

Phases hybrides organiques-inorganiques auto-assemblées

Étude par rayonnement synchrotron

Florence Babonneau, Niki Baccile, David Grosso et Marianne Impéror

Résumé	Dès la découverte des matériaux à mésoporosité ordonnée, structurés grâce à l'utilisation de molécules ou macromolécules amphiphiles, leur mécanisme de formation a suscité beaucoup d'interrogations. La diffusion des rayons X aux petits angles couplée à l'utilisation du rayonnement synchrotron est vite apparue comme une technique de choix pour suivre <i>in situ</i> et en temps réel les mécanismes d'auto-assemblage entre espèces inorganiques en croissance et agents structurants organiques, aussi bien lors de la formation de poudres par précipitation que lors de l'élaboration de films minces par trempage.
Mots-clés	Matériaux mésoporeux, auto-assemblage, agents structurants, films minces, DPAX <i>in situ</i>, rayonnement synchrotron.
Abstract	Self-assembled organic-inorganic materials studied by synchrotron radiation Since the discovery of ordered mesoporous materials templated with amphiphilic molecules or macromolecules, their mechanism of formation raised many questions. Small angle X-ray scattering coupled with synchrotron radiation appeared rapidly as a unique technique to follow <i>in situ</i> and in time-resolved the mechanisms of self-assembly between growing inorganic species and organic templating agents, during the formation of powders obtained by precipitation as well as during the development of dip-coated thin films.
Keywords	Mesoporous materials, self-assembly, templates, thin films, <i>in situ</i> SAXS, synchrotron radiation.

Les matériaux à mésoporosité ordonnée ont été très largement étudiés depuis leur découverte en 1992 [1] compte tenu de leurs propriétés physiques remarquables, comme une très grande surface spécifique, une taille de pores ajustable et une très bonne stabilité. Ceci les rend particulièrement attractifs en tant qu'adsorbants sélectifs, catalyseurs, supports et matrices pour l'encapsulation de nano-objets (nanoparticules, nanofilaments, biomolécules, etc.).

Ces matériaux sont synthétisés par auto-assemblage de composés amphiphiles de type tensioactif et de précurseurs moléculaires de réseau inorganique, ce qui conduit à la formation d'une mésophase hybride tensioactif/oxyde. L'élimination de la phase organique conduit à un réseau inorganique poreux dont la topologie (périodicité, géométrie, taille de pores) est dictée par le type de mésophase formée. L'agent organique structurant peut être un tensioactif ionique ou neutre, ou bien un copolymère à blocs amphiphile.

Les premières études ont porté sur la synthèse de matériaux siliciques sous forme de poudres, puis ont été étendues à une large gamme de matériaux : oxydes de métaux de transition, matériaux carbonés, hybrides organiques-inorganiques, polymères, et même métaux. De plus, le passage par des étapes en solution permet une mise en forme des composés finaux, non seulement sous forme de poudres obtenues par précipitation mais également de microsphères obtenues par aérosol, ou de films minces élaborés par dépôt en phase liquide. Les procédés d'obtention de matériaux structurés par des agents amphiphiles sont illustrés par la *figure 1*.

Dès la découverte de ces matériaux à mésoporosité ordonnée, leur mécanisme de formation a suscité beaucoup

d'interrogations. Plusieurs propositions ont été faites, dont celles schématisées dans la *figure 2*, dans le cas de la synthèse en milieu basique d'une silice à mésoporosité ordonnée de type MCM-41, obtenue à partir d'un précurseur de silice (généralement le tétraéthoxysilane, noté TEOS, $\text{Si}(\text{OEt})_4$) et d'un tensioactif anionique, le bromure de cetyltriméthylammonium, noté CTAB. Une première possibilité est de considérer la formation d'une mésophase de tensioactif constituée d'un empilement compact de micelles cylindriques, comme indiqué selon la voie ① de la *figure 2*, sur laquelle les espèces inorganiques, ici silicates, viennent se déposer par interaction électrostatique avec la tête polaire du tensioactif, puis condensent. Or la concentration de la solution micellaire est presque toujours inférieure à celle nécessaire pour la formation de mésophases. Ceci a donc conduit à considérer la voie ② où des micelles isolées présentes en solution s'organisent en structure hexagonale sous l'effet de l'ajout des espèces silicatées. Ce mécanisme relève de phénomènes coopératifs complexes d'auto-assemblage entre espèces organiques et minérales qui dépendent de nombreux paramètres (température, pH, concentration, nature du tensioactif...).

Afin de mieux appréhender les mécanismes de formation de ces matériaux structurés par des agents amphiphiles, un intérêt croissant s'est développé à partir de 1999 [2] autour des expériences de diffusion aux petits angles des rayons X (DPAX) *in situ* et résolues en temps. L'énorme avantage de l'utilisation du rayonnement synchrotron, grâce au flux important du faisceau, est de procurer une analyse en temps réel qui ne perturbe pas le milieu expérimental. Ceci est particulièrement important dans le cas du suivi de synthèse de

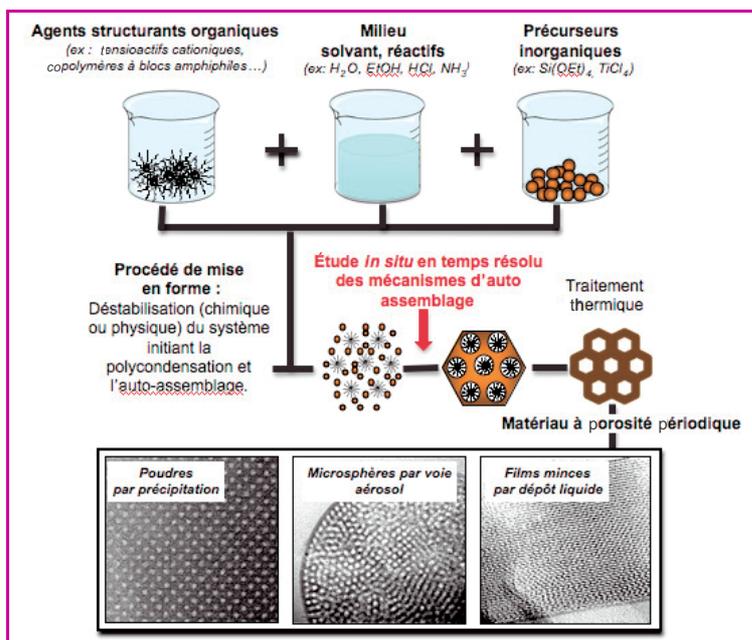


Figure 1 - Principe de la synthèse de matériaux inorganiques structurés par un agent organique amphiphile.

L'approche par « chimie douce » permet la mise en forme des matériaux sous forme de poudres ou bien de couches minces.

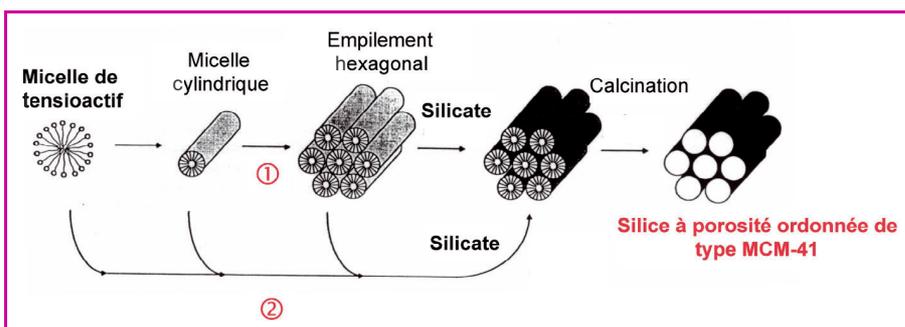


Figure 2 - Proposition de mécanismes pour la formation de silice à porosité ordonnée. Adapté avec permission de [1]. © 1992 American Chemical Society.

ces matériaux structurés, où les paramètres cinétiques sont cruciaux pour contrôler la mise en ordre du composé final.

Matériaux synthétisés par précipitation en solution

L'une des voies de synthèse utilisée pour ce type de matériaux est la précipitation d'une poudre obtenue à partir d'une solution micellaire diluée par ajout d'un précurseur inorganique. Les études menées avec le rayonnement synchrotron permettent de répondre à la question fondamentale suivante : comment l'ajout de ce précurseur inorganique modifie-t-il les micelles présentes en solution et induit-il la précipitation d'un matériau ordonné ?

Le premier exemple concerne la synthèse d'une silice SBA-15 (brevet de l'Université de Santa-Barbara en Californie), pour lequel le tensioactif utilisé est un copolymère tribloc (Pluronic® P123 : $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$). Ce matériau est très utilisé depuis sa découverte en 1998 [3].

Sa synthèse a été reproduite pendant des expériences de DPAX, afin de déterminer les étapes d'auto-assemblage en

solution [4-6]. La figure 3 p. 36 illustre le dispositif expérimental utilisé, ainsi que quelques courbes expérimentales de diffusion des rayons X et leur interprétation dans le cadre d'une modélisation quantitative [7].

L'évolution de l'intensité diffusée au cours du temps traduit les différentes étapes du mécanisme d'auto-assemblage qui se déroule en solution. Avant l'ajout de TEOS, le P123 forme dans la solution diluée de départ (2,5 % vol.) des micelles sphériques qui interagissent très peu entre elles et dont la taille (~ 15 nm en diamètre) est déterminée par la position des oscillations de la courbe de diffusion provenant du facteur de forme des objets diffusants. Cinq minutes après l'ajout de TEOS, la courbe de diffusion est modifiée essentiellement aux très petits angles ($q < 5 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$; l'intensité supplémentaire (en $1/q^4$) provient de la diffusion par l'interface des gouttes de TEOS s'hydrolysant en quelques minutes au contact de la phase aqueuse. Après dix minutes, des micelles mixtes de P123 et d'oligomères de silice sont formées. Ces micelles sont allongées (diffusion par des objets linéaires en $1/q$). Enfin, après trente minutes, la précipitation de la poudre de symétrie 2D-hexagonale modifie radicalement le signal : une forte diffusion ($1/q^4$) par l'interface entre les grains du matériau et la phase aqueuse est observée, ainsi qu'une série de pics de Bragg, traduisant l'ordre bidimensionnel hexagonal à l'intérieur de ces grains.

Cet exemple montre toute la richesse des informations fournies par les courbes de diffusion des rayons X. Dans le cas du matériau SBA-15, le résultat principal obtenu a été la mise en évidence d'une étape intermédiaire où les micelles sphériques initiales évoluent, après ajout du précurseur de silice, vers des micelles allongées [5]. Le matériau final résulte de la précipitation de ces micelles qui, de par leur forme cylindrique, s'auto-assemblent selon un ordre 2D-hexagonal. Dans ce matériau mixte, les oligomères de silice condensent ensuite progressivement au cours du temps et, en quelques heures, forment des parois rigides inorganiques entre les micelles, point de départ du réseau final [4].

L'un des intérêts majeurs de ces matériaux est de pouvoir contrôler la taille des pores, en jouant en particulier sur la nature de l'agent structurant. Des tailles variant de 2 à 30 nm ont ainsi été obtenues [3]. Mais le changement de tensioactif provoque souvent d'importantes modifications en termes d'interaction entre espèces inorganiques et espèces amphiphiles en solution. Pour obtenir des pores de diamètre inférieur à 3 nm, il est nécessaire d'avoir recours à des tensioactifs ioniques (souvent cationiques), ce qui entraîne des interactions électrostatiques fortes avec les espèces inorganiques chargées. L'augmentation des forces d'interaction, par rapport au cas des copolymères à blocs décrits précédemment, se traduit par une cinétique de formation du matériau beaucoup plus rapide (de l'ordre de quelques dizaines de secondes au lieu de quelques dizaines de minutes). L'utilisation du rayonnement synchrotron devient alors indispensable [8].

La figure 4 présente l'évolution temporelle des diagrammes de DPAX d'un matériau silicique fonctionnalisé obtenu à partir d'un mélange de TEOS et de phényltriéthoxysilane, en présence de CTAB dont la taille des micelles est d'environ 2 nm. Dans ce cas, la précipitation démarre quelques dizaines de secondes après ajout des précurseurs inorganiques et la mésophasse finale obtenue est cubique

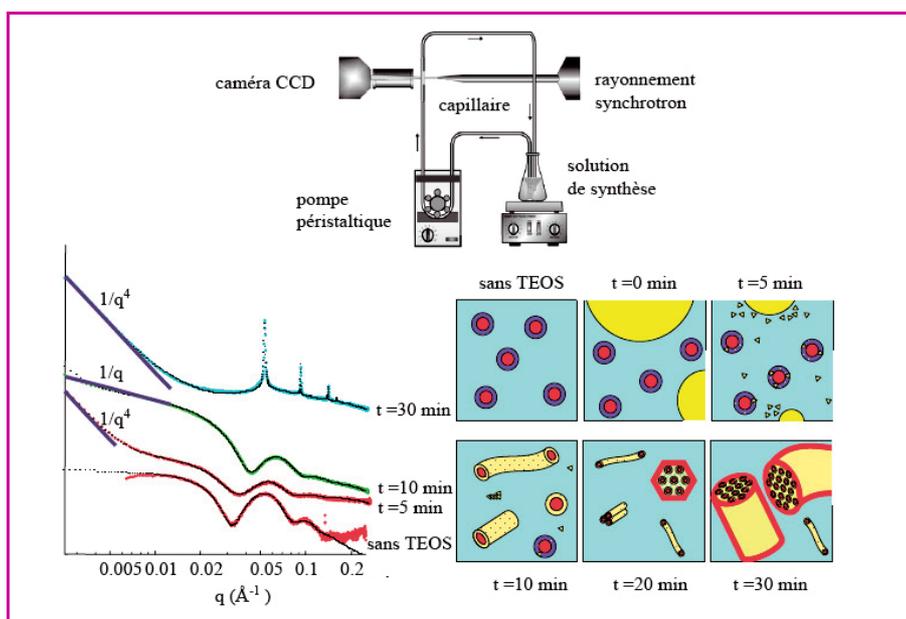


Figure 3 - Suivi par DPAX de la formation de la silice SBA-15 obtenue à partir du copolymère tribloc Pluronic® P123.

La synthèse en solution est suivie en temps réel. Un faible volume (quelques millilitres), prélevé en continu grâce à une pompe péristaltique, circule dans un capillaire en quartz traversé par le faisceau synchrotron, puis revient dans la solution de synthèse. Les signaux diffusés aux petits angles sont enregistrés sur un détecteur CCD bidimensionnel. Le flux du rayonnement synchrotron est suffisamment important pour qu'un signal exploitable soit obtenu en moins d'une seconde. L'évolution de l'intensité diffusée au cours du temps traduit les différentes étapes de l'auto-assemblage dans la solution. Les courbes en pointillés correspondent à la modélisation quantitative des différents signaux.

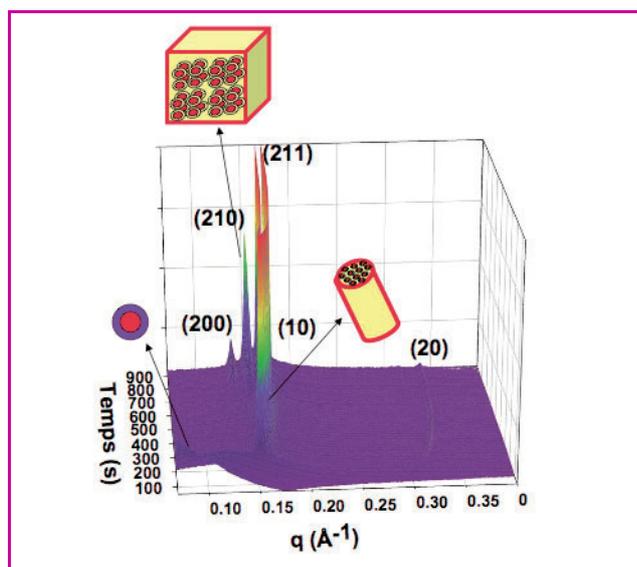


Figure 4 - Évolution temporelle des diagrammes de DPAX enregistrés lors de la formation d'une poudre mésostructurée obtenue à partir de TEOS et du phényltriéthoxysilane en présence de CTAB.

La présence de ce tensioactif cationique accélère considérablement la cinétique de formation du matériau. Les diagrammes, enregistrés toutes les 5 s, montrent l'évolution d'un système de micelles en interaction ($100 < t < 250$ s) vers une mésophase hexagonale bidimensionnelle ($250 < t < 700$ s), qui se transforme ensuite en mésophase cubique ($t > 700$ s).

(groupe d'espace Pm3n). Mais les diagrammes révèlent un mécanisme de formation plus complexe que celui décrit précédemment. Environ 50 s après la formation des objets micellaires, un pic large commence à se former ; cela indique que les micelles entrent en interaction et que leur distance est

assez proche pour permettre de mesurer une distance moyenne d'environ 4,5 nm. L'information concernant l'arrangement spatial des micelles arrive après 250 s avec l'apparition de deux pics de Bragg qui caractérisent les plans (10) et (20) d'une phase hexagonale bidimensionnelle (groupe d'espace $p6m$). Cette mésophase n'est par contre qu'une étape intermédiaire vers la formation de la mésophase finale cubique (groupe d'espace Pm3n), qui est caractérisée par trois pics de diffraction à faible valeur de q (200), (210) et (211). L'évolution de ces diagrammes met clairement en évidence une relation d'épitaxie entre la direction (10) de la mésophase hexagonale et la direction (211) de la mésophase cubique. L'évolution vers cette phase cubique, qui n'est observée que lorsque le PTES est présent dans le mélange réactionnel, est sans doute reliée à des interactions spécifiques qui se développent entre les groupements phényle et la tête polaire du tensioactif.

Matériaux synthésés par auto-assemblage induit par évaporation

Contrairement à l'approche en solution, la méthode d'auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) présente l'avantage de permettre simultanément la synthèse des matériaux mésostructurés et leur mise en forme (figure 1). Des revêtements [9], des microsphères [10] ou encore des fibres peuvent être obtenus respectivement par dépôt par voie liquide, par aérosol ou électrospinning. Le fait que l'auto-assemblage soit principalement contrôlé cinétiquement par l'évaporation rapide du solvant conduit le plus souvent à des structures hybrides tensioactif/réseau inorganique métastables qui nécessitent des traitements additionnels de stabilisation. Ces cinétiques rapides sont en outre bien adaptées à la synthèse de systèmes inorganiques difficiles à organiser par précipitation, tels que les oxydes de métaux de transition [11].

L'obtention de ces matériaux par AAIE implique de travailler à partir de solutions dont seuls les précurseurs et les agents structurants sont non volatils. Les étapes d'auto-assemblage et de consolidation sont critiques puisque la mésostructure finale de la matrice inorganique dépend non seulement de la proportion précurseur inorganique/agent structurant, mais des conditions d'évaporation et de traitement thermique. Il est ainsi primordial de pouvoir identifier les paramètres critiques et de comprendre leur influence lors des procédés de mise en forme associés à l'évaporation. Malgré les très faibles quantités de matière et les vitesses relativement rapides d'évaporation (< 1 min), des informations cruciales sur les mécanismes ont été obtenues grâce à l'importance des flux photoniques associés aux rayonnements synchrotrons.

Formation de films minces mésostructurés par trempage

Cette étude a nécessité la construction d'un appareil de dépôt par trempage dont la géométrie permet l'analyse de la

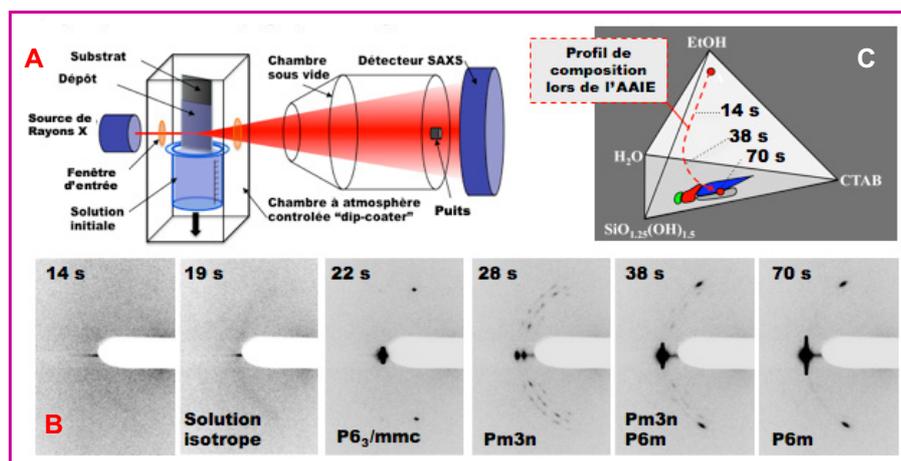


Figure 5 - A) Dispositif de trempage et géométrie utilisés pour l'analyse GI-SAXS de l'AAIE lors du dépôt de films mésostructurés. B) Clichés GI-SAXS obtenus lors du séchage d'une couche de solution composée de TEOS, CTAB, H₂O, EtOH et HCl. C) Diagramme de textures illustrant la variation probable de la composition et de la structure de la couche lors de l'évaporation.

Cette direction correspond à la direction (10) de la structure hexagonale finale, ce qui traduit le maintien d'une direction d'épitaxie, qui est l'axe de rotation d'ordre 6, lors de la transformation. Cette relation d'épitaxie a déjà été mentionnée dans l'exemple précédent (figure 4), mais la transition inverse avait alors lieu : de la phase 2D-hexagonale vers la phase cubique. Après 70 s, la mésophase finale est stabilisée par la condensation de la silice. Cependant, une modification de l'humidité de l'atmosphère avant cette étape peut induire une modification de la composition en eau du film, ce qui change la polarité du milieu et donc la structure finale [14].

L'analyse par GI-SAXS *in situ* et en temps résolu s'est ainsi avérée extrêmement performante pour l'étude des mécanismes de formation de ces films nanostructurés. Elle a permis de

même région de la surface du substrat au cours du dépôt [12-13]. La géométrie des revêtements et la présence du substrat imposent une analyse par diffusion des rayons X aux petits angles en incidence rasante (GI-SAXS), comme schématisé sur la figure 5A. L'évolution temporelle des clichés GI-SAXS enregistré pendant l'évaporation d'un film déposé à partir d'une solution de TEOS et de CTAB (en milieu hydro-alcoolique acide) est également présentée (figure 5B), ainsi que le diagramme quaternaire décrivant l'évolution de la composition du film au cours de l'évaporation (figure 5C). Une analyse interférométrique a montré que l'évaporation était achevée après 35 s dans les conditions de l'expérience. L'analyse des clichés révèle que l'auto-assemblage est déclenché et gouverné par l'évaporation des composés volatils induisant la formation de la mésophase hybride à travers l'augmentation progressive des concentrations. La formation du premier signal diffus suggère que les micelles commencent à se former entre 15 et 20 s. Cependant, les premières taches de diffraction apparaissent soudainement vers 22 s et en même temps que la disparition du signal diffus, traduisant une organisation des micelles les unes par rapport aux autres. La première structure correspond à une organisation hexagonale tridimensionnelle de micelles sphériques (groupe d'espace P6₃/mmc). Au-delà de 25 s, la transformation en une structure cubique (groupe d'espace Pm3n) commence à s'opérer. Cette dernière est caractéristique de l'élongation progressive des micelles induite par la réduction de la polarité du milieu (perte d'eau) et de l'augmentation de la concentration. La structure intermédiaire cubique présente une bi-orientation qui s'explique par l'existence des deux interfaces air/film et film/substrat générant des interactions et des dynamiques moléculaires différentes. Une fois que la composition du film est en équilibre avec l'atmosphère (fin de l'évaporation à 35 s), la phase cubique disparaît au profit de la phase finale correspondant à l'empilement hexagonal compact de micelles cylindriques (groupe d'espace P6m). L'orientation parallèle des cylindres avec la surface est énergétiquement favorable car ces derniers sont confinés entre les deux interfaces. Une analyse précise de l'intensité et de la position des taches de diffraction révèle que cette dernière structure, ainsi que son orientation, sont issues de l'élongation des micelles dans la direction (211) de la structure cubique intermédiaire.

démontrer que le mécanisme d'AAIE est relativement complexe puisqu'il est simultanément contrôlé cinétiquement et thermodynamiquement et implique des transformations de phases délicates, gouvernées par les échanges avec l'atmosphère et par la géométrie des interfaces d'évaporation [11].

Ce mécanisme d'AAIE intervient de façon similaire dans le cas de la génération par voie aérosol de particules mésostructurées. L'interface d'échange est alors décrite par une sphère – morphologie des gouttelettes de solution – qui sèche au sein d'un gaz vecteur. Une analyse par DPAX *in situ* de ces brouillards, en sortie de buse et dans le four de séchage, a permis une fois encore de mettre en évidence le rôle critique de la température et de la composition du gaz vecteur sur la mésostructure finale. De plus, il est important de mentionner ici que cette dernière expérience a été effectuée sur une quantité « record » de matière évaluée à 5×10^{-8} g [15].

Cristallisation de films mésostructurés lors du traitement thermique

La stabilisation des structures inorganiques finales est obtenue le plus souvent par un traitement thermique visant à éliminer la phase structurante organique par décomposition et à consolider le réseau inorganique par condensation. Pour certains oxydes de métaux de transition, la cristallisation peut être obtenue sans détruire la mésostructure, en utilisant un traitement adapté qui peut être suivi simultanément par diffraction des rayons X aux petits angles, mais également aux grands angles (« wide angle X-ray scattering », WAXS). La géométrie en incidence quasi rasante est préférée dans le cas de films [11]. La figure 6 décrit le dispositif mis en place sur la ligne de lumière afin de pouvoir analyser simultanément la cristallisation de TiO₂ en phase anatase et l'évolution de la mésostructure lors du traitement thermique d'un film obtenu par procédé de trempage dans des conditions contrôlées [16-17]. L'analyse des signaux de diffraction aux grands angles révèle que la nucléation-croissance des particules cristallines d'anatase démarre vers 450 °C, alors que les clichés enregistrés aux petits angles (GI-SAXS) montrent une évolution constante et progressive de la mésostructure. L'expansion transversale du réseau réciproque observée en dessous de

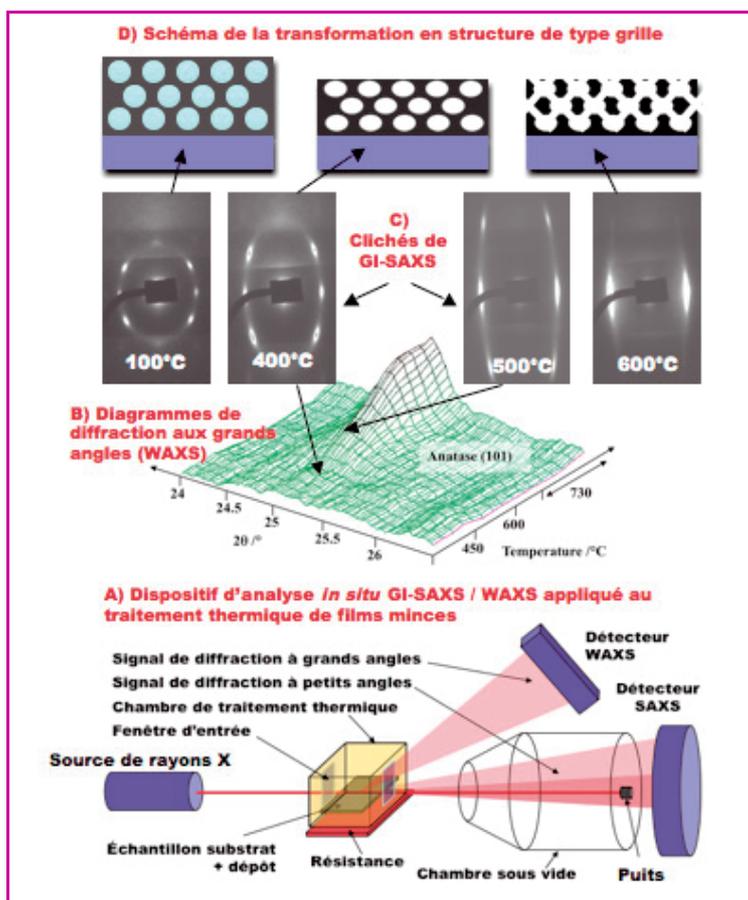


Figure 6 - A) Dispositif de chauffage et géométrie utilisés pour l'analyse simultanée par diffraction des rayons X aux petits angles (GI-SAXS) et aux grands angles (WAXS) de films au cours d'un traitement thermique. B) Diagrammes WAXS en fonction de la température révélant la cinétique de cristallisation de TiO_2 sous forme anatase (zone de diffraction des plans (101)). C) Clichés GI-SAXS correspondant au même échantillon. D) Schéma de transformation de la structure initiale $\text{Im}3\text{n}$ en la structure finale de type grille.

400 °C traduit une contraction unidirectionnelle provoquée par le séchage et la condensation du réseau inorganique. La structure, initialement constituée d'un empilement cfc de micelles sphériques discrètes en domaines orientés (110) par rapport à la surface, se transforme, lors de la cristallisation, en une structure composée de grilles interconnectées s'alignant les unes à côté des autres perpendiculairement à la surface. La disparition des taches de diffraction correspondant aux plans parallèles à la surface et le renforcement des taches correspondant aux plans perpendiculairement orientés traduisent une modification progressive dont la cinétique ne peut être attribuée qu'au frittage diffus, étape qui commence juste après la cristallisation. Cette étape est accompagnée par la fusion des pores dans la direction (111), et ainsi la formation d'une structure en grilles. Ce mécanisme, déduit principalement des analyses *in situ* GI-SAXS/WAXS, est illustré dans la figure 6D.

Conclusion et perspectives

Au travers de ces quelques exemples, il apparaît clairement que la diffusion des rayons X aux petits angles, couplée à l'utilisation du rayonnement synchrotron, est une technique de choix pour suivre *in situ* et en temps résolu l'élaboration de poudres ou de films minces d'oxydes à mésoporosité ordonnée, structurés par des agents amphiphiles. Ces études

permettent de mettre en évidence les différentes étapes conduisant à la structuration du réseau inorganique final, en identifiant en particulier la formation de mésophases intermédiaires, et de mieux appréhender les paramètres cinétiques qui jouent un rôle dans ces mécanismes complexes d'auto-assemblage.

Si ces études permettent de décrire finement la taille et la forme des objets qui interagissent et le type de mésophase formée, elles n'apportent aucune information sur la nature chimique de ces objets, et en particulier sur le type d'espèces inorganiques qui se développent en solution lors des réactions d'hydrolyse-condensation. Or ces informations sont cruciales pour mieux appréhender quand et comment ces espèces interagissent avec les entités amphiphiles, et en quoi elles influencent le type de mésophase qui se forme. Les spectroscopies vibrationnelles peuvent contribuer à apporter de telles informations, et des études ont été publiées en utilisant soit la spectroscopie infrarouge pour suivre la formation de films de silice et d'oxyde de titane mésoporeux [18], soit la diffusion Raman pour suivre la précipitation de poudres de silice [8]. Plus récemment, des expériences simultanées de DPAX et de spectroscopie IR ont été réalisées en utilisant le rayonnement synchrotron [19]. C'est sans doute grâce au couplage de méthodes d'investigation structurales complémentaires, qui permettent de caractériser les systèmes *in situ*, en temps réel et à différentes échelles, que l'on pourra parvenir à une meilleure compréhension des mécanismes de formation de ces matériaux nanostructurés, et ainsi mieux sélectionner les paramètres de synthèse en fonction du matériau désiré.

Les auteurs remercient tous les étudiants et collaborateurs qui ont contribué aux projets mentionnés dans cet article et en particulier P.A. Albouy (LPS, Orsay), S. Manet (LPS, Orsay), C. Gervais (LCMCP, Paris), C. Boissière (LCMCP), M. Linden (Univ. Ulm), H. Amenitsch (Elettra), C. Rochas (ESRF), F. Meneau (SOLEIL) et I. Grillo (ILL). Un des projets a été soutenu par le réseau C'Nano IdF au travers de la bourse post-doctorale de S. Manet.

Références

- [1] Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmitt K.D., Chu C.T.-W., Olson D.H., Sheppard E.W., McCullen S.B., Higgins J.B., Schlenker J.L., A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, p. 10834.
- [2] Ågren P., Lindén M., Rosenholm J.B., Schwarzenbacher R., Kriechbaum M., Amenitsch H., Laggner P., Blanchard J., Schüth F., Kinetics of cosurfactant-surfactant-silicate phase behavior. 1. Short-chain alcohols, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 5943.
- [3] Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science*, **1998**, *279*, p. 548.
- [4] Khodakov A.Y., Zholobenko V.L., Impéror-Clerc M., Durand D., Characterization of the initial stages of SBA-15 synthesis by *in situ* time-resolved small-angle X-ray scattering, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, p. 22780.
- [5] Impéror-Clerc M., Grillo I., Khodakov A.Y., Zholobenko V.L., Durand D., New insights into the initial steps of the formation of SBA-15 materials: an *in situ* small angle neutron scattering investigation, *Chem. Commun.*, **2007**, *8*, p. 834 ; Scientific highlight for soft matter, ILL, **2007** (www.ill.eu).
- [6] Khodakov A.Y., Zholobenko V., Impéror-Clerc M., Durand D., Initial stages of SBA-15 synthesis: an overview, *Adv. Coll. Interf. Sci.*, **2008**, *142*, p. 67.
- [7] Manet S., Schmitt J., Impéror-Clerc M., Zholobenko V., Durand D., Oliveira C.L.P., Perderson J.S., Gervais C., Baccile N., Babonneau F., Grillo I., Meneau F., Rochas C., Kinetics of the formation of 2D-hexagonal silica nanostructured materials by nonionic block copolymer templating in solution, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, doi: 10.1021/jp20213k.
- [8] Baccile N., Teixeira C.V., Amenitsch H., Villain F., Lindén M., Babonneau F., Time-resolved *in situ* Raman and small-angle X-ray diffraction experiments: from silica precursor hydrolysis to development of mesoscopic order in SBA-3 surfactant-templated silica, *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, p. 1161.

- [9] Lu Y., Ganguli R., Drewien C.A., Anderson M.T., Brinker C.J., Gong W., Guo Y., Soyez H., Dunn B., Huang M.H., Zink J.I., Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating, *Nature*, **1997**, *389*, p. 384.
- [10] Lu Y., Fan H., Stump A., Ward T.L., Rieker T., Brinker C.J., Aerosol-assisted self assembly of mesostructured spherical nanoparticles, *Nature*, **1999**, *398*, p. 223.
- [11] Grosso D., Boissière C., Smarsly B., Brezesinski T., Pinna N., Albouy P.A., Amenitsch H., Antonietti M., Sanchez C., Periodically ordered nanoscale islands and mesoporous films composed of nanocrystalline multimetallic oxides, *Nature Mater.*, **2004**, *3*, p. 787.
- [12] Grosso D., Babonneau F., Albouy P.A., Amenitsch H., Balkenende A.R., Brunet-Bruneau A., Rivory J., An *in situ* study of mesostructured CTAB-silica film formation during dip-coating, using time-resolved SAXS and interferometry measurements, *Chem. Mater.*, **2002**, *14*, p. 931.
- [13] Grosso D., Cagnol F., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Amenitsch H., Brunet-Bruneau A., Bourgeois A., Sanchez C., Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly, *Adv. Funct. Mater.*, **2004**, *14*, p. 309.
- [14] Cagnol F., Grosso D., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Babonneau F., Amenitsch H., Sanchez C., Humidity-controlled mesostructuring in CTAB-templated silica thin film processing. The existence of a modulable steady state, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, p. 61.
- [15] Boissière C., Grosso D., Amenitsch H., Gibaud A., Coupet A., Baccile N., Sanchez C., First *in situ* SAXS studies of the mesostructuring of spherical silica and titania particles during spray-drying process, *Chem. Commun.*, **2003**, *22*, p. 2798.
- [16] Crepaldi E.L., Soler-Illia G.J. de A.A., Grosso D., Cagnol F., Ribot F., Sanchez C., Controlled formation of highly organized mesoporous titania thin films: from mesostructured hybrids to mesoporous nanoanatase TiO₂, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, p. 9770.
- [17] Grosso D., Soler-Illia G.J. de A.A., Crepaldi E.L., Cagnol F., Sinturel C., Bourgeois A., Brunet-Bruneau A., Amenitsch H., Albouy P.A., Sanchez C., Highly porous TiO₂ anatase optical thin films with cubic mesostructure stabilized at 700°C, *Chem. Mater.*, **2003**, *24*, p. 4562.
- [18] Innocenzi P., Kidchob T., Mio Bertolo J., Piccinini M., Cestelli Guidi M., Marcelli C., Time-resolved infrared spectroscopy as an *in situ* tool to study the kinetics during self-assembly of mesostructured films, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, p. 10837.
- [19] Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Costacurta S., Falcaro P., Piccinini M., Marcelli A., Morini P., Sali D., Amenitsch H., Time-resolved simultaneous detection of structural and chemical changes during self-assembly of mesostructured films, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, p. 5345.



STAGES 2011 - 2012

- Photonique et photovoltaïque. *Septembre à février*
- Imagerie et mesures par AFM aux interfaces électrochimiques *17 octobre 2011*
- Couleur : origine, physique et modélisation *20 et 21 octobre 2011 / 8 et 9 mars 2012*
- Perfectionnement en spectrométrie de masse : méthodes d'ionisation, désorption - Spectrométrie de masse en tandem, applications analytiques *7 au 10 novembre 2011*
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 2. *14 au 18 novembre 2011*
- Détection des gaz formés à l'interface électrode / solution (DEMS - Differential Electrochemical Mass Spectroscopy) . . . *14 novembre 2011 / 21 novembre 2011*
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 1 . . *28 novembre au 2 décembre 2011 / 6 au 10 février 2012*
- Initiation aux techniques de moulage - niveau 2 *5 au 16 décembre 2011 / 2 au 13 avril 2012*
- Perfectionnement aux techniques de moulage - niveaux 1 et 2. *sur demande*
- Mesures de bruit électrochimique appliquées à la corrosion et aux systèmes diphasés *30 et 31 janvier 2012*
- Outils de caractérisation de particules colloïdales en suspension *13 au 16 mars 2012 / 12 au 15 juin 2012*
- Mesures d'impédances appliquées à l'électrochimie niveau 1. *19 au 23 mars 2012*
- Rhéologie pratique. *21 au 23 mars 2012*
- Chromatographie en phase gazeuse (colonnes capillaires). *9 et 11 mai 2012*

Inscriptions : 01 53 10 43 20

Stages sur mesure : chantal.viger@upmc.fr

Services personnalisés d'accompagnement à la reprise d'études et à la VAE : fc.reva@upmc.fr



F. Babonneau N. Baccile D. Grosso M. Impéror

Florence Babonneau (auteur correspondant)

est directrice de recherche au CNRS et directrice de l'Institut des Matériaux de Paris-Centre (FR 2482). Elle anime l'un des groupes de recherche du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP)*.

Niki Baccile

est chargé de recherche au LCMCP*.

David Grosso

est professeur à l'UPMC et anime un axe de recherche au sein du LCMCP*.

Marianne Impéror est chargée de recherche au CNRS au sein du Laboratoire de Physique des Solides de l'Université Paris-Sud**.

* Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, Université Pierre et Marie Curie, UMR CNRS 7574, Collège de France, 11 place Marcellin Berthelot, F-75005 Paris.
Courriel : florence.babonneau@upmc.fr

** Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud, UMR CNRS 8502, Université Paris-Sud, Bât. 510, F-91405 Orsay Cedex 05.