible qu'ici. En effet, nous avons déjà montré dans le Chapitre 4 que le pH joue surtout sur la vitesse d'hydrolyse-condensation de la source de silice, et peu sur la qualité du matériau en lui-même [Publication 1]. Ceci est confirmé avec les tensioactifs fluorés, qui proposent des matériaux bien organisés sur une large plage de pH (de 0.025 à 11) [170]. Dans le cas du P123 utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15, les groupements EO sont bien plus longs que pour les tensioactifs fluorés présentés dans ce Chapitre, et le cœur, un groupement PPO, est de nature différente. Pour le SBA-15, le matériau calciné présente des épaisseurs de murs allant de 3 à 6 nm en fonction des conditions de synthèse [95]. Pour le matériau issu de  $R_8^F(EO)_9$ , l'épaisseur de mur est plus petite et égale à 2.4 nm. Celle-ci est déduite de paramètre de maille  $a_0$  calculé grâce au pic (10) de Bragg, et du diamètre des pores qui est lui obtenu par des mesures d'adsorption/désorption d'azote [89]. Enfin, pour le matériau issu de  $R_7^F(EO)_8$ , l'épaisseur de pore ne peut pas être calculée à cause de la perte de l'arrangement 2D-hexagonal.

Un moyen simple pour comparer les différents tensioactifs à groupement oxyéthylénés est de considérer le ratio molaire EO :Si au sein de la mésophase. En première approximation, on peut estimer ce ratio en comparant les quantités des différents réactifs introduits au départ (tensioactif et précurseur inorganique), soit le ratio initial  $(EO : Si)_{init}$ . Bien entendu, le ratio au sein de la mésophase hybride peut être très différent, et approximer le ratio EO :Si par  $(EO : Si)_{init}$  n'a de sens que dans le cas où l'ensemble des réactifs est utilisé pour la formation de la mésophase hybride. Habituellement, pour un tensioactif spécifique, il existe une valeur optimale pour le rapport  $(EO : Si)_{init}$  afin d'obtenir un matériau bien défini. Cette valeur optimale est le plus souvent déterminée expérimentalement en étudiant divers synthèses à différents ratios. Ainsi, cette valeur du rapport molaire  $(EO : Si)_{init}$  donne déjà une bonne indication de combien de silice peut être incorporée au sein de la mésophase, si l'ensemble des molécules de tensioactif participe à la formation de celle-ci.

Pour le SBA-15, les synthèses se font à un ratio proche de 1 pour 1. En outre, toutes les molécules de tensioactif sont incorporées dans la mésophase : ceci donne un rapport EO :Si proche de 1 dans la mésophase. De plus, cette valeur est aussi en bon accord avec la valeur de la densité électronique de la couronne des micelles hybrides de P123, trouvée à  $380 \pm 10$  e/nm<sup>3</sup> (Chapitre 4), car cette valeur de densité électronique correspond à un rapport 1 pour 1 entre groupement EO et oligomères de silice dans la couronne.

Pour  $R_8^F(EO)_9$ , une étude précédente a permis de déterminer un ratio initial optimal de 4 groupements Si par groupement de tensioactif (soit  $R = 0.5$ ) [164], et c'est dans ces conditions qu'ont été effectuées les cinétiques en SAXS *in situ*. Comme pour un tensioactif il y a 9 groupements EO, ceci donne un ratio  $(EO : Si)_{init}$  de 1 Si pour 2 EO environ. Néanmoins, on ne peut cette fois relier ce rapport à celui dans la mésophase, comme une large proportion des micelles de  $R_8^F(EO)_9$  ne participe pas à la mésophase. Or, l'étude du profil radial de densité électronique de la Figure 6.9 - (e) donne une valeur de densité électronique similaire au sein de la région du "mur" au cas de la couronne des micelles hybrides de SBA-15. Même s'il est difficile de quantifier avec précision la valeur du rapport EO :Si dans la mésophase, cette valeur de densité électronique indique que ce rapport est tout de même plus petit que 2 (le rapport calculé par les quantités de réactifs introduites). Si l'on se rappelle qu'un large excès de micelles reste en solution, ceci tend à montrer que, au sein de la mésophase, le rapport EO :Si est assez similaire au cas du SBA-15. On peut déduire qu'un rapport 1 correspond à une valeur critique pour permettre la précipitation de la mésophase pour tous les tensioactifs non-ioniques à groupements oxyéthylénés. Ici, la longueur terminale des chaînes EO pour  $R_8^F(EO)_9$  est bien plus basse que pour le P123 (9 au lieu de 20), et cet argument est suffisant pour expliquer pourquoi l'épaisseur de mur est plus petite. Une fois encore, cette simple comparaison indique qu'un groupement EO long est un élément déterminant pour incorporer

de larges quantités de silice dans la couronne micellaire et permettre la formation de murs de silice épais.

### Un modèle commun de synthèse ?

Lorsqu'on étudie les cinétiques de synthèse de ce type de matériaux, la question des interactions entre le tensioactif et les espèces silicatées est fondamentale pour comprendre les mécanismes d'auto-assemblage en jeu. Ainsi, il est important d'évaluer l'évolution de la formation des oligomères de silice au sein de la solution, et d'étudier le facteur de forme des micelles avant la précipitation.

Comparons l'évolution des paramètres associés aux oligomères de silice pour les trois cinétiques à base de tensioactif fluoré étudiées dans ce Chapitre et donnée en Figure 6.4, avec : en bleu les courbes associées au système  $R_8^F(EO)_9$  et  $R = 0.5$ , en noir celles associées au même système mais avec  $R = 0.25$  et en violet celles associées à  $R_7^F(EO)_8$  et  $R = 0.5$ . Premièrement, pour les trois systèmes, il est possible de caractériser la première étape de formation des oligomères de silice, formation qui s'arrête pour atteindre un plateau lorsque la précipitation du matériau a lieu (au bout de 5 min pour  $R_8^F(EO)_9$  et  $R = 0.5$ ; 2 min pour  $R_8^F(EO)_9$  et  $R = 0.25$  et 14 min pour  $R_7^F(EO)_8$ ). Pour les deux synthèses effectuées à  $R = 0.5$ , les oligomères sont plus grands pour le système  $R_7^F(EO)_8$  que pour  $R_8^F(EO)_9$  ( $R_g = 5.0$  Å au lieu de 3.7 Å), et la cinétique entière est plus lente. Pour l'expérience faite à  $R = 0.25$ , le plateau est atteint au bout de 2 minutes seulement, pour des oligomères de 5.3 Å de rayon. Notons que ces rayons de giration correspondent à des agrégats de silice contenant environ 5 et 16 groupements  $SiO_2$  respectivement. La différence entre le système à  $R = 0.5$  et  $R = 0.25$  s'explique parfaitement par la différence de quantité de TMOS : en effet, l'augmentation de la concentration en TMOS induit une hydrolyse et une condensation plus rapide. Ce qui se traduit par des agrégats de silice rapidement formés dans la solution sans interagir avec les micelles. En absence de tensioactif, comme nous avons pu le voir dans le Chapitre 1, ces agrégats auraient continué de grandir jusqu'à former un gel de silice via une transition sol-gel. Le fait que, à l'instar du matériau SBA-15 présenté précédemment, le signal associé aux oligomères de silice de ces trois systèmes atteint un plateau peut être vu comme la manifestation d'une compétition entre deux phénomènes : la formation du matériau d'un côté et celle d'un gel de silice de l'autre. Cette compétition peut aussi expliquer pourquoi l'ajout de plus de TMOS n'induit pas systématiquement une quantité plus importante de matériau méso-structuré, car comme on a pu le voir ici, ceci a tendance à favoriser la formation des oligomères de silice. Il est surtout important de conclure que le comportement des oligomères de silice est tout à fait similaire à celui observé pour le SBA-15.

Afin de décrire avec exactitude les interactions entre les espèces silicatées et les micelles en solution, interactions qui mènent à la formation du matériau, la période qui précède la précipitation est cruciale. Nous avons vu précédemment que lors de la formation du matériau SBA-15, la formation des micelles hybrides se faisait via un mécanisme de type "transition sphères-cylindres". Une des questions qui a entouré cette étude était de savoir si un tel mécanisme pouvait s'adapter à d'autres systèmes, comme ceux étudiés dans ce Chapitre. Spécifiquement, que reste-il de ce mécanisme dans le cas où le tensioactif employé est le  $R_7^F(EO)_8$ , qui ne forme pas des micelles sphériques en solution.

Comme mentionné précédemment, la forte concentration en micelles durant ces cinétiques (10 wt% en début de cinétique), nécessaire pour reproduire *in situ* les conditions de synthèses habituelles de ces matériaux, rend l'analyse SAXS plus difficile que dans le cas du matériau SBA-15. L'excès de micelles en solution a une part dominante dans le signal de l'intensité diffusée, et dans une certaine mesure cache ce qu'il se passe pour la portion de micelles qui participe à la formation du matériau. Il faut ajouter à cela le fait que la contribution du facteur de structure  $S(q)$  a toujours à être prise en compte, ce qui rend la détermination du facteur de forme plus ardue.

Néanmoins, grâce à l'étude présentée dans ce Chapitre, nous sommes capables de trancher quant à ces questions :

En effet, les résultats obtenus sur la cinétique du système  $R_8^F(EO)_9$  indiquent que celle-ci suit les mêmes étapes que pour le SBA-15. Plus particulièrement quant au mécanisme "transition sphères-cylindres" qui s'applique également au système étudié ici. Comme pour le matériau SBA-15, le mécanisme réservoir (décrit dans le Chapitre 1) est écarté par les constatations expérimentales. En effet, si ce mécanisme était celui en jeu ici, le signal aux petits angles serait caractérisé uniquement par une baisse graduelle des interactions inter-micelles au cours du temps. Or, ici, la contribution supplémentaire observée aux petits

angles (et particulièrement visible pour le système à  $R = 0.25$ ) rentre en contradiction avec ce modèle. A l'inverse, ce signal peut être bien expliqué dans le cadre du modèle de "transition sphères-cylindres" comme étant la contribution des micelles allongées hybrides en formation durant la synthèse qui s'ajoutent au signal des micelles restées sphériques. Si, pour  $R = 0.5$ , ce signal est bien moins clairement défini que dans le cadre du matériau SBA-15, l'expérience effectuée à  $R = 0.25$ , bien que n'étant pas effectuée dans des conditions optimales de synthèse, permet à plus de micelles d'interagir avec les espèces silicatées et de clairement indiquer la présence de ces micelles hybrides (Figure 6.6).

Reste le système  $R_7^F(\text{EO})_8$ , dont le mécanisme est plus complexe à décrire complètement, vu que la deuxième étape de la cinétique (Figure 6.7) n'a pas pu être décrite de façon satisfaisante. La pente maximum atteinte par la partie petits angles du signal ( $q^{-1.58}$ ), n'est, comme signalé plus haut, pas en accord avec un signal d'objets cylindriques rigides ou flexibles. En comparant ces résultats avec les synthèses dans le cas du P123 ou de  $R_8^F(\text{EO})_9$ , on aurait tendance à interpréter ce signal supplémentaire comme étant la contribution des micelles hybrides (notamment à cause de la disparition de ce signal supplémentaire lors de la formation de la mésophase 2D-hexagonale). Néanmoins, il est difficile vu les pentes en jeu et leur évolution d'allouer à ces micelles hybrides une forme cylindrique comme pour le matériau SBA-15.

Une autre possibilité pour expliquer cette seconde étape serait la modélisation des données par un modèle fractal, avec une dimension fractale atteignant la valeur de 1.58 observée expérimentalement à pH=7 (ou de 1.55 à pH=2). Si on prend en compte cette idée, il faut répondre à la question : quel genre de particule peut, en solution, présenter une structure fractale ?

Cette dimension fractale pourrait être celle des oligomères de silice formés en solution au cours du temps. En fait, on sait que la condensation du TMOS dans l'eau donne naissance à une transition sol-gel qui est décrite par un signal fractal dont la dimension est du même ordre de grandeur que celle observée ici, soit 1.5-1.7 [171, 172]. Dans ce cas, la contribution des oligomères contient et le comportement en  $q^{-2}$  observé aux grandes valeurs de  $q$  (partie qui est déjà incluse dans le modèle, et qui correspond aux oligomères élémentaires) et le signal fractal aux plus petits  $q$  (associé lui aux agrégats) [172]. Mais cette hypothèse implique que les agrégats de silice interagissent entre eux pour former des agrégats fractaux plutôt qu'avec le tensioactif en solution. Et pire, cette hypothèse n'explique pas la décroissance du signal lorsque le matériau se forme (durant la troisième étape), en désaccord avec l'idée de formation d'un gel de silice.

Une autre interprétation possible est que le modèle fractal serait associé à la formation de points de branchements entre les micelles wormlike, et que la pente observée serait reliée à la connectivité de ces points [173]. Cette hypothèse peut être comparée avec l'aspect atypique des agrégats micellaires de  $R_7^F(\text{EO})_8$ , et notamment les études de biréfringence qui montrent l'existence de structure connectée à plus forte concentration en tensioactif (20 wt%) [94]. La formation de points de branchements serait ainsi due aux interactions attractives entre les micelles wormlike. En faveur de cette interprétation, il y a le fait que la modification des micelles, induite par les oligomères de silice, devrait suivre un cheminement similaire à la "transition sphères-cylindres" qui sert à décrire la formation du SBA-15 : c'est-à-dire une décroissance dans la courbure moyenne des micelles associée à une augmentation de leur taille moyenne. Il est par contre difficile de comprendre comment des micelles wormlike branchées peuvent se réarranger en un réseau 2D-hexagonal.

Dans tous les cas, le fait le plus important est que ce comportement inhabituel est localisé en temps. Il est observé peu de temps avant l'apparition des pics de Bragg et disparaît avec la formation du matériau hybride. Ce signal a complètement disparu lorsque la mésophase a fini de se former, ce qui nous permet dans l'étape 3 (Figure 6.7 - (c)) d'obtenir de bons fits en utilisant le modèle de coexistence entre micelles libres wormlike et matériau précipité. C'est cet élément qui nous permet de dire que ce signal est probablement la signature d'objets hybrides, qui servent de prémisses à la formation du matériau. Ainsi, dans le cadre du système  $R_7^F(\text{EO})_8$ /eau/TMOS, le modèle "transition sphères-cylindres" semble s'appliquer également, en considérant des adaptations nécessaires dues à la forme particulière des agrégats micellaires en jeu. Notons que des études de rhéologie *in situ* permettraient d'avoir une meilleure compréhension de ces objets hybrides.

## 6.2.4 Conclusion de l'étude

A l'aide du SAXS *in situ*, nous avons étudié les cinétiques de synthèse de deux matériaux issus de tensioactifs fluorés. L'étude des spectres de diffusion a mis en évidence que, contrairement au matériau SBA-15, pour ces systèmes une petite proportion des micelles de tensioactifs uniquement est associée à la formation de la mésophase hybride, tandis qu'un excès de micelles qui n'a pas incorporé de silice reste en solution.

En outre, nous avons aussi pu caractériser la mésophase hybride formée pour ces deux systèmes, notamment par des méthodes de reconstruction de la densité électronique. Nous avons ainsi pu pointer une forte différence entre le système  $R_8^F(\text{EO})_9/\text{eau}/\text{TMOS}$  qui permet la formation d'une mésophase bien définie avec des murs de silice larges et  $R_7^F(\text{EO})_8/\text{eau}/\text{TMOS}$  qui lui donne une mésophase moins bien définie avec des murs de silice très fins. Ces différences entre les deux mésophases permettent d'expliquer pourquoi seul le matériau issu de  $R_8^F(\text{EO})_9$  propose un arrangement hexagonal stable après extraction du solvant.

En outre, nous avons cherché à comprendre l'origine de cette différence, alors que les deux tensioactifs utilisés ont des formules chimiques très proches. Notamment, la différence de forme des micelles de tensioactif en solution semble être l'explication la plus prometteuse pour expliquer les résultats expérimentaux. Ainsi, les micelles de forme sphéroïdale sont à privilégier pour la synthèse de ces matériaux hybrides, car celles-ci, en se déformant en micelles cylindriques, peuvent incorporer une plus grande quantité d'oligomères de silice au sein de la couronne micellaire.

Mais surtout, ces études ont été mises en regard avec les résultats obtenus sur la synthèse du matériau SBA-15 : le résultat le plus important est la mise en évidence pour les deux systèmes de la présence "d'agrégats hybrides" avant la précipitation de la mésophase 2D-hexagonale. Ainsi, le mécanisme de transition sphères-cylindres, bien que fortement modifié dans le cas du matériau  $R_7^F(\text{EO})_8$  dont les micelles ne sont pas sphériques, s'applique aussi pour ces deux tensioactifs. Le mécanisme de formation décrit dans le Chapitre 4 peut donc être généralisé aux autres tensioactifs non-ioniques à groupements PEO.

## 6.3 Matériaux bimodaux

Récemment, l'équipe de *Marie-José Stébé* et *Jean-Luc Blin* de l'Université de Lorraine a mis en évidence qu'en mélangeant deux tensioactifs (en l'occurrence le P123 et le  $R_8^F(\text{EO})_9$ ), il était possible de fabriquer un matériau présentant une bimodalité dans la taille des pores ; c'est-à-dire qu'un grain de matériau est composé de deux arrangements poreux : un réseau de mésopores larges et un réseau de mésopores étroits (*May et al.* [174]). Ces deux réseaux sont interconnectés l'un à l'autre, comme le montre la [Figure 6.10](#) tirée de [174].

En pratique, les synthèses se font dans les mêmes conditions que pour un matériau composé de  $R_8^F(\text{EO})_9$  uniquement, soit à partir d'une solution micellaire à 10 wt % (ou à 5 wt %) à laquelle on ajoute le TMOS avec un rapport  $R$  proche de 0.5. Mais, la masse de tensioactif utilisée est un mélange de  $x$  % massique de P123 et  $(100 - x)$  % de  $R_8^F(\text{EO})_9$ . Les auteurs ont trouvé qu'il faut une proportion de P123 comprise entre 5 et 15 % pour former un matériau qui présente cette bimodalité (avec les meilleurs résultats pour  $x = 10$  %). Des études de DLS ont aussi montré que pour  $x < 30$  %, la solution micellaire présente deux types de micelles : le premier, des petits objets de diamètre hydrodynamique 7.6 nm qui sont clairement identifiés comme des micelles de  $R_8^F(\text{EO})_9$ . L'autre type d'objet présente un diamètre hydrodynamique de 27 nm, soit supérieur à celui de micelles de P123 (20 nm). Curieusement, pour des valeurs de  $x \geq 30$  %, la DLS ne repère qu'une seule population, qui cette fois correspond au P123. De ces résultats, les auteurs ont conclu qu'il existait des micelles composées à la fois de P123 et de  $R_8^F(\text{EO})_9$ , et que c'est ce deuxième type d'objets qui serait responsable des pores les plus larges observés en microscopie électronique.

Afin d'avoir un meilleur contrôle et une meilleure compréhension des synthèses de ces nouveaux matériaux, nous avons de nouveau effectué du SAXS *in-situ* sur ces systèmes, sur la ligne SWING à SOLEIL en novembre 2013.

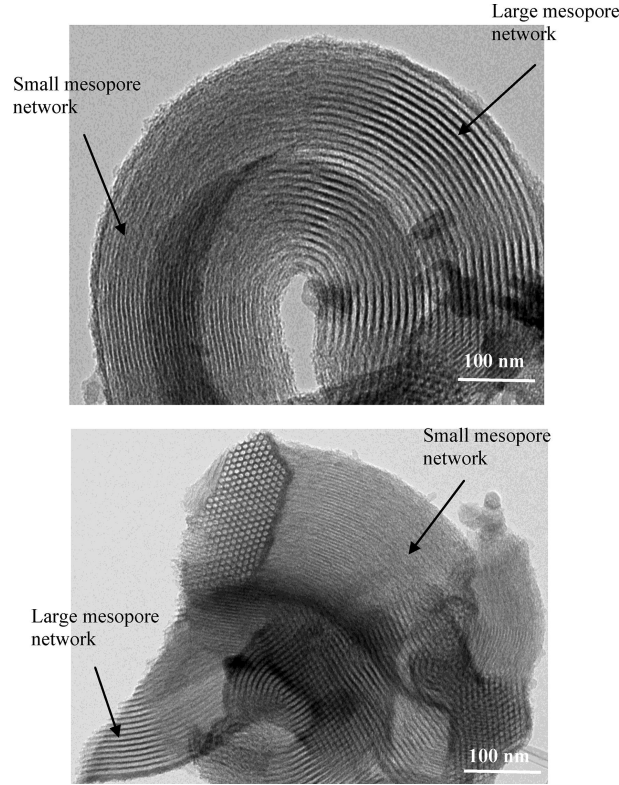


FIGURE 6.10 – Image MET de matériaux bimodaux, tirée de [174]

### 6.3.1 Solution micellaire, mélange de P123 et $R_8^F(EO)_9$

Modèle de micelles sphériques - cf Tableau 3.2 page 85

Toute une série d'échantillons à différents pourcentages  $x$  de P123 a été étudié. Les échantillons sont présentés dans le Tableau 6.4 donné en début de Chapitre.

L'ensemble de ces échantillons présente le même type de signal de diffusion des rayons X à petits angles (et équivalent à celui observé en Figure 6.1 - (a)) : en effet, les spectres SAXS présentent le même comportement que ceux obtenus pour les micelles de  $R_8^F(EO)_9$  pur. De fait, l'ensemble des spectres obtenus, quelle que soit la valeur de  $x$ , peut être décrit par le même modèle de micelles de  $R_8^F(EO)_9$  avec un rayon de cœur de 1.0 nm ; un rayon total de 2.5 nm ; un terme de contraste  $\alpha = 0.4$ , et un terme  $\sigma_{int} = 1.0$  nm. De par le contraste très fort du fluor en diffusion des rayons X, le signal de  $R_8^F(EO)_9$  domine donc complètement sur les spectres de diffusion. Il n'a pas été possible de visualiser le second type de micelles contenant et  $R_8^F(EO)_9$  et P123 ; et il faudra se tourner vers des études par diffusion de neutrons pour jouer sur les contrastes afin d'isoler le signal de ces objets en particulier. Notamment, en jouant sur le contraste pour "cacher" la contribution du fluor, il est possible de déterminer si ce deuxième type de micelles est riche en P123 ou en  $R_8^F(EO)_9$ .

Néanmoins, ces spectres par diffusion des rayons X nous donnent déjà des informations. En premier lieu, on constate donc la présence de micelles uniquement composée de  $R_8^F(EO)_9$  même à forte concentration en P123 ( $x = 50$  %), là où la DLS ne distingue plus de signal pour ce type d'objets pour  $x \geq 30$  %.

Deuxièmement, en mesurant l'intensité diffusée par ces micelles, il est possible de remonter au nombre de micelles présentes dans la solution par unité de volume  $n$ , et de comparer cette valeur avec le nombre théorique de micelles  $n_{theo}$  obtenu si l'ensemble du tensioactif  $R_8^F(EO)_9$  participe à celles-ci. Plus spécifiquement, nous comparons les rapports  $\frac{n}{n_0}$  expérimentaux et théoriques, avec  $n_0$  le nombre de micelles par unité de volume pour  $x = 0$  % de P123. Le rapport théorique est simplement égal à  $(\frac{n}{n_0})_{theo} = \frac{m_{R_8^F(EO)_9}}{m_{TA}} = \frac{100-x}{100}$ . Quant au rapport expérimental, celui-ci est égal au rapport des facteurs



d'échelles  $A_{sph}$ ,  $\frac{n}{n_0} = \frac{A}{A_0}$  obtenus par la modélisation des courbes SAXS. Les résultats sont présentés pour le pH=0.3 au [Tableau 6.7](#).

TA wt %	2.5 wt %					5 wt %				10 wt %		
$\frac{n}{n_0}$ \ x (%)	0	10	15	25	50	0	10	15	25	0	5	10
théorique	1	0.9	0.85	0.75	0.5	1	0.9	0.85	0.75	1	0.95	0.9
expérimental	1	0.76	0.44	0.67	0.45	1	0.72	0.67	0.57	1	0.81	0.74

Tableau 6.7 – Nombre de micelles de  $R_8^F(EO)_9$  présentes en solution normalisé par rapport au cas sans P123 : valeur théorique si l'ensemble du  $R_8^F(EO)_9$  forme ces micelles, et valeur expérimentale trouvée par les études des spectres SAXS.

De ces résultats, on constate que systématiquement lorsqu'on mélange  $R_8^F(EO)_9$  et P123, pour  $x \leq 25$  %, le nombre de micelles de  $R_8^F(EO)_9$  est inférieur à ce qui est attendu. Ceci indique donc que l'ensemble du tensioactif  $R_8^F(EO)_9$  présent en solution n'est pas utilisé pour former ces micelles pures. En accord avec les résultats de DLS présentés par *May et al.*, nous proposons donc que le deuxième type de micelles présent en solution, contenant le P123, contient également une portion de  $R_8^F(EO)_9$ . Notons qu'à  $x = 50$  %, les valeurs théoriques et expérimentales semblent correspondre. Ainsi, dans le cas de fortes concentrations en P123, il semble qu'il y ait coexistence entre des micelles de  $R_8^F(EO)_9$  pures et d'autres de P123 pures.

Le pH comme la température (quelques mesures ont été faites à 20°C) n'ont pas d'influence notable sur la forme des micelles de  $R_8^F(EO)_9$ .

### 6.3.2 Synthèses de matériau bimodaux, étude en SAXS in situ

Modèle de matériaux bimodaux - cf [Tableau 3.8](#) page 90

#### Remarques générales, mécanisme de synthèse des matériaux bimodaux

Parmi les treize cinétiques étudiées en SAXS, une des plus représentatives est la cinétique 4, dont les spectres résolus en temps sont donnés en représentation 3D sur la [Figure 6.11](#).

Cette cinétique propose des conditions de synthèses assez similaires à la synthèse de  $R_8^F(EO)_9$  pur. C'est à dire un pourcentage massique en tensioactif de 10 wt %, un pH de 7. Néanmoins, cette fois-ci le tensioactif est composé de 10 % de P123, ce qui modifie légèrement le rapport  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMOS}}$  optimal, trouvé à 0.3 ici (voir plus loin).

De façon similaire aux synthèses de matériaux à base de  $R_8^F(EO)_9$  pur, les spectres SAXS présentent toujours une forte contribution d'un signal de micelles sphériques de  $R_8^F(EO)_9$  en excès.

Les cinétiques de formation des matériaux bimodaux peuvent être décrites suivants quatre étapes qui font encore une fois appel au modèle de transition sphères-cylindres développé dans ce manuscrit. Ces quatre étapes sont présentées à la [Figure 6.12](#), et sont décrites succinctement dans la suite.

(a) En début de cinétique, le signal des micelles subit de profonds changements : aux grands angles dûs à la formation d'oligomères de silice, et surtout aux petits angles, avec la montée d'un signal supplémentaire à ces vecteurs de diffusion, que nous attribuons une fois encore à l'apparition de micelles hybrides dans le système. Notons que pour un système si complexe, qui mélange deux types de micelles en solution, auxquelles on rajoute un signal de possiblement deux types de micelles hybrides, une modélisation des données SAXS nécessite de travailler avec une quantité de paramètres beaucoup trop importante et n'a donc pas été tentée.

(b) Peu de temps après la montée de ce signal de micelles hybrides (au bout de 180 s pour la cinétique 4), un pic apparaît autour de  $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  plus deux autres pics peu résolus à plus grands vecteurs de

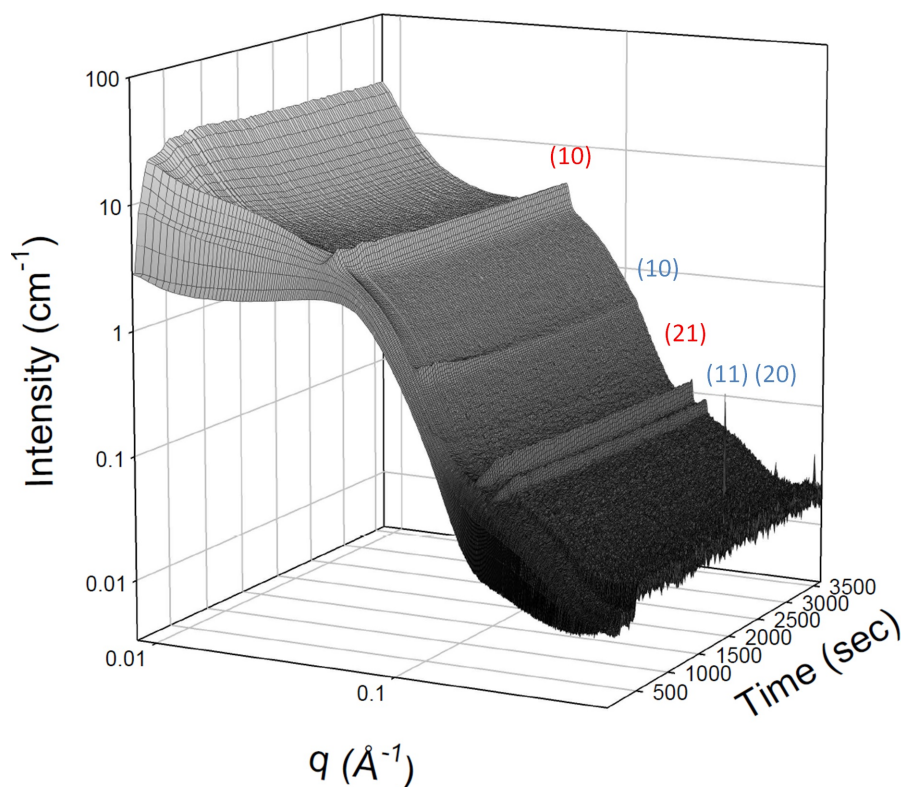


FIGURE 6.11 – Représentation 3D de l'évolution temporelle des spectres de diffusion ( $\log(I(q)) = f(\log(q))$ ) pour la cinétique 4. Celle-ci concerne le système P123 +  $R_8^F(EO)_9$  à 10 wt % dans l'eau (pH=7). Le pourcentage massique de P123 vaut  $x = 10$  %. La température de synthèse est de 40°C. Enfin, le TMOS a été ajouté d'un coup, avec un rapport  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMOS}} = 0.3$ . Les pics de Bragg observés sont indexés. Les indexations en rouge sont associées à la mésophase de plus grand paramètre de maille (notée M1), celles en bleu sont associées à la mésophase de petit paramètre de maille (notée M2).

diffusion (pics 20 et 21), qui sont la signature de la formation d'une première mésophase (notée M1 dans la suite). Bien que les pics d'ordres supérieurs soient peu visibles (notamment le pic 11), les clichés de MET présentés précédemment indiquent sans ambiguïté qu'il s'agit d'un ordre 2D-hexagonal. En outre, de la position du pic (10), on trouve un paramètre de maille de 13.8 nm, qui rappelle exactement les valeurs obtenues pour le matériau SBA-15. Ces résultats sont tout à fait en accord avec la formation d'une mésophase dont les micelles sont riches en P123. La croissance du pic (10) de cette mésophase M1 (qui pour la plupart des cinétiques est le seul pic quantifiable) s'accompagne sur certaines cinétiques d'une première baisse du signal à petits angles, donc d'une première consommation de micelles hybrides pour cette mésophase. Ici, cette baisse n'est pas visible car plus de micelles hybrides se forment pour la seconde mésophase. Le fait que souvent seul le pic (10) ressort est à relier à l'importance de la contribution des micelles de  $R_8^F(EO)_9$ , qui domine une fois encore le signal.

(c) Plus tard (300 s pour la cinétique 4), une seconde mésophase (M2) apparaît. La position des 3 pics observables ( $q = 0.11$ ;  $0.20$  et  $0.22 \text{ \AA}^{-1}$ ) correspond sans ambiguïté à une mésophase hybride 2D-hexagonale composée de micelles de  $R_8^F(EO)_9$ . Le paramètre de maille est lui aussi très cohérent avec ce qui a été trouvé précédemment (6.6 nm). La formation de cette mésophase M2 s'accompagne d'une deuxième baisse du signal à petits angles, donc à la consommation de micelles hybrides associées à cette mésophase. Notons que dans le même temps, le signal associé à la mésophase M1 n'évolue que très peu, que ce soit dans la position ou l'intensité du pic. Ces données sont modélisables par un modèle qui mélange micelles libres sphériques (avec un défaut du signal aux petits angles) + deux mésophases.

(d) La dernière étape consiste juste en la condensation supplémentaire de la mésophase M2 associée au  $R_8^F(EO)_9$ , avec une baisse plus lente du signal micellaire; ainsi que d'un léger rétrécissement des deux paramètres de mailles qui atteignent 13.3 et 6.4 nm respectivement au bout d'une heure de synthèse. Notons qu'en fin de cinétique, les tailles des domaines pour les deux mésophases sont équivalentes : on

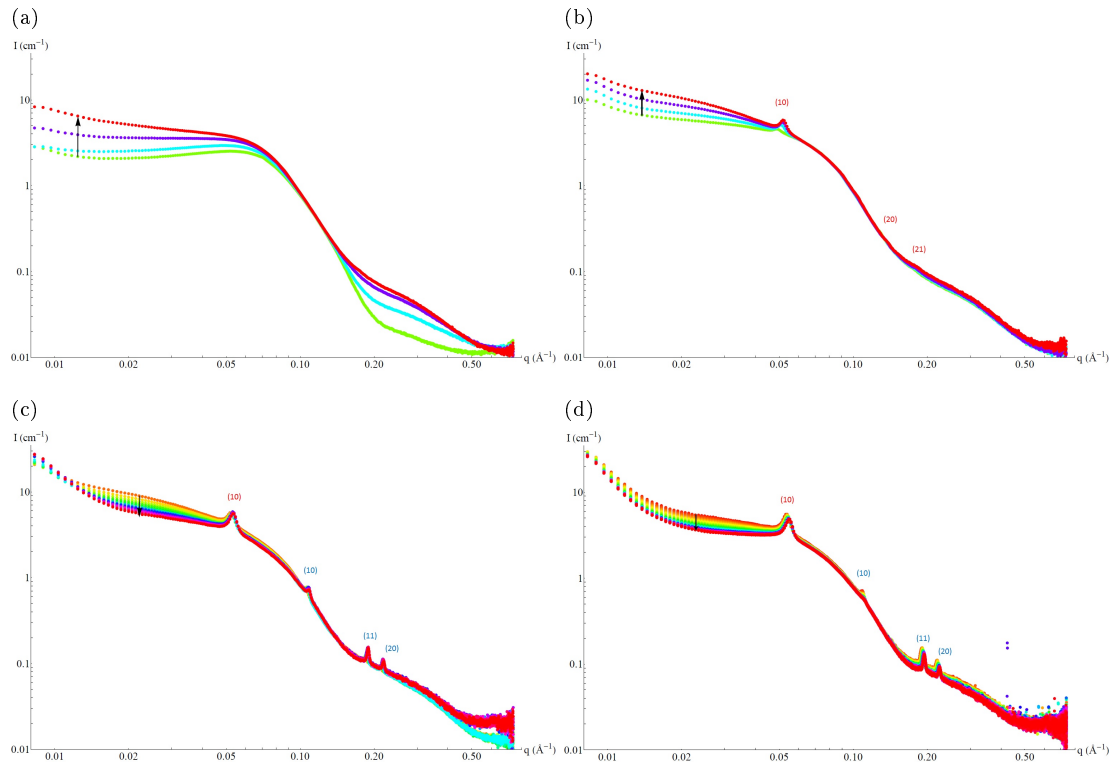


FIGURE 6.12 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en représentation log-log de la cinétique 4. Découpage des quatre étapes de la cinétique : (a) première étape, formation d’objets hybrides en solution, jusqu’à (b) la précipitation de la mésophase M1 de grand paramètre de maille. Une fois la mésophase M1 précipitée, (c) c’est au tour de la mésophase M2. Ensuite, (d) la condensation de la silice se poursuit. Les flèches indiquent le sens de la cinétique.

trouve pour cette cinétique 4,  $D = 100$  nm pour la mésophase M2 contre 130 nm pour la mésophase M1. Cette dernière étape peut être décrite de façon très satisfaisante par notre modèle de micelles libres sphériques + deux mésophases 2D-hexagonales.

Comme nous l’avons fait remarqué, ces étapes sont retrouvées pour l’ensemble des cinétiques qui ont permis la formation d’un matériau bimodal. Notamment, la mésophase de petit paramètre de maille, associée au micelles de  $R_8^F(EO)_9$ , apparaît systématiquement après celle de grand paramètre de maille, et uniquement quand celle-ci a fini de se former.

Cette latence entre les deux formations de mésophase est intéressante et pourrait expliquer pourquoi ces synthèses permettent la formation de deux matériaux bimodaux et non de deux matériaux séparés : nous supposons que la première mésophase hybride M1, formée de micelles riches en P123, précipite en premier grâce à des interactions privilégiées entre P123 et oligomères de silice (interactions renforcées par les tailles bien plus grandes des groupements PEO). Puis, la mésophase M1 sert de noyau de nucléation pour la formation de la seconde mésophase. Cette hypothèse impose que, la mésophase M2 poussant en prolongement des facettes (001) des mésophases M1 (voir Chapitre 5 pour la description des faces 001 et 100 des mésophases 2D-hexagonales) ; les deux facettes des mésophases M1 devraient servir de point de nucléation : ainsi les grains idéaux de matériau final devraient ressembler à des grains dans lesquelles alternent trois mésophases : M2 - M1 - M2.

Notons qu’une autre hypothèse pourrait justifier la bimodalité du matériau : l’agrégation entre des grains de matériaux, favorisée par l’agitation du système. Néanmoins, un tel mécanisme imposerait de forts défauts dans la zone reliant les deux mésophases, et non pas cette zone de transition de la taille des pores observée en MET (voir Figure 6.10). En outre, l’agrégation étant aléatoire, on devrait avoir une forte coexistence de grains de matériaux composés de mésophase M1 ou M2 seule, des grains de type M1 - M2, des grains de type M2 - M1 - M2 voire potentiellement des grains d’organisation plus complexe. Enfin, cette hypothèse est écartée par les conditions de préparation de ces matériaux en laboratoire, où

l'agitation est stoppée après l'hydrolyse du TMOS [174], et qui pourtant permettent la formation de ces matériaux bimodaux.

## A la recherche des conditions de synthèse optimales

Afin d'obtenir un matériau le mieux défini possible, nous avons étudié la formation de ces matériaux bimodaux suivants diverses conditions de synthèses. Le [Tableau 6.8](#) récapitule les résultats principaux de chaque synthèse, afin d'avoir une vue d'ensemble des conditions favorables et défavorables. Rappelons que les conditions standards de synthèse de matériaux bimodaux (utilisées pour les 3 premières cinétiques) que nous nous sommes imposées sont  $x = 10 \%$  et  $R = 0.5$  (rapport du matériau  $R_8^F(\text{EO})_9$ ) et  $T = 40^\circ\text{C}$ .

échantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
bimodalité	oui	oui	oui	oui	oui	non	oui	non	non	non	oui	oui	non
$x \%$	10	10	10	10	10	<b>15</b>	10	<b>25</b>	10	<b>0</b>	<b>5</b>	10	10
$R$	0.5	0.5	0.5	<b>0.3</b>	<b>0.25</b>	<b>0.3</b>	<b>0.3</b>	0.5	0.5	0.5	0.5	<b>0.3</b>	0.5
$T$	40	40	40	40	40	40	40	40	<b>20</b>	40	40	40	40
pH	0.03	4	7	7	0.03	0.03	7	0.03	0.03	7	0.03	0.03	7
TA wt %	10	10	10	10	5	5	5	5	10	5	10	5	5
$t_{M1}$ (s)	2700	390	360	180	3180	/	480	/	/	/	1830	2580	/
$t_{M2}$ (s)	5640	1050	780	300	4800	/	750	/	/	/	2850	4140	/
$a_1$ (nm)	13.3	13.3	13.3	13.3	13.7	/	13.5	/	/	/	13.2	13.5	/
$a_2$ (nm)	6.5	6.4	6.4	6.5	6.8	/	6.5	/	/	/	6.4	6.7	/
$D_1$ (nm)	230	75	80	135	645	/	115	/	/	/	140	400	/
$D_2$ (nm)	130	200	20	100	300	/	165	/	/	/	120	200	/

Tableau 6.8 – Ensemble des cinétiques étudiées : conditions de synthèse et résultats obtenus. Les valeurs données en gras permettent de visualiser rapidement quel paramètre a été varié dans les conditions de synthèse (en dehors du pH et de la quantité totale de tensioactif). La cinétique 10, sans P123, sert de témoin.

Pour une fraction de P123 fixée (à  $x = 10 \%$ ), nous avons étudié l'effet de la quantité de tensioactif (par exemple la cinétique 7, équivalente à la 4 mais avec une fraction massique en tensioactif de 5 wt %). Ce paramètre n'a que peu d'influence sur la qualité du matériau final (les tailles des domaines sont légèrement plus grande à 5 wt % qu'à 10), et permet de ralentir un peu la cinétique. Son principal effet est sur la quantité de mésophase formée qui est plus faible, et qui est limitant quand on souhaite récupérer suffisamment de matériau pour d'autres études. Travailler à 5 wt % a l'avantage en SAXS de réduire les interactions entre micelles libres aux petits angles, et de pouvoir mieux visualiser les variations dans ces gammes de vecteurs de diffusion. Ainsi, pour la cinétique 7 montrée sur la [Figure 6.13](#), on distingue plus clairement une première baisse de l'intensité diffusée aux petits angles lors de l'apparition de la mésophase M1. Cette baisse est le signe d'une première consommation de micelles hybrides pour former cette mésophase. Puis le signal à ces vecteurs de diffusion remonte, ce qui est associé à la formation d'autres micelles hybrides pour la mésophase M2. Notons que la cinétique 13 n'a pas permis l'obtention d'un matériau bimodal, alors que son équivalent à 10 wt % de tensioactif (la cinétique 3) l'a permis. Nous stipulons que cette différence est liée à une quantité de TMOS limite, donc à l'effet du rapport  $R$  (voir section 6.3.2).

En effet, toujours pour  $x = 10 \%$ , le [Tableau 6.8](#) nous permet facilement de comparer le cas où on ajoute le TMOS dans un rapport  $R = 0.5$  (cinétique 3) du cas où  $R = 0.3$  (cinétique 4, présentée précédemment). Ainsi, on peut constater que pour la cinétique 3, la taille des domaines est bien plus faible que dans le cas de la cinétique 4. Ceci nous permet d'indiquer que dans ces conditions, le rapport  $R = 0.3$  est à privilégier par rapport à  $R = 0.5$ . Si on se rappelle que  $R = 0.5$  est le rapport optimal dans le cas où le tensioactif utilisé est exclusivement du  $R_8^F(\text{EO})_9$ , alors cette variation dans ce rapport  $R$  est sans doute due au remplacement d'une partie du tensioactif par du P123, qui emmagasine plus de silice dans sa couronne micellaire, ce qui nécessite une quantité de silice ajoutée supérieure.

Enfin, la température de synthèse est sans surprise un paramètre important à prendre en compte, une

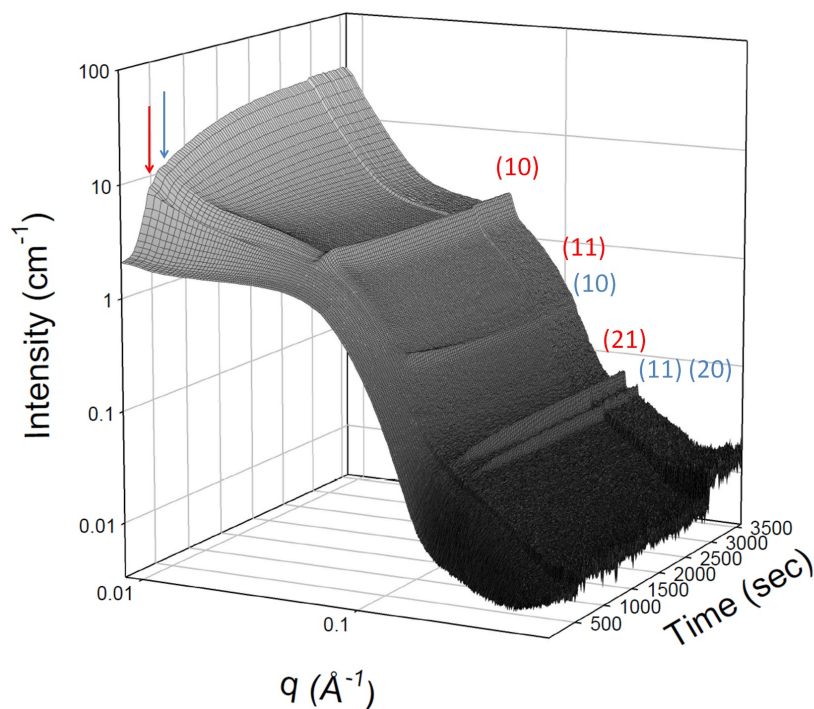


FIGURE 6.13 – Représentation 3D de l'évolution temporelle des spectres de diffusion ( $\log(I(q)) = f(\log(q))$ ) pour la cinétique 7. Celle-ci a des conditions de synthèses analogues à la cinétique 4 présentée à la Figure 6.11, mais à 5 wt % de tensioactif dans l'eau. Les pics de Bragg observés sont indexés. Les indexations en rouge sont associées à la mésophase de plus grand paramètre de maille (notée M1), celles en bleu sont associées à la mésophase de petit paramètre de maille (notée M2). La flèche rouge indique le moment de la précipitation de la mésophase M1. On peut voir une très rapide diminution du signal aux petits vecteurs de diffusion lors de cette précipitation, signature de la consommation de micelles hybrides pour former la mésophase M1. Puis le signal ré-augmente, jusqu'à la précipitation de la mésophase M2 signalée par une flèche bleue.

température de 20°C ralentissant énormément la cinétique et empêchant même la formation des deux mésophases hybrides.

Ainsi, nous concluons que pour le système à  $x = 10\%$  de P123, les conditions optimales de synthèse sont à 5 wt % de tensioactif (pour les matériaux avec des tailles de domaines les plus élevées), un rapport  $R = 0.3$  (voire 0.25, cf cinétique 5) et une température de synthèse  $T = 40^\circ\text{C}$ . Il reste à prendre en compte l'influence du pH.

Nous avons rappelé plus tôt dans le Chapitre que les interactions entre micelles de tensioactif et espèces silicatées ne suivent pas la même voie en fonction du pH de la solution. Ceci a une grande influence sur la formation du matériau bimodal comme nous pouvons le voir sur le Tableau 6.8. Comme précédemment, les pH trop proches de 2-3 ralentissent considérablement la cinétique et sont donc à éviter. Néanmoins, on peut constater sur le Tableau que le matériau obtenu présente des fortes différences entre un pH super acide de 0.03, et le pH neutre 7. Plus particulièrement, les tailles des domaines sont trouvées bien plus grandes dans le cas où le pH est de 0.03. Ceci est à relier aux temps de cinétique plus lents à ce pH. Pour comprendre ce phénomène, regardons la cinétique 5 qui a été effectuée à ce pH et dont l'ensemble des spectres en fonction du temps est présenté sur la Figure 6.14.

Sur cette Figure, nous pouvons tout de suite constater une particularité dans les rapports d'intensité des pics de la mésophase M2. Alors qu'à pH 7, le pic (10) est toujours plus faible que les suivants (cf Figure 6.11 et 6.13), ici il est trouvé exceptionnellement intense. Ces rapports d'intensité particuliers sont à relier aux variations de la densité électronique au sein de la mésophase. A pH 7, les rapports d'intensité indiquent que la silice au sein de la mésophase a bien précipité et que l'on peut différencier cœur, couronne et murs de silice (voir Figure 6.15 - (a)). A pH 0.03, ces rapports d'intensités indiquent qu'il est impossible de différencier la couronne micellaire des murs de silice (voir Figure 6.15 -(b)).

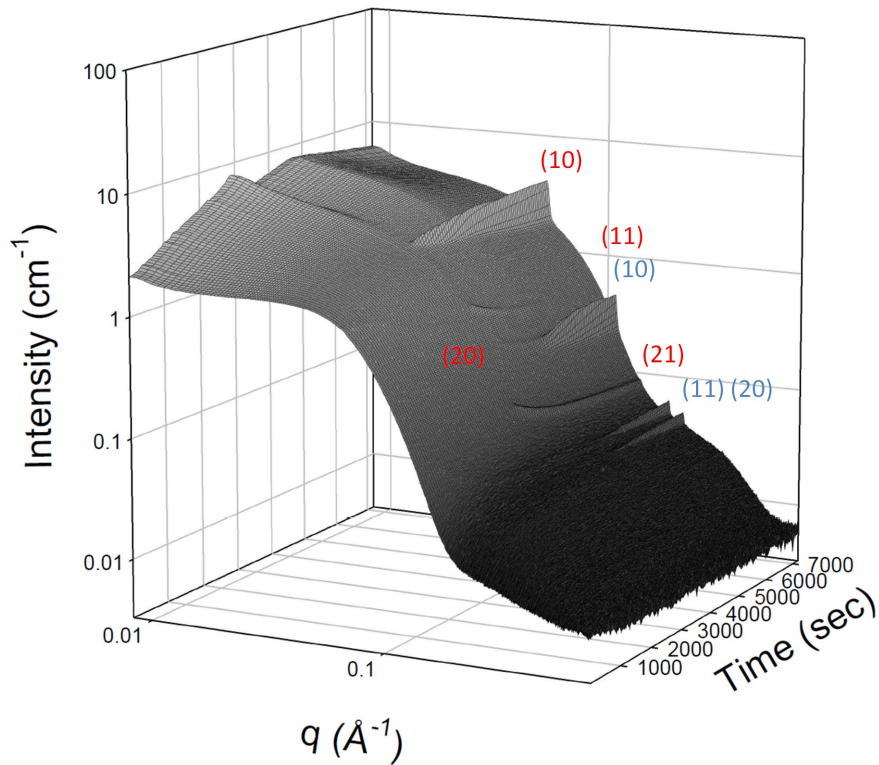


FIGURE 6.14 – Représentation 3D de l'évolution temporelle des spectres de diffusion ( $\log(I(q)) = f(\log(q))$ ) pour la cinétique 5. Celle-ci concerne le système P123 +  $R_s^F(EO)_9$  à 5 wt % en milieu acide (pH=0.03). Le pourcentage de P123 vaut  $x = 10$  %. La température de synthèse est de 40°C. Enfin, le TMOS a été ajouté d'un coup, avec un rapport  $R = \frac{n_{TA}}{n_{TMOS}} = 0.25$ . Les pics de Bragg observés sont indexés. Les indexations en rouge sont associées à la mésophase de plus grand paramètre de maille (notée M1), celles en bleu sont associées à la mésophase de petit paramètre de maille (notée M2).

Ainsi, à pH = 0.03, la silice n'est encore que peu condensée lors de la précipitation de la mésophase M2 ; les deux mésophases sont donc plus "molles" lors de la précipitation. Ceci est un bien car cela permet à des domaines de mésophase plus grands de se former. A l'inverse à pH 7, la condensation de la silice est tellement rapide qu'elle limite l'expansion en taille de la mésophase. Des mésophases molles sont à privilégier lors de la formation des matériaux bimodaux, car celles-ci doivent être capable de supporter des déformations aux niveaux des interfaces entre mésophases M1 et M2.

En outre, sur cette Figure 6.14 on peut voir plus clairement les pics d'ordre supérieurs associés à la mésophase M1. On constate ainsi qu'avec la précipitation de la mésophase M2, le pic (11) de la mésophase M1 disparaît, tandis que le pic (20) se fond dans le pic (10) associé à la mésophase M2. Ces disparitions de pics peuvent être associées à des distorsions de la mésophase M1 pour se prolonger dans une mésophase M2.

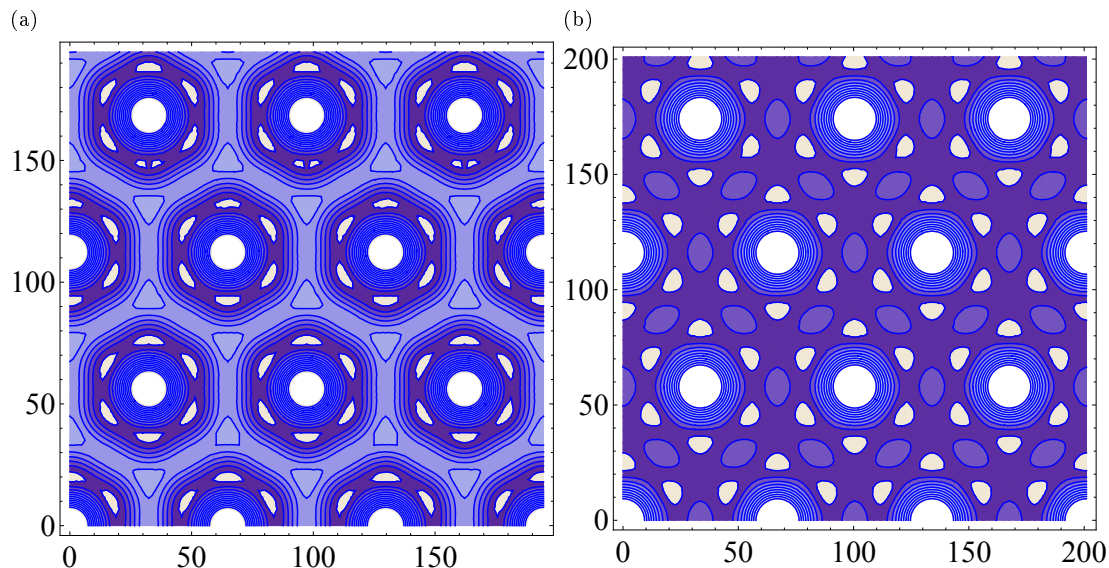


FIGURE 6.15 – Reconstruction de la densité électronique à deux dimensions pour les mésophases M2 des cinétiques (a) 4 (à pH=7, voir Figure 6.11) et (b) 5 (à pH=0.03, voir Figure 6.14). L'échelle en x et en y est en Å. Plus la couleur est claire, plus la densité électronique est élevée. En blanc sont donnés les cœurs micellaires avec une densité électronique forte. Pour la cinétique 4, les couronnes micellaires sont marquées en violet foncé, tandis que les murs de silice, bien formés, sont en violet pâle. Pour la cinétique 5, couronne micellaire et murs de silice ne sont pas différenciables.

### Quantité de P123 et perspectives

Grâce à cette étude, nous avons été capables non seulement de comprendre mais aussi d'optimiser la synthèse de matériaux bimodaux en mélangeant P123 et  $R_8^F(EO)_9$ . Néanmoins, dans les exemples précédents, nous sommes toujours resté au cas favorable où la quantité massique de P123 par rapport à la masse totale de tensioactif est de  $x = 10\%$ .

Nous avons aussi effectué des premiers tests sur l'effet de ce rapport. Si celui-ci est de  $5\%$  (cinétique 11), il est toujours possible de former un matériau bimodal, mais avec une mésophase M1 dont le signal est vraiment très faible. Comme la mésophase M1 est associée aux micelles qui contiennent du P123, ces résultats sont bien en accord avec une quantité moindre de P123 dans le système.

A l'inverse, si  $x = 15$  et  $25\%$ , nous n'obtenons pas de précipitation au bout d'une heure et demie de mesure. Pourtant, les spectres obtenus en SAXS indiquent bien la formation de micelles hybrides (par la croissance d'un signal aux petits angles). Nous supposons que la quantité de silice ajoutée ( $R = 0.3$  et  $0.5$  respectivement) est trop faible pour permettre la précipitation des deux mésophases hybrides. Ces résultats nous laissent supposer qu'il est, pour tout rapport de  $x$ , possible d'obtenir une précipitation du système, à condition d'ajouter la bonne quantité de silice.

Pour savoir s'il est possible de former des matériaux bimodaux pour toute valeur de  $x$  comprise entre 0 et 100 %, il convient pour chaque  $x$  de déterminer la quantité de silice optimale à ajouter. Pour ce faire, nous nous appuyons sur nos connaissances des matériaux SBA-15 et issus du tensioactif  $R_8^F(EO)_9$ . En effet, dans le cas des matériaux bimodaux, il existe deux types de micelles en solution. Le premier type est sans ambiguïté composé de  $R_8^F(EO)_9$ . Quant au second type, il s'agit d'un mélange de  $R_8^F(EO)_9$  et de P123. Bien que nous ne connaissions pas lequel des tensioactifs est majoritaire dans ces micelles mixtes, la mésophase M1 associée présente un paramètre de maille très proche du SBA-15, soit de micelles exclusivement composées de P123. Donc en première approximation, on peut considérer que ces micelles sont uniquement de P123. Or, on sait que pour le matériau SBA-15, le rapport molaire optimal entre P123 et source inorganique est  $R_1 = 0.017$  (voir Chapitre 4). Tandis que ce rapport vaut  $R_2 = 0.5$  pour un matériau issu du tensioactif  $R_8^F(EO)_9$ . Connaissant la quantité de chaque tensioactif ajouté, on peut proposer une première estimation du rapport  $R = \frac{n_{TA} R_1}{\frac{n_{P123}}{R_1} + \frac{n_{R_8^F(EO)_9}}{R_2}}$  nécessaire à la formation d'un

matériau bimodal (voir Tableau 6.9)

$x$ %	0	10	15	25	50	75	85	90	100
$R_{theo}$	0.5	0.34	0.28	0.21	0.11	0.051	0.036	0.029	0.017

Tableau 6.9 – Valeurs théoriques de  $R$  en fonction de  $x$ .

Pour  $x = 10$  % de P123, le rapport optimal théorique est de 0.34, ce qui est très proche du rapport  $R = 0.3$  trouvé expérimentalement.

Pour  $x = 15$  %, ce rapport optimal est de 0.28. Notons que dans le test effectué à  $x = 15$  %, la cinétique 6, le rapport expérimental était de  $R = 0.3$ , soit une valeur assez proche de la valeur théorique trouvée. Et pourtant la précipitation n'est pas observée. Avant de faire des tests sur l'ensemble de cette gamme en  $x$ , il serait intéressant de faire des synthèses à  $x = 15$  % et à différents rapports  $R$  (0.3, 0.28, 0.25, 0.20) pour confirmer ou infirmer notre hypothèse.

Pour conclure, si cette hypothèse de formation de matériaux bimodaux est validée (à  $x = 15$  et 25 % notamment), il sera intéressant de comparer les cas où  $x < 30$  % des cas supérieurs. En effet, nous avons vu en DLS l'existence de micelles mixtes seulement si  $x < 30$  %, tandis qu'on trouve des micelles uniquement de P123 pour des  $x \geq 30$  %. Il est donc pertinent de savoir si la présence de ces micelles mixtes est indispensable pour la formation d'un matériau bimodal.

## Conclusion

Dans ce Chapitre, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de tensioactifs fluorés pour la formation de matériaux hybrides. Les tensioactifs fluorés ont l'intérêt de supporter des traitements hydrothermaux à plus hautes températures et de permettre la formation de matériaux plus robustes.

Pour la première partie du Chapitre, nous nous sommes penchés sur des cinétiques de formation de deux matériaux à base de deux tensioactifs fluorés  $R_8^F(EO)_9$  et  $R_7^F(EO)_8$ . Le premier tensioactif forme des micelles sphériques en solution, et permet la formation d'une mésophase 2D-hexagonale bien définie avec des parois de silice larges. Le second tensioactif  $R_7^F(EO)_8$  forme des micelles allongées en solution, et induit la formation d'une mésophase qui propose des parois de silice fines. Les différences observées entre ces deux systèmes permettent d'expliquer pourquoi seul le matériau issu de  $R_8^F(EO)_9$  garde son arrangement 2D-hexagonal lorsque le tensioactif est extrait. En outre, les différences entre les deux mésophases hybrides peuvent être reliées aux différences dans les morphologies des micelles de tensioactif en solution.

L'étude des cinétiques des matériaux issus de tensioactifs fluorés met aussi en évidence la formation de micelles hybrides organique-inorganique avant la formation de la mésophase hybride. Le mécanisme de transition sphères-cylindres proposé au Chapitre 4 peut donc s'appliquer pour ces systèmes, et être généralisé à l'ensemble des tensioactifs non-ioniques dont la partie hydrophile est composée de groupements oxyéthylènes.

Fort de ces résultats, nous avons pu étudier la formation de matériaux plus complexes, qui présentent une bimodalité dans la taille des pores. Ces matériaux sont synthétisés grâce à un mélange entre deux tensioactifs, le P123 et  $R_8^F(EO)_9$ . La synthèse de ces matériaux a aussi été étudiée en diffusion des rayons X à petits angles et peut être comprise dans le cadre du mécanisme de transition sphères-cylindres. En outre nous avons été capables de pointer les conditions optimales de synthèse de ces matériaux.

Cependant, il convient de compléter nos études des micelles formées en solution grâce à la diffusion de neutrons, qui permettrait d'isoler un seul des deux types de micelles présents en solution, et de comprendre comment ces agrégats micellaires sont modifiés en fonction de la quantité de P123 dans le mélange.



## Chapitre 7

# Au-delà des micelles : émulsions et encapsulation de nano-objets

*Dans ce dernier Chapitre, nous présentons les premiers résultats concernant la fabrication de matériaux hybrides SBA-15 fonctionnalisés. Nous avons cherché à incorporer des nanoparticules d'or hydrophobes au sein de la mésophase hybride grâce à une synthèse en une étape. Pour ce faire, nous avons cherché à encapsuler des nanoparticules d'or dans les micelles de P123.*

*Suite à une série de premiers tests décrits dans la première partie du Chapitre, nous nous sommes tournés vers la fabrication d'émulsions de type huile dans l'eau, avec des nanoparticules dispersées dans les gouttes d'huile.*

*Nous avons étudié en détail ce système d'émulsion, et notamment mis en avant l'effet stabilisant de l'ajout de l'or lors du vieillissement des émulsions. Nous avons en outre pu montrer qu'il était possible de former des supracristaux de nanoparticules d'or dans les gouttes d'émulsion.*

*En conclusion, nous présentons les tout premiers matériaux qui ont été fabriqués à partir de ces émulsions en place d'une solution micellaire. Ces résultats, encore préliminaires, montrent que les gouttes d'émulsions peuvent être recouvertes d'une coque de silice méso-structurée.*

## Introduction : fabrication de matériaux fonctionnalisés

Grâce aux études des Chapitres précédents, nous avons pu établir les mécanismes de formation du matériau SBA-15. Dans ce dernier Chapitre, nous avons souhaité utiliser ces connaissances pour fabriquer des matériaux innovants, dopés avec des nanoparticules d'or.

Notre idée est d'explorer une nouvelle voie de synthèse en une étape d'un matériau hybride fonctionnalisé en vue d'applications ultérieures. Dans la littérature, les méthodes de fonctionnalisation des matériaux méso-structurées passent le plus souvent par des méthodes d'imprégnation en éléments après la formation du matériau final [175, 176]. Notre but est de réaliser cette fonctionnalisation avant la formation du matériau, afin d'avoir un meilleur contrôle sur la quantité d'éléments "dopants" dans les mésopores du matériau final ou les micelles du matériau hybride.

Afin de rajouter une espèce supplémentaire au sein de la mésophase hybride via une synthèse en une étape, notre stratégie a été de chercher à ajouter cette espèce au sein des micelles de tensioactifs. Deux situations peuvent alors être envisagées :

- **le dopage en éléments avec une forte affinité avec les chaînes de PEO.** C'est par exemple le cas des polyoxométalates (POMS) [177]. Ces éléments s'incorporent à la couronne micellaire, ce qui permet lors de la formation de la mésophase hybride par mécanisme CTM de doper les parois de silice avec cet élément.

Nous avons fait quelques tests de ce type de synthèse qui ne sont pas détaillés dans ce manuscrit. Notons juste que le mécanisme d'auto-assemblage prend place car les oligomères de silice interagissent avec la couronne micellaire. L'ajout de POMS dans la couronne entre en compétition avec ce mécanisme et perturbe la formation du matériau hybride. Il nous faut poursuivre ces études afin de connaître quelle quantité maximale de POMS il est possible d'incorporer sans empêcher la formation de la mésophase hybride.

Un autre exemple est donné par le groupe d'*Anne Bleuzen* qui a pu doper les parois en silice du matériau hybride d'un précurseur du bleu de Prusse pour permettre, après extraction du solvant organique, sa formation contrôlée dans les mésopores du matériau calciné [178].

- **le dopage en éléments hydrophobes ou avec une forte affinité avec des chaînes de PPO.** Ces éléments sont encapsulés dans le cœur des micelles, et ainsi piégés au sein de la mésophase hybride organique/inorganique. En piégeant des molécules médicamenteuses par exemple [179], et comme la silice est bio-compatible, il est ainsi possible d'imaginer des applications bio-médicale, dans les traitements de maladies osseuses par exemple [180]. C'est à ce type de fonctionnalisation que nous nous sommes intéressés.

Nous avons décidé de travailler à la fabrication de matériaux hybrides dopés en nanoparticules d'or, et schématisés à la Figure 7.1.

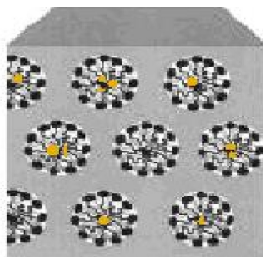


FIGURE 7.1 – Schéma modèle d'un matériau hybride dopé, où les nanoparticules d'or hydrophobes sont incorporées dans le cœur micellaire.

Deux types de nanoparticules d'or ont été envisagées pour ce système. Le premier consiste en la synthèse de nanoparticules d'or directement stabilisées par le P123 ( $NP_{P123}$ ). Nous avons effectués plusieurs synthèses par réduction chimique de ces nano-objets, avec et sans ajout d'un co-réducteur pour la réduction du sel d'or (voir Chapitre 1 pour le détail sur ces synthèses). Les nanoparticules ont ensuite

été étudiées par DLS, spectroscopie UV-vis et MEB. De nos études, nous avons vu qu'il était nécessaire d'ajouter un co-réducteur pour former des nanoparticules sphériques. Nous avons écarté le trisodium de citrate comme co-réducteur, et ceci bien qu'il ait été utilisé dans la littérature [104, 105], car celui-ci peut aussi stabiliser les nanoparticules formées à la place du P123. Les meilleurs synthèses ont été obtenues en présence de TerbutylAmine Borane comme co-réducteur, qui donnent des nanoparticules sphériques de cœur d'or de 20 nm et de polydispersité de 30 % environ. Néanmoins, cette étude est encore en cours afin d'améliorer le protocole de synthèse et d'obtenir des nanoparticules suffisamment monodisperses pour être exploitables.

Le deuxième type de nanoparticules consiste en des nanoparticules d'or hydrophobes, les  $NP_{C12}$  (voir Chapitre 1) qui ont un rayon apparent (cœur d'or et ligands)  $R_{app} = 2$  nm inférieur au rayon de cœur des micelles de P123 (environ 6.5 nm). On peut imaginer diverses applications à partir d'un tel système modèle. En contrôlant la quantité de nanoparticules dans les cylindres organiques de la mésophase hybride, nous pouvons étudier l'effet du confinement à une dimension sur les nanoparticules d'or. Enfin, en chauffant le matériau hybride, nous brûlons non seulement les micelles de tensioactif mais aussi le ligand qui protège les nanosphères d'or ; celle-ci peuvent donc s'agréger entre-elles. Et comme elles sont piégées dans les pores bien calibrés du matériau, ceci permettrait la formation de nanofils parfaitement contrôlés.

Ce Chapitre présente les premières démarches mises en œuvre et les premiers résultats obtenus pour arriver à former de tels matériaux hybrides dopés en nanoparticules d'or  $NP_{C12}$ .

## 7.1 Enjeux : de l'incorporation de NPs dans les micelles de P123, vers la fabrication d'émulsions

Avant d'aborder la fabrication de Matériaux hybrides fonctionnalisés, le premier enjeu est de pouvoir insérer les nanoparticules d'or hydrophobes au sein des micelles de P123. Les Nanoparticules se présentent sous la forme d'une poudre noire (un batch de  $NP_{C12}$  représente environ 70 mg). Les tests d'insertions ont été effectués au laboratoire, la caractérisation s'est faite en SANS (LLB : novembre 2011 et avril 2012) et en SAXS (IBBMC : janvier et mai 2012)

### 7.1.1 Dispersion des nanoparticules dans les micelles, nécessité d'utiliser un agent gonflant

Dans un premier temps, nous avons cherché à disperser directement les nanoparticules ( $NP_{C12}$ ) dans une solution micellaire de P123 à 2.5 wt % dans l'eau, à l'aide d'un bain à ultrasons voire d'un doigt de sonication. Les nanoparticules étant hydrophobes, lorsqu'on les introduit dans la solution micellaire, elles restent sous forme de gros agrégats au fond du pilulier. Il n'a pas été possible de casser ces agrégats pour incorporer directement les nanoparticules dans les micelles. Ceci n'est pas si surprenant, en effet nous avons vu au Chapitre 1 que la partie hydrophobe du P123, le PPO, a un taux d'hydrophobicité qui dépend de la température. En outre, des études des micelles de P123 ont montré qu'à 20 comme à 40°C, il reste une portion d'eau au sein du cœur micellaire de P123 [138]. Ainsi, le cœur des micelles n'est simplement pas assez hydrophobe pour les nanoparticules d'or, qui restent donc sous forme d'agrégats.

Il nous est donc apparu nécessaire d'utiliser un solvant hydrophobe pour disperser les nanoparticules, un solvant qui pourrait être incorporé plus facilement aux micelles. Notre choix s'est porté sur deux huiles, deux "agents gonflants" potentiels : le dodécane et le toluène. Ces deux solvants sont hydrophobes et permettent efficacement de disperser les  $NP_{C12}$ . En outre, les interactions entre nanoparticules dans ces solvants à différentes concentrations sont un des travaux de recherche du groupe ; et sont donc connues. Enfin, notons que le toluène a déjà été utilisé comme agent gonflant pour les micelles de P123 dans la littérature [138].

Nous avons donc effectué des tests pour essayer d'obtenir des micro-émulsions, soit des micelles gonflées avec différentes quantités de solvants (huiles). Dans ce cas, l'huile sert d'agent gonflant pour les micelles.

Pour chaque huile, deux séries d'échantillons ont été préparées. Une première série sans nanoparticules d'or, appelée  $D_0 - X$  pour les échantillons avec le dodécane, et  $T_0 - X$  pour ceux au toluène. Avec  $X = \frac{m_{\text{huile}}}{m_{\text{P123}}} = \{0.25, 0.5, 1\}$  qui indique la quantité d'huile ajoutée. Puis une deuxième série où cette fois, l'huile contenait 5 wt % de  $NP_{C12}$  (appelées  $D - X$  et  $T - X$  respectivement). Après mélange des constituants, les échantillons sont passés au bain à ultrasons pour disperser l'agent gonflant. La [Figure 7.2](#) montre les piluliers associés à ces échantillons.

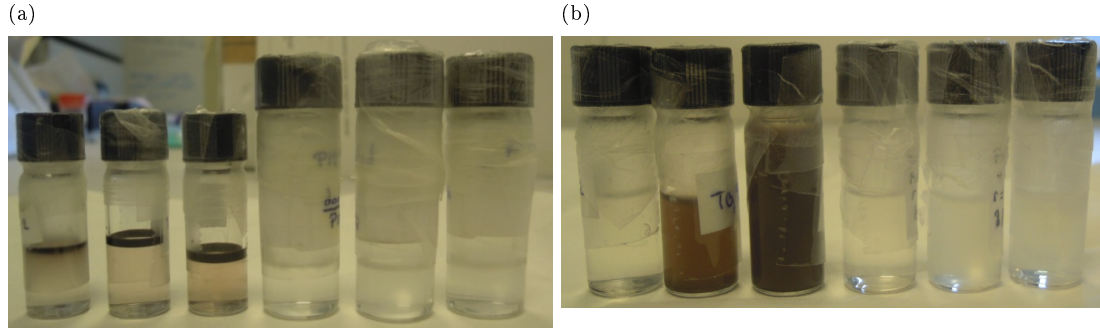


FIGURE 7.2 – Photos des premiers tests de l'insertion de nanoparticules dans les micelles de P123 grâce à l'ajout d'un agent gonflant : (a) le dodécane et (b) le toluène. De gauche à droite : (a)  $D - 0.25$ ;  $D - 0.5$ ;  $D - 1$ ;  $D_0 - 0.25$ ;  $D_0 - 0.5$ ;  $D_0 - 1$ , (b)  $T - 0.25$ ;  $T - 0.5$ ;  $T - 1$ ;  $T_0 - 0.25$ ;  $T_0 - 0.5$ ;  $T_0 - 1$

De l'observation de ces piluliers, on constate directement que le dodécane est un mauvais agent gonflant. En effet, malgré le bain à ultrasons, les échantillons sont biphasiques avec une phase riche en dodécane (et nanoparticules) en haut du pilulier. Ainsi, le système P123/eau/dodécane présente un défaut d'émulsification pour des quantités très faibles de dodécane (dès  $X = 0.25$ ). Ceci est aussi observé en diffusion de neutrons, où on constate que l'ajout de dodécane permet de gonfler le cœur des micelles de 6.5 à 7.5 nm, sans qu'aucune différence entre les trois échantillons ne soit observée (figure non montrée). Remarquons que ces micelles faiblement gonflées sont très stables dans le temps.

Pour le toluène, les choses sont différentes, les photos des piluliers montrent bien que le toluène est dispersé dans la solution de P123 à 2.5 wt%. Néanmoins, les études en diffusion de neutrons et de rayons X ont montré que les systèmes étaient assez polydisperses, et surtout qu'ils évoluaient dans le temps. En effet, la solubilité du toluène dans l'eau est assez élevée, il peut donc passer d'une micelle à une autre, ce qui rend les échantillons très instables.

Ces différences de stabilité entre nos deux systèmes ainsi que les phénomènes de défaut d'émulsification observés nous ont alors dirigé non plus vers la formation de micelles faiblement gonflées, micro-émulsions stables d'un point de vue thermodynamique, mais vers la formation d'émulsions grâce à l'utilisation d'un doigt de sonication.

### 7.1.2 Formation des émulsions - mise en place d'un protocole reproductible

Nous avons fabriqué des émulsions grâce à un doigt de sonication, pour des échantillons de 2 mL de solution de P123 à 2.5 wt % dans l'eau dans laquelle nous ajoutons la phase B à émulsifier (huile avec ou sans nanoparticule).

Pour la suite des études, nous avons mis en place un protocole d'émulsification reproductible qui prend en compte les contraintes suivantes :

- l'énergie ajoutée doit être suffisante pour obtenir l'émulsion la plus stable possible.
- l'échauffement doit être assez faible (la température finale doit être inférieure à 60-70°C) pour éviter la détérioration du P123 et des  $NP_{C12}$  (nous avons constaté au laboratoire une perte de l'enduction des nanoparticules à des températures de 80°C, ce qui provoque l'agrégation de celles-ci).

Utiliser un bac à glace pour empêcher l'échauffement est à éviter : on ne souhaite pas faire subir trop de variations de température au système. De plus, les micelles sont solubles à froid.

Nous avons donc essayé différents protocoles de sonication par pulses (un peu moins d'une vingtaine), en faisant varier le temps de pulse ( $t$ ), le temps de pause entre les pulse ( $p$ ), et le nombre de pulses ( $\times \#$ ). Parmi ces tests, nous avons retenu le protocole suivant :

- $t = 10$  s
- $p = 10$  s
- $\times 20$  pulses.

Ce protocole induit une température finale de l'échantillon de  $65^\circ\text{C}$  (mesurée par caméra infra-rouge), et permet la fabrication d'une émulsion stable sur les échelles de temps qui nous intéressent.

### 7.1.3 Émulsions : un système d'intérêt

Ainsi, après plusieurs séries d'échantillons, nous avons déterminé un protocole pour efficacement disperser des nanoparticules d'or dans des gouttes d'huile de taille définie, gouttes stabilisées par le P123. On pourra arguer que le système proposé s'est de beaucoup éloigné de la volonté de départ, qui était d'insérer les nanoparticules directement dans des micelles de P123 peu gonflées, comme le montre la [Figure 7.3](#), qui schématise le système prévu à la base, et le système d'émulsion auquel nous sommes arrivés.

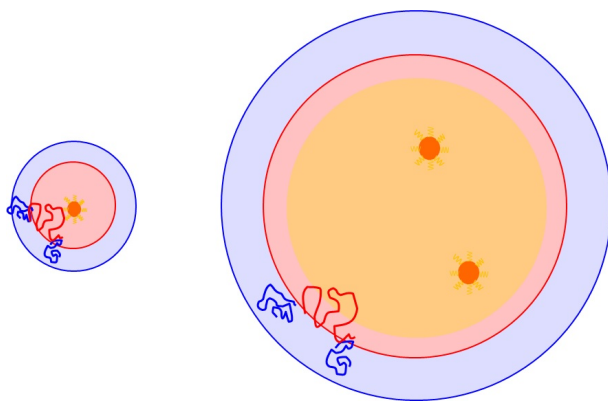


FIGURE 7.3 – Schémas des systèmes qui mélangent nanoparticules et micelles de P123. A gauche, système idéal d'une micro-émulsion qui présente des micelles faiblement gonflées avec quelques nanoparticules dans le cœur. A droite, le système expérimental d'une émulsion d'huile stabilisée par du P123. Les nanoparticules d'or sont dans les gouttes d'huile. Les schémas ne sont pas à l'échelle.

Néanmoins, ces émulsions se sont révélées être des systèmes qui offrent de nombreuses possibilités intéressantes, qu'il s'agisse de l'étude des nanoparticules en émulsions comme de la fabrication de matériaux innovants.

#### Effet des nanoparticules sur le vieillissement des émulsions

Nous avons vu au Chapitre 1 que les émulsions ne sont pas des systèmes stables d'un point de vue thermodynamique. Ces systèmes sont créés par apport d'énergie cinétique au système, et se déstabilisent avec le temps. Parmi les processus qui déstabilisent une émulsion, le plus important est le mûrissement d'Ostwald (voir Chapitre 1), qui permet, à cause d'une différence de pressions de Laplace entre deux gouttes de tailles différentes, aux "petites gouttes de se vider dans les grosses". Ce transfert d'huile entre gouttes est rendu possible grâce à une solubilité non nulle de l'huile dans l'eau.

Ainsi, les émulsions ont une "durée de vie" liée à ce phénomène. Or, dans le cas d'une émulsion dont les gouttes contiennent des particules insolubles, comme des nanoparticules d'or, il se rajoute à la pression de Laplace une autre pression, la pression osmotique. Celle-ci va s'opposer au mûrissement d'Ostwald ; et va donc fortement augmenter la durée de vie d'une émulsion.

Il s'est donc révélé très intéressant d'étudier l'effet des nanoparticules sur la durée de vie de l'émulsion, jusqu'à mettre en évidence la formation progressive d'un état d'équilibre où le mûrissement d'Ostwald est complètement arrêté (voir section suivante).

## Nanoparticules en milieu confiné, interactions et formation de supracristaux

En contrôlant la fabrication et en étant capable de prédire le vieillissement des émulsions, il est possible de générer un système de gouttes de rayon moyen connu et de quantité de nanoparticules fixée. Il est ainsi virtuellement possible de confiner le système de façon tout à fait contrôlée. Grâce à ces systèmes, nous pouvons donc étudier les interactions entre nanoparticules dans un milieu confiné à trois dimensions.

En outre, nous avons aussi vu dans le Chapitre 1 que lorsque la fraction de volume en nanoparticules au sein des gouttes d'huile  $\phi$  dépasse une fraction volumique seuil  $\phi^*$ , il y a formation de supracristaux, c'est-à-dire des arrangements ordonnés à trois dimensions entre les nanoparticules. Nous montrerons qu'il est possible de former des supracristaux stabilisés dans les gouttes d'émulsions, ainsi que d'estimer la fraction volumique seuil  $\phi^*$ .

### Solvants solubles / solvants insolubles

La vitesse de mûrissement d'Ostwald est fortement liée à la solubilité de l'huile qui compose les gouttes (voir section 7.2.1). Nous pouvons distinguer ainsi deux types d'huiles : des huiles insolubles dans l'eau, et les huiles solubles.

Le toluène est une huile très soluble dans l'eau (solubilité  $s = 5.6 \text{ mol/m}^3$ ). Ainsi, les émulsions dans le toluène vont très rapidement évoluer. Si ces émulsions contiennent des nanoparticules d'or, elles atteindront donc très rapidement leur état d'équilibre, qui sera à forte concentration en nanoparticules.

L'hexadécane est un exemple d'huile que nous considérons comme insoluble dans l'eau ( $s = 7.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol/m}^3$ ). Ainsi, l'utilisation d'une telle huile permet d'empêcher le mûrissement d'Ostwald sans même l'ajout de nanoparticules. Ainsi, nous montrerons que travailler avec des émulsions d'hexadécane permet de sonder les régimes de gouttes à faible concentration en nanoparticules.

Le dodécane est un cas intermédiaire ( $s = 2.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/m}^3$ ). Les émulsions fabriquées avec du dodécane seront donc soumises au mûrissement d'Ostwald, mais sur des temps très lents. Nous montrerons ce phénomène, et nous pointerons ainsi son intérêt lorsqu'on souhaite étudier le confinement progressif des nanoparticules.

#### 7.1.4 Émulsions étudiées

Nous avons réalisé différentes émulsions de type huile dans l'eau, avec ajout de nanoparticules dans la phase huile, en utilisant le protocole décrit à la section 7.1.2.

#### Caractéristiques des différentes huiles utilisées

Durant notre étude, nous nous sommes intéressés à la fabrication d'émulsions de type huile (+nanoparticules) dans l'eau, et stabilisées par le P123. Nous avons étudié trois huiles différentes, le toluène, le dodécane et l'hexadécane. Ces huiles présentent des propriétés physico-chimiques dans l'eau très différentes les unes des autres, qui sont présentées au [Tableau 7.1](#). Les densités et solubilités sont données dans la littérature [181], tandis que les tensions de surface huile/P123/eau ont été mesurées au laboratoire grâce au Tracker de TECLIS, qui permet des mesures des tensions de surface par un montage de type "goutte pendante".

La tension de surface du système hexadécane/P123/eau n'a pas été mesurée par manque de temps, mais l'ordre de grandeur de telles tensions de surface est de 5-10 mN/m.

huile	toluène	dodécane	hexadécane
densité $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	0.867	0.750	0.773
volume molaire $V_m \cdot 10^{-4}$ (m <sup>3</sup> /mol)	1.06	2.28	30.9
solubilité dans l'eau $s$ (mol/m <sup>3</sup> )	5.6	$2.0 \cdot 10^{-5}$	$7.9 \cdot 10^{-8}$
coefficient de diffusion de l'huile dans l'eau $D \cdot 10^{-10}$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	8.6	6.2	5.3
tension de surface huile/P123/eau $\gamma$ (mN/m)	5.2	7.9	/

Tableau 7.1 – Caractéristiques des trois huiles utilisées.

### Échantillons préparés

Pour la préparation des émulsions, nous avons d'abord préparé des suspensions de nanoparticules d'or dans de l'huile (toluène, dodécane ou hexadécane) à différents rapports massiques  $X_i$  wt%. Ces suspensions sont préparées plusieurs jours à l'avance, et les nanoparticules sont dispersées grâce à un bain à ultrasons.

Ensuite, les émulsions sont préparées en mélangeant suspension de nanoparticules et 2 mL de solution micellaire à 2.5 wt% dans H<sub>2</sub>O suivant le protocole décrit précédemment (section 7.1.2). Afin de comparer les systèmes avec différentes huiles, nous avons travaillé pour tous les échantillons avec deux rapports massiques  $r = \frac{m_{huile}}{m_{PFO}}$  possibles, 0.3 ou 3. Ces deux rapports ont été choisis car ils donnent des tailles de gouttes moyennes initiales de 50 et 100 nm environ respectivement.

Les échantillons sont libellés de la manière suivante : E  $r$  huile Au  $y_{ini}$  date.

"E" signale qu'il s'agit d'une émulsion, " $r$ " donne la quantité d'huile ajoutée, "huile" donne le type d'huile utilisé (dod, tol ou hexad), "Au  $y_{ini}$ " donne la fraction massique d'or initiale dans les gouttes et "date=mois/année" donne la date de fabrication de l'émulsion.

Le [Tableau 7.2](#) liste les émulsions préparées.

dodécane	toluène	hexadécane
E 0.3 dod Au 1 11/12	E 0.3 tol Au 1 05/14	E 0.3 hexad Au 1 05/14
E 0.3 dod Au 2 11/12	/	/
E 0.3 dod Au 5 11/12	E 0.3 tol Au 5 05/14	E 0.3 hexad Au 5 05/14
E 0.3 dod Au 10 11/12	E 0.3 tol Au 10 05/14	E 0.3 hexad Au 10 05/14
E 0.3 dod Au 20 11/12	E 0.3 tol Au 20 05/14	E 0.3 hexad Au 20 05/14
E 0.3 dod Au 30 03/13	/	/
E 0.3 dod Au 40 03/13	/	/
E 0.3 dod Au 50 03/13	/	/
E 3 dod Au 1 03/13	E 3 tol Au 1 05/14	E 3 hexad Au 1 05/14
E 3 dod Au 2 03/13	/	/
E 3 dod Au 5 03/13	E 3 tol Au 5 05/14	E 3 hexad Au 5 05/14
E 3 dod Au 10 03/13	E 3 tol Au 10 05/14	E 3 hexad Au 10 05/14
E 3 dod Au 20 03/13	E 3 tol Au 20 05/14	E 3 hexad Au 20 05/14

Tableau 7.2 – Émulsions d'huile + nanoparticules dans du P123 à 2.5 wt %

## 7.1.5 Protocole expérimental

### SAXS, SANS et USANS

De premières mesures des émulsions ont été effectuées en USANS (ligne TPA, LLB) en novembre 2012, puis en SANS (ligne PAXE, LLB) en avril 2013. La ligne TPA permet de mesurer les très petits angles, donc les plus grandes tailles (voir Chapitre 2), tandis que PAXE avait pour configuration  $3 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour les mesures en SAXS *in situ*, après des premiers tests au Nanostar de l'IBBMC ou sur le SAXS du LPS, les échantillons ont été étudiés en février 2013 (ligne SWING - SOLEIL), puis un an plus tard en mai 2014 (ligne D2AM, ESRF).

A SOLEIL, sur la ligne SWING, deux configurations ont été utilisées, et une fois les données soustraites et mises en absolu, les deux signaux ont été associés pour obtenir une gamme en  $q$  totale de  $1.6 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 5.5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , afin d'avoir des informations sur la taille des gouttes et sur les nanoparticules d'or dans ces gouttes.

Tandis qu'à l'ESRF, sur la ligne D2AM, une seule configuration centrée sur la gamme de vecteurs de diffusion  $1.0 \cdot 10^{-3} \leq q \leq 1.6 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  a été utilisée. Dans ce cas nous avons recentré la gamme en  $q$  pour étudier le signal des nanoparticules d'or.

### Études au cryo-MET et DLS

Pour le cryo-MET, le protocole de préparation est similaire à celui décrit dans le Chapitre 2. Néanmoins, avant la préparation des grilles de cryo-MET, du molybdate d'ammonium est ajouté dans l'eau (concentration en solution de 5 g/L). Celui-ci reste en solution sans interagir avec les gouttes, et permet de renforcer le contraste entre gouttes d'huile (+nanoparticules) et la phase aqueuse et ceci sans perturber le système (les tailles des objets ont été mesurées avant et après ajout du molybdate par DLS)

Trois échantillons ont été étudiés en juin 2013, et deux autres en mai-juin 2014.

Enfin les échantillons ont été mesurés en DLS (avec une dilution x10) la semaine suivant leur préparation, ainsi que plusieurs mois après.

## 7.2 Étude d'émulsions contenant des nanoparticules d'or

### 7.2.1 Vieillessement, effet de l'huile

Nous avons vu au Chapitre 1 que, pour des émulsions huiles dans l'eau, la variation de taille d'une goutte dépend de certains paramètres physiques de l'huile, notamment sa solubilité dans l'eau  $s$ . Plus la solubilité de l'huile est basse, plus  $\frac{dR}{dt}$  tend vers zéro, et moins les variations de taille seront rapides (voir équation 1.30 du Chapitre 1).

Il est possible d'estimer les temps en jeu dans le phénomène de mûrissement. Soit  $R_i$  le rayon moyen initial des gouttes d'émulsion, on peut définir une vitesse caractéristique de mûrissement d'une émulsion [182] de la façon suivante :

$$v_{mur} = \frac{dR_i^3}{dt} = \frac{8\gamma V_m s D}{9RT} \quad (7.1)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits, et  $s$  la solubilité exprimée en fraction de volume. Le [Tableau 7.3](#) donne la vitesse caractéristique de mûrissement des trois émulsions toluène/dodécane/hexadécane dans l'eau, ainsi que les temps caractéristiques de déstabilisation pour  $R_i = 100 \text{ nm}$ .



huile	$v_{mur}$ (m <sup>3</sup> /s)	$t_m = R_i/v_{mur}$
dodécane	$1.82 \cdot 10^{-27}$	6 jours
hexadécane	$7.12 \cdot 10^{-30}$	1615 jours
toluène	$1.00 \cdot 10^{-22}$	10 s

Tableau 7.3 – Vitesse et temps typiques de mûrissement pour des émulsions huile dans l’eau de rayon initial moyen  $R_i = 100$  nm. (remarque : pour l’hexadécane, la tension de surface  $\gamma$  n’a pas été mesurée, nous avons pris comme valeur typique 5 mN/m).

Une émulsion faite d’hexadécane, dont la solubilité est très basse dans l’eau, aura comme on peut le voir naturellement une évolution très lente. Pour ces émulsions, nous considérons que le mûrissement d’Ostwald est nul, et le système peut être étudié comme étant exactement le système à l’état initial.

A l’inverse, le toluène étant une espèce très soluble dans l’eau, les émulsions de toluène vont présenter des temps de mûrissement très courts.

## 7.2.2 Vieillessement d’une émulsion, effet de l’or

Nous avons détaillé au Chapitre 1 les processus qui peuvent déstabiliser une émulsion. Le premier est le phénomène de crémage simplement dû aux différences de densité entre les gouttes d’huile et le solvant.

Nous avons pour des gouttes de dodécane (avec et sans or) mesuré ces phénomènes de crémage par un montage de mesure de transmission laser. L’échantillon était placé dans un capillaire plat de  $0.2 \times 2$  mm<sup>2</sup> à la verticale. Un faisceau laser de longueur d’onde 635 nm (rouge) traverse le capillaire plat, et une photodiode nous a permis de mesurer la transmission du faisceau laser le long de l’axe  $z$ .

Pour l’échantillon E 3 dod sans or, la photo du capillaire plat ainsi que la courbe d’absorption laser sont donnés en [Figure 7.4](#). Sur la photo, le phénomène de crémage est bien visible.

Nous avons aussi vu que l’ajout d’or peut permettre de réduire voire annuler le phénomène de crémage, simplement car la présence d’or dans les gouttes change la densité de celles-ci. Nous avons mesuré par transmission laser l’effet de la quantité d’or dans des gouttes de dodécane de la série E 3 dod Au 1 à 20. On constate bien une disparition progressive du phénomène de crémage. Celui-ci n’est plus observé pour  $y_{init} = 0.2$  (20 %) ([Figure 7.4](#)). Or la théorie prévoit que le crémage devient nul pour un  $y^* = 0.33$  dans le dodécane (voir Chapitre 1). Ceci indique que la fraction massique dans les gouttes est supérieure à celle introduite initialement  $y_{init}$ . Il y a donc forcément eu un changement dans les tailles de gouttes. Ceci est une manifestation du mûrissement d’Ostwald.

Le second processus et le plus important est le mûrissement d’Ostwald. Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu’une émulsion d’huile sans or dans l’eau finirait invariablement par se déstabiliser au cours du temps. Nous avons expérimentalement vérifié ce phénomène grâce à une étude de l’émulsion E 3 dod sans or en DLS au cours du temps. Les résultats de DLS sont donnés en [Figure 7.5](#), et on constate bien que le diamètre moyen des gouttes d’émulsions grossit au cours du temps.

Lorsque des nanoparticules sont présentes dans les gouttes, celles-ci induisent une pression osmotique qui va s’opposer au mûrissement d’Ostwald (voir Chapitre 1). La stabilité des émulsions est donc renforcée. Nous caractérisons les émulsions par un rayon moyen initial  $R_i$  et une fraction volumique en nanoparticules initiale dans les gouttes  $\phi_{ini}$ . Rappelons que les gouttes d’émulsion vont mûrir vers un état d’équilibre caractérisé par un rayon moyen final  $R_f < R_i$ , tel que l’ensemble des gouttes encore présentes dans l’émulsion voit leur mûrissement d’Ostwald bloqué par la pression osmotique due à la présence des nanoparticules d’or dans ces gouttes. Une première approximation de cet état final est donné par l’égalité des pressions de Laplace et osmotique dans les gouttes :

$$P(R_f) = \Pi(R_f, R_i, \phi_{ini}) \quad (7.2)$$

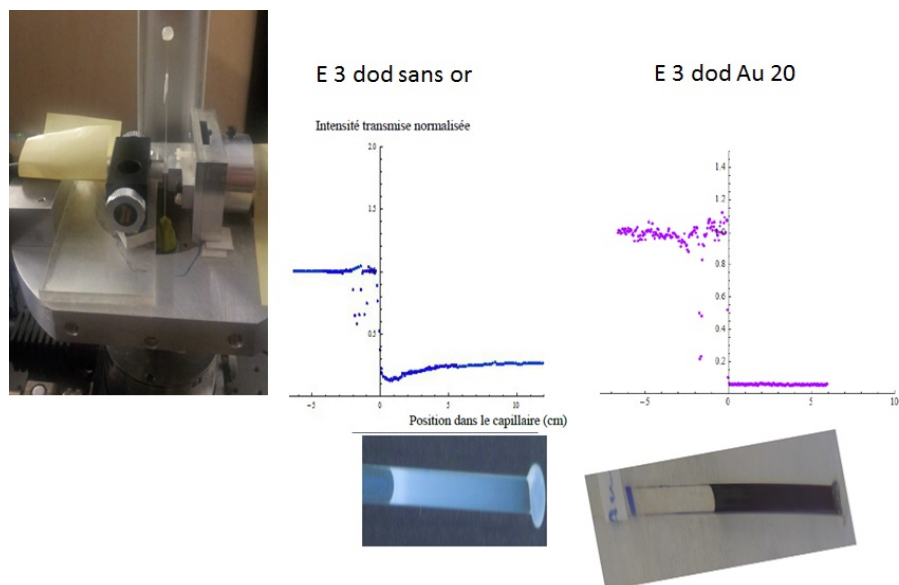


FIGURE 7.4 – Mesures du phénomène de crémage par transmission laser. A gauche, photo du montage avec le capillaire placé à la verticale, un moteur permettant de déplacer le capillaire suivant la hauteur. Au milieu, les résultats pour une émulsion en absence d’or, un mois après sa fabrication. A droite, une émulsion avec 20 wt% d’or dans les gouttes. Pour chaque échantillon, on donne la transmission laser en fonction de la hauteur dans le capillaire, et une photo de l’échantillon avec la hauteur correspondant à l’axe du graphe. Le cas sans or montre bien que le phénomène de crémage est présent. Tandis qu’avec or, la transmission est constante le long du capillaire.

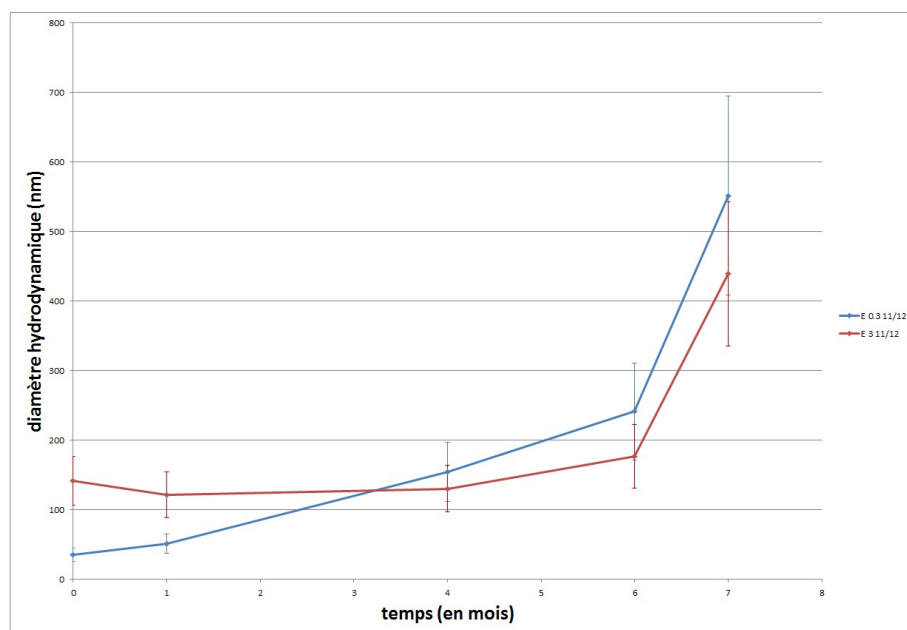


FIGURE 7.5 – Mesures par DLS du diamètre hydrodynamique d’émulsions E 0.3 dod (bleu) et E 3 dod (rouge) sans nanoparticules, en fonction du temps.

où  $P(R)$  est la pression de Laplace,  $\Pi$  la pression osmotique,  $R_i$  le rayon moyen initial,  $R_f$  le rayon moyen final et  $\phi_{ini}$  la fraction volumique initiale en nanoparticules dans les gouttes d’huile (voir Chapitre 1).

Nous connaissons grâce à la DLS le rayon moyen initial  $R_i$  des gouttes, ainsi que par les conditions de préparation la fraction volumique initiale  $\phi_{ini}$  (liée à la fraction massique initiale  $y_{ini}$ ). Nous allons pouvoir ainsi estimer l’état final des gouttes d’émulsions.

### 7.2.3 Émulsions dans le dodécane, une évolution lente

Nous avons étudié les émulsions effectuées dans le dodécane par DLS, diffusion de neutrons et rayons X aux (très) petits angles ainsi que par cryo-microscopie pour caractériser ces systèmes.

Ces échantillons ont été étudiés sur des échelles de temps très longues, pendant plus d'un an. Ceci a permis de mettre en avant les modifications lentes au sein des émulsions.

#### Prédiction théorique sur l'état final des émulsions

Pour l'ensemble des échantillons, nous avons mesuré par DLS le rayon initial moyen des gouttes. Pour les échantillons E3, donc avec le plus d'huile, celui-ci oscille autour d'une valeur moyenne de 75 nm, tandis qu'il n'est que de 20 nm pour les échantillons E 0.3 contenant peu d'huile. La polydispersité est d'environ 30 %. Grâce à cette donnée, nous avons pu estimer le rayon moyen final des gouttes d'émulsion ainsi que la fraction volumique finale en nanoparticules dans celles-ci en égalisant pression de Laplace et pression osmotique, comme le montre la [Figure 7.6](#) (pour l'échantillon E 3 dod Au 20).

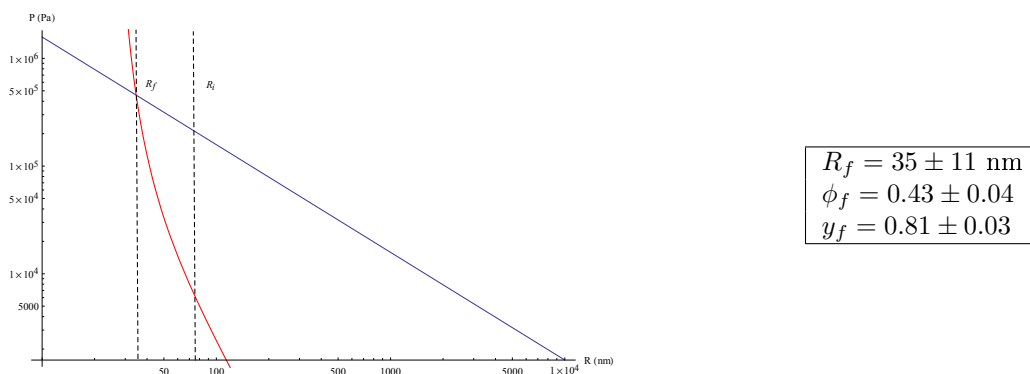


FIGURE 7.6 – (à gauche) Pression de Laplace (en bleu) et pression osmotique (rouge) en Pascal en fonction du rayon moyen des gouttes. Les rayons moyens initiaux ( $R_i$ ) et finaux ( $R_f$ ) sont indiqués par des droites en pointillées. (à droite) Rayon moyen des gouttes, fraction volumique et fraction massique en nanoparticules dans les gouttes obtenus pour l'état final par égalité des pressions. Résultats obtenus pour l'échantillon E 3 dod Au 20, pris avec un rayon initial de  $75 \pm 22.5$  nm (polydispersité de 30 %).

Le [Tableau 7.4](#) récapitule les valeurs des fractions massiques et volumiques à l'état initial ; ainsi que les rayons finaux moyens, et les fractions massiques et volumiques finales obtenus par cette méthode.

Notons que pour les échantillons E 0.3, qui contiennent peu d'huile, les rayons finaux des gouttes sont très bas. Or dans le calcul nous négligeons l'épaisseur de la couche de tensioactif à la surface des gouttes, ce qui n'est plus valable pour des rayons si petits. Les rayons finaux sont donc plutôt attendus comme étant de l'ordre de grandeur des rayons micellaires, avec des systèmes de micelles faiblement gonflées. Quant aux fractions volumiques finales, elles sont dans ce cas très élevées. Le système final est donc censé se rapprocher de nanoparticules dans une organisation compacte piégées dans des micelles légèrement gonflées.

#### Une diminution en taille des gouttes

Peu après leur fabrication, les émulsions ont été étudiées en DLS afin d'avoir une estimation de la taille des gouttes d'émulsions, ainsi qu'en diffusion de neutrons aux (très) petits angles.

Les résultats DLS des échantillons E 3 au cours du temps sont donnés à la [Figure 7.7](#). On constate bien pour l'ensemble des échantillons une baisse graduelle du rayon moyen des gouttes avant de se stabiliser. Notons que pour les échantillons E 0.3 (non montrés), les rayons hydrodynamiques moyens finaux observés par DLS ne sont que très légèrement supérieurs aux rayons hydrodynamiques de micelles de P123 pur, ce qui indique bien que dans ce cas, le système final est composé de micelles faiblement gonflées.

échantillon	$R_i$ (nm)	$\phi_i$ (wt)	$\phi_i$	$R_f$ (nm)	$\phi_f$	$y_f$	#Np/goutte
E 0.3 dod Au 1	$20 \pm 6$	0.01	0.002	$3 \pm 1$	$0.70 \pm 0.03$	$0.93 \pm 0.02$	2
E 0.3 dod Au 2	$20 \pm 6$	0.02	0.004	$4 \pm 1$	$0.68 \pm 0.03$	$0.92 \pm 0.02$	5
E 0.3 dod Au 5	$20 \pm 6$	0.05	0.009	$5 \pm 1$	$0.65 \pm 0.03$	$0.91 \pm 0.02$	10
E 0.3 dod Au 10	$20 \pm 6$	0.1	0.019	$6 \pm 2$	$0.62 \pm 0.04$	$0.90 \pm 0.02$	17
E 0.3 dod Au 20	$20 \pm 6$	0.2	0.043	$8 \pm 3$	$0.59 \pm 0.04$	$0.89 \pm 0.02$	38
E 0.3 dod Au 30	$20 \pm 6$	0.3	0.071	$10 \pm 3$	$0.57 \pm 0.04$	$0.88 \pm 0.02$	71
E 0.3 dod Au 40	$20 \pm 6$	0.4	0.106	$12 \pm 4$	$0.56 \pm 0.04$	$0.88 \pm 0.02$	121
E 0.3 dod Au 50	$20 \pm 6$	0.5	0.152	$13 \pm 4$	$0.55 \pm 0.04$	$0.87 \pm 0.02$	151
E 0.3 dod Au 60	$20 \pm 6$	0.6	0.211	$15 \pm 5$	$0.53 \pm 0.04$	$0.86 \pm 0.02$	224
E 3 dod Au 1	$75 \pm 22.5$	0.01	0.002	$11 \pm 4$	$0.56 \pm 0.03$	$0.88 \pm 0.02$	93
E 3 dod Au 2	$75 \pm 22.5$	0.02	0.004	$14 \pm 4$	$0.54 \pm 0.04$	$0.87 \pm 0.02$	185
E 3 dod Au 5	$75 \pm 22.5$	0.05	0.009	$20 \pm 6$	$0.50 \pm 0.04$	$0.85 \pm 0.02$	500
E 3 dod Au 10	$75 \pm 22.5$	0.1	0.019	$26 \pm 9$	$0.47 \pm 0.04$	$0.83 \pm 0.02$	1032
E 3 dod Au 20	$75 \pm 22.5$	0.2	0.043	$35 \pm 11$	$0.43 \pm 0.04$	$0.81 \pm 0.03$	2304

Tableau 7.4 – Pour l’ensemble des échantillons dans le dodécane : valeurs des fractions massiques et volumiques en nanoparticules initiales, et estimations des valeurs finales (rayon moyen et fractions en nanoparticules). Le nombre de nanoparticules par gouttes vaut  $= \frac{\phi_f R_f^3}{R_{app}^3}$

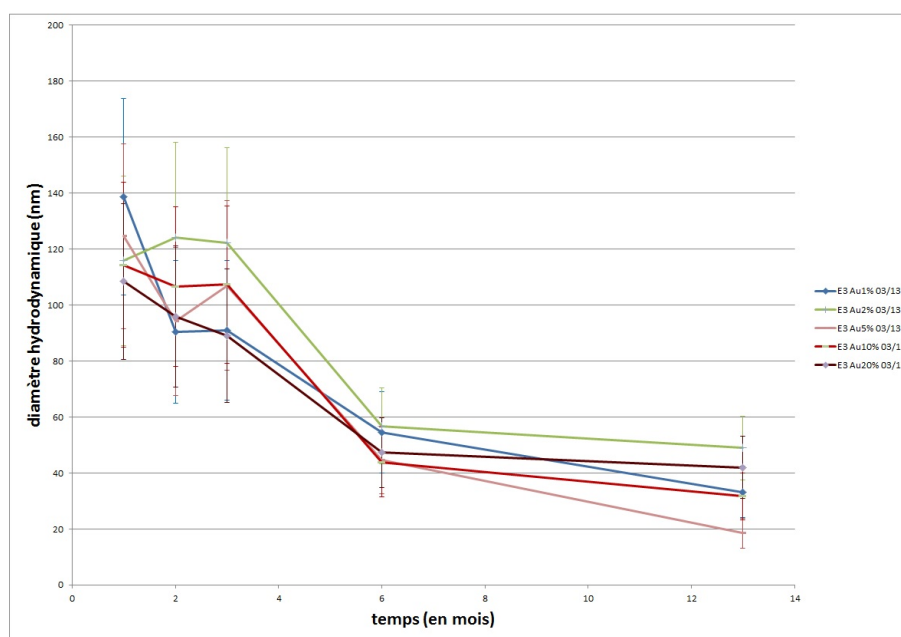


FIGURE 7.7 – Mesures par DLS du diamètre hydrodynamique des émulsions E 3 dod avec différentes concentrations initiales en nanoparticules, en fonction du temps.

Constatons que l’évolution du système avec le dodécane est assez lente, avec environ six mois avant d’avoir une stabilisation des tailles trouvées en DLS.

Le phénomène de diminution des tailles moyennes des gouttes d’émulsion a pu aussi être vu par diffusion de neutrons. La Figure 7.8 montre les spectres USANS obtenus sur TPA pour les émulsions E 3 dod Au  $y_{ini}$ , donc les plus gonflées en huile, avec différentes quantités d’or, moins d’un mois après la formation de l’émulsion. Le signal des plus grandes gouttes est ainsi accessible, avec des rayons d’objets d’environ 100 nm (l’ajout de l’or n’a pas d’effet notable sur la taille des gouttes). Or, après 5 mois, de nouvelles mesures sur TPA sur les mêmes échantillons n’ont plus donné aucun signal, preuve que les tailles des gouttes ont fortement diminuées dans l’intervalle.

A cause d’une densité de longueur de diffusion proche du  $D_2O$  et d’une faible concentration, l’or n’est

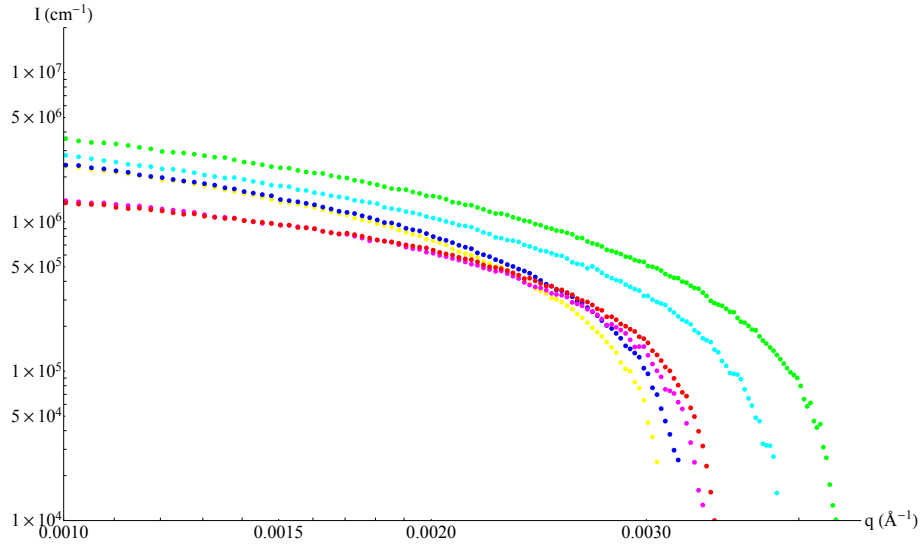


FIGURE 7.8 – Mesures de l’intensité diffusée en fonction du temps en USANS (ligne TPA du LLB) des échantillons E 3 dod sans or (jaune), Au 1 (vert), 2 (cyan), 5 (bleu), 10 (rose) et 20 (rouge), moins d’un mois après formation des émulsions. Les rayons de Guinier des plus gros objets présents en solution sont mesurables. Quelques mois plus tard, de nouvelles mesures sur TPA ont montré qu’il n’y avait plus de signal mesurable dans ces gammes de vecteurs de diffusion.

pas observable par diffusion de neutrons (même par des méthodes de variation de contraste), néanmoins la méthode est très intéressante pour étudier le signal dû au P123. La Figure 7.9 montre le spectre SANS de E 0.3 dod Au 5 un mois et cinq mois après la préparation de l’émulsion (échantillons 11/12 et 03/13, mesurés en avril 2013). On constate que l’échantillon à 1 mois présente un signal très polydisperse d’objets de rayon d’environ 80 à 100 nm ; là où le signal à 5 mois est beaucoup plus proche d’un signal micellaire classique avec un rayon de cœur de 6.5 nm et une couronne de 3.0 nm. Ainsi, le système a bien évolué avec une diminution progressive des gouttes. En outre, comme nous l’avons vu théoriquement, la pression osmotique n’arrive pas à contrebalancer la pression de Laplace avant que la majorité du dodécane n’ait quitté les gouttes d’émulsion par mûrissement d’Ostwald.

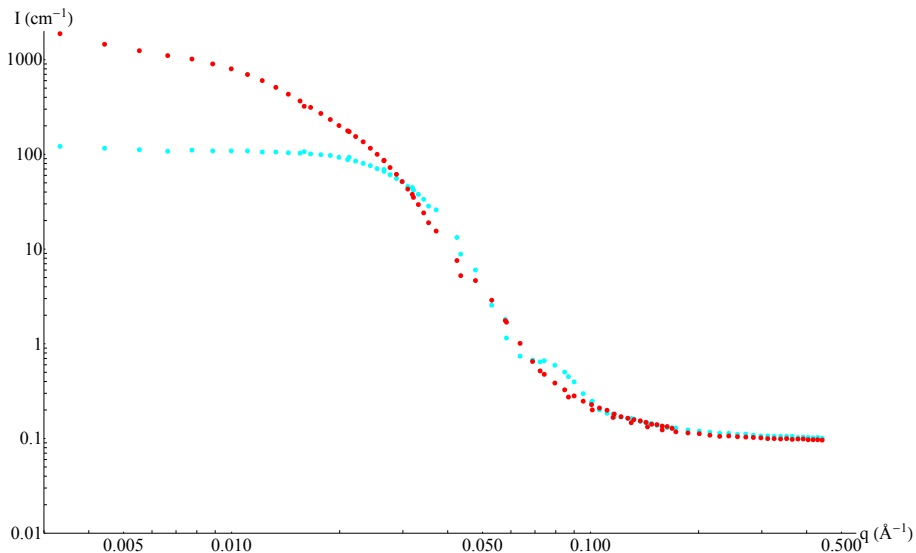


FIGURE 7.9 – Mesures de l’intensité diffusée en fonction du temps en SANS (ligne PAXE du LLB) des échantillons E 0.3 dod Au 5 11/12 (en cyan) et 03/13 (en rouge), acquis en avril 2013, soit un mois et cinq mois après fabrication de l’émulsion respectivement.

## Cryo-microscopie : taille des gouttes et organisation des nanoparticules d'or

En juin 2013, un échantillon E 3 dod sans or (fabriqué une semaine avant pour éviter la déstabilisation) et deux échantillons avec or (E 0.3 dod Au 50 03/13 et E 3 dod Au 20 03/13) ont été observés en cryo-MET. Pour ce faire, nous avons rajouté peu avant la préparation des grilles du molybdate d'ammonium dans la solution (concentration 5 g/L), pour rajouter du contraste électronique entre les gouttes d'huile (+ nanoparticules) et le solvant (+ agent de contraste). Les images obtenues sont présentées à la [Figure 7.10](#) et en [Annexe B](#).

La Figure 7.10 est une image de l'échantillon E 3 dod Au 20 03/13. On constate bien la présence de nanoparticules d'or dans les gouttes d'émulsion. En outre, nous pouvons déduire de ces images que les nanoparticules d'or sont réparties en volume au sein de la goutte d'émulsion. En effet, une répartition au centre de la goutte aurait conduit à un fort renforcement du contraste au centre. De même, une répartition en surface donnerait un renforcement du contraste à la surface des gouttes.

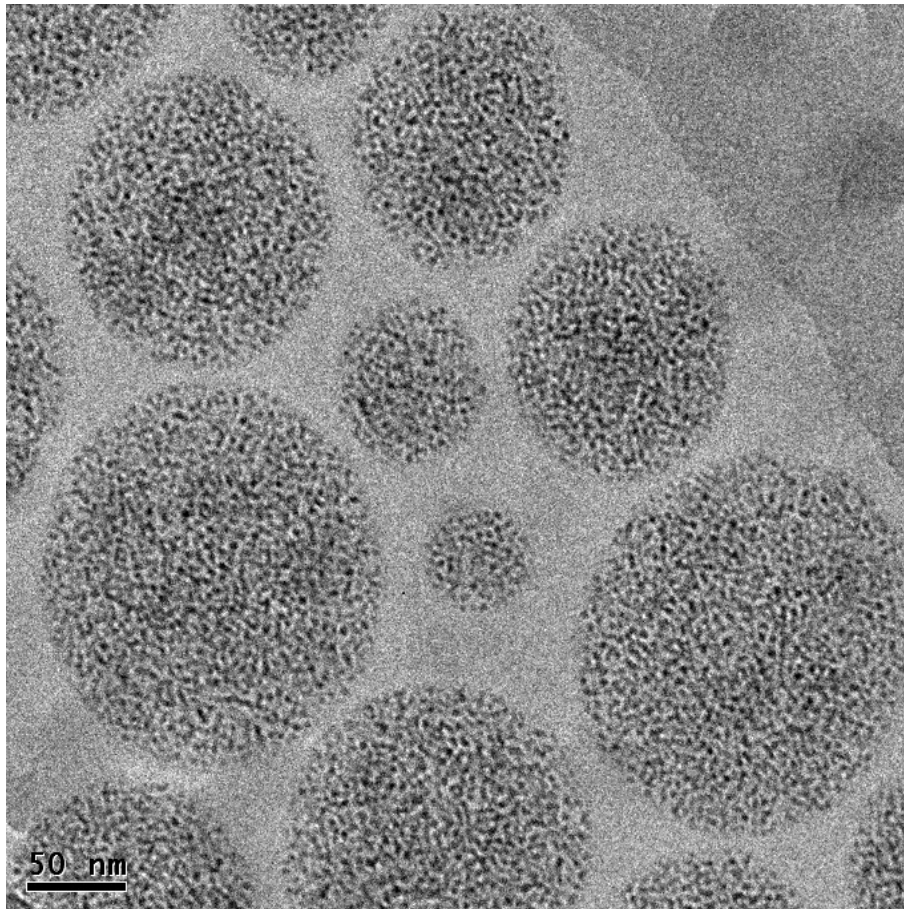


FIGURE 7.10 – Image de cryo-microscopie électronique à transmission de l'échantillon E 3 dod Au 20.

Nous avons pu à partir des images de cryo-MET mesurer une taille typique des gouttes d'émulsion et comparer ces tailles avec celles-obtenues en DLS (voir [Annexe B](#) pour les images de cryo-MET ainsi que la comparaison avec la DLS). La correspondance entre les deux méthodes est très bonne, avec des tailles moyennes correspondant à la distribution en nombre obtenue en DLS, et les plus gros objets dont les tailles sont en accord avec la distribution en intensité obtenue en DLS (voir [Chapitre 2](#) pour les distributions de populations en fonction du nombre d'objets ou de l'intensité).

## Confinement croissant des nanoparticules d'or dans les gouttes et état final

Pour étudier le signal des nanoparticules d'or, nous nous sommes encore une fois tournés vers le SAXS *in situ* : sur la ligne SWING en février 2013 et sur la ligne D2AM en mai 2014.

La Figure 7.11 montre les spectres des échantillons E 0.3 dod Au 1, 2 (11/12), 5, 10, 20, 30, 40, 50 et 60 (03/13) obtenus sur D2AM en mai 2014, soit plus d'un an après leur préparation. On constate sur la Figure que pour les échantillons contenant peu d'or (Au 1 à 5), le signal est celui de nanoparticules isolées auquel on rajoute une contribution des micelles gonflées aux petits angles. Ceci est bien en accord avec la théorie, car les micelles gonflées ne contiennent que peu de nanoparticules d'or, il n'y a donc pas un signal fort associé aux interactions entre nanoparticules.

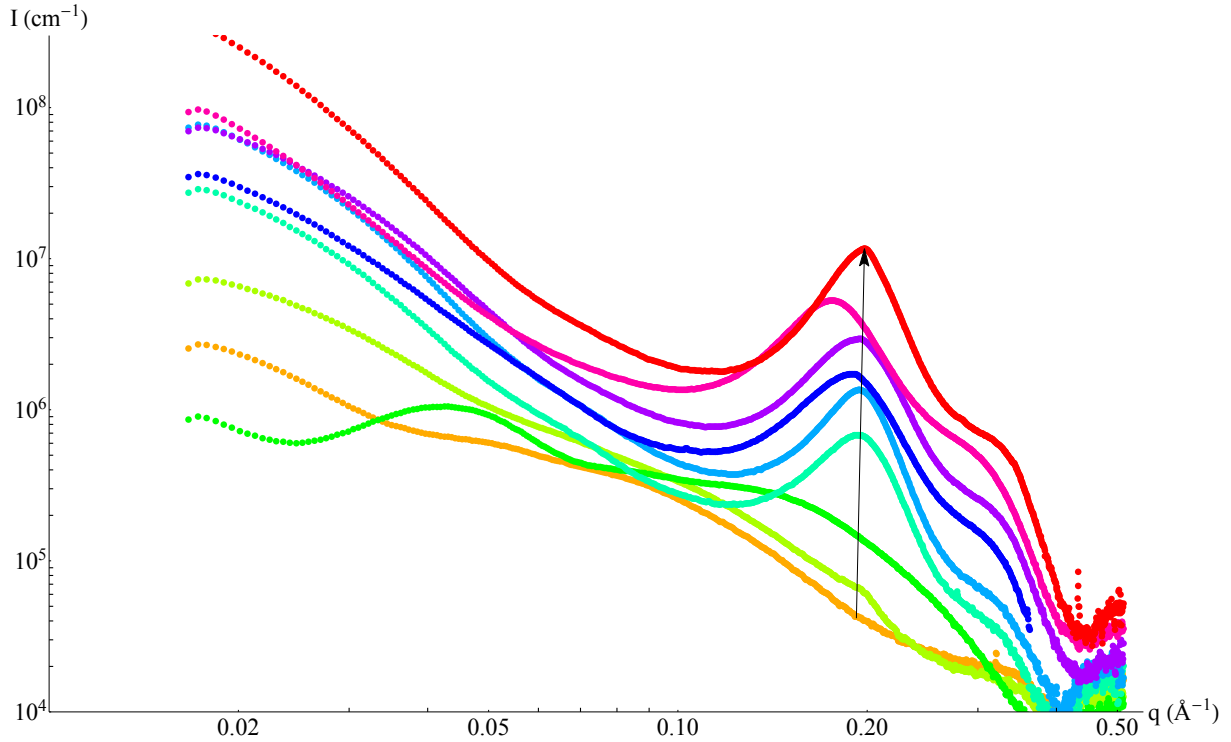


FIGURE 7.11 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en échelle log-log de la série E 0.3 dod en présence de nanoparticules (de Au 1 à Au 60). La flèche indique la quantité croissante en nanoparticules. Au 1 : orange, Au 2 : jaune-vert, Au 5 : vert, Au 10 : bleu-vert, Au 20 : bleu clair, Au 30 : bleu foncé, Au 40 : violet, Au 50 : rose et Au 60 : rouge.

Pour des quantités supérieures de nanoparticules ajoutées, on constate un pic de corrélation fort autour de  $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ , qui montre que les nanoparticules sont en interactions dans les gouttes. Ce pic d'interactions peut être modélisé par un modèle de Percus-Yevick de sphères dures, avec  $R_{HS}$  le rayon de sphères dures et  $\phi_{HS}$  la fraction volumique de sphères dures. Dans le cas de nanoparticules d'or dans le dodécane, les études en "bulk" ont montré qu'en plus d'une interaction de sphères dures, il est attendu aux petits angles une interaction attractive dû à des forces de Van der Waals entre les cœur d'or (mais très faibles pour les  $NP_{C12}$  grâce aux chaînes de dodécane-thiol) ainsi qu'une autre interaction attractive associée à des effets entre ligands et solvant [183]. Néanmoins, il est difficile de quantifier directement cette interaction attractive car une partie du signal d'interaction se retrouve "noyé" dans celui des gouttes d'émulsion. C'est pourquoi le modèle de sphères dures nous a semblé une bonne première approximation pour décrire les données SAXS.

Grâce au pic d'interaction, nous pouvons mesurer la fraction volumique de nanoparticules en interactions,  $\phi_{HS}$ , qui est de 0.39 (pour E 0.3 dod Au 10), 0.43 (Au 20), 0.36 (Au 30), 0.37 (Au 40), 0.35 (Au 50) et 0.42 (Au 60). Ces fractions volumiques de sphères dures sont associées à un rayon de sphères dures  $R_{HS} = 1.7 \pm 0.1 \text{ nm}$  légèrement inférieur au rayon apparent  $R_{app} = 2.0 \text{ nm}$  des nanoparticules, ce qui peut indiquer une interpénétration entre les chaînes de dodécane-thiol qui recouvrent les nanoparticules. On remarque que l'échantillon E 3 Au 50 03/13 présente un rayon de sphères dures légèrement plus grand de  $R_{HS} = 1.8 \pm 0.1 \text{ nm}$ .

Notons que ces fractions volumiques d'objets en interactions sont plus petites que les fractions volumiques de nanoparticules dans les gouttes attendues théoriquement (supérieures à 0.5, voir Tableau 7.4). Ceci est sans doute la signature que notre modèle théorique est bien trop simplifié pour être exact.

Néanmoins, ceci peut aussi être dû au fait que le système n'est pas encore à l'état final.

Pour s'en assurer, comparons les spectres des échantillons E 0.3 dod Au 20 et E 3 dod Au 20 pris à un an d'écart. Ceux-ci sont présentés à la [Figure 7.12](#).

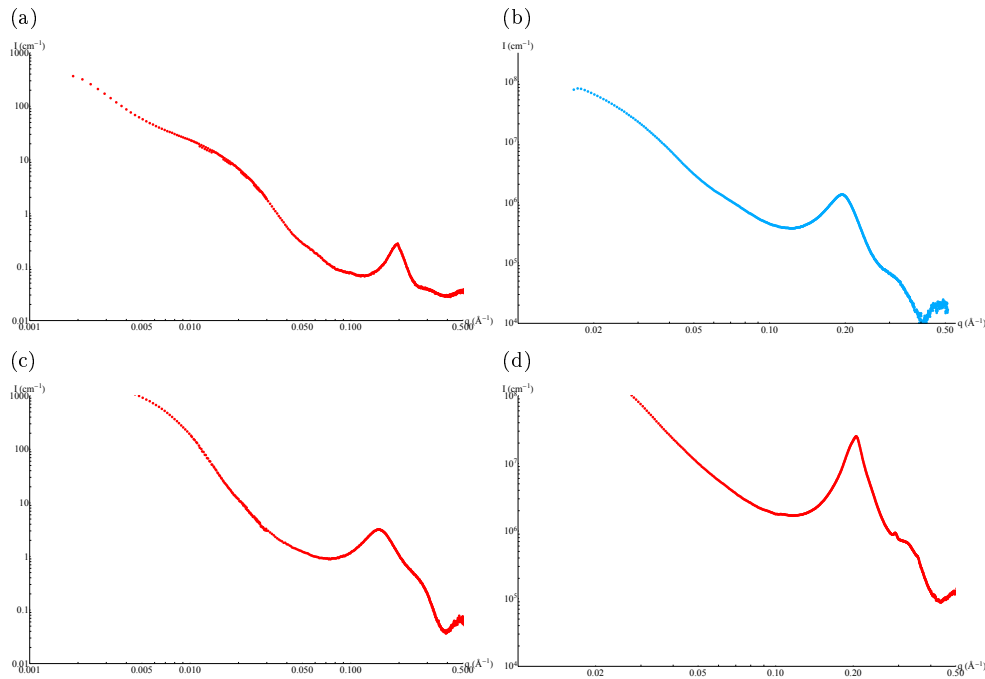


FIGURE 7.12 – Spectre SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  de l'échantillon E 0.3 dod Au 20 11/12 à SOLEIL en février 2013 (a) et à l'ESRF en mai 2014 (b), ainsi que de l'échantillon E 3 dod Au 20 11/12 à SOLEIL en février 2013 (c) et E 3 dod Au 20 03/13 à l'ESRF en mai 2014 (d). Les spectres sont donnés en échelle log-log. La gamme en  $q$  à SOLEIL et à l'ESRF n'est pas la même.

Pour l'échantillon E 0.3 dod Au 20 11/12, nous constatons que le pic d'interactions entre nanoparticules d'or est très similaire entre les deux spectres, avec notamment une fraction volumique de sphères dures de 0.42 (SOLEIL 13) et 0.43 (ESRF 14), toutes les deux associées à un rayon de sphères dures de 1.7 nm. Ceci indique que ces échantillons ont atteint un état d'équilibre, et n'ont que peu évolué en un an.

Pour l'échantillon E 3 dod Au 20 11/12, le signal est bien plus différent. En effet, en février 2013, le spectre présente uniquement un pic de corrélation associé à une fraction volumique de nanoparticules de 0.35. En mai 2014, le signal présente un pic mieux défini, sur lequel pousse un pic de Bragg d'un ordre supracristallin. Ceci indique qu'en un an, les gouttes d'émulsion ont perdu du dodécane, la concentration en nanoparticules a augmenté, au point d'atteindre la fraction volumique seuil de cristallisation  $\phi^*$ . Remarquons que comme le signal supracristallin est en coexistence avec un fort pic d'interaction, il y a coexistence de supracristaux et de nanoparticules fortement corrélées mais non ordonnées dans les gouttes. Les deux états sont supposés présenter des fractions volumiques de nanoparticules proches, car on est à la transition entre système désordonné et système ordonné. Nous pouvons modéliser le terme d'interaction associé à ce pic de corrélation et obtenir la fraction volumique de sphères dures en interactions (voir [Figure 7.13](#)). Ainsi, nous estimons la fraction volumique seuil  $\phi^* = 0.5$  pour la fabrication de supracristaux issus de  $NP_{C12}$  dans le dodécane.

Cette valeur de  $\phi^*$  est celle attendue pour des systèmes de sphères dures, ce qui indiquerait que le comportement des  $NP_{C12}$  dans le dodécane n'est pas si éloigné d'un comportement de sphères dures pures.



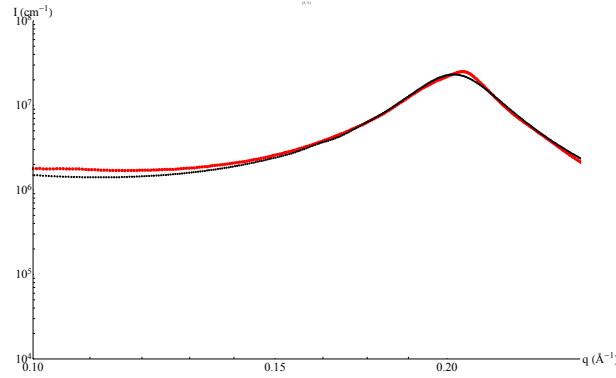


FIGURE 7.13 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en échelle log-log de l'échantillon E 3 dod Au 20 03/13 obtenu à D2AM en mai 2014, zoom sur le pic de corrélation entre nanoparticules. En noir est donné le fit de ce pic de corrélation. Ce fit est associé à une fraction de volume de nanoparticules en interaction de 0.5. La différence entre le fit et la courbe expérimentale est due au fait qu'en plus du pic de corrélation il existe un pic de Bragg.

#### 7.2.4 Émulsions dans l'hexadécane, sonder les régimes de faibles interactions entre nanoparticules

Nous avons vu précédemment que l'hexadécane avait la particularité d'être une huile de très faible solubilité, ce qui entraîne que le phénomène de mûrissement d'Ostwald est particulièrement lent pour des émulsions faites de cette huile (voir Tableau 7.3). En outre, le phénomène est encore ralenti avec l'ajout de nanoparticules grâce à la pression osmotique.

Ainsi, les temps de maturation très longs pour ce système nous permettent de considérer l'émulsion préparée initialement comme un état stable sur des échelles de temps de plusieurs mois. Ceci permet des études, notamment en SAXS *in situ*, des émulsions dans un état très proche de l'état initial.

Ainsi, si nous nous intéressons au spectre obtenu sur D2AM en mai 2014 de l'émulsion E 3 hexad Au 20 - 05/14 présenté à la Figure 7.14, nous constatons la présence d'un signal de nanoparticules d'or sphériques (avec un plateau aux petits angles suivi d'une oscillation à  $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ ), auquel s'ajoute une remontée aux plus petits angles qui est le signal des gouttes d'émulsions. Les nanoparticules ont pour rayon de cœur d'or  $1.1 \pm 0.1 \text{ nm}$ , et une polydispersité de 14 %, ce qui est bien accord avec les tailles attendues. En outre, le signal correspond bien à celui d'objets dilués en très faibles interactions, avec une fraction volumique de sphères dures en interactions trouvée à 0.02. Ceci est tout à fait en accord avec les valeurs théoriques. Les gouttes d'émulsions contiennent 20 % d'or en masse, ce qui correspond à une fraction volumique de 0.04.

Si on diminue la concentration d'or dans les gouttes (E 3 hexad Au 10 ; 5 ou 1), le signal est tout à fait similaire, et il est modélisé par un facteur de forme sphérique de nanoparticules d'or uniquement, en négligeant toutes interactions entre nanoparticules. Pour les concentrations en nanoparticules les plus faibles, le signal des gouttes d'émulsion tend à dominer le spectre de diffusion. Rappelons qu'en DLS, les émulsions préparées avec un rapport  $r = \frac{m_{\text{huile}}}{m_{\text{PPO}}} = 3$  présentent des rayons typiques de 75 nm, soit un rayon bien supérieur aux 2 nm de rayon (1 nm de cœur d'or + 1 nm de ligand) des nanoparticules. Celles-ci ne sont donc pas précisément en milieu confiné.

Néanmoins, les spectres de SAXS sont similaires pour les émulsions préparées avec une quantité d'huile inférieure (E 0.3 hexad Au 1 ; 5 ; 10 et 20). Les signaux sont toujours ceux de nanoparticules d'or en très faibles interactions, avec un signal de nanoparticules d'or plus faible, en accord avec un nombre moins important de nanoparticules dans les gouttes (figure non montrée). Or les tailles des gouttes sont cette fois aux alentours de  $R = 20 \text{ nm}$ , soit environ  $10R_{\text{NPC}_{12}}$ . Ainsi, le confinement des nanoparticules dans des gouttes d'émulsions ne semble pas influencer de façon notable sur les interactions entre nanoparticules lorsque celles-ci se trouvent dans un régime dilué.

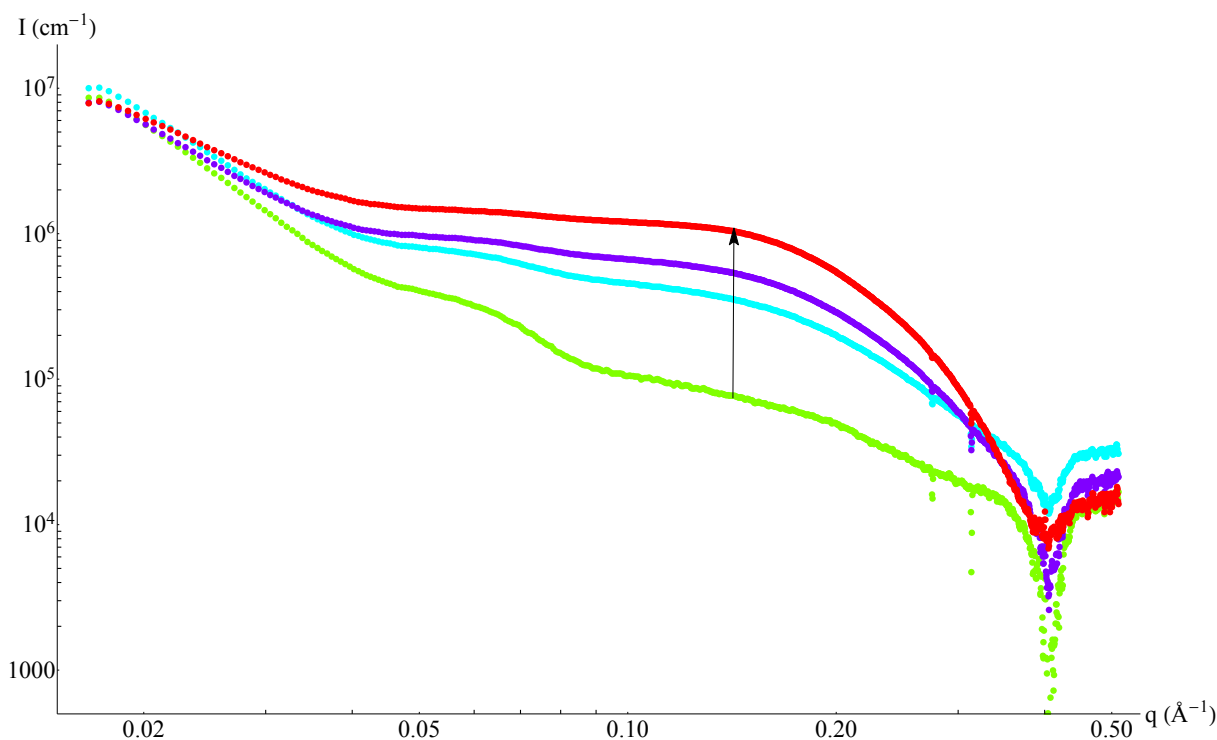


FIGURE 7.14 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en échelle log-log de la série E 3 hexad en présence de nanoparticules (de Au 1 à Au 20). La flèche indique la quantité croissante en nanoparticules. Au 1 : vert, Au 5 : cyan, Au 10 : violet et Au 20 : rouge.

### 7.2.5 Émulsions dans le toluène, formation de supracristaux

Nous avons aussi étudié les spectres de diffusion des émulsions préparées dans le toluène. Les échantillons ont été préparés début mai 2014 (05/14), et ont été étudiés à l'ESRF deux semaines après leur préparation. De par la solubilité très grande du toluène dans l'eau, ce laps de temps est suffisant (dans la plupart des cas) pour atteindre un état d'équilibre (correspondant à égalité entre pression de Laplace et pression osmotique au sein des gouttes).

De façon tout à fait remarquable, à l'exception de l'échantillon E 3 tol Au 20 05/14, tous les échantillons présentent le signal de supracristaux dans les gouttes d'émulsions. Ceci est mis en évidence dans la Figure 7.15, qui présente les spectres obtenus pour les échantillons E 0.3 tol Au 5 05/14 et E 3 tol Au 5 05/14.

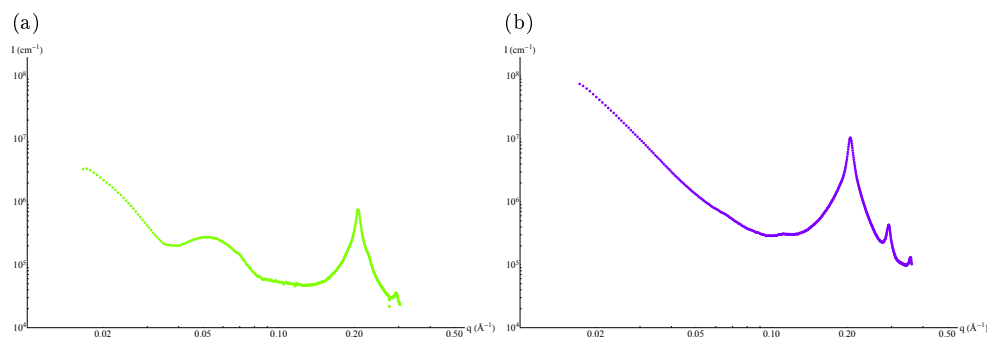


FIGURE 7.15 – Spectre SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  des échantillons (a) E 0.3 tol Au 5 05/14 et (b) E 3 tol Au 5 05/14 obtenus à l'ESRF en mai 2014. Les spectres sont donnés en échelle log-log. Les pics de Bragg indiquent la présence d'un supracristal de type *bcc*.

Les  $NP_{C12}$  s'organisent sous forme d'une phase cubique de type cubique centré *bcc* (voir Chapitre 1,

section 1.1.2 - "phases cubiques"), avec un paramètre de maille  $a = 4.3 \pm 0.1$  nm. Notons que lors d'études préliminaires d'un échantillon de type E 3 tol Au 5 au Nanostar de l'IBBMC, nous avons mis en avant la présence d'une phase de type cubique faces centrées (*fcc*) après 3 jours de maturation, alors qu'au bout d'une semaine seule la phase cubique centré est observée (Figure 7.16). Ces résultats indiquent que la phase *fcc* n'est pas la phase d'équilibre pour ce système. Ceci peut être compris car les chaînes de ligands peuvent s'interpénétrer, ce qui favorise la phase *bcc* au détriment de la *fcc*. Pour notre système, le rayon des sphères dans la phase *bcc* est donné par  $R = \frac{a\sqrt{3}}{4} = 1.6$  nm, ce qui laisse une épaisseur de couronne occupée par les ligands de 0.5 nm, soit une longueur plus faible que celle de chaînes de dodécane-thiol comprimées de 0.9 nm [183]. Seule une interpénétration des ligands entre nanoparticules peut expliquer ces tailles si petites.

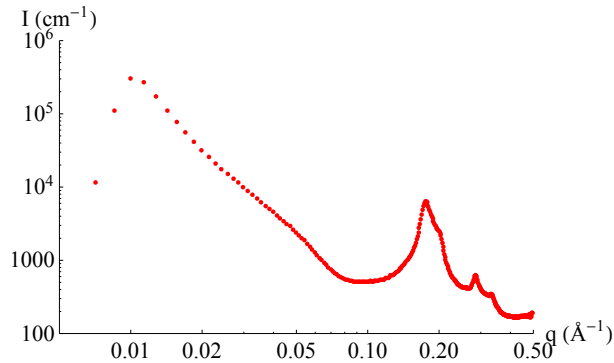


FIGURE 7.16 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en échelle log-log de l'échantillon E 3 tol Au 5 étudié au Nanostar de l'IBBMC, 3 jours après sa préparation. Les pics de Bragg sont cette fois associés à un ordre de type *fcc*. Après une semaine, une autre mesure donne des pics d'une phase *bcc*.

Constatons en outre qu'aux petits angles, les signaux obtenus pour E 0.3 et E 3 sont très différents (voir Figure 7.15). E 0.3 tol Au 5 05/14 présente un signal de micelles de P123 (légèrement gonflées), là où E 3 tol Au 5 05/14 donne lui un signal de gouttes d'émulsion plus grosses. Ceci indique que les échantillons E 0.3 ont évacué une très grande partie du toluène des gouttes de départ, et sont donc des systèmes très intéressants pour encapsuler des nanoparticules d'or dans des micelles de P123.

Comme pour les échantillons avec le dodécane précédemment, les pics de Bragg associés aux supracristaux de nanoparticules coexistent avec un signal de nanoparticules non ordonnées mais en fortes interactions. Contrairement au dodécane cependant, les interactions des  $NP_{C12}$  dans le toluène sont de type sphères dures uniquement [183]. Nos résultats indiquent que le pic d'interaction en coexistence avec le signal supracristallin est toujours associé à des fractions volumiques légèrement inférieures à 0.5, et nous trouvons  $\phi^* = 0.47$ . En outre, la position de ce pic d'interactions n'est pas la même pour les échantillons E 3 tol Au  $y_{ini}$  ( $R_{HS} = 1.7 \pm 0.1$  nm), que pour les échantillons E 0.3 tol Au  $y_{ini}$  (où  $R_{HS} = 1.5$  nm). Ce qui indique des nanoparticules très interpénétrées, et rejoint l'idée que, pour les échantillons E 0.3 tol Au  $y_{ini}$ , la majeure partie du toluène a été évacuée par mûrissement d'Ostwald.

Il reste un cas particulier, l'échantillon E 3 tol Au 20 05/14. En effet, le spectre SAXS présenté en Figure 7.17 indique que les gouttes contiennent des nanoparticules non ordonnées en fortes interactions, avec une fraction volumique en nanoparticules de 0.46. Cette valeur de la fraction volumique est très proche de la fraction volumique seuil  $\phi^* = 0.47$ ; et les études en cryo-MET (voir Figure 7.18 plus loin) montrent que l'échantillon a encore évolué entre la date des mesures SAXS et celle des mesures de cryo-MET, avec la présence de supracristaux sur les images de MET.

En conclusion, toutes ces données sont encore à l'étude. Spécifiquement, nous souhaitons modéliser complètement les spectres de diffusion et notamment le signal dû aux supracristaux. En effet, comme nous l'avons vu au Chapitre 3 ou en Annexe A, la largeur des pics de Bragg est associée à la plus petite dimension du cristal (monodomaine), il est donc particulièrement intéressant de définir cette taille et de la relier avec celle des gouttes pour voir si le supracristal occupe l'ensemble de la goutte, ou une partie uniquement. L'Annexe A décrit en détail le calcul théorique de l'intensité diffusée par des supracristaux

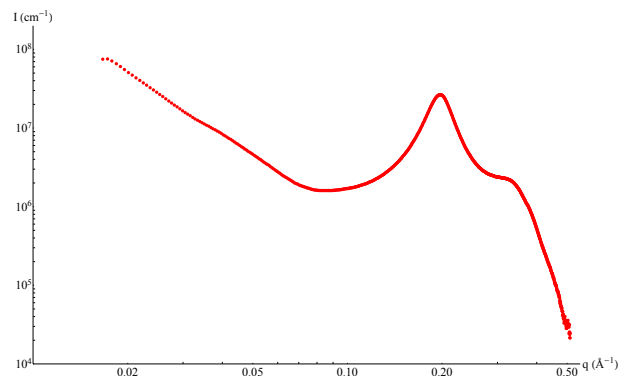


FIGURE 7.17 – Spectre SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  de l'échantillon E 3 tol Au 20 05/14 obtenu à l'ESRF en mai 2014. Le spectre est donné en échelle log-log. Les nanoparticules sont en interactions, avec un pic de corrélation associé à une fraction volumique de nanoparticules de 0.46.

de réseau cubique, modèle que nous allons implémenter pour étudier les spectres de diffusion.

Néanmoins, une première réponse nous est donnée grâce à la cryo-microscopie électronique en transmission. En effet, nous avons étudié les échantillons E 3 tol Au 5 et E 3 tol Au 20 05/14 en cryo-MET, suivant le même protocole que pour les échantillons dans le dodécane, deux semaines après les études en SAXS (fin mai-début juin 2014). L'étude de ces deux échantillons montre la présence de supracristaux dans les gouttes, formés ou en cours de formation (Figure 7.18).

Au sein de l'échantillon E 3 tol Au 20 05/14, certaines gouttes sont remplies de nanoparticules sous forme de supracristal (Figure 7.18 - (a)), ou de nanoparticules en fortes interactions mais non organisées (Figure 7.18 - (b)). Ceci indique bien que nous sommes à des fractions volumiques d'objets dans les gouttes très proches de  $\phi^*$ . Pour l'échantillon E 3 tol Au 5 05/14 (Figure 7.18 - (c)), les supracristaux sont bien formés, et on peut constater plusieurs orientations au sein d'une goutte, soit plusieurs domaines.

## 7.2.6 Conclusions et perspectives

En conclusion de cette première étude, nous pouvons dire que notre modèle simple pour décrire le vieillissement des émulsions rend bien compte qualitativement des résultats. Notamment nous avons pu mettre en évidence un effet de stabilisation des émulsions grâce à l'ajout de nanoparticules d'or dans les gouttes qui s'explique par l'apparition d'une pression osmotique au sein de celles-ci. Néanmoins, ce modèle se révèle trop simple pour reproduire quantitativement les résultats obtenus expérimentalement. Deux paramètres importants négligés ici doivent être pris en compte : la distribution en taille des gouttes qui varie au cours du temps et à une forte importance dans l'évolution du système [80], ainsi que la couche de P123 qui entoure la goutte, dont la taille n'est pas à négliger lorsque les gouttes ont des rayons faibles.

Nous avons pu comparer les émulsions faites avec du dodécane, de l'hexadécane et du toluène. Les émulsions dans le dodécane atteignent un état final uniquement sur des temps de maturation très longs, de plusieurs mois. Nous avons pu estimer la fraction volumique seuil de cristallisation  $\phi^*$  comme étant de 50 %, ce qui est la signature d'un comportement entre les nanoparticules proche de celui de sphères dures. Le toluène conduit à une maturation bien plus rapide, et à une fraction volumique de cristallisation inférieure à 50 %.

Néanmoins, pour le dodécane comme pour le toluène, ces valeurs de  $\phi^*$  sont encore estimatives, de plus amples études sont nécessaires : études des spectres de diffusion déjà acquis, mais aussi d'échantillons encore à préparer. En effet, il serait possible en jouant sur la quantité d'huile initiale et de nanoparticules dans l'huile de mesurer une grande partie du diagramme de phase NP/huile.

Pour les échantillons dans l'hexadécane, nous avons vu expérimentalement que le mûrissement d'Ostwald était arrêté, et que les émulsions n'évoluent que très peu par rapport à l'état initial.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence la formation de supracristaux dans les gouttes d'émulsions,

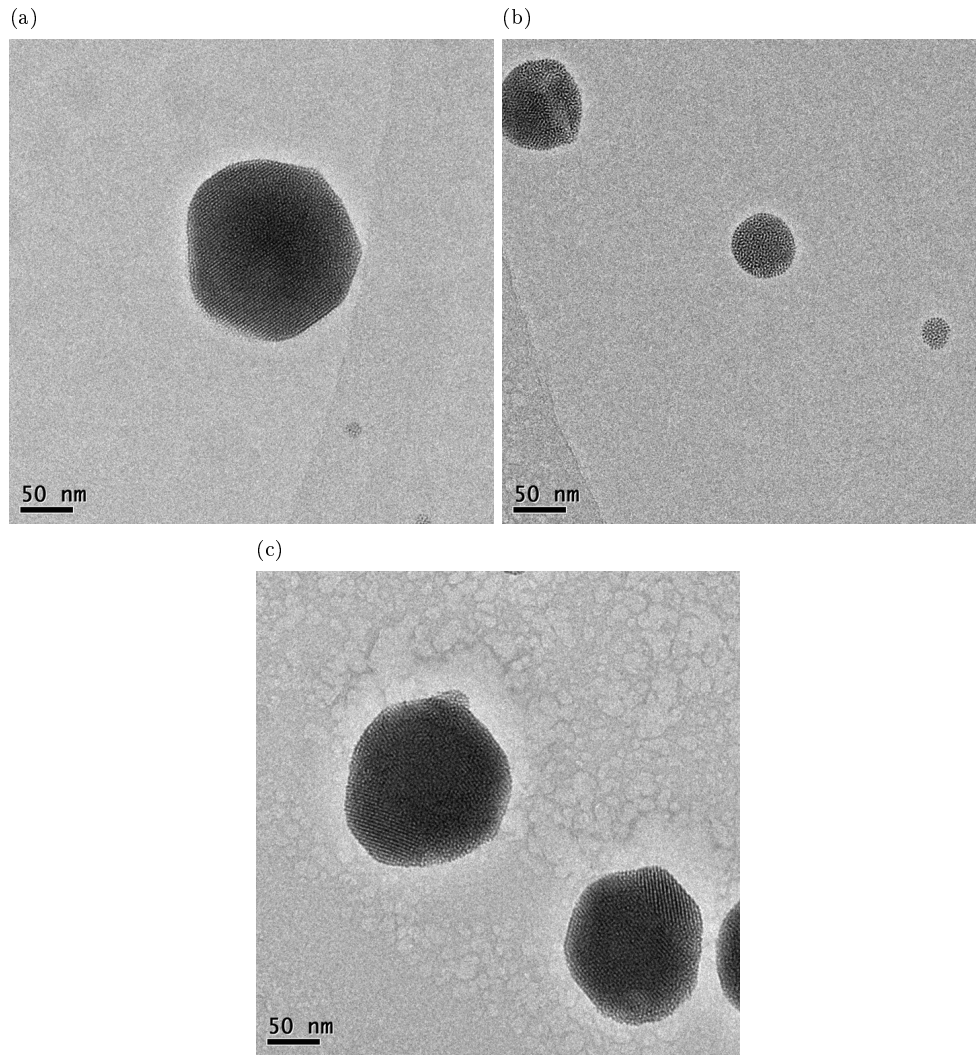


FIGURE 7.18 – Images obtenues en cryo-MET des échantillons (a et b) E 3 tol Au 20 05/14 et (c) E 3 tol Au 5 05/14. Les orientations préférentielles des supracristaux persistent sur une longueur de 100 nm environ.

notamment dans le cas d'une émulsion à base de toluène. Les supracristaux formés sont de type *bcc* pour les  $NP_{C12}$ . Notons que *Lacava et al.* [66] avaient formé des supracristaux à partir d'une émulsion à base d'hexane placée sous évaporation. Néanmoins, notre étude montre que l'évaporation n'est pas nécessaire, car le processus dominant la formation de l'émulsion est bien le mûrissement d'Ostwald, qui permet de concentrer les nanoparticules de façon plus contrôlée et de former des supracristaux de tailles de domaines d'environ 100 nm. Notons en outre que des tests sous évaporation ont aussi été effectués, mais ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

Enfin, nous avons vu au travers des échantillons E 0.3 tol que la méthode de fabrication d'émulsions pouvait aussi servir à encapsuler des nanoparticules dans des gouttes de faibles dimensions, ce qui rend ces échantillons très intéressants pour la fabrication de matériaux méso-structurés dopés.

## 7.3 Matériaux à base d'émulsions

### 7.3.1 Premiers tests

Pour les premiers essais de matériaux dopés en or, nous avons comparé trois échantillons, tous préparés à 45°C pendant une journée, puis placés à 75°C pour le traitement hydrothermal pendant une journée (à 75°C et non à 90°C comme précédemment pour éviter une perte d'enduction des nanoparticules d'or). En outre, il est important de signaler que nous nous plaçons dans les conditions d'agitation présentées au Chapitre 5, c'est-à-dire que la solution est agitée uniquement durant les 5 minutes d'hydrolyse du TEOS, puis la synthèse a lieu sans agitation.

Ces trois échantillons sont présentés au [Tableau 7.5](#).

nom	solution "micellaire"	rapport molaire HCl/H <sub>2</sub> O/P123/DOD/NP/TEOS	commentaires
M standard	P123 à 2.5 wt% dans HCl 1.6 M (4 mL)	6/200/0.017/0/0/1	référence, matériau standard
M 0.3 dod test	E 0.3 dod dans HCl 1.6 M (4 mL)	6/200/0.017/0.012/0/1	à la place d'une solution micellaire, une émulsion de dodécane sans or. Matériau synthétisé 1 jour après formation de l'émulsion
M 0.3 dod Au 5 test	E 0.3 dod Au 5 dans HCl 1.6 M (4 mL)	6/200/0.017/0.012/0.0006/1	une émulsion qui contient de l'or. 1 jour après formation de l'émulsion

Tableau 7.5 – Premiers tests de matériaux à base d'émulsions.

Notons que pour les échantillons en émulsion, les émulsions ont été préparées un jour avant la synthèse du matériau. De plus, pour minimiser les quantités de nanoparticules d'or nous avons travaillé avec des volumes bien plus faibles de solution (4 mL, puis 2 mL, voir Tableaux 7.5 et 7.6). Nous avons à chaque fois vérifié que le mécanisme coopératif d'auto-assemblage avait bien lieu dans ces conditions.

Pour les trois échantillons, la précipitation du matériau est observée macroscopiquement autour de 30 min. En outre, l'évolution au cours de la précipitation du matériau dans le cas des émulsions est remarquable : en effet, avant l'ajout du précurseur inorganique, les émulsions ne sont pas transparentes (blanche laiteuse pour l'émulsion sans or, et rouge/noir pour celle avec or). Or, lors de la précipitation, il existe une séparation de phase entre le matériau et l'excédent de solution. Et dans tous les cas cet excédent est transparent. En outre, le matériau formé à partir de l'émulsion avec or a pris une teinte rouge importante. Tout ceci indique que les matériaux formés ont emmagasiné dodécane et nanoparticules d'or. Ceci est illustré grâce à la [Figure 7.19](#) qui montre les photos des piluliers après les deux jours de synthèse.

Les matériaux ont été lavés à l'éthanol et filtrés. Pour le matériau M 0.3 dod Au 5 test, la filtration (qui vide les pores du tensioactif) n'a aucune effet sur la coloration du matériau, tandis que le filtrat est transparent. L'or reste dans le matériau. Ceci indique que l'or n'est pas localisé dans les pores du matériau, car le lavage à l'éthanol vide les pores de tout ce qu'ils contiennent (tensioactif, et nanoparticules si celles-ci sont localisées dedans).

Une fois filtrés, les échantillons ont été étudiés en SAXS au laboratoire. Les spectres de diffusion sont donnés en [Figure 7.20](#).

On constate d'après cette Figure que l'ajout de dodécane a permis un léger gonflement de la taille des pores, avec des pics de Bragg situés à plus petits angles que pour l'échantillon standard. Mais surtout,

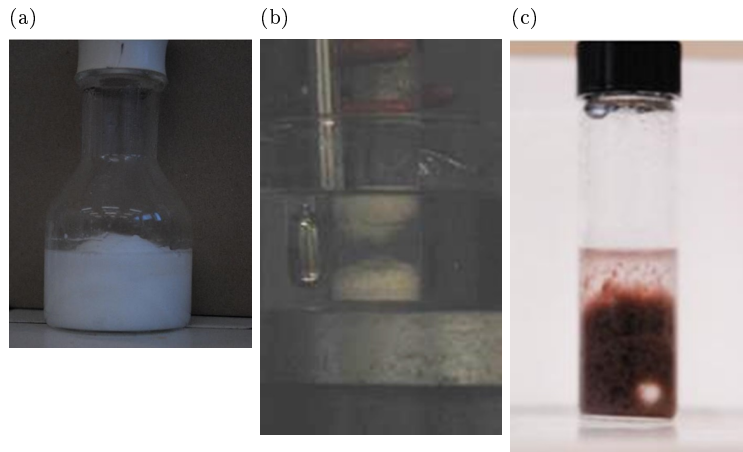


FIGURE 7.19 – Photos des piluliers après les deux jours de synthèse et avant filtration. (a) Matériau standard (le matériau fait avec 4 mL de solution n'a pas été pris en photo, ceci est une photo du cas équivalent mais dans 80 mL de solution) (b) M 0.3 dod test (on peut voir qu'une partie du matériau surnage, ce qui indique qu'il est riche en dodécane) (c) M 0.3 dod Au 5 test (le matériau a pris une teinte rouge caractéristique due à la présence de l'or).

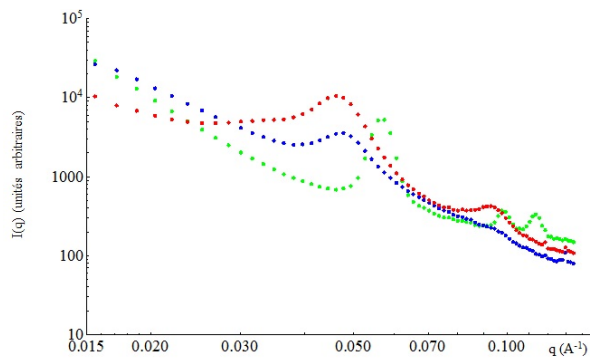


FIGURE 7.20 – Spectres SAXS  $I(q)$  en fonction de  $q$  en échelle log-log des trois matériaux tests. La courbe verte correspond à l'échantillon M standard, la bleue à M 0.3 dod test et la rouge à M 0.3 dod Au 5 test. L'intensité est donnée en unité arbitraire, comme aucun traitement n'a été effectué pour la mise en absolue.

la taille des domaines de la mésophase 2D-hexagonale a fortement diminué en présence d'émulsion. La morphologie des grains a ainsi été fortement modifiée par la présence des gouttes de dodécane.

En effet, rappelons que les synthèses ont été effectuées sans agitation. Comme nous l'avons vu lors du Chapitre 5, dans ce cas la forme des grains de matériau est une forme d'équilibre. De plus, pour une température de 45 °C, la morphologie attendue est de type bâtons pour l'échantillon sans dodécane. Nous avons étudié les échantillons au MEB pour comprendre comment la morphologie des grains a pu être affectée.

De ces images, on peut conclure que la morphologie du matériau a complètement été modifiée par la présence des gouttes d'émulsion : on perd la forme "bâtons" pour former des "boules" de matériau. Notons que ces boules sont très grandes (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ), bien plus grandes que la taille des gouttes d'émulsion. En outre, si on s'attarde sur la Figure 7.21 - (d), on constate que ces boules sont formées de plus petites cavités, dont les tailles sont de l'ordre de grandeur des gouttes d'émulsion. Ces boules correspondraient donc à des gouttes d'émulsions agrégées et piégées dans le matériau méso-structuré.

En conclusion, ces premiers tests nous ont permis de voir qu'il était possible d'emmagasiner du dodécane plus des nanoparticules d'or dans un matériau mésoporeux. Néanmoins ceux-ci ne sont pas localisés dans les pores de la mésophase 2D-hexagonale ; la présence de l'émulsion perturbe complètement la morphologie des grains de mésophase.

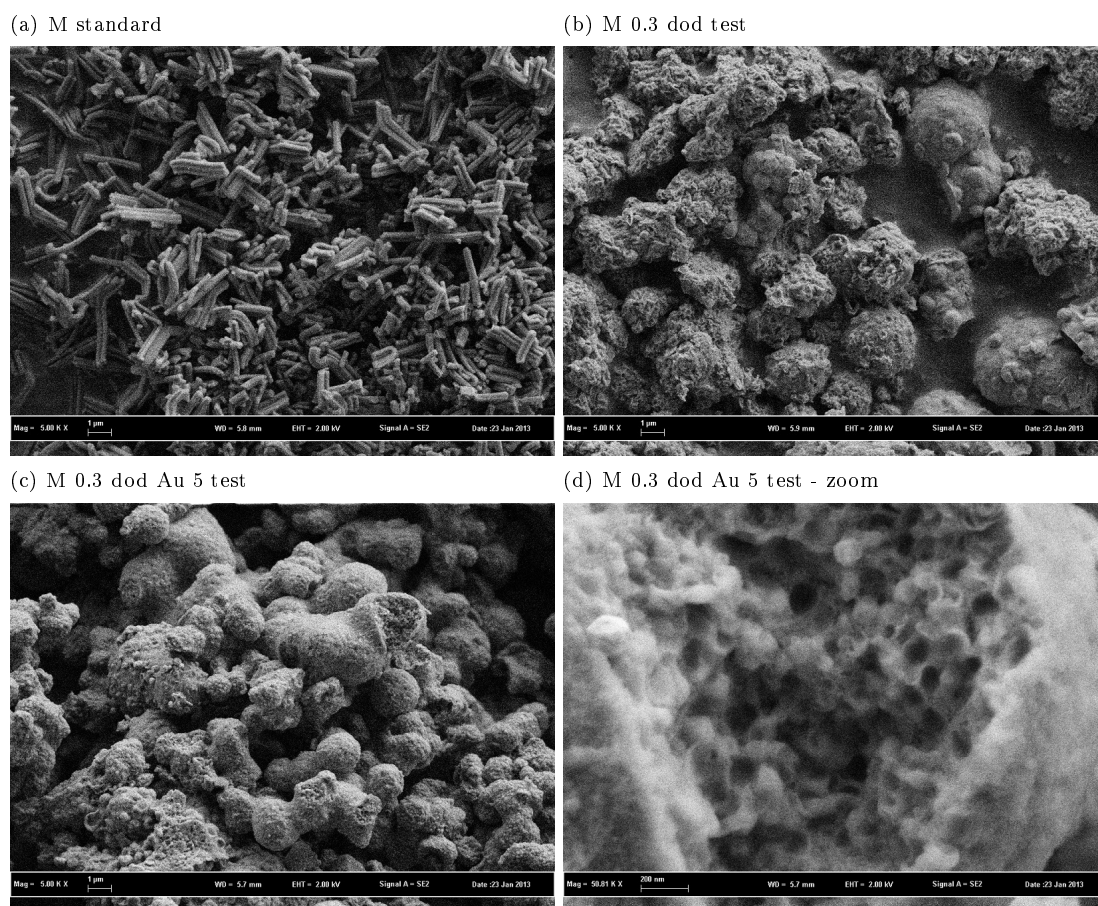


FIGURE 7.21 – Images prises en microscopie électronique à balayage des matériaux tests. On constate que l’ajout de dodécane perturbe complètement la morphologie du matériau.

### 7.3.2 Une coque mésoporeuse autour des gouttes d’émulsion ?

Pour continuer cette étude, nous avons préparé deux échantillons supplémentaires dans le dodécane. Ces deux échantillons sont donnés au [Tableau 7.6](#). Les conditions de préparation et de synthèse sont les mêmes que précédemment. Spécifiquement, les émulsions ont été préparées un jour avant la synthèse des matériaux.

Ces échantillons ont été étudiés en MEB et EDX pour montrer la présence des nanoparticules d’or ; ainsi qu’en MET.

La [Figure 7.22](#) montre une image MEB de l’échantillon M 0.3 dod Au 20 ainsi qu’une cartographie des zones riches en or mesurée par EDX. On peut constater sur cette Figure que l’or est bien localisé dans le matériau. On retrouve la même morphologie que précédemment, avec ces gouttes d’émulsions piégées dans la silice.

Le phénomène est encore plus flagrant pour l’échantillon M 3 dod Au 20, dont les images de MEB sont présentées en [Figure 7.23](#).

On a pu mettre en évidence que les boules de matériau sont creuses, ce qui indique que le matériau se forme autour des gouttes d’émulsion. Rappelons que ceci est possible car nous travaillons en excès de micelles. Donc le mécanisme d’auto-assemblage a lieu grâce à cet excès. Ceci est schématisé sur la [Figure 7.24](#).

Enfin, ces résultats sont appuyés par des images de MET de l’échantillon M 0.3 dod Au 20, qui permettent de mettre en évidence la formation du matériau sous forme d’une coque de faible épaisseur autour des gouttes d’émulsion ([Figure 7.25](#)).



nom	solution micellaire	rapport molaire HCl/H <sub>2</sub> O/P123/DOD/NP/TEOS	commentaires
M 0.3 dod Au 20	E 0.3 dod Au 20 dans HCl 1.6 M (2 mL)	6/200/0.017/0.012/0.0026/1	émulsion avec peu d'huile. 1 jour après formation de l'émul- sion.
M 3 dod Au 20	E 3 dod Au 20 dans HCl 1.6 M (2 mL)	6/200/0.017/0.12/0.026/1	émulsion avec beaucoup d'huile. 1 jour après formation de l'émulsion.

Tableau 7.6 – Deuxième série d'échantillons dans le dodécane.

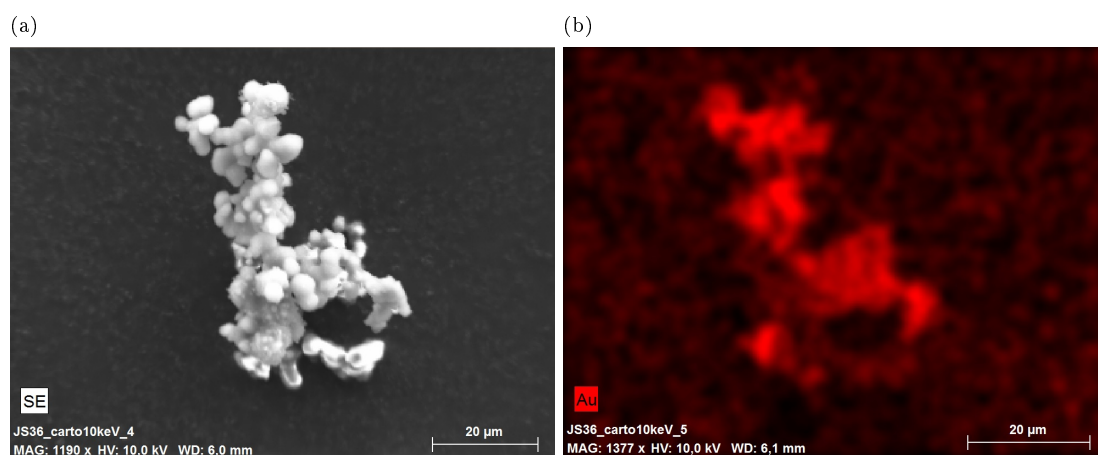


FIGURE 7.22 – Images prises en microscopie électronique à balayage du matériau M 3 dod Au 20. (à gauche) Photo prise grâce au détecteur d'électrons secondaires. (à droite) La même zone mais en cartographie EDX. L'or est signalé en rouge. Celui-ci est bien présent dans le matériau.

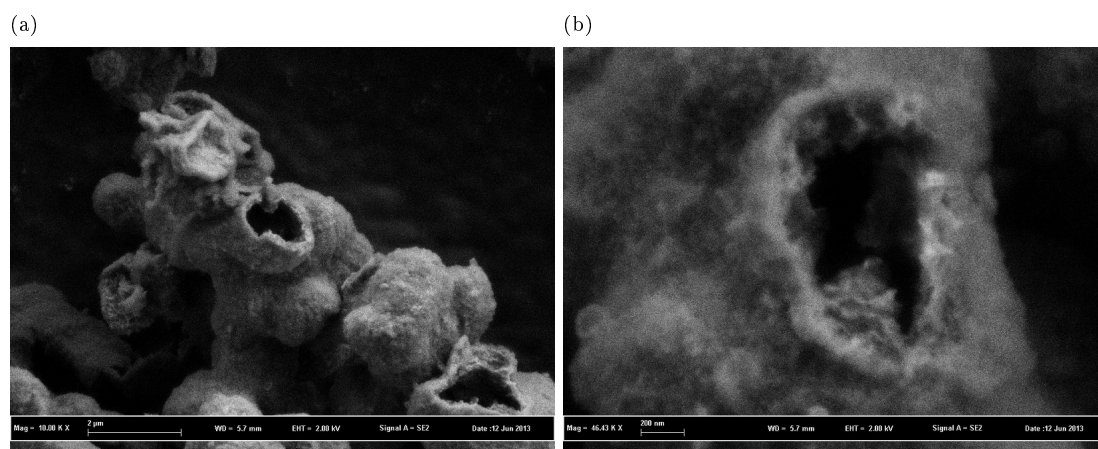


FIGURE 7.23 – Images prises en microscopie électronique à balayage du matériau M 3 dod Au 20.

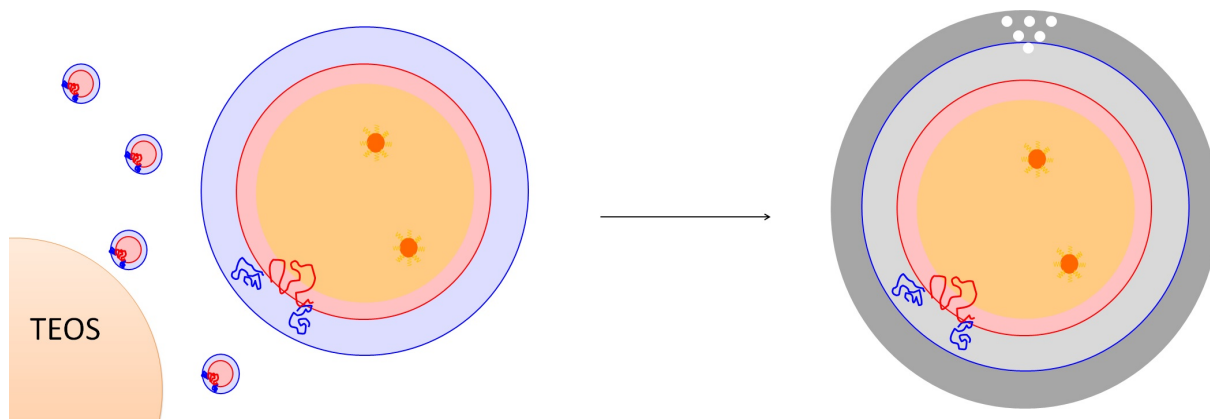


FIGURE 7.24 – Schéma de la fabrication d'un matériau mésoporeux en présence d'une émulsion. Le TEOS réagit avec l'excès de micelles et se forme autour de la goutte d'émulsion.

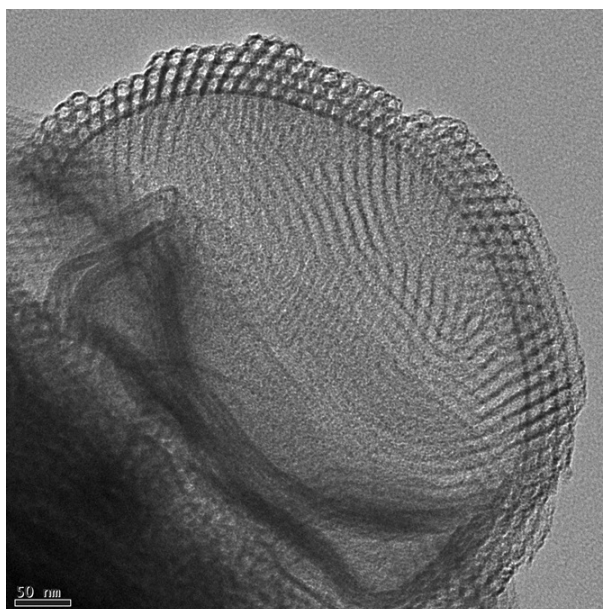


FIGURE 7.25 – Image de microscopie électronique à transmission du matériau M 0.3 dod Au 20. On constate bien sur l'image que le matériau méso-structuré se forme suivant une couche assez fine (ce qui explique l'élargissement des pics de Bragg sur les images de SAXS), mais il propose un ordre 2D-hexagonal parfaitement défini.

### 7.3.3 Conclusions et perspectives

En conclusion, lorsque la synthèse du matériau SBA-15 se fait en présence d'une émulsion "stable" comme une émulsion dodécane/eau, le matériau se forme autour des gouttes d'huile présentes dans le système. Ainsi, il n'a pas été possible de piéger l'or au sein des pores du matériau hybride. Néanmoins, cette méthode de synthèse permet d'encapsuler efficacement des gros objets comme les gouttes d'émulsion dans une coque de silice. Maintenant que nous comprenons le phénomène, cette étude se poursuit afin d'encapsuler dans une coque de silice méso-structurée soit des gouttes d'émulsions, soit des supracristaux d'or, ou encore des systèmes dits "cubosomes" (travaux en cours avec la collaboration d'Annina Salonen). Il est important notamment de quantifier l'excès de micelles de P123 dans la solution, et de le relier à la quantité de TEOS ajoutée.

Or, dans tous les tests effectués, nous avons travaillé avec des émulsions "proches" de leur état initial (utilisées 1 jour après leur fabrication). Notre compréhension du mûrissement des émulsions nous conduit pour les échantillons suivants à travailler au contraire sur des émulsions proches de leur état final.

Spécifiquement, nous avons étudié des matériaux issus d'émulsions de type toluène/P123/eau, proches de leur état final, en présence de nanoparticules. Nous avons fait varier plusieurs paramètres comme la quantité d'huile ajoutée et la quantité de nanoparticules afin de lier l'état de l'émulsion avec le matériau obtenu. Néanmoins ces échantillons sont encore à l'étude.

## Conclusion

Dans ce Chapitre, nous avons cherché à utiliser nos connaissances du mécanisme de synthèse du matériau SBA-15 par précipitation pour proposer des matériaux innovants, des matériaux hybrides fonctionnalisés avec des nanoparticules d'or dans la partie organique.

Nous avons d'un côté effectué des premières synthèses de nanoparticules d'or stabilisées directement par le P123. Bien que le P123 puisse servir d'agent réducteur, nous avons mis en avant la nécessité d'utiliser un co-réducteur pour former des nanoparticules de forme sphérique bien définie. En outre, nous avons isolé un co-réducteur prometteur pour la synthèse de telles nanoparticules, le TerbutylAmine Borane. Il reste cependant encore beaucoup de travail pour parvenir à proposer des nanoparticules suffisamment monodisperses et à la synthèse reproductible.

Nous nous sommes donc tournés vers l'utilisation de  $NP_{C12}$ , synthétisées au laboratoire, comme nanoparticules à encapsuler dans le matériau méso-structuré.

Pour proposer ces matériaux fonctionnalisés par une synthèse en une étape, nous avons dû d'abord disperser les  $NP_{C12}$  dans les micelles de P123. Nous utilisons la fabrication d'émulsions de type huile dans l'eau pour y parvenir.

Ces émulsions permettent de disperser les  $NP_{C12}$  dans les gouttes d'huile. La présence des  $NP_{C12}$  ajoute une pression osmotique à la goutte d'émulsion qui va s'opposer au mûrissement d'Ostwald, c'est-à-dire à la détérioration de l'émulsion. Nous avons vu que les gouttes d'huile + nanoparticules atteignent un état d'équilibre, et qu'il était possible ainsi d'étudier les interactions entre  $NP_{C12}$  à forte fraction volumique de nanoparticules dans l'huile. Nous avons mis en évidence la possibilité de former des supracristaux au sein des gouttes d'émulsion, et ceci juste grâce au mûrissement d'Ostwald, sans nécessité de faire évaporer l'huile comme il est montré dans la littérature.

Nous avons en outre fait des premiers tests de fabrication de matériaux à base d'émulsion. Nous travaillons toujours en excès de tensioactif par rapport à la quantité d'huile ajoutée, ce qui fait que les gouttes d'émulsions coexistent avec des micelles de P123. Ceci permet la fabrication du matériau SBA-15 qui va former une coque autour des gouttes d'émulsions présentes.

# Conclusion

Au cours de cette thèse, à l'interface entre la physique et la chimie, nous nous sommes intéressés aux mécanismes de formation de matériaux méso-structurés suivant des synthèses par précipitation. Ces matériaux sont obtenus par voie sol-gel en mélangeant un tensioactif en solution micellaire et un précurseur inorganique de la silice. Nous nous sommes spécifiquement intéressés aux matériaux qui présentent une méso-structure de type 2D-hexagonale et issus de tensioactifs non-ioniques dont la partie hydrophile est constituée de groupements oxyéthylènes.

Nous avons dans un premier temps étudié un matériau modèle, le matériau SBA-15 obtenu en mélangeant du P123 comme tensioactif avec du TEOS comme source de silice (Chapitre 4). Une étude complète de la cinétique de formation de ce matériau par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) a mis en avant la modification des micelles sphériques de P123 grâce à l'ajout d'espèces silicatées dans les couronnes micellaires; ajout qui induit un allongement des micelles pour former des micelles hybrides organique/inorganique cylindriques (mécanisme de transition sphères-cylindres). Ces micelles hybrides précipitent ensuite en une mésophase 2D-hexagonale, qui avec la condensation supplémentaire de la silice forme le matériau hybride final. Toutes les étapes de la synthèse de ce matériau ont ainsi pu être décrites [Publication 1].

En outre, nous avons aussi étudié l'effet du pH (qui a un rôle sur les temps de cinétique de la formation du matériau) et de l'acide employé (qui s'il présente un contre-ion de type *salting-in* perturbe la synthèse en interagissant avec la couronne des micelles de P123 en solution) sur la synthèse du matériau SBA-15.

Lors d'une synthèse par précipitation, le matériau final se présente sous la forme d'une poudre; dont les grains présentent la méso-structure recherchée. Mais la morphologie des grains elle-même dépend des conditions de synthèse (Chapitre 5). Nous avons notamment vu que si la synthèse est faite en l'absence d'agitation, les grains de matériau SBA-15 présentent une morphologie bien définie, et uniquement contrôlée par la température de synthèse. Ainsi, en fonction de la température de synthèse, il est possible de former des grains sous forme de "grains de riz" (à 37°C), ou de bâtons (courts pour une température de 40°C, longs à 50°C), voire de bâtons courbés et de particules toriques aux plus hautes températures. En outre, nous avons aussi comparé notre système (qui consiste en un mélange de P123 et de TEOS) avec celui du groupe de *Viveka Alfredsson* qui étudie le matériau issu de P104 et TMOS à 55°C. Dans ce dernier cas, les grains de matériau se présentent sous forme de plaquettes hexagonales. Nous avons vu que l'agitation perturbe la formation de ces grains; notamment elle favorise l'agrégation entre ces grains suivants des facettes bien particulières.

Les grains de matériaux étant issus d'une mésophase hybride 2D-hexagonale, la morphologie de cette mésophase suit les lois de croissance des cristaux liquides. Nous avons donc pu relier les morphologies observées avec les paramètres clés que sont les tensions de surface des différentes facettes des grains ainsi que l'énergie de courbure de ces grains [Publication 2].

En outre, nous avons aussi étudié la nucléation/croissance des grains de matériaux au cours du temps par diffusion des rayons X aux très petits angles (USAXS). Nous avons vu que les morphologies observées sont définies dès la précipitation de la mésophase hybride, dans les premiers instants de la synthèse.

Enfin, nous avons aussi pu visualiser la présence de bouchons dans les pores du matériau SBA-15. [Publication 3].

Grâce à ces études (Chapitre 4 et 5), la synthèse du matériau SBA-15 est maintenant bien comprise,

tout comme les morphologies adoptées par les grains de matériau. Il nous reste à exploiter les données obtenues par diffusion des rayons X aux très petits angles dans le cas d'une morphologie torique.

Après avoir étudié en détail le matériau SBA-15, nous avons transposé le modèle de formation à d'autres matériaux issus de tensioactifs dont la couronne est composée de groupements oxyéthylènes (Chapitre 6). Ces tensioactifs, dits fluorés, présentent un cœur composé de chaînes perfluorées et sont labellés  $R_8^F(EO)_9$  et  $R_7^F(EO)_8$ . Nous avons vu que le premier forme des micelles sphériques en solution et permet la fabrication d'un matériau méso-structuré stable, tandis que le second, qui forme des micelles allongées en solution conduit à un matériau instable, dont la méso-structure est perdue après élimination du tensioactif. Outre d'avoir pu résoudre la structure des agrégats micellaires (notamment avec la mise en place du modèle "short-wormlike" pour décrire les micelles de  $R_7^F(EO)_8$ ), et d'avoir relié ces formes à la stabilité du matériau final, nous avons aussi pu adapter notre modèle de transition sphères-cylindres à ces systèmes et décrire les différentes étapes de la synthèse [Publication 4].

Nos connaissances sur la formation des matériaux méso-structurés nous ont permis d'étudier des matériaux dits bimodaux, c'est-à-dire avec deux arrangements poreux 2D-hexagonaux au sein d'un même grain de matériau. Ces matériaux sont issus d'un mélange de deux tensioactifs, le tensioactif  $R_8^F(EO)_9$  et le P123. En solution, ces mélanges forment deux types de micelles, un premier type clairement identifié comme des micelles de  $R_8^F(EO)_9$ , et un deuxième type de micelles qui contient un mélange des deux tensioactifs. Les synthèses des matériaux bimodaux ont aussi été étudiées en SAXS *in situ*. Nous avons mis en évidence une formation en deux temps : celle de la mésophase associée aux micelles mixtes de grand paramètre de maille, puis celle associée aux micelles de  $R_8^F(EO)_9$  de petit paramètre de maille. Nous avons en outre pu mettre en évidence des conditions optimales de synthèse en fonction de la quantité de P123 dans le mélange micellaire.

Pour compléter cette étude sur les matériaux bimodaux, il conviendrait d'effectuer des études en diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) des micelles en solution afin d'avoir de plus amples renseignements sur la forme et la composition des micelles mixtes. Notamment, si celles-ci sont riches en P123, leur contraste en neutron est très différent de celui des chaînes fluorées associées aux micelles de  $R_8^F(EO)_9$ . Des méthodes de variation de contraste permettraient de "cacher" le signal des micelles de  $R_8^F(EO)_9$  pour isoler celui des micelles mixtes. Pour le moment, les synthèses de matériaux bimodaux se font pour des mélanges de tensioactifs qui présentent une majorité de  $R_8^F(EO)_9$ . De nouvelles synthèses de matériaux bimodaux sont en cours afin de prouver ou d'infirmer la présence d'une bimodalité même lorsque le mélange entre les tensioactifs se fait avec une majorité de P123.

Enfin, nous avons cherché à former des matériaux hybrides SBA-15 dopés avec des nanoparticules d'or hydrophobes appelées  $NP_{C12}$  (Chapitre 7). Le but est de développer une nouvelle voie de synthèse en une étape pour la fabrication de matériaux dopés. Pour incorporer les nanoparticules d'or au sein des micelles de P123, nous nous sommes tournés vers la fabrication d'émulsions. Nous avons étudié ces émulsions de type huile dans l'eau stabilisées par le P123 et avec des  $NP_{C12}$  dans les gouttes d'huile. Nous avons mis en évidence un effet stabilisant dû aux nanoparticules sur l'émulsion. Nous avons pu en outre former des supracristaux de nanoparticules d'or dans les gouttes d'émulsion, grâce au phénomène de mûrissement d'Ostwald. Enfin, nous avons effectué quelques premiers tests de formation de matériaux SBA-15 issus d'émulsions à la place de la solution micellaire habituelle. Ces émulsions présentent en plus des gouttes d'huile un excès de micelles non gonflées en solution ; nous avons constaté que le mécanisme d'auto-assemblage prenait place entre les espèces silicatées et l'excès de micelles, pour former une coque de silice méso-structurée autour des gouttes d'émulsion.

Pour cette dernière partie, ces premiers résultats sont encore préliminaires. L'étude des émulsions avec nanoparticules se poursuit dans la thèse de Stéphanie Hajiw. Décrire théoriquement l'évolution et l'état final d'un tel système est très complexe. Néanmoins la présence d'un état stable pour ces émulsions est particulièrement intéressant, notamment pour décrire le diagramme de phase nanoparticules/huile à fortes concentrations en nanoparticules. Enfin, il est possible en utilisant une huile soluble et volatile et en jouant sur les conditions initiales de la fabrication de l'émulsion d'évaporer l'huile qui compose les gouttes d'émulsions pour piéger les nanoparticules d'or dans des micelles peu gonflées de P123 ; et à terme permettre la formation d'un matériau hybride dopé.

En conclusion, ces études nous ont permis de réellement connaître les mécanismes de formation des matériaux méso-structurés issus de tensioactifs non-ioniques à chaîne hydrophile poly-oxyéthylénées ; ce

qui permet de maîtriser les propriétés structurales des matériaux. La modélisation des données de SAXS *in situ*, qui permet une analyse quantitative des données, est une méthode de choix pour la formation de matériaux méso-structurés, mais est également transposable à d'autres systèmes auto-assemblés. La compréhension et la maîtrise des mécanismes de synthèse permettent d'envisager la fabrication de matériaux toujours plus complexes. Tout ces résultats sont cruciaux pour l'ensemble des groupes dans le monde qui élaborent actuellement des matériaux méso-structurés.

# Annexe A

## Modèle d'un cristal de taille finie

Dans cette Annexe sont présentés de façon complète les calculs de l'intensité diffusée pour des "cristaux de mésophase" de taille finie, calculs qui permettent de décrire l'intensité diffusée aussi bien aux petits angles (pics de Bragg associés à la mésophase) qu'aux très petits angles (signal associée à la morphologie du "cristal"). Ces calculs sont des adaptations du calcul de Guinier [184] pour deux cas de figure :

- une phase cubique à 3 dimensions : ceci est l'analogie direct d'un cristal atomique. Expérimentalement, ce cas correspond à des supracristaux de nanoparticules d'or confinés dans des gouttes d'émulsion. La taille du supracristal correspond ici à celle de la goutte sphérique d'émulsion.

- une phase 2D-hexagonale : cette fois-ci l'ordre cristallin n'est pas à 3 mais à 2 dimensions (tandis que le cristal réel 2D-hexagonal a une longueur finie sur ses 3 dimensions), le calcul présente une petite spécificité pour retrouver la vraie morphologie du "cristal". Expérimentalement, ce cas correspond à des grains de mésophase 2D-hexagonale.

### A.1 Rappels sur les transformées de Fourier

On définit la transformée de Fourier dans un espace de dimension  $n$  de la façon suivante :

$$TF[f(\vec{r})] = \int f(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r} = W(\vec{q}) \quad (\text{A.1})$$

$$f(\vec{r}) = TF^{-1}[W(\vec{q})] = \frac{1}{(2\pi)^n} \int W(\vec{q})e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{q} \quad (\text{A.2})$$

$$TF[f(\vec{r})g(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^n} TF[f(\vec{r})] * TF[g(\vec{r})] \quad (\text{A.3})$$

$$TF[f(\vec{r}) * g(\vec{r})] = TF[f(\vec{r})]TF[g(\vec{r})] \quad (\text{A.4})$$

### A.2 Définition de l'intensité diffusée

Pour un cristal de dimension  $n$  et de taille infinie, la densité de longueur de diffusion est donnée dans l'espace réel par [184] :

$$\rho_{\infty}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * z_{nD}(\vec{r}) \quad (\text{A.5})$$

avec  $\rho(\vec{r})$  la densité de longueur de diffusion de l'objet diffusant, et  $z_{nD}(\vec{r})$  le réseau cristallin plus le motif.

remarque : Dans le cas d'un système de supracristaux en émulsions, l'objet diffusant est la nanoparticule; tandis qu'il s'agit du cylindre cœur-couronne pour une mésophase 2D-hexagonale.

Maintenant, si le cristal est de taille finie, la densité de longueur de diffusion se réécrit :

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) * [z_{nD}(\vec{r})\sigma_{nD}(\vec{r})] \quad (\text{A.6})$$

avec  $\sigma_{nD}(\vec{r})$  la fonction de forme du cristal. C'est à dire que sa valeur est 1 si  $\vec{r}$  appartient au cristal, et 0 sinon.

remarque : les fonctions  $z_{nD}(\vec{r})$  et  $\sigma_{nD}(\vec{r})$  sont définies à 3 dimensions dans le cas d'un cristal cubique (système de supracristaux de nanoparticules d'or en émulsion), et à 2 dimensions dans le cas d'une mésophase 2D-hexagonale. C'est à dire qu'elles sont définies dans le sous-espace de dimension  $n$  qui contient l'ordre à longue distance.

En passant à la TF, on obtient :

$$A_{cristal}(\vec{q}) = TF[\rho_{cristal}(\vec{r})] \quad (\text{A.7})$$

$$A_{cristal}(\vec{q}) = TF[\rho(\vec{r}) * [z_{nD}(\vec{r})\sigma_{nD}(\vec{r})]]$$

$$A_{cristal}(\vec{q}) = TF[\rho(\vec{r})]TF[z_{nD}(\vec{r})\sigma_{nD}(\vec{r})]$$

$$A_{cristal}(\vec{q}) = F(\vec{q})R(\vec{q}_n) \quad (\text{A.8})$$

avec :

$$F(\vec{q}) = \int_{\text{forme objet}} \rho(\vec{r})e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}}d\vec{r} \quad (\text{A.9})$$

et :

$$R(\vec{q}_n) = TF[z_{nD}(\vec{r})\sigma_{nD}(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^n}TF[z_{nD}(\vec{r})] * TF[\sigma_{nD}(\vec{r})] = \frac{1}{(2\pi)^n}S_{\infty}(\vec{q}_n) * \Sigma_{nD}(\vec{q}_n) \quad (\text{A.10})$$

où  $S_{\infty}(\vec{q}_n)$  traduit l'organisation du cristal infini dans l'espace réciproque,  $\Sigma_{nD}(\vec{q}_n)$  est l'amplitude de facteur de forme du cristal, tous les deux définis dans le sous-espace de dimension  $n$  de vecteur de diffusion  $\vec{q}_n$ .

$$\Sigma_{nD}(\vec{q}_n) = \int_{\text{forme cristal}} \sigma(\vec{r})e^{-i\vec{q}_n\cdot\vec{r}}d\vec{r} \quad (\text{A.11})$$



or, pour toute dimension  $n$ , on peut écrire [184] :

$$S_{\infty}(\vec{q}_n) = \frac{(2\pi)^n}{v_{maille}} \sum_{hkl} f_{hkl} \delta(\vec{q}_n - \vec{q}_{hkl}) \quad (\text{A.12})$$

avec  $f_{hkl}$  terme associé au motif du réseau

donc

$$R(\vec{q}_n) = \frac{1}{v_{maille}} \sum_{h,k,l} f_{hkl} \Sigma_{nD}(\vec{q}_n - \vec{q}_{hkl}) \quad (\text{A.13})$$

remarque : Si pour un cristal à 3 dimensions :  $\{h, k, l\}$  sont les trois indices de Miller,  $\vec{q}_n = \vec{q}$  et  $v_{maille}$  a la dimension d'un volume, dans le cas d'une mésophase 2D hexagonale, le vecteur de diffusion se découpe en deux composantes :  $\vec{q} = \vec{q}_{perp} + \vec{q}_z$  avec  $\vec{q}_{perp}$  la composante dans la section 2D-hexagonale de dimension 2, et  $\vec{q}_z$  la composante en plus suivant la longueur des cylindres. Donc, dans ce cas, il y a deux indices de Miller  $\{h, k\}$ ,  $\vec{q}_n = \vec{q}_{perp}$ ,  $\vec{q}_{hkl} = \vec{q}_{hk}$ , et la maille étant définie à 2 dimensions, le terme  $v_{maille}$  a la dimension d'une surface, et sera réécrit  $s_{maille}$ .

remarque 2 : Le terme  $R(\vec{q}_n)$  est responsable des pics de Bragg dans l'intensité. Ainsi, ces pics de Bragg seront centrés sur les vecteurs  $\vec{q}_{hkl}$  du réseau réciproque, mais auront une forme qui est convoluée avec le facteur de forme des cristaux  $\Sigma_{nD}(\vec{q}_n)$ .

Une question d'unités :

$\Sigma_{nD}(\vec{q}_n)$  est de dimension  $[L^n]$ , et  $\frac{1}{v_{maille}}$  est lui de dimension  $[L^{-n}]$ .

=>  $R(\vec{q})$  est bien sans dimension

$F(\vec{q})$  a pour dimension  $[\rho][V] = [L^{-2}][L^3] = [L^1]$

=>  $A_{cristal}(\vec{q})$  a pour dimension  $[L^2]$ .

Donc, l'intensité diffusée  $I(\vec{q}) = \frac{|A_{cristal}(\vec{q})|^2}{V}$  a bien pour dimension  $[L^{-1}]$ .

L'intensité diffusée pour un cristal est donnée par :

$$I_{cristal}(\vec{q}) = \frac{|A_{cristal}(\vec{q})|^2}{V} = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} \sum_{hkl} f_{hkl}^2 |\Sigma_{nD}(\vec{q}_n - \vec{q}_{hkl})|^2 \quad (\text{A.14})$$

car on suppose que les cristaux sont suffisamment "gros" pour n'avoir aucun recouvrement entre les pics de Bragg, c'est-à-dire :

$$\Sigma_{nD}(\vec{q}_n - \vec{q}_{h_1 k_1 l_1}) \Sigma_{nD}^*(\vec{q}_n - \vec{q}_{h_2 k_2 l_2}) \neq 0 \text{ ssi } q_{h_1 k_1 l_1} = q_{h_2 k_2 l_2}$$

Ainsi, l'intensité diffusée peut être écrite comme la somme de deux contributions :

$$I_{cristal}(\vec{q}) = I_{000}(\vec{q}) + I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q}) \quad (\text{A.15})$$

où  $I_{000}(\vec{q})$  est la diffusion du pic central près du faisceau direct

$$I_{000}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma_{nD}(\vec{q}_n)|^2 \quad (\text{A.16})$$

et  $I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q})$  le terme associé à tous les autres pics de Bragg

$$I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} \sum_{\{hkl\} \neq \{000\}} f_{hkl}^2 |\Sigma_{nD}(\vec{q}_n - \vec{q}_{hkl})|^2 \quad (\text{A.17})$$

## A.3 Cas d'un supracristal de Nanoparticules d'or en émulsion

### A.3.1 Système

Soit un système de "gouttes" composées de nanoparticules hydrophobes organisées suivant un réseau cubique (simple, centré ou faces centrées) dans de l'huile. Ces gouttes huile+NPs sont stabilisées par du P123 dans de l'eau.

On note  $R$  le rayon des NPs,  $R_d$  le rayon des gouttes (droplets) et  $N_d$  le nombre de gouttes dans le système.

Au sein d'une goutte, les NPs sont organisées suivant un réseau cubique de paramètre de maille  $a$ ; avec  $N_{NP}$  nanoparticules dans une goutte, et  $N_{maille} = \frac{N_{NP}}{f_{maille}}$  le nombre de maille ( $f_{maille}$  est le nombre de Nanoparticules par maille, qui dépend du type de cristal cubique).

En outre, on définit  $f_{hkl}$  le facteur de structure pour l'indice  $hkl$  de la façon suivante :

- $f_{hkl} = f_{maille} = 1 \forall \{hkl\}$ , pour un réseau cubique simple
  - $f_{hkl} = f_{maille} = 2$  ssi  $h + k + l = \text{paire}$ , pour un réseau cubique centré
  - $f_{hkl} = f_{maille} = 4$  ssi  $\{h, k, l\}$  de même parité, pour un réseau cubique faces centrées
- pour le moment, on néglige toute polydispersité sur les nanoparticules ou les gouttes.

Dans ce formalisme, l'intensité diffusée se réécrit :

$$I_{cristal}(\vec{q}) = I_{000}(\vec{q}) + I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q}) \quad (\text{A.18})$$

où  $I_{000}(\vec{q})$  est la diffusion du pic central près du faisceau direct

$$I_{000}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma(\vec{q})|^2 \quad (\text{A.19})$$

et  $I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q})$  le terme associé à tous les autres pics de Bragg

$$I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} \sum_{\{hkl\} \neq \{000\}} f_{hkl}^2 |\Sigma(\vec{q} - \vec{q}_{hkl})|^2 \quad (\text{A.20})$$

où  $\Sigma(\vec{q})$  est l'amplitude de facteur de forme d'une goutte sphérique de rayon  $R_d$ .

### A.3.2 Facteur de forme des nanoparticules

Les nanoparticules sont des sphères de rayon  $R$ . Donc :

$$F(\vec{q}) = \int_{\text{forme objet}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = \int_{\text{sphere}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{A.21})$$

Pour un modèle à deux niveaux, la densité de longueur de diffusion de la nanoparticule vaut  $\rho_{NP}$ , tandis que celle de l'huile entre les nanoparticules vaut  $\rho_d$ . On peut donc définir le contraste au sein de la goutte  $\Delta\rho = \rho_{NP} - \rho_d$ , et  $F(\vec{q})$  se réécrit :

$$F(\vec{q}) = (\rho_{NP} - \rho_d) \int_{\text{sphere}} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} = (\rho_{NP} - \rho_d) V_R f_{sph}(q, R) = F(q) \quad (\text{A.22})$$

avec  $V_R = \frac{4}{3}\pi R^3$  le volume d'une NP, et  $f_{sph}(q, R) = \frac{3[\sin(qR) - qR\cos(qR)]}{(qR)^3}$  l'amplitude normalisée du facteur de forme d'une sphère.

### A.3.3 Intensité diffusée en $\{000\}$

$$I_{000}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma(\vec{q})|^2$$

$$I_{000}(\vec{q}) = \frac{((\rho_{NP} - \rho_d) V_R f_{sph}(q, R))^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma(\vec{q})|^2$$

Or, ce terme contribue aux très petits vecteurs de diffusion, où le facteur de forme des nanoparticules ne varie plus, donc :

$$I_{000}(\vec{q}) \approx \frac{((\rho_{NP} - \rho_d) V_R f_{sph}(0, R))^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma(\vec{q})|^2 = \frac{((\rho_{NP} - \rho_d) V_R)^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{000}^2 |\Sigma(\vec{q})|^2$$

vérifions les unités :

$$\frac{1}{V} \text{ est en } \text{cm}^{-3}$$

$$(\rho_{NP} - \rho_d)^2 \text{ en } \text{cm}^4$$

$$V_R^2 \text{ en } \text{cm}^6$$

$$\frac{1}{v_{maille}^2} \text{ en } \text{cm}^{-6}$$

$$|\Sigma(\vec{q})|^2 \text{ en } \text{cm}^6$$

$$\Rightarrow I_{000}(\vec{q}) \text{ est en } \text{cm}^{-1}$$

Or, les gouttes sont des sphères de rayon  $R_d$ , donc

$$\Sigma(\vec{q}) = \Sigma(q) = V_{R_d} f_{sph}(q, R_d) \quad (\text{A.23})$$

De plus, dans le volume  $V$  sondé, il y a  $N_d$  gouttes qui diffusent sans interactions entre-elles, l'intensité est donc multipliée par  $N_d$ . Ainsi, on a :

$$I_{000}(\vec{q}) = \frac{((\rho_{NP} - \rho_d) V_R)^2}{V} \frac{N_d}{v_{maille}^2} f_{000}^2 V_{R_d}^2 f_{sph}^2(q, R_d)$$

Sachant que  $V_{R_d} = N_{maille} v_{maille} = \frac{N_{NP}}{f_{maille}} v_{maille} = \frac{N_{NP}}{f_{000}} v_{maille}$  et  $n_d = \frac{N_d}{V}$ , on peut réécrire la contribution du pic central :

$$I_{000}(\vec{q}) = n_d (\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 N_{NP}^2 f_{sph}^2(q, R_d) \quad (\text{A.24})$$

### A.3.4 Intensité diffusée en $\{hkl\} \neq \{000\}$

$$I_{\Sigma I_{hkl}}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} \sum_{\{hkl\} \neq \{000\}} f_{hkl}^2 |\Sigma(\vec{q} - \vec{q}_{hkl})|^2$$

Pour un pic de Bragg spécifique, et comme  $I(\vec{q}) = I(q)$  (car les nanoparticules comme les gouttes sont de symétrie sphérique) :

$$I_{hkl}(q) = \frac{(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q, R)^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{hkl}^2 |\Sigma(q - q_{hkl})|^2$$

Or, l'hypothèse de décorrélation des pics de Bragg utilisée plus haut impose que  $\Sigma(q - q_{hkl})$  varie bien plus vite que  $f_{sph}(q, R)$ , on peut donc remplacer le facteur de forme des nanoparticules par sa valeur pour  $q = q_{hkl}$ .

$$I_{hkl}(q) = \frac{(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q_{hkl}, R)^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{hkl}^2 |\Sigma(q - q_{hkl})|^2$$

En outre, pour un monocristal, la quantité mesurée expérimentalement est l'intensité intégrée sur l'ensemble du pic de Bragg sur son volume dans l'espace réciproque (son "énergie") :

$$I_{hkl}^{int}(q_{hkl}) = \iiint_{\text{autour } q_{hkl}} I_{hkl}(q) dv_q$$

$$I_{hkl}^{int}(q_{hkl}) = \frac{(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q_{hkl}, R)^2}{V} \frac{1}{v_{maille}^2} f_{hkl}^2 \Sigma^{int}$$

avec :

$$\Sigma^{int} = \iiint_{\text{autour } q_{hkl}} |\Sigma(q - q_{hkl})|^2 dv_q = \iiint_{\text{autour } 0} |\Sigma(q)|^2 dv_q$$

Or, on peut montrer que pour un cristal de dimension  $n$  et de volume  $V_{\Sigma}$  :

$$\Sigma^{int} = (2\pi)^n V_{\Sigma} \quad (\text{A.25})$$

Pour ce système, on a  $\Sigma^{int} = (2\pi)^3 V_{R_d} = (2\pi)^3 N_{maille} v_{maille} = (2\pi)^3 \frac{N_{NP}}{f_{maille}} v_{maille}$ , on peut donc écrire :

$$I_{hkl}^{int}(q_{hkl}) = \frac{N_{NP}}{V} (\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q_{hkl}, R)^2 \frac{(2\pi)^3}{v_{maille}} f_{hkl} \quad (\text{A.26})$$

remarque : L'intensité intégrée n'est pas en  $\text{cm}^{-1}$  mais en  $\text{cm}^{-4}$ , car on a intégré l'ensemble de l'intensité diffusée sur le volume du pic de Bragg dans le réseau réciproque.

Or, pour le moment on néglige l'eau entre les gouttes de supracristaux, donc le système correspond à une "poudre" de supracristaux.

Pour une poudre, on observe sur le détecteur non pas une tâche de Bragg mais un anneau de diffusion pour  $q = q_{hkl}$ . Cet anneau est le résultat d'une intersection dans l'espace réciproque entre une sphère de diffusion de rayon  $q_{hkl}$  et la sphère d'Ewald. Il faut donc re-répartir l'intensité du pic de Bragg sur cette sphère, donc sur l'aire  $4\pi q_{hkl}^2$ . En outre, il existe plusieurs combinaisons  $\{h, k, l\}$  qui vont donner la même norme de vecteur  $q_{hkl}$ . Il faut donc sommer l'ensemble de ces contributions, au travers du terme de multiplicité  $m_{hkl}$ . Enfin, il y a pas une seule goutte qui diffuse mais bien  $N_d$ , il faut donc aussi multiplier par ce terme pour avoir l'intensité diffusée par toutes les gouttes. Ceci donne :

$$I_{poudre}^{int}(q_{hkl}) = \frac{N_d m_{hkl} I_{hkl}^{int}(q_{hkl})}{4\pi q_{hkl}^2}$$

$$I_{poudre}^{int}(q_{hkl}) = n(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q_{hkl}, R)^2 \frac{m_{hkl} 2\pi^2}{q_{hkl}^2 v_{maille}} f_{hkl} \quad (\text{A.27})$$

avec  $n = \frac{N_{NP} N_d}{V}$  le nombre total de diffuseurs (ici les Nanoparticules) dans le volume  $V$ .

Néanmoins  $I_{poudre}^{int}(q_{hkl})$  n'est pas l'intensité diffusée en  $\text{cm}^{-1}$ , mais en  $\text{cm}^{-2}$ . En effet, si on a bien réparti l'intensité intégrée sur une surface dans l'espace réciproque, nous n'avons pas introduit l'épaisseur de l'anneau de diffusion.

Cette épaisseur est donnée grâce à l'ajout de la fonction du pic  $hkl$  *ad-hoc*  $L_{hkl}(q, q_{hkl})$ , définie par Förster *et al.* [122], telle que  $\int L_{hkl}(q, q_{hkl}) dq = 1$ . Cette fonction va permettre de rendre compte de la forme du pic  $hkl$  après regroupement radial. Elle permet en outre de décrire  $I(q)$  de façon continue car  $L_{hkl}(q, q_{hkl})$  est sensiblement égale à zéro pour  $q \neq q_{hkl}$ .

L'intensité diffusée pour une poudre vaut :

$$I_{poudre}(q_{hkl}) = n(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 f_{sph}(q, R)^2 \frac{2\pi^2}{q^2 v_{maille}} \sum_{\{hkl\} \neq \{000\}} m_{hkl} f_{hkl} L_{hkl}(q, q_{hkl})$$

Que l'on réécrit :

$$I_{poudre}(q_{hkl}) = n(\rho_{NP} - \rho_d)^2 F_{sph}(q, R)^2 Z_0(q) \quad (\text{A.28})$$

### A.3.5 Effet de la polydispersité

Dans nos systèmes, les objets ne sont pas purement monodisperses : les nanoparticules ont une distribution en taille de leur rayon  $R$ , et les gouttes une distribution de leur rayon  $R_d$ .

La dispersion en taille est toujours prise en compte grâce à la distribution de Schultz-Zimm définie dans le Chapitre 3  $\langle \rangle_\sigma$ , où l'indice  $\sigma$  indique la source de la polydispersité.

Dans les termes précédents, il faut donc remplacer :

- $F_{sph}(q, R)^2 \longrightarrow \langle F_{sph}(q, R)^2 \rangle_{\sigma_{NP}}$
- $F_{sph}(q, R_d)^2 \longrightarrow \langle F_{sph}(q, R_d)^2 \rangle_{\sigma_d}$

En outre, dans le réseau supracristallin, il y a deux sources possibles de désordre : la polydispersité sur les rayons des NPs ( $\beta(q) = \frac{\langle F_{sph}(q,R) \rangle_{\sigma_{NP}}^2}{\langle F_{sph}(q,R)^2 \rangle_{\sigma_{NP}}}$ ), et un désordre de position, modélisé par un terme de Debye-Waller des NPs ( $G(q) = e^{-q^2 \sigma_{DW}^2}$ ).

Pour  $q_{hkl} \neq 0$ , ceci se traduit par le remplacement de  $Z_0(q)$  par  $S(q) = 1 - \beta(q)G(q) + \beta(q)G(q)Z_0(q)$ . Pour  $q_{hkl} = 0$ , le désordre est négligé.

Tout ceci donne :

$$I_{000}(q) = n_d(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 \langle N_{NP}^2 f_{sph}^2(q, R_d) \rangle_{\sigma_d} \approx n_d(\rho_{NP} - \rho_d)^2 V_R^2 \langle N_{NP} \rangle^2 \langle f_{sph}^2(q, R_d) \rangle_{\sigma_d} \quad (\text{A.29})$$

où  $\langle N_{NP} \rangle$  est le nombre moyen de nanoparticules par goutte.

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{NP} - \rho_d)^2 \langle F_{sph}(q, R)^2 \rangle_{\sigma_{NP}} S(q) \quad (\text{A.30})$$

### A.3.6 Effet du solvant

Jusque là, nous n'avons pas pris en compte le fait que les gouttes ne sont pas dans le vide, mais dans un solvant (de l'eau) de densité de longueur de diffusion  $\rho_0$ . Si ceci n'a pas d'importance pour le terme  $I_{poudre}(q)$  (car on s'intéresse à des échelles de tailles plus petites que la taille de la goutte), mais ceci induit une correction au terme  $I_{000}(q)$ .

En effet, pour obtenir la vraie intensité diffusée aux très petits angles, il faut sommer deux signaux :

- celle de gouttes pleines d'huile dans un solvant

$$A_{goutte}(q) = (\rho_d - \rho_0) \Sigma(q) \quad (\text{A.31})$$

Soit une intensité diffusée par les  $N_d$  gouttes polydisperses

$$I_{gouttes}(q) = n_d(\rho_d - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} \quad (\text{A.32})$$

- celle des  $N_{NP}$  nanoparticules cristallisées au sein de la goutte (terme  $I_{cristal}(q)$  calculé précédemment)

Bien entendu, cette sommation se fait sur les amplitudes de diffusion, donc :

$$A(q) = A_{goutte}(q) + A_{cristal}(q) = (\rho_d - \rho_0) \Sigma(q) + F(q) \frac{1}{v_{maille}} \sum_{hkl} f_{hkl} \Sigma(q - q_{hkl}) \quad (\text{A.33})$$

Donc l'intensité diffusée totale vaut :

$$I(q) = \frac{N_d}{V} A(q) A^*(q) = \frac{N_d}{V} (|A_{gouttes}(q)|^2 + |A_{cristal}|^2 + 2|A_{goutte}(q) A_{cristal}(q)|) \quad (\text{A.34})$$

$$I(q) = I_{gouttes}(q) + I_{cristaux}(q) + I_{cross}(q) = I_{gouttes}(q) + I_{000}(q) + I_{poudre}(q) + I_{cross}(q) \quad (\text{A.35})$$

$$\text{avec } I_{cross}(q) = \frac{2N_d}{V} (\rho_d - \rho_0) \Sigma(q) F(q) \frac{1}{v_{maille}} \sum_{hkl} f_{hkl} \Sigma^*(q - q_{hkl})$$

or  $\Sigma(q)\Sigma^*(q - q_{hkl}) \neq 0$  ssi  $q_{hkl} = 0$ , donc :  $I_{cross}(q) = \frac{2N_d}{V}(\rho_{NP} - \rho_d)(\rho_d - \rho_0)V_R \frac{1}{v_{maille}} f_{000} |\Sigma(q)|^2$

Donc, cette correction sur l'intensité diffusée ne joue que sur les très petits angles, les autres pics de Bragg ne sont pas modifiés et sont toujours modélisés par le terme  $I_{poudre}(q)$ .

La contribution aux très petits angles s'écrit :

$$I_{USAXS}(q) = I_{gouttes} + I_{000} + I_{cross} \quad (\text{A.36})$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_d}{V} [(\rho_d - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} + (\rho_{NP} - \rho_d)^2 \langle V_R^2 \rangle_{\sigma_{NP}} f_{000}^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d}] \\ + \frac{2N_d}{V} (\rho_{NP} - \rho_d)(\rho_d - \rho_0) \langle V_R \rangle_{\sigma_{NP}} \frac{1}{v_{maille}} f_{000} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d}$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_d}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} \left\langle \left[ (\rho_d - \rho_0) + (\rho_{NP} - \rho_d) \frac{f_{000} V_R}{v_{maille}} \right]^2 \right\rangle_{\sigma_{NP}}$$

Or,  $\frac{f_{000} V_R}{v_{maille}} = \frac{f_{maille} V_R}{v_{maille}} = \phi$  la fraction volumique moyenne de nanoparticules dans la goutte. Donc on peut réécrire :

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_d}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} [(\rho_d - \rho_0) + (\rho_{NP} - \rho_d)\phi]^2$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_d}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} [(1 - \phi)\rho_d + \phi\rho_{NP} - \rho_0]^2$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_d}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} [\rho_{moyen} - \rho_0]^2 \quad (\text{A.37})$$

Donc, l'intensité totale s'écrit finalement :

$$I_{tot}(q) = I_{USAXS}(q) + I_{poudre}(q) \quad (\text{A.38})$$

avec

$$I_{USAXS}(q) = n_d(\rho_{moyen} - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_d} \quad (\text{A.39})$$

et

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{NP} - \rho_d)^2 \langle F_{sph}(q, R)^2 \rangle_{\sigma_{NP}} S(q) \quad (\text{A.40})$$

## A.4 Cas de grains de mésophase 2D-hexagonale en solution

### A.4.1 Système

Soit un système de grains de matériau méso-structuré, composé de micelles hybrides cylindriques organisées en un réseau 2D-hexagonal. Pour la facilité de la démonstration, prenons des grains de type plaquettes de section sphérique.

On note  $R$  le rayon des plaquettes,  $D_t$  leur épaisseur et  $N_p$  le nombre de plaquettes.

Chaque plaquette est composée de  $N_c$  cylindres. Cylindres de rayon de cœur  $R_c$  de rayon total  $R_t$  et de longueur  $L$

En outre, le facteur de structure  $f_{hk} = 1$  pour toutes les valeurs de  $\{h, k\}$ .

pour le moment, on néglige toute polydispersité sur les micelles cylindriques ou les plaquettes.

Dans ce formalisme, l'intensité diffusée se réécrit :

$$I_{cristal}(\vec{q}) = I_{00}(\vec{q}) + I_{\sum I_{hk}}(\vec{q}) \quad (\text{A.41})$$

où  $I_{00}(\vec{q})$  est la diffusion du pic central près du faisceau direct

$$I_{00}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2 \quad (\text{A.42})$$

et  $I_{\sum I_{hkl}}(\vec{q})$  le terme associé à tous les autres pics de Bragg

$$I_{\sum I_{hk}}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} \sum_{\{hkl\} \neq \{000\}} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp} - \vec{q}_{hk})|^2 \quad (\text{A.43})$$

où  $\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})$  est l'amplitude de facteur de forme du cristal à 2 dimensions qui comprend l'arrangement 2D-hexagonal.

#### A.4.2 Facteur de forme des micelles cylindriques

Les micelles sont des cylindres de rayon de cœur  $R_c$  (de densité de longueur de diffusion  $\rho_{core}$ ) et de rayon total  $R_t$  (couronne de densité de longueur de diffusion  $\rho_{shell}$ ). Donc :

$$F(\vec{q}) = \int_{\text{forme objet}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = \int_{\text{cylindre}} \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{A.44})$$

Pour un modèle à deux niveaux; la densité électronique du cylindre vaut  $\rho_{cyl}$ , celle de la silice entre les cylindres  $\rho'_0$ . On peut donc définir le contraste au sein de la goutte  $\Delta\rho = \rho_{cyl} - \rho'_0$ , et  $F(\vec{q})$  se réécrit :

$$F(\vec{q}) = (\rho_{cyl} - \rho'_0) \int_{\text{cylindre}} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = (\rho_{cyl} - \rho'_0) V_{cyl} \left( \frac{2J_1(\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R}_t)}{\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R}_t} \right) \left( \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}} \right) \quad (\text{A.45})$$

avec  $V_{cyl} = L\pi R_t^2$ .

ou encore :

$$F(q) = (\rho_{cyl} - \rho'_0) V_{cyl} f_{CS}(q_{perp}, R_t) f_z(q_z, L) \quad (\text{A.46})$$

Pour un modèle cœur-couronne, on a :



$$F(q) = F_{core}(q) + F_{shell}(q) \quad (\text{A.47})$$

avec

$$F_{core}(q) = (\rho_{core} - \rho'_0)L\pi R_c^2 f_{CS}(q_{perp}, R_c) f_z(q_z, L) \quad (\text{A.48})$$

et

$$F_{shell}(q) = (\rho_{shell} - \rho'_0)L [\pi R_t^2 f_{CS}(q_{perp}, R_t) f_z(q_z, L) - \pi R_c^2 f_{CS}(q_{perp}, R_c) f_z(q_z, L)] \quad (\text{A.49})$$

en posant  $\alpha = \frac{\rho_{shell} - \rho'_0}{\rho_{core} - \rho'_0}$ , on peut écrire l'amplitude du facteur de forme pour un cylindre cœur-couronne comme suit :

$$F(q) = (\rho_{core} - \rho'_0) F_{CS}(q_{perp}) F_z(q_z) \quad (\text{A.50})$$

avec

$$F_{CS}(q_{perp}) = \pi\alpha R_t^2 f_{CS}(q_{perp}, R_t) + (1 - \alpha) R_c^2 f_{CS}(q_{perp}, R_c) \quad (\text{A.51})$$

et

$$F_z(q_z) = L f_z(q_z, L) \quad (\text{A.52})$$

### A.4.3 Intensité diffusée en {000}

$$I_{00}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2$$

$$I_{00}(\vec{q}) = \frac{((\rho_{core} - \rho'_0) F_{CS}(q_{perp}) F_z(q_z))^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2$$

Or, ce terme contribue aux très petits vecteurs de diffusion, où le facteur de forme des micelles ne varie plus, donc :

$$I_{00}(\vec{q}) \approx \frac{((\rho_{core} - \rho'_0) F_{CS}(0) F_z(q_z))^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2$$

$$I_{00}(\vec{q}) = \frac{((\rho_{core} - \rho'_0) [\alpha\pi R_t^2 + (1 - \alpha)\pi R_c^2])^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2 L^2 \left( \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}} \right)^2$$

vérifions les unités :

$\frac{1}{V}$  est en  $\text{cm}^{-3}$

$(\rho_{core} - \rho'_0)^2$  en  $\text{cm}^4$

$$[\alpha\pi R_t^2 + (1-\alpha)\pi R_c^2]^2 \text{ en cm}^4$$

$$\frac{1}{s_{maille}^2} \text{ en cm}^{-4}$$

$$|\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2 \text{ en cm}^4$$

$$L^2 \left( \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}} \right)^2 \text{ en cm}^2$$

$$\Rightarrow I_{00}(\vec{q}) \text{ est en cm}^{-1}$$

Or, pour une plaquette infiniment fine de section circulaire de rayon  $R$

$$\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp}) = S_p \left( \frac{2J_1(\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R})}{\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R}} \right) \quad (\text{A.53})$$

donc

$$|\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp})|^2 = |\Sigma_{2D}(q_{perp})|^2 = S_p \left( \frac{2J_1(q_{perp} \cdot R)}{q_{perp} \cdot R} \right)^2 \quad (\text{A.54})$$

avec  $S_p = \pi R^2$  l'aire de la plaquette.

Or la vraie plaquette est à 3 dimensions, avec une épaisseur  $D_t$ . Ceci implique que  $L = D_t$ . Si on introduit l'écriture de l'amplitude de facteur de forme d'une plaquette à 3 dimensions suivante :

$$\Sigma(\vec{q}) = S_p \left( \frac{2J_1(\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R})}{\vec{q}_{perp} \cdot \mathbf{R}} \right) D_t \left( \frac{\sin(\frac{q_z D_t}{2})}{\frac{q_z D_t}{2}} \right) \quad (\text{A.55})$$

alors on peut ré-écrire l'intensité diffusée de la façon suivante :

$$I_{00}(\vec{q}) = \frac{((\rho_{core} - \rho'_0) [\alpha\pi R_t^2 + (1-\alpha)\pi R_c^2])^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma(\vec{q})|^2$$

Cette écriture est aussi bien valable pour des plaquettes ( $L = D_t$ ) que pour des bâtons (de section de rayon  $R$  et de longueur  $L$ ) que des grains de riz (ellipsoïde de rayon  $R$  et de longueur  $L(r)$ ).

Or les plaquettes présentent une isotropie d'orientation, donc

$$|\Sigma(q)|^2 = V_p^2 \int_0^{2\pi} \int_0^\pi p \left( \frac{2J_1(q_{perp} \cdot R)}{q_{perp} \cdot R} \right)^2 \left( \frac{\sin(\frac{q_z D_t}{2})}{\frac{q_z D_t}{2}} \right)^2 \sin\theta d\theta d\phi \quad (\text{A.56})$$

avec  $p = \frac{1}{4\pi}$ , ceci donne :

$$|\Sigma(q)|^2 = V_p^2 \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{2J_1(q \sin\theta \cdot R)}{q \sin\theta \cdot R} \right)^2 \left( \frac{\sin(\frac{q \cos\theta D_t}{2})}{\frac{q \cos\theta D_t}{2}} \right)^2 \sin\theta d\theta$$

Pour  $R \gg D_t$ , le deuxième terme de l'intégrale contribue uniquement pour  $\cos\theta \approx 1$  et peut être sorti de l'intégrale :

$$|\Sigma(q)|^2 = V_p^2 \left( \frac{\sin(\frac{q D_t}{2})}{\frac{q D_t}{2}} \right)^2 \frac{2}{q^2 R^2} \left( 1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right)$$

$$|\Sigma(q)|^2 = V_p^2 P_{thick}(q, D_t) P_{section}(q, R) \quad (\text{A.57})$$

où  $V_p$  est le volume de la plaquette.

De plus, dans le volume  $V$  sondé, il y a  $N_p$  plaquettes qui diffusent, l'intensité est donc multipliée par  $N_p$ . En outre, dans une plaquette, il y a  $N_c$  cylindres, tels que  $V_p = N_c s_{maille} D_t$ . L'intensité diffusée par cette contribution centrale se réécrit donc pour des plaquettes :

$$I_{00}(q) = n_p (\rho_{core} - \rho'_0)^2 [\alpha \pi R_t^2 + (1 - \alpha) \pi R_c^2]^2 N_c^2 D_t^2 P_{thick}(q, D_t) P_{section}(q, R) \quad (\text{A.58})$$

et plus généralement pour toutes morphologies "droites" des grains :

$$I_{00}(q) = n_p (\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(0)^2 \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma(q)|^2 \quad (\text{A.59})$$

#### A.4.4 Intensité diffusée en $\{hkl\} \neq \{000\}$

$$I_{\Sigma I_{hk}}(\vec{q}) = \frac{F(\vec{q})^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} \sum_{\{hk\} \neq \{00\}} |\Sigma_{2D}(\vec{q}_{perp} - \vec{q}_{hk})|^2$$

Pour un pic de Bragg spécifique, et comme  $I(\vec{q}) = I(q)$  :

$$I_{hk}(q) = \frac{(\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q_{perp})^2 F_z(q_z)^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk})|^2$$

Or, l'hypothèse de décorrélation des pics de Bragg utilisée plus haut impose que  $\Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk})$  varie bien plus vite que  $F_{CS}(q_{perp})$ , on peut donc remplacer ce terme par sa valeur pour  $q = q_{hk}$ .

$$I_{hk}(q) = \frac{(\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q_{hk})^2 F_z(q_z)^2}{V} \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk})|^2$$

En outre, pour un monocristal, la quantité mesurée expérimentalement est l'intensité intégrée sur l'ensemble du pic de Bragg sur son volume dans l'espace réciproque (son "énergie"), il faut donc intégrer suivant  $q_{perp}$  autour de  $q_{hk}$  et suivant  $q_z$  :

- Suivant  $q_z$ , seul le terme  $F_z(q_z)$  est concerné :

$$\begin{aligned} P_z^{int} &= \int_{-\frac{1}{L}}^{\frac{1}{L}} F_z(q_z)^2 dq_z \\ P_z^{int} &= L^2 \int_{-\frac{1}{L}}^{\frac{1}{L}} \left( \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}} \right)^2 dq_z \\ P_z^{int} &\approx L^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\sin(\frac{q_z L}{2})}{\frac{q_z L}{2}} \right)^2 dq_z \\ P_z^{int} &\approx 2L\pi = 2D_t\pi \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

- suivant  $q_{perp}$ , seul le terme  $|\Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk})|^2$  est concerné :

$$\Sigma^{int} = \iint_{\text{autour } q_{hk}} |\Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk})|^2 ds_q$$

$$\Sigma^{int} = \iint_{\text{autour } 0} |\Sigma_{2D}(q_{perp})|^2 ds_q$$

Or, on peut montrer que pour un cristal de dimension  $n$  et de volume  $V_\Sigma$  :

$$\Sigma^{int} = (2\pi)^n V_\Sigma \quad (\text{A.61})$$

Pour ce système, on a  $\Sigma^{int} = (2\pi)^2 S_p = (2\pi)^2 N_c s_{maille}$ , on peut donc écrire l'intensité intégrée :

$$I_{hk}^{int}(q_{hk}) = \frac{N_c}{V} (\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q_{hk})^2 \frac{(2\pi)^3 D_t}{s_{maille}} \quad (\text{A.62})$$

remarque : L'intensité intégrée n'est pas en  $\text{cm}^{-1}$  mais en  $\text{cm}^{-4}$ , car on a intégré l'ensemble de l'intensité diffusée sur le volume du pic de Bragg dans le réseau réciproque.

Pour une poudre, on observe sur le détecteur non pas une tâche de Bragg mais un anneau de diffusion pour  $q = q_{hk}$ . Cet anneau est le résultat d'une intersection dans l'espace réciproque entre une sphère de diffusion de rayon  $q_{hk}$  et la sphère d'Ewald. Il faut donc re-répartir l'intensité du pic de Bragg sur cette sphère, donc sur l'aire  $4\pi q_{hk}^2$ . En outre, il existe plusieurs combinaisons  $\{h, k\}$  qui vont donner la même norme de vecteur  $q_{hk}$ . Il faut donc sommer l'ensemble de ces contributions, au travers du terme de multiplicité  $m_{hk}$ . Enfin, il y a pas une seule plaquette qui diffuse mais bien  $N_p$ , il faut donc aussi multiplier par ce terme pour avoir l'intensité diffusée par toutes les plaquettes. Ceci donne :

$$I_{poudre}^{int}(q_{hk}) = \frac{N_p m_{hk} I_{hk}^{int}(q_{hk})}{4\pi q_{hk}^2}$$

$$I_{poudre}^{int}(q_{hk}) = n (\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q_{hk})^2 \frac{m_{hk} 2\pi^2 D_t}{q_{hk}^2 s_{maille}} \quad (\text{A.63})$$

avec  $n = \frac{N_c N_p}{V}$  le nombre total de diffuseurs (ici les micelles cylindriques) dans le volume  $V$ .

Néanmoins  $I_{poudre}^{int}(q_{hk})$  n'est pas l'intensité diffusée en  $\text{cm}^{-1}$ , mais en  $\text{cm}^{-2}$ . En effet, si on a bien re-répartie l'intensité intégrée sur une surface dans l'espace réciproque, on a pas introduit l'épaisseur de l'anneau de diffusion.

Cette épaisseur est donnée grâce à l'ajout de la fonction du pic  $hk$  *ad-hoc*  $L_{hk}(q, q_{hk})$ , définie par Förster *et al.* [122], telle que  $\int L_{hk}(q, q_{hk}) dq = 1$ . Cette fonction va permettre de rendre compte de la forme du pic  $hk$  après regroupement radial. Elle permet en outre de décrire  $I(q)$  de façon continue car  $L_{hk}(q, q_{hk})$  est sensiblement égale à zéro pour  $q \neq q_{hk}$ .

L'intensité diffusée pour une poudre vaut :

$$I_{poudre}(q) = n (\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q)^2 \frac{2\pi^2 D_t}{q^2 s_{maille}} \sum_{\{hk\} \neq \{00\}} m_{hk} L_{hk}(q, q_{hk}) \quad (\text{A.64})$$

où encore, en introduisant  $P_{rod}(q) = \frac{2\pi^2 D_t}{q^2 s_{maille}}$  :

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q)^2 P_{rod}(q) \sum_{\{hk\} \neq \{00\}} m_{hk} L_{hk}(q, q_{hk}) \quad (\text{A.65})$$

Que l'on réécrit :

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 F_{CS}(q)^2 P_{rod}(q) Z_0(q) \quad (\text{A.66})$$

#### A.4.5 Effet de la polydispersité

Dans nos systèmes, les objets ne sont pas purement monodisperses : les micelles présentent des variations sur leurs rayons, les plaquettes sur leur épaisseur  $D_t$ .

La dispersion en taille est toujours prise en compte grâce à la distribution de Schultz-Zimm définie dans le Chapitre 3  $\langle \rangle_{\sigma}$ , où l'indice  $\sigma$  indique la source de la polydispersité.

Dans les termes précédents, il faut donc remplacer :

$$\begin{aligned} - F_{CS}(q, R_c, R_t)^2 &\longrightarrow \langle F_{CS}(q, R_c, R_t)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} \\ - |\Sigma(q)|^2 &\longrightarrow \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} \end{aligned}$$

En outre, dans le réseau méso-structuré, il y a deux sources possibles de désordre : la polydispersité sur les rayons des micelles ( $\beta(q) = \frac{\langle F_{CS}(q, R_c, R_t) \rangle_{\sigma_{mic}}^2}{\langle F_{CS}(q, R_c, R_t)^2 \rangle_{\sigma_{mic}}}$ ), et un désordre de position, modélisé par un terme de Debye-Waller des micelles ( $G(q) = e^{-q^2 \sigma_{DW}^2}$ ).

Pour  $q_{hk} \neq 0$ , ceci se traduit par le remplacement de  $Z_0(q)$  par  $S(q) = 1 - \beta(q)G(q) + \beta(q)G(q)Z_0(q)$ . Pour  $q_{hk} = 0$ , le désordre est négligé.

Tout ceci donne :

$$I_{00}(q) = n_p(\rho_{core} - \rho'_0)^2 \langle F_{CS}(0)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} \langle N_c \rangle^2 \langle D_t^2 P_{thick}(q, D_t) \rangle_{\sigma_p} P_{section}(q, R) \quad (\text{A.67})$$

où  $\langle N_c \rangle$  est le nombre moyen de micelles par plaquette.

et plus généralement, pour un grain de morphologie "droite", avec  $\langle \rangle_{\sigma_g}$  la polydispersité sur la plus petite dimension du grain :

$$I_{00}(q) = n_p(\rho_{core} - \rho'_0)^2 \langle F_{CS}(0)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} \langle \frac{1}{s_{maille}^2} |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_g} \quad (\text{A.68})$$

pour le second terme, dans tous les cas celui-ci vaut :

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 \langle F_{CS}(q)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} P_{rod}(q) S(q) \quad (\text{A.69})$$

#### A.4.6 Effet du solvant

Jusque là, nous n'avons pas pris en compte le fait que les plaquettes ne sont pas dans le vide, mais dans un solvant (de l'eau) de densité de longueur de diffusion  $\rho_0$ . Si ceci n'a pas d'importance pour le terme  $I_{poudre}(q)$  (car on s'intéresse à des échelles de tailles plus petites que la taille de la plaquette), ceci induit une correction au terme  $I_{00}(q)$ .

En effet, pour obtenir la vraie intensité diffusée aux très petits angles, il faut sommer deux signaux :

- celle de plaquettes pleines de silice dans un solvant

$$A_{plaq}(q) = (\rho'_0 - \rho_0)\Sigma(q) \quad (\text{A.70})$$

Soit une intensité diffusée par les  $N_p$  plaquettes polydisperses

$$I_{plaq}(q) = n_p(\rho'_0 - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} \quad (\text{A.71})$$

- celle des  $N_c$  micelles cristallisées au sein de la plaquette (terme  $I_{cristal}(q)$  calculé précédemment)

Bien entendu, cette sommation se fait sur les amplitudes de diffusion, donc :

$$A(q) = A_{plaq}(q) + A_{cristal}(q) = (\rho'_0 - \rho_0)\Sigma(q) + F(q) \frac{1}{s_{maille}} \sum_{hkl} \Sigma_{2D}(q_{perp} - q_{hk}) \quad (\text{A.72})$$

Donc l'intensité diffusée totale vaut :

$$I(q) = \frac{N_p}{V} A(q)A^*(q) = \frac{N_p}{V} (|A_{plaq}(q)|^2 + |A_{cristal}(q)|^2 + 2|A_{plaq}(q)A_{cristal}(q)|) \quad (\text{A.73})$$

$$I(q) = I_{plaq}(q) + I_{cristal}(q) + I_{cross}(q) = I_{plaq}(q) + I_{00}(q) + I_{poudre}(q) + I_{cross}(q) \quad (\text{A.74})$$

$$\text{avec } I_{cross}(q) = \frac{2N_p}{V} (\rho'_0 - \rho_0)\Sigma(q)F(q) \frac{1}{s_{maille}} \sum_{hk} \Sigma_{2D}^*(q_{perp} - q_{hk})$$

or  $\Sigma(q) = \Sigma_{2D}(q_{perp})D_t(\frac{\sin \frac{q_z L}{2}}{\frac{q_z L}{2}})$  et  $\Sigma_{2D}(q_{perp})\Sigma^*(q_{perp} - q_{hk}) \neq 0$  ssi  $q_{hk} = 0$ , donc :

$$I_{cross}(q) = \frac{2N_p}{V} (\rho'_0 - \rho_0)(\rho_{core} - \rho'_0)F_{CS}(0) \frac{1}{s_{maille}} |\Sigma(q)|^2$$

Donc, cette correction sur l'intensité diffusée ne joue que sur les très petits angles, les autres pics de Bragg ne sont pas modifiés et sont toujours modélisés par le terme  $I_{poudre}(q)$ .

La contribution aux très petits angles s'écrit :

$$I_{USAXS}(q) = I_{plaq} + I_{00} + I_{cross} \quad (\text{A.75})$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_p}{V} \left[ (\rho'_0 - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} + (\rho_{core} - \rho'_0)^2 \langle F_{CS}(0)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} \frac{1}{s_{maille}^2} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} \right] \\ + \frac{2N_p}{V} (\rho'_0 - \rho_0)(\rho_{core} - \rho'_0) \langle F_{CS}(0) \rangle_{\sigma_{mic}} \frac{1}{s_{maille}} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p}$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_p}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} \left\langle \left[ (\rho'_0 - \rho_0) + (\rho_{core} - \rho'_0) \frac{F_{CS}(0)}{s_{maille}} \right]^2 \right\rangle_{\sigma_{mic}} \quad (\text{A.76})$$

Or,  $\frac{F_{CS}(0)}{s_{maille}} = \phi$  la fraction volumique moyenne de micelles dans la plaquette. Donc on peut réécrire :

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_p}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} [(\rho'_0 - \rho_0) - (\rho_{core} - \rho'_0)\phi]^2$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_p}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} [(1 - \phi)\rho'_0 + \phi\rho_{core} - \rho_0]^2$$

$$I_{USAXS}(q) = \frac{N_p}{V} \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} [\rho_{moyen} - \rho_0]^2 \quad (\text{A.77})$$

$$\rho_{moyen} = (1 - \phi)\rho'_0 + \phi\rho_{core} \text{ et } n_p = \frac{N_p}{V}.$$

Donc, l'intensité totale s'écrit finalement :

$$I_{tot}(q) = I_{USAXS}(q) + I_{poudre}(q) \quad (\text{A.78})$$

avec

$$I_{USAXS}(q) = n_p(\rho_{moyen} - \rho_0)^2 \langle |\Sigma(q)|^2 \rangle_{\sigma_p} \quad (\text{A.79})$$

et

$$I_{poudre}(q) = n(\rho_{core} - \rho'_0)^2 \langle F_{CS}(q)^2 \rangle_{\sigma_{mic}} P_{rod}(q)S(q) \quad (\text{A.80})$$

## Annexe B

# Images de Cryo-MET des émulsions - mesures des tailles des gouttes



FIGURE B.1 – E 3 dod sans nanoparticules d'or. Les mesures des tailles des gouttes donne une moyenne de  $121 \pm 29$  nm. La DLS donne une distribution en nombre de  $144 \pm 38$  nm

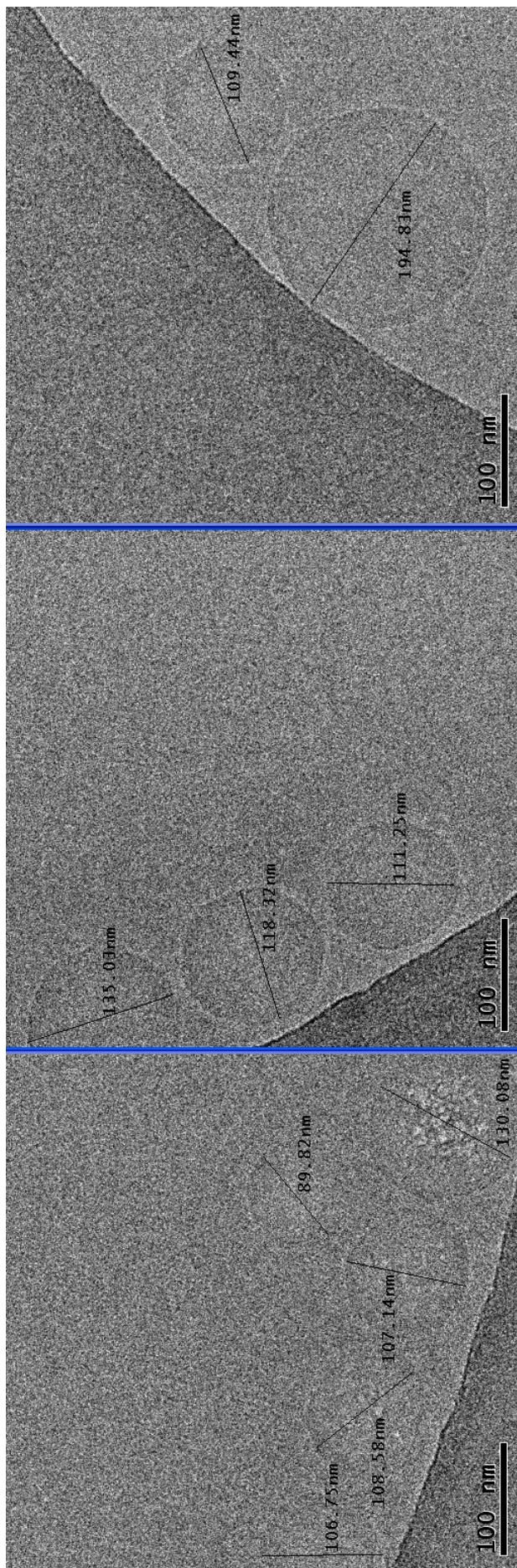




FIGURE B.2 – E 0.3 dod Au 50 03/13. Les mesures des tailles des gouttes donne une moyenne de  $24 \pm 11$  nm. La DLS donne une distribution en nombre de  $28 \pm 8$  nm

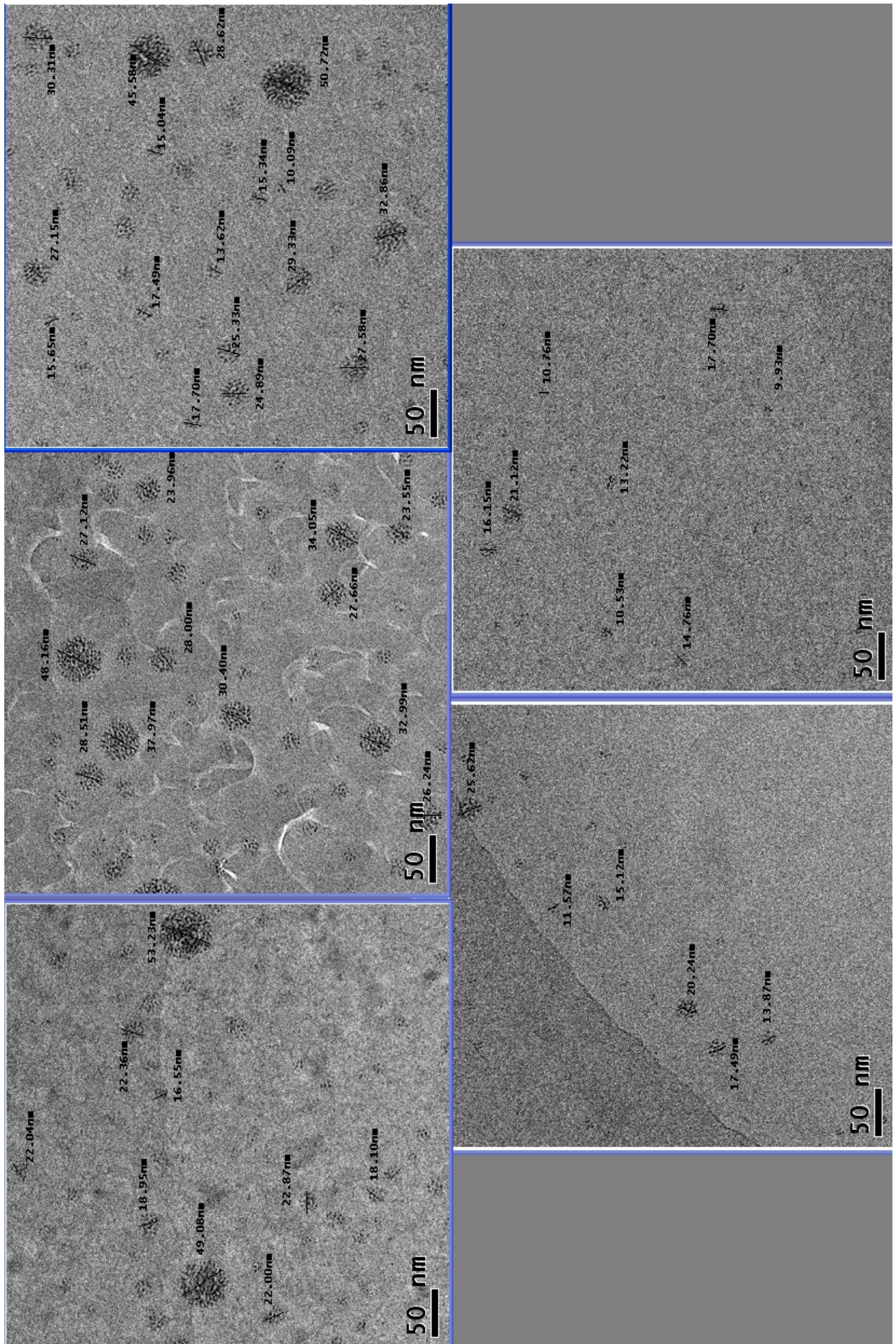
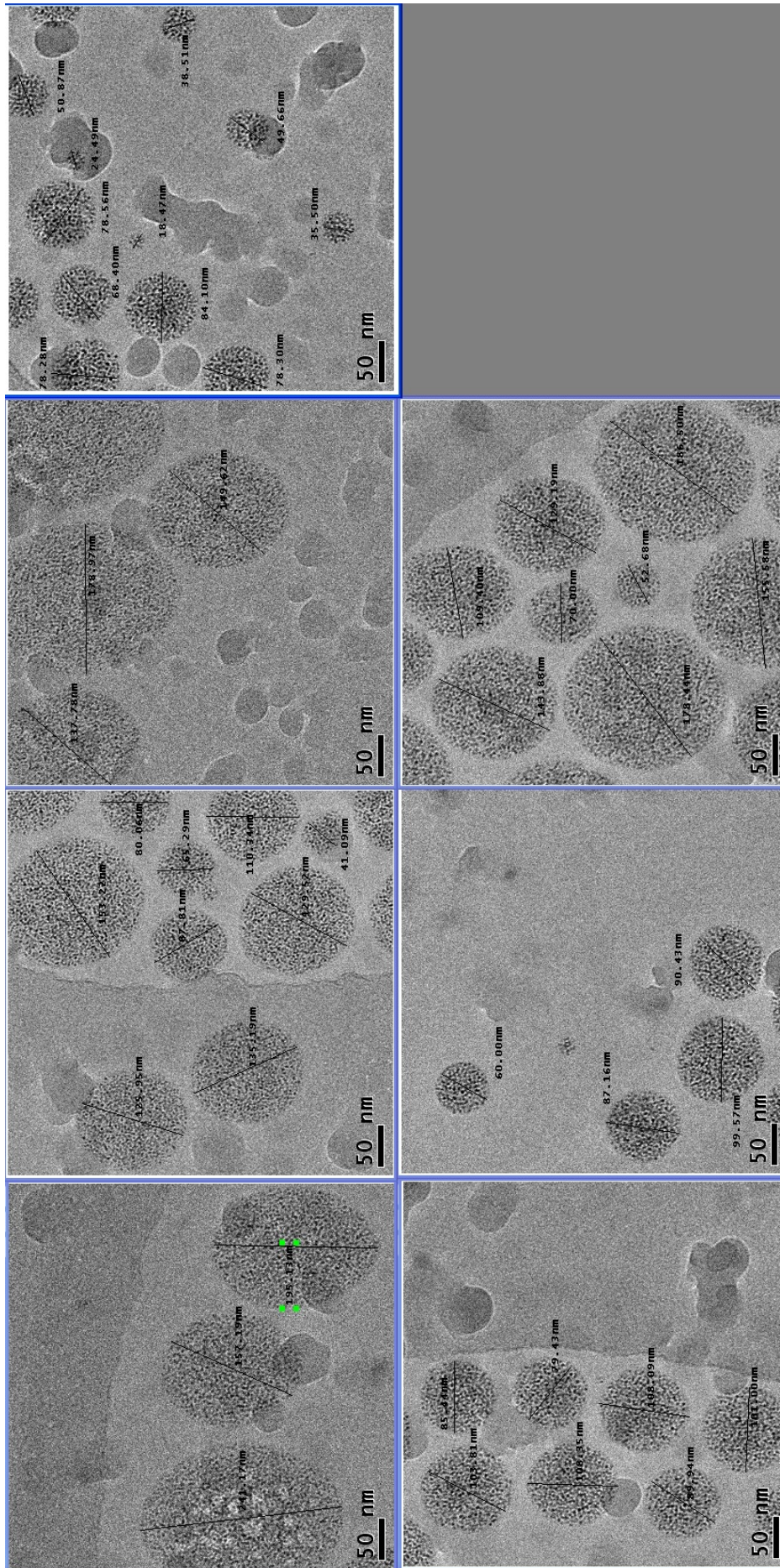




FIGURE B.3 – E 3 dod Au 20 03/13. Les mesures des tailles des goutteles donne une moyenne de  $101 \pm 5$  nm. La DLS donne une distribution en nombre de  $128 \pm 33$  nm



# Bibliographie

- [1] P. OSWALD et P. PIERANSKI : *Les cristaux liquides tome 1*, chapitre 1. Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [2] Paivi JOKELA, Bengt JONSSON et Ali KHAN : Phase equilibria of cationic surfactant-water systems. *J Phys Chem*, 91:3291–3298, 1987.
- [3] William C. GRIFFIN : Classification of surface-active agents by "h<sub>1</sub>b". *J. Soc. Cosmetic Chemists*, 1:311–326, 1949.
- [4] Martin J. SCHICK : *Nonionic Surfactants*. Dekker, 1967.
- [5] M. J. SCHICK, S. M. ATLAS et F. R. EIRICH : Micellar structure of non-ionic detergents. *J. Phys. Chem*, 66:1326–1333, 1962.
- [6] Marianne IMPÉROTOR-CLERC : Three-dimensional periodic complex structures in soft matter : investigation using scattering methods. *Interface Focus*, 2:589–601, 2012.
- [7] M. CLERC : A new symmetry for the packing of amphiphilic direct micelles. *J. Phys II France*, pages 961–968, 1996.
- [8] Goran UNGAR, Yongsong LIU, Xiangbing ZENG, Virgil PERCEC et Wook-Dong CHO : Giant supramolecular liquid crystal lattice. *Science*, pages 1208–1211, 2003.
- [9] P. SAKYA, J. M. SEDDON, R. H. TEMPLER, R. J. MIRKIN et G. J. T. TIDDY : Micellar cubic phases and their structural relationships : The nonionic surfactant system c12eo12/water. *Langmuir*, 13:3706–3714, 1997.
- [10] K.-L. HUANG, K. SHIGETA et H. KUNIEDA : Phase behavior of polyoxyethylene dodecyl ether-water systems. *Progr Colloid Polym Sci*, 110:171–174, 1998.
- [11] J. M. Di MEGLIO, L. PAZ, M. DVOLAITZKY et C. TAUPIN : Local curvature in nonionic amphiphilic films. effect of temperature at the cloud point and in the lamellar phases. *J. Phys. Chem.*, 88:6036–6040, 1984.
- [12] Y. HENDRIKX et J. CHARVOLIN : Structural relations between lyotropic phases in the vicinity of the nematic phases. *J. Physique*, 42:1427, 1981.
- [13] L. J. YU et A. SAUPE : Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate - 1 - decanol - water mixtures. *Phys. Rev. Lett.*, 45:1000–1003, 1980.
- [14] K.S.W. SING, D.H. EVERETT, R.A.W. HAUL, L. MOSCOU, R.A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL et T. SIEMIENIEWSKA : Reporting physisorption data for gas/solids systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Appl. Chem.*, 57(4), 1985.
- [15] Galo J. de A. A. SOLER-ILLIA, Clément SANCHEZ, Bénédicte LEBEAU et Joël PATARIN : Chemical strategies to design textured materials : from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chem. Rev.*, 102:4093–4138, 2002.
- [16] C. J. BRINKER et G. W. SCHERRER : *The physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, 1989.
- [17] Michaux FLORENTIN : *Contribution des tensioactifs fluorés à la synthèse de matériaux mésoporeux. Application à la conception d'un bioréacteur*. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy, 2009.
- [18] Cédric GOMMES, Silvia BLACHER, Bart GODERIS, René PIRARD et Benoît HEINRICHS : In situ SAXS analysis of silica gel formation with an additive. *J. Phys. Chem. B*, 108:8983–8991, 2004.
- [19] H. van BEKKUM, E.M. FLANIGEN, P.A. JACOBS et J.C. JANSEN : *Introduction to Zeolite Science and Practice - 2nd Completely Revised and Expanded Edition*. Elsevier Science, 2001.

- [20] C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, W. J. ROTH, J. C. VARTULI et J. S. BECK : Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359:710, 1992.
- [21] J. S. BECK, J. C. VARTULI, W. J. ROTH, M. E. LEONOWICZ, C. T. KRESGE, K. D. SCHMITT, C. T.-W. CHU, D. H. OLSON, E. W. SHEPPARD, S. B. McCULLEN, J. B. HIGGINS et J. L. SCHLENKER : A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10834–10843, 1992.
- [22] Q. HUO, D. MARGOLESE, U. CIESLA, P. FENG, T. E. GIER, P. SIEGER, R. LEON, P. M. PETROFF, F. SCHÜTH et G. D. STUCKY : Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 368:317–321, 1994.
- [23] Qisheng HUO, David I. MARGOLESE, Ulrike CIESLA, Dirk G. DEMUTH, Pingyun FENG, Thurman E. GIER, Peter SIEGER, Ali FIROUZI, Bradley F. CHMELKA, Ferdi SCHUTH et Galen D. STUCKY : Organization of organic molecules with inorganic molecular species into nanocomposite biphasic arrays. *Chem. Mater.*, 6:1176–1191, 1994.
- [24] P. TANEV, M. CHIBWE et T. J. PINNAVAIA : Titanium-containing mesoporous molecular sieves for catalytic oxidation of aromatic compounds. *Nature*, 368:321–322, 1994.
- [25] Peter T. TANEV et Thomas J. PINNAVAIA : A neutral route to mesoporous molecular sieves. *Science*, 267:865–867, 1995.
- [26] Stephen A. BAGSHAW, Eric PROUZET et Thomas J. PINNAVAIA : Templating of mesoporous molecular sieves by nonionic polyethylene oxide surfactants. *Science*, 269:1242–1244, 1995.
- [27] Eric PROUZET et Thomas J. PINNAVAIA : Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway : Control of pore size by synthesis temperature. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 36:516–518, 1997.
- [28] Zhao D. Y., Huo Q. S., Feng J. L., Chmelka B. F. et Stucky G. D. : Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (24):6024–6036, 1998.
- [29] Dongyuan ZHAO, Jianglin FENG, Qisheng HUO, Nicholas MELOSH, Glenn H. FREDRICKSON, Bradley F. CHMELKA et Galen D. STUCKY : Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 279:548–552, 1998.
- [30] G. S. ATTARD, J. C. GLYDE et C. G. GÖLTNER : Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. *Nature*, 378:366–368, 1995.
- [31] D. GROSSO, A.R. BALKENENDE, P. A. ALBOUY, M. LAVERGNE, L. MAZEROLLESE et F. BABONNEAU : Highly oriented 3d-hexagonal silica thin films produced with cetyltrimethylammonium bromide. *Journal of Material Chemistry*, 10:2085–2089, 2000.
- [32] N.A. MELOSH, P. DAVIDSON et B.F. CHMELKA : Monolithic mesophase silica with large ordering domains. *J. Am. Chem. Soc.*, 122:823–829, 2000.
- [33] Haifeng YANG, Qihui SHI, Bozhi TIAN, Songhai XIE, Fuqiang ZHANG, Yan YAN, Bo TU et Dongyuan ZHAO : A fast way for preparing crack-free mesostructured silica monolith. *Chem. Mater.*, 15:536–541, 2003.
- [34] J. C. VARTULI, C. T. KRESGE, M. E. LEONOWICZ, S. B. McCullen A. S. CHU, I. D. JOHNSON et E. W. SHEPPARD : Synthesis of mesoporous materials : Liquid-crystal templating versus intercalation of layered silicates. *Chem. Mater.*, 6:2070–2077, 1994.
- [35] Cong-Yan CHEN, Sandra L. BURKETT, Hong-Xin LI et Mark E. DAVIS : Studies on mesoporous materials ii. synthesis mechanism of mcm-41. *Microporous Mater. II*, 2:27–34, 1993.
- [36] Oren REGEV : Nucleation events during the synthesis of mesoporous materials using liquid crystalline templating. *Langmuir*, 12:4940–4944, 1996.
- [37] Yoon Seob LEE, Dede SURJADI et James F. RATHMAN : Effects of aluminate and silicate on the structure of quaternary ammonium surfactant aggregates. *Langmuir*, 12:6202–6210, 1996.
- [38] Mika LINDÉN, Stephan A. SCHUNK et Ferdi SCHÜTH : In situ x-ray diffraction study of the initial stages of formation of mcm-41 in a tubular reactor. *Angewandte Chemie*, 37:821–823, 1998.
- [39] A. FIROUZI, D. KUMAR, L.M. BULL et AL. : Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science*, 267:1138–1143, 1995.
- [40] A. GALARNEAU, F. Di RENZO, F. FAJULA, L. MOLLO, B. FUBINI et MF. OTTAVIANI : Kinetics of formation of micelle-templated silica mesophases monitored by electron paramagnetic resonance. *J Colloid Interface Sci*, 201:105–117, 1998.

- [41] Jörn FRASCH, Bénédicte LEBEAU, Michel SOULARD, Joël PATARIN et Raoul ZANA : In situ investigations on cetyltrimethylammonium surfactant/silicate systems, precursors of organized mesoporous mcm-41-type siliceous materials. *Langmuir*, 16:9049–9057, 2000.
- [42] J. PATARIN, B. LEBEAU et R. ZANA : Recent advances in the formation mechanisms of organized mesoporous materials. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 7:107–115, 2002.
- [43] T. DURKOP, S. A. GETTY, Enrique COBAS et M. S. FUHRER : Extraordinary mobility in semiconducting carbon nanotubes. *Nano Letters*, 4:35–39, 2004.
- [44] Jean-Christophe CHARLIER, Xavier BLASE et Stephan ROCHE : Electronic and transport properties of nanotubes. *Rev. Mod. Phys.*, 79:677–732, 2007.
- [45] M.M.J. TREACY, T.W. EBBESEN et J.M. GIBSON : Exceptionnally high young’s modulus observed for individual carbon nanotube. *Nature*, 381:678–680, 1996.
- [46] Jean-Paul SALVETAT, G. Andrew D. BRIGGS, Jean-Marc BONARD, Revathi R. BACSA, Andrzej J. KULIK, Thomas STÖCKLI, Nancy A. BURNHAM et László FORRÓ : Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. Letters*, 82:944–947, 1999.
- [47] X. MICHALET, F.F. PINAUD, L.A. BENTOLILA, J.M. TSAY, S. DOOSE, J.J. LI, G. SUNDARESAN, A.M. WU, S.S. GAMBHIR et S. WEISS : Quantum dots for live cells, in vivo imaging and diagnosis. *Science*, 307:538–544, 2005.
- [48] *Vanderbilt’s Online Research Magazine. Vanderbilt.edu.*, July 2013.
- [49] Catherine LOUIS et Olivier PLUCHERY : *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*. Imperial College Press, 2012.
- [50] Christy L. HAYNES et Richard P. Van DUYNÉ : Nanosphere lithography : A versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics. *J. Phys. Chem. B*, 105:5599–5611, 2001.
- [51] Abécassis BENJAMIN : *Suivi in situ de la nucléation-croissance de nanoparticules d’or*. Thèse de doctorat, Commissariat À l’Énergie Atomique, 2006.
- [52] John TURKEVICH et Peter Cooper Stevenson James HILLIER : A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *J. Phys. Chem. B*, 105:5599–5611, 2001.
- [53] Mathias BRUST, Merryl WALKER, Donald BETHELL, David J. SCHIFFRIN et Robin WHYMAN : Synthesis of thiol-derivated gold nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Chem. Commun.*, pages 801–802, 1994.
- [54] Michael J. HOSTELTER, Julia E. WINGATE, Chuan-Jian ZHONG, Jay. E. HARRIS, Richard W. VACHET, Michael R. CLARK, J. David LONDONO, Stephen J. GREEN, Jennifer J. STOCKES, George D. WIGNALL, Gary L. GLISH, Marc. D PORTER, Neal D. EVANS et Royce W. MURRAY : Alkanethiolate gold cluster molecules with core diameters from 1.5 to 5.2 nm : Core and monolayer properties as a function of core size. *Langmuir*, 14:17–30, 1998.
- [55] Ziyang HUO, Chia kuang TSUNG, Wenyu HUANG, Xiaofeng ZHANG et Peidong YANG : Sub-two nanometer single crystal au nanowires. *Nano Letters*, 8:2041–2044, 2008.
- [56] W. ABIDI, B. PANSU, R. KRISHNASWAMY, P. BEAUNIER, H. REMITA et M. IMPÉROTOR-CLERC : Gold nanoparticles confined in lamellar mesophases. *RSC Advances*, 1:434–439, 2011.
- [57] Francois MULLER, Philippe FONTAINE, Samy REMITA, Marie-Claude FAURÉ, Emmanuelle LACAZE et Michel GOLDMANN : Synthesis of nanostructured metal-organic films : Surface x-ray radiolysis of silver ions using a langmuir monolayer as a template. *Langmuir*, 20:4791–4794, 2004.
- [58] John G. KIRKWOOD : Order and disorder in binary solid solutions. *J. Chem. Phys.*, 6:70–75, 1938.
- [59] B.J. ALDER et T.E. WAINWRIGHT : Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208–1209, 1957.
- [60] P.N. PUSEY et W. van MEGEN : Phase behaviour of concentrated suspensions of nearly hard colloidal spheres. *Nature*, 320:340–342, 1986.
- [61] L. MOTTE, F. BILLOUDET et M. P. PILENI : Self-assembled monolayer of nanosized particles differing by their sizes. *J. Phys. Chem.*, 99:16425–16429, 1995.
- [62] L. MOTTE, F. BILLOUDET, E. LACAZE, J. DOUIN et M. P. PILENI : Self-organization into 2d and 3d superlattices of nanosized particles differing by their size. *J. Phys. Chem. B*, 101:138–144, 1997.
- [63] A. DEMORTIÈRE, P. LAUNOIS, N. GOUBET, P.-A. ALBOUY et C. PETIT : Shape-controlled platinum nanocubes and their assembly into two-dimensional and three-dimensional superlattices. *J. Phys. Chem. B*, 112:14583–14592, 2008.

- [64] Nicolas GOUBET, Hervé PORTALÈS, Cong YAN, Imad ARFAOUI, Pierre-Antoine ALBOUY, Alain MERMET et Marie-Paule PILENI : Simultaneous growths of gold colloidal crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 134:3714–3719, 2012.
- [65] Owen C. COMPTON et Frank E. OSTERLOH : Evolution of size and shape in the colloidal crystallization of gold nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:7793–7798, 2007.
- [66] Johann LACAVAL, Philip BORN et Tobias KRAUS : Nanoparticle clusters with lennard-jones geometries. *Nano Letters*, 12:3279–3282, 2012.
- [67] Doru CONSTANTIN, Brigitte PANSU, Marianne IMPÉROUR, Patrick DAVIDSON et François RIBOT : Repulsion between inorganic particles inserted within surfactant bilayers. *Physical Review Letters*, 2008.
- [68] Brigitte PANSU, Amélie LECCHI, Doru CONSTANTIN, Marianne IMPÉROUR-CLERC, Michelle VEBER et Ivan DOZOV : Insertion of gold nanoparticles in fluid mesophases : Size filtering and control of interactions. *J. Phys. Chem. C*, 115:17682–17687, 2011.
- [69] Emmanuel BEAUDOIN : communications personnelles.
- [70] Christophe PETIT, Patricia LIXON et Marie-Paule PILENI : In situ synthesis of silver nanocluster in aot reverse micelles. *J. Phys. Chem.*, 97:12974–12983, 1993.
- [71] Marie-Paule PILENI : Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, 13:3266–3276, 1997.
- [72] Prem Felix SIRIL, Anaïs LEHOUX, Laurence RAMOS, Patricia BEAUNIERE et Hynd REMITA : Facile synthesis of palladium nanowires by a soft templating method. *New J. Chem.*, 36:2135–2139, 2012.
- [73] Bernard P. BINKS : *Modern Aspects of Emulsion Science*, chapitre 1 - Emulsions - Recent Advances Understanding. Royal Society of Chemistry, 1998.
- [74] S.U. PICKERING : Emulsions. *J. Chem. Soc.*, 91, 1907.
- [75] W. RAMSDEN : Separation of solids in the surface-layers of solutions and "suspensions". *Proceedings of the Royal Society of London*, 72:477–486, 1903.
- [76] Daniela GEORGIEVA, Véronique SCHMITT, Fernando LEAL-CALDERON et Dominique LANGEVIN : On the possible role of surface elasticity in emulsion stability. *Langmuir*, 25(10):5565–5573, 2009.
- [77] Peter HOLMQVIST, Paschalis ALEXANDRIDIS et Björn LINDMAN : Phase behavior and structure of ternary amphiphilic block copolymer-alkanol-water systems : Comparison of poly(ethylene oxide)/poly(propylene oxide) to poly(ethylene oxide)/poly(tetrahydrofuran) copolymers. *Langmuir*, 13:2471–2479, 1997.
- [78] Anand YETHIRAJ : Tunable colloids : control of colloidal phase transitions with tunable interactions. *Soft Matter*, 3:1099–1115, 2007.
- [79] I. M. LIFSHITZ et V. V. SLYOZOV : The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids*, 19:35–50, 1959.
- [80] A. J. WEBSTER et M. E. CATES : Stabilization of emulsions by trapped species. *Langmuir*, 14:2068–2079, 1998.
- [81] Roger KÉVIN : *Nanoémulsions auto-assemblées par des méthodes physico-chimiques*. Thèse de doctorat, ESPCI Paris Tech, 2013.
- [82] Josias R. LOPES et Watson LOH : Investigation of self-assembly and micelle polarity for a wide range of ethylene oxide-propylene oxide-ethylene oxide block copolymers in water. *Langmuir*, 14:750–756, 1998.
- [83] Paschalis ALEXANDRIDIS, Josef F. HOLZWARH et T. Alan HATTON : Micellization of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions : Thermodynamics of copolymer association. *Macromolecules*, 27:2414–2425, 1994.
- [84] G. WANKA, H. HOFFMANN et W. ULBRICHT : Phase diagrams and aggregation behavior of poly(oxyethylene)-poly(oxypropylene)-poly(oxyethylene) triblock copolymers in aqueous solutions. *Macromolecules*, 27:4145–4159, 1994.
- [85] S. S. SONI, G. BROTONS, M. BELLOUR, T. NARAYANAN et A. GIBAUD : Quantitative saxs analysis of the p123/water/ethanol ternary phase diagram. *J. Phys. Chem. B*, 110:15157–15165, 2006.
- [86] R. GANGULY, V. K. ASWAL, P. A. HASSAN, I. K. GOPALAKRISHNAN et J. V. YAKHMI : Sodium chloride and ethanol induced sphere to rod transition of triblock copolymer micelles. *J. Phys. Chem. B*, 109:5653–5658, 2005.



- [87] A. G. DENKOVA, E. MENDES et M.-O. COPPENS : Effects of salts and ethanol on the population and morphology of triblock copolymer micelles in solution. *J. Phys. Chem. B*, 112:793–801, 2008.
- [88] Yingchun LIU, Sow-Hsin CHEN et John S. HUANG : Small-angle neutron scattering analysis of the structure and interaction of triblock copolymer micelles in aqueous solution. *Macromolecules*, 31:2236–2244, 1998.
- [89] J. L. BLIN, P. LESIEUR et M. J. STÉBÉ : Nonionic fluorinated surfactant : Investigation of phase diagram and preparation of ordered mesoporous materials. *Langmuir*, 20:491–498, 2004.
- [90] J. C. RAVEY et M. J. STÉBÉ : Phase and structure behaviour of fluorinated nonionic surfactant systems. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 73:127–133, 1997.
- [91] J. C. RAVEY et M. J. STÉBÉ : Properties of fluorinated non-ionic surfactant-based systems and comparison with non-fluorinated systems. *Colloids Surf. A*, 84:11–31, 1994.
- [92] Florentin MICHAUX, Jean-Luc BLIN, José TEIXEIRA et Marie José STÉBÉ : Structural investigation of nonionic fluorinated micelles by sans in relation to mesoporous silica materials. *J. Phys. Chem. B*, 116:261–268, 2012.
- [93] R. BLETA, J. L. BLIN et M. J. STÉBÉ : Solubilization of various fluorocarbons in a fluorinated surfactant/water system : Relation with the design of porous materials. *J. Phys. Chem. B*, 110: 23547–23556, 2006.
- [94] R. BANCHATHANAKIJ, O. GREFFIER, L. BÉCU, M. J. STÉBÉ, J. L. BLIN et Jean P. DECRUPPE : Rheophysical properties of fluorinated nonionic micellar phases. *J. Phys. Chem. B*, 116:1544–1550, 2012.
- [95] Marianne IMPÉROUR-CLERC, Patrick DAVIDSON et Anne DAVIDSON : Existence of a microporous corona around the mesopores of silica-based sba-15 materials templated by triblock copolymers. *Journal of American Chemical Society*, 122:11925–11933, 2000.
- [96] Anne GALARNEAU, Mirella NADER, Flavien GUENNEAU, Francesco Di RENZO et Antoine GEDEON : Understanding the stability in water of mesoporous sba-15 and mcm-41. *J. Phys. Chem. C*, 111: 8268–8277, 2007.
- [97] Florentin MICHAUX, Marie José STÉBÉ et Jean-Luc BLIN : Systematic investigation of the synthesis parameters driving the preparation of mesoporous materials using a nonionic fluorinated surfactant. *Microporous Mesoporous Mater.*, 151:201–210, 2012.
- [98] Florentin MICHAUX, C. CARTERET, Marie José STÉBÉ et Jean-Luc BLIN : Hydrothermal stability of mesostructured silica prepared using a nonionic fluorinated surfactant. *Microporous Mesoporous Mater.*, 116:308–317, 2008.
- [99] Toshio SAKAI et Paschalis ALEXANDRIDIS : Single-step synthesis and stabilization of metal nanoparticles in aqueous pluronic block copolymer solutions at ambient temperature. *Langmuir*, 20:8426–8430, 2004.
- [100] Toshio SAKAI et Paschalis ALEXANDRIDIS : Mechanism of gold metal ion reduction, nanoparticle growth and size control in aqueous amphiphilic block copolymer solutions at ambient conditions. *J. Phys. Chem. B*, 109:7766–7777, 2005.
- [101] Shu CHEN, Chen GUO, Guo-Han HU, Jing WANG, Jun-He MA, Xiang-Feng LIANG, Lily ZHENG et Hui-Zhou LIU : Effect of hydrophobicity inside peo-ppo-peo block copolymer micelles on the stabilization of gold nanoparticles : Experiments. *Langmuir*, 22:9704–9711, 2006.
- [102] Toshio SAKAI et Paschalis ALEXANDRIDIS : Spontaneous formation of gold nanoparticles in poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide) solutions : Solvent quality and polymer structure effects. *Langmuir*, 21:8019–8025, 2005.
- [103] Qingshui SHOU, Chen GUO, Liangrong YANG, Lianwei JIA, Chunzhao LIU et Huizhou LIU : Effect of ph on the single-step synthesis of gold nanoparticles using peo-ppo-peo triblock copolymers in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363:481–489, 2011.
- [104] Debes RAY, Vinod K. ASWAL et Joachim KOHLBRECHER : Synthesis and characterization of high concentration block copolymer-mediated gold nanoparticles. *Langmuir*, 27:4048–4056, 2011.
- [105] Debes RAY et Vinod ASWAL : Optimization of components in high-yield synthesis of block copolymer-mediated gold nanoparticles. *J Nanopart Res*, 14:778–787, 2012.
- [106] Sylvain RAVY : *Structure de la Matière Condensée*, chapitre 10. Master 2 Physique de la Matière Condensée, 2011.



- [107] Peter SCHURTENBERGER : *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapitre 7. Elsevier Science, 2002.
- [108] Sylvain RAVY : *Structure de la Matière Condensée*, chapitre 11. Master 2 Physique de la Matière Condensée, 2011.
- [109] T. NARAYANAN, O. DIAT et P. BÖSECKE : Saxs and usaxs on the high brilliance beamline at the esrf. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 467-468:1005–1009, 2001.
- [110] GLATTER : Scattering methods home page. <http://physchem.kfunigraz.ac.at/sm/>.
- [111] Kjellman TOMAS : *Mesoporous Silica SBA-15 - Formation, Modification and Application*. Thèse de doctorat, Lund University, 2013.
- [112] P.N. PUSEY : *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapitre 9. Elsevier Science, 2002.
- [113] Jan S. PEDERSEN : *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapitre 16. Elsevier Science, 2002.
- [114] Andreas SUNDBLOM, Cristiano L. P. OLIVEIRA, Anders E. C. PALMQVIST et Jan Skov PEDERSEN : Modeling in situ small-angle x-ray scattering measurements following the formation of mesostructured silica. *J. Phys. Chem. C*, 113:7706–7713, 2009.
- [115] David J. KINNING et Edwin L. THOMAS : Hard-sphere interactions between spherical domains in diblock copolymers. *Macromolecules*, 17:1712–1718, 1984.
- [116] Olivier SPALLA : Private comm.
- [117] K. S. SCHWEIZER et J. G. CURRO : Prism theory for the structure, thermodynamics, and phase transitions of polymer liquids and alloys. *Adv. Polym. Sci.*, 116:319–377, 1994.
- [118] Götz JERKE, Jan Skov PEDERSEN, Stefan Ulrich EGELHAUF et Peter SCHURTENBERGER : Flexibility of charged and uncharged polymer-like micelles. *Langmuir*, 14:6013–6024, 1998.
- [119] Cecile A. DREISS : Wormlike micelles : where do we stand ? recent developments, linear rheology and scattering techniques. *Soft Matter*, 3:956–970, 2007.
- [120] Peter LINTON, Juan-Carlos HERNANDEZ-GARRIDO, Paul A. MIDGLEY, Hakan WENNERSTRÖM et Viveka ALFREDSSON : Morphology of sba-15-directed by association processes and surface energies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11:10973–10982, 2009.
- [121] Stephan FÖRSTER, Nadja HERMSDORF, Walter LEUBE, Heimo SCHNABLEGGER, Mathias REGENBRECHT, Sabri AKARI, Peter LINDNER et Christoph BÖTTCHER : Fusion of charged block copolymer micelles into toroid networks. *J. Phys. Chem. B*, 103:6657–6668, 1999.
- [122] S. FÖRSTER, A. TIMMAN, M. KONRAD, C. SCHELLBACH et A. MEYER : Scattering curves of ordered mesoscopic materials. *J. Phys. Chem. B*, 109:1347–1360, 2005.
- [123] Olivier SPALLA : *Neutrons, X-Rays and Light : Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, chapitre 3. Elsevier Science, 2002.
- [124] Katarina FLODSTRÖM, Cilãine V. TEIXEIRA, Heinz AMENITSCH, Viveka ALFREDSSON et Mika LINDÉN : In situ synchrotron small-angle x-ray scattering/x-ray diffraction study of the formation of sba-15 mesoporous silica. *Langmuir*, 20:4885–4891, 2004.
- [125] Peter LINTON et Viveka ALFREDSSON : Growth and morphology of mesoporous sba-15 particles. *Chem. Mater.*, 20:2878–2880, 2008.
- [126] D. GROSSO, A. R. BALKENENDE, P. A. ALBOUY, A. AYRAL, H. AMENITSCH et F. BABONNEAU : Two-dimensional hexagonal mesoporous silica thin films prepared from block copolymers : Detailed characterization and formation mechanism. *Chem. Mater.*, 13:1848–1856, 2001.
- [127] Sharon RUTHSTEIN, Veronica FRYDMAN et Daniella GOLDFARB : Study of the initial formation stages of the mesoporous material sba-15 using spin-labeled block co-polymer templates. *J. Phys. Chem. B*, 108:9016–9022, 2004.
- [128] Katarina FLODSTRÖM, Hakan WENNERSTRÖM et Viveka ALFREDSSON : Mechanism of mesoporous silica formation. a time-resolved nmr and tem study of silica-block copolymer aggregation. *Langmuir*, 20:680–688, 2004.
- [129] Sharon RUTHSTEIN, Judith SCHMIDT, Ellina KESSELMAN, Yeshayahu TALMON et Daniella GOLDFARB : Resolving intermediate solution structures during the formation of mesoporous sba-15. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:3366–3374, 2006.

- [130] Vladimir L. ZHOLOBENKO, Andrei Y. KHODAKOV et Dominique DURAND : Synchrotron x-ray diffraction-diffusion studies of the preparation of sba-15 materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 66:297–302, 2003.
- [131] Andrei Y. KHODAKOV, Vladimir L. ZHOLOBENKO, Marianne IMPÉROTOR-CLERC et Dominique DURAND : Characterization of the initial stages of sba-15 synthesis by in situ time-resolved small-angle x-ray scattering. *J. Phys. Chem. B*, 109:22780–22790, 2005.
- [132] Marianne IMPÉROTOR-CLERC, Isabelle GRILLO, Andrei Y. KHODAKOV, Dominique DURAND et Vladimir L. ZHOLOBENKO : New insights into the initial steps of the formation of sba-15 materials : an in situ small angle neutron scattering investigation. *Chem. Commun.*, pages 834–836, 2007.
- [133] Vladimir L. ZHOLOBENKO, Andrei Y. KHODAKOV, Marianne IMPÉROTOR-CLERC, Dominique DURAND et Isabelle GRILLO : Initial stages of sba-15 synthesis : An overview. *Advances in Colloid and Interface Science*, 142:67–74, 2008.
- [134] Nancy BRODIE-LINDER, Gilberte DOSSEH, Christiane ALBA-SIMONESCO, Fabrice AUDONNET et Marianne IMPÉROTOR-CLERC : Sba-15 synthesis : Are there lasting effects of temperature change within the first 10 min of teos polymerization? *Materials Chemistry and Physics*, 108:73–81, 2008.
- [135] Chengzhong YU, Jie FAN, Bozhi TIAN et Dongyuan ZHAO : Morphology development of mesoporous materials : a colloidal phase separation mechanism. *Chem. Mater.*, 16:889–898, 2004.
- [136] M. MESA, L. SIERRA et J.-L. GUTH : Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous sba-15 and sba-16 type silica particles in aqueous acid solutions. *Microporous Mesoporous Mater.*, 112:338–350, 2008.
- [137] Minkee CHOI, Wonjoon HEO, Freddy KLEITZ et Ryong RYOO : Facile synthesis of high quality mesoporous sba-15 with enhanced control of the porous network connectivity and wall thickness. *Chem Commun.*, pages 1340–1341, 2003.
- [138] Sabine MANET, Amélie LECCHI, Marianne IMPÉROTOR-CLERC, Vladimir ZHOLOBENKO, Dominique DURAND, Cristiano L. P. OLIVEIRA, Jan Skov PEDERSEN, Isabelle GRILLO, Florian MENEAU et Cyrille ROCHAS : Structure of micelles of a nonionic block copolymer determined by sans and saxs. *J. Phys. Chem. B*, 115:11318–11329, 2011.
- [139] E. LEONTIDIS : Hofmeister anion effects on surfactant self-assembly and the formation of mesoporous solids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 7 (1-2):81–91, 2002.
- [140] P. Van Der VOORT, P. I. RAVIKOVITCH, K. P. De JONG, A. V. NEIMARK, A. H. JANSSEN, M. BENJELLOUN, E. Van BAVEL, P. COOL, B. M. WECKHUYSSEN et E. F. VANSANT : Plugged hexagonal templated silica : a unique micro- and mesoporous composite material with internal silica nanocapsules. *Chem. Commun.*, pages 1010–1011, 2002.
- [141] P. Van Der VOORT, P. I. RAVIKOVITCH, K. P. De JONG, M. BENJELLOUN, E. Van BAVEL, A. H. JANSSEN, A. V. NEIMARK, B. M. WECKHUYSSEN et E. F. VANSANT : A new templated ordered structure with combined micro- and mesopores and internal silica nanocapsules. *J. Phys. Chem. B*, 106:5873–5877, 2002.
- [142] Yurong MA, Limin QI, Jiming MA, Yongqing WU, Ou LIU et Humin CHENG : Large-pore mesoporous silica spheres : synthesis and application in hplc. *Colloids and Surfaces A*, 229:1–8, 2003.
- [143] Huihui WAN, Lin LIU, Cunman LI, Xingya XUE et Xinmiao LIANG : Facile synthesis of mesoporous sba-15 silica spheres and its application for high-performance liquid chromatography. *J. Colloid Interface Sci.*, 337:420–426, 2009.
- [144] Stephen MANN et Geoffrey A. OZIN : Synthesis of inorganic materials with complex form. *Nature*, 382:313–318, 1996.
- [145] Dongyuan ZHAO, Jinyu SUN, Quanzhi LI et Galen D. STUCKY : Morphological control of highly ordered mesoporous silica sba-15. *Chem. Mater.*, 12:275–279, 2000.
- [146] A. SAYARI, B. H. HAN et Y. YANG : Simple synthesis route to monodispersed sba-15 silica rods. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:14348–14349, 2004.
- [147] Hyung Ik LEE, Jin Hoe KIM, Galen D. STUCKY, Yifeng SHI, Chanhoo PAK et Ji Man KIM : Morphology-selective synthesis of mesoporous sba-15 particles over micrometer, submicrometer and nanometer scales. *J. Mater. Chem.*, 20:8483–8487, 2010.
- [148] H. YANG, N. COOMBS et G. A. OZIN : Morphogenesis of shapes and surface patterns in mesoporous silica. *Nature*, 386:692–695, 1997.

- [149] Yin WAN et Dongyuan ZHAO : On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chem. Rev.*, 107:2821–2860, 2007.
- [150] J. F. WANG, J. P. ZHANG, B. Y. ASOO et G. D. STUCKY : Structure-selective synthesis of mesostructured/mesoporous silica nanofibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:13966–13967, 2003.
- [151] Xiulei JI, Kyu T. LEE, Muguette MONJAUZE et Linda F. NAZAR : Strategic synthesis of sba-15 nanorods. *Chem. Commun.*, pages 4288–4290, 2008.
- [152] Junming SUN, He ZHANG, Ruijun TIAN, Ding MA, Xinhe BAO, Dang Sheng SU et Hanfa ZOU : Ultrafast enzyme immobilization over large-pore nanoscale mesoporous silica particles. *Chem. Commun.*, pages 1322–1324, 2006.
- [153] Zoltán KÓNYA, Ji ZHU, Agnes SZEGEDI, Imre KIRICSI, Paul ALIVISATOS et Gabor A. SOMORJAI : Synthesis and characterization of hyperbranched mesoporous silica sba-15. *Chem. Commun.*, pages 314–315, 2003.
- [154] Juanfang RUAN, Tomas KJELLMAN, Yasuhiro SAKAMOTO et Viveka ALFREDSSON : Transient colloidal stability controls the particle formation of sba-15. *Langmuir*, 28:11567–11574, 2012.
- [155] Dmytro O. VOLKOV, James BENSON, Yaroslav Y. KIEVSKY et Igor SOKOLOV : Towards understanding of shape formation mechanism of mesoporous silica particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:341–344, 2010.
- [156] P. G. De GENNES : *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford Clarendon Press, 1974.
- [157] L. SALLEN, P. OSWALD, J. C. GÉMINARD et J. MALTHÊTE : Surface tension and elasticity of hexagonal columnar mesophases. *J. Phys. II France*, 5:937–961, 1995.
- [158] C. V. TEIXEIRA, H. AMENITSCH, P. LINTON, M. LINDÈN et V. ALFREDSSON : The role played by salts in the formation of sba-15, an in situ small-angle x-ray scattering/diffraction study. *Langmuir*, 27:7121–7131, 2011.
- [159] Cong-Yan CHEN, Sandra L. BURKETT, Hong-Xin LI et Mark E. DAVIS : Studies on mesoporous materials : I. synthesis and characterization of mcm-41. *Micropor. Mater.*, 2:17–26, 1993.
- [160] Ryong RYOO et Shinae JUN : Improvement of hydrothermal stability of mcm-41 using salt effects during the crystallization process. *J. Phys. Chem. B*, 101:317–320, 1997.
- [161] X. S. ZHAO, F. AUDSLEY et G. Q. LU : Irreversible change of pore structure of mcm-41 upon hydration at room temperature. *J. Phys. Chem. B*, 102:4143–4146, 1998.
- [162] Y. HAN, D. LI, L. ZHAO, J. SONG, X. YANG, N. LI, Y. DI, C. LI, S. WU, X. XU, X. MENG, K. LIN et F. XIAO : High-temperature generalized synthesis of stable ordered mesoporous silica-based materials by using fluorocarbon-hydrocarbon surfactant mixtures. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 42:3633–3637, 2003.
- [163] J. L. BLIN, A. LÉONARD et B. L. SU : Well-ordered spherical mesoporous materials cmi-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and tmos. *Chem. Mater.*, 13:3542–3553, 2001.
- [164] Florentin MICHAUX, Marie-José STÉBÉ et Jean-Luc BLIN : Nonionic fluorinatedhydrogenated surfactants for the design of mesoporous silica materials. *J. Phys. Chem. B*, 112:11950–11959, 2008.
- [165] Florentin MICHAUX, Marie-José STÉBÉ et Jean-Luc BLIN : Systematic investigation of the synthesis parameters driving the preparation of mesoporous materials using a nonionic fluorinated surfactant. *Microporous Mesoporous Mater.*, 151:201–210, 2012.
- [166] J. C. RAVEY : Lower consolute curve related to micellar structure of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 94:289–291, 1983.
- [167] J. GAPIŃSKI, J. SZYMAŃSKI, A. WILK, J. KOHLBRECHER, A. PATKOWSKI et R. HOLYST : Size and shape of micelles studied by means of sans, pcs, and fcs. *Langmuir*, 26:9304–9314, 2010.
- [168] L. K. SHRESTHA, S. C. SHARMA, T. SATO, O. GLATTER et K. ARAMAKI : Small-angle x-ray scattering (saxs) study on nonionic fluorinated micelles in aqueous system. *J. Colloid Interface Sci.*, 316:815–824, 2007.
- [169] A. GRANDJEAN, G. TOQUER et T. ZEMB : Wall thickness prediction in precipitated precursors of mesoporous materials. *J. Phys. Chem. C*, 115:11525–11532, 2011.
- [170] F. MICHAUX, C. CARTERET, M. J. STÉBÉ et J. L. BLIN : Hydrothermal stability of mesostructured silica prepared using a nonionic fluorinated surfactant. *Microporous Mesoporous Mater.*, 116:308–317, 2008.

- [171] A. J. Hurd J. E. MARTIN : Scattering from fractals. *J. Appl. Crystallogr.*, 20:61–78, 1987.
- [172] J. TEXEIRA : Small angle scattering by fractal systems. *J. Appl. Crystallogr.*, 21:781–785, 1988.
- [173] B. HAMMOUDA : Small-angle scattering from branched polymers. *Macromol. Theory Simul.*, 21:372–381, 2012.
- [174] A. MAY, M. J. STÉBÉ, J. M. GUTIÉRREZ et J. L. BLIN : Coexistence of two kinds of fluorinated hydrogenated micelles as building blocks for the design of bimodal mesoporous silica with two ordered mesopore networks. *Langmuir*, 27:14000–14004, 2011.
- [175] Ji ZHU, Zoltan KÓNYA, Victor F. PUNTES, Imre KIRICSI, C. X. MIAO, Joel W. AGER, A. Paul ALIVISATOS et Gabor A. SOMORJAI : Encapsulation of metal (au, ag, pt) nanoparticles into the mesoporous sba-15 structure. *Langmuir*, 19:4396–4401, 2003.
- [176] Ming-Yao CHENG, Chun-Jern PANA et Bing-Joe HWANG : Highly-dispersed and thermally-stable nio nanoparticles exclusively confined in sba-15 : Blockage-free nanochannels. *J. Mater. Chem.*, 19:5193–5200, 2009.
- [177] Andreas S. POULOS, Doru CONSTANTIN, Patrick DAVIDSON, Marianne IMPÉROUR, Brigitte PANSU, Pierre PANINE, Lionel NICOLE et Clément SANCHEZ : Photochromic hybrid organic-inorganic liquid-crystalline materials built from nonionic surfactants and polyoxometalates : Elaboration and structural study. *Langmuir*, 24:6285–6291, 2008.
- [178] Giulia FORNASIERI, Merwen AOUADI, Pierrick DURAND, Patricia BEAUNIER, Eric RIVIÉREA et Anne BLEUZEN : Fully controlled precipitation of photomagnetic coe prussian blue analogue nanoparticles within the ordered mesoporosity of silica monoliths. *Chem. Commun.*, 46:8061–8063, 2010.
- [179] Shirin ALEXANDER, Terence COSGROVE, Stuart W. PRESCOTT et Thomas C. CASTLE : Flurbiprofen encapsulation using pluronic triblock copolymers. *Langmuir*, 27:8054–8060, 2011.
- [180] Haoquan ZHENG, Chuanbo GAO, Baowei PENG, Mouhai SHU et Shunai CHE : ph-responsive drug delivery system based on coordination bonding in a mesostructured surfactant/silica hybrid. *J. Phys. Chem. C*, 115:7230–7237, 2011.
- [181] Clayton MCAULIFFE : Solubility in water of paraffin, cycloparaffin, olefin, acetylene, cycloolefin, and aromatic hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry*, 70:1267–1275, 1966.
- [182] A.S. KABAL'NOV, A.V. PERTZOV et E.D. SHCHUKIN : Ostwald ripening in two-component disperse phase systems : Application to emulsion stability. *Colloids and Surfaces*, 24:19–32, 1987.
- [183] Stéphanie HAJIW : Private comm.
- [184] André GUINIER : *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Dover, 1994.