



Détermination expérimentale et modélisation des propriétés radiatives de matrices nanoporeuses de silice - Pistes d'amélioration



Sylvain LALLICH



Journées d'étude en
Rayonnement Thermique



Journée SFT - 25/26 Mars 2010

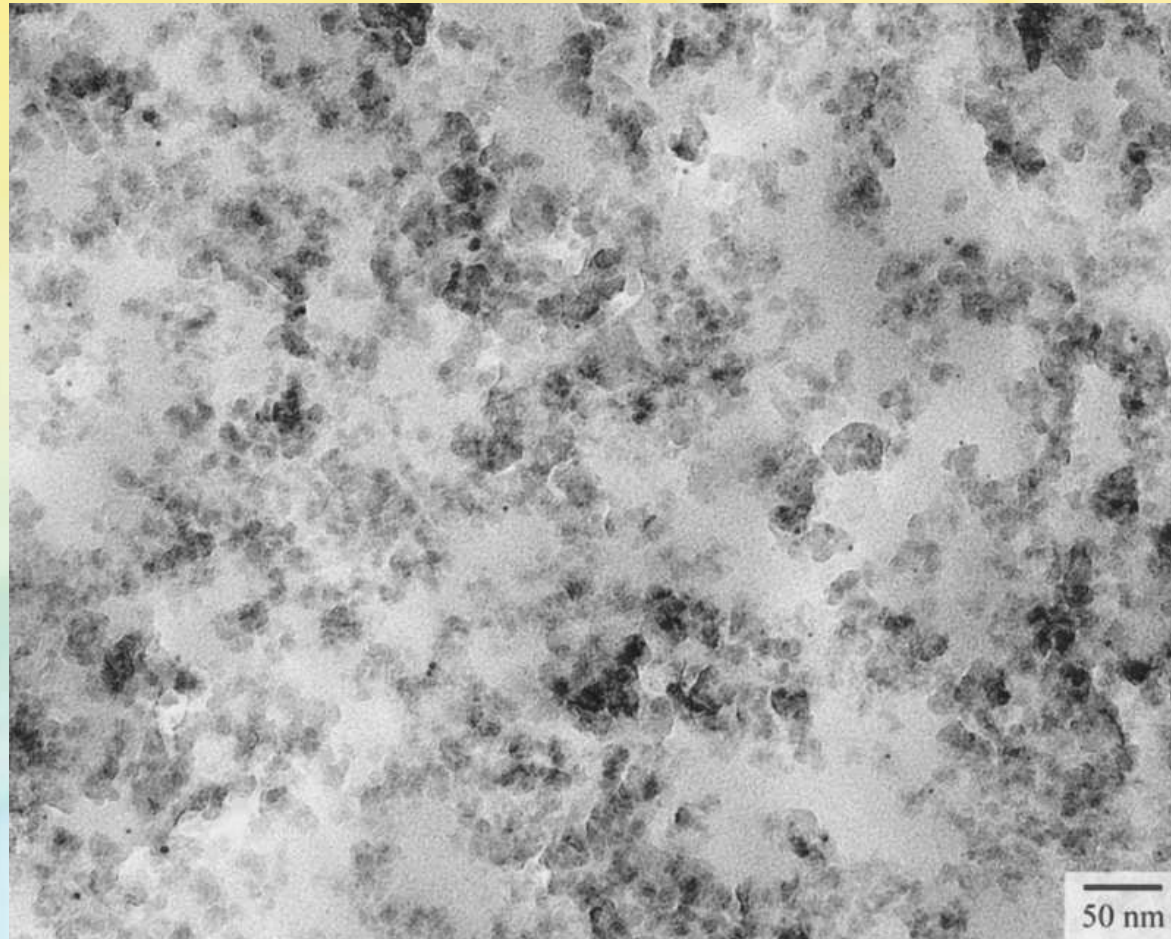
Plan de l'exposé



- **Présentation du matériau**
 - ◆ **Les super-isolants: composition et performances**
 - ◆ **Problématique**
 - ◆ **Matériau d'étude**
- **Caractérisation et inversion de l'ETR**
- **Modélisation des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie**
- **Modélisation des propriétés radiatives avec l'approximation dipolaire discrète**
- **Pistes d'amélioration**

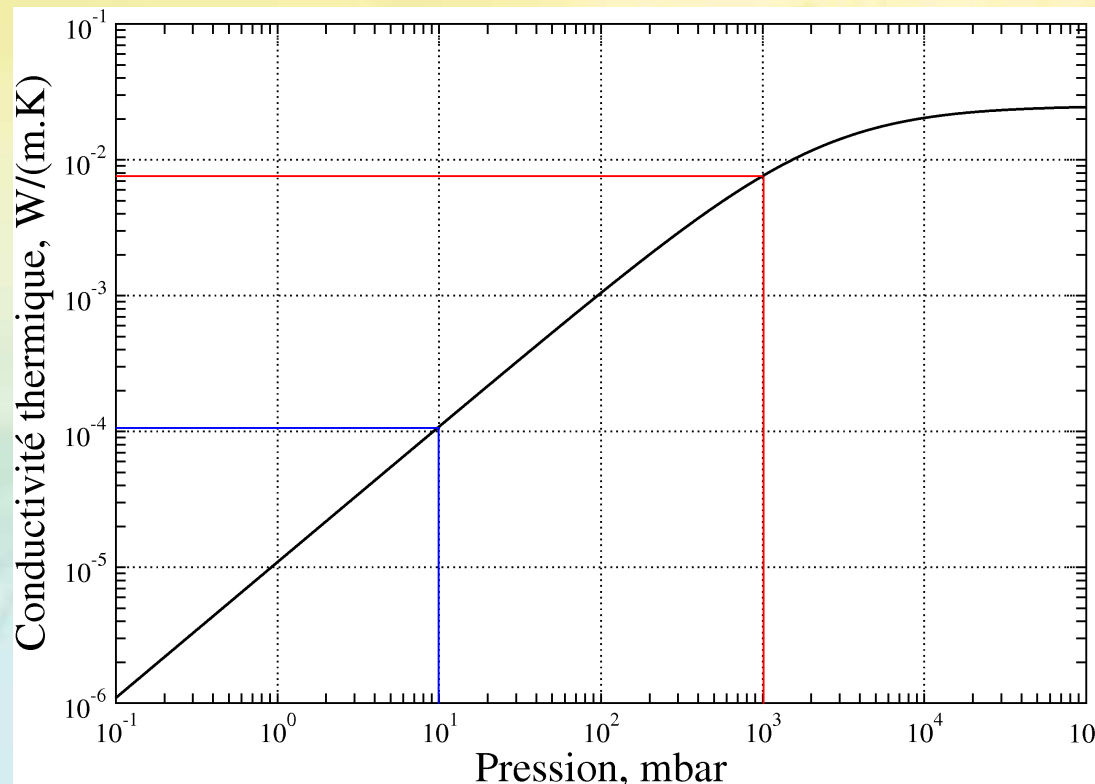
Composition des superisolants

- Matrice nanoporeuse de silice



Composition des superisolants

- Matrice nanoporeuse de silice \Rightarrow Tortuosité du chemin de percolation, diamètre des pores $\approx 100 \text{ nm}$ (inhibe la convection et la conduction gazeuses)



M. G. Kaganer. Thermal insulation in cryogenic engineering. Israel program for scientific translations, Jerusalem, 1969

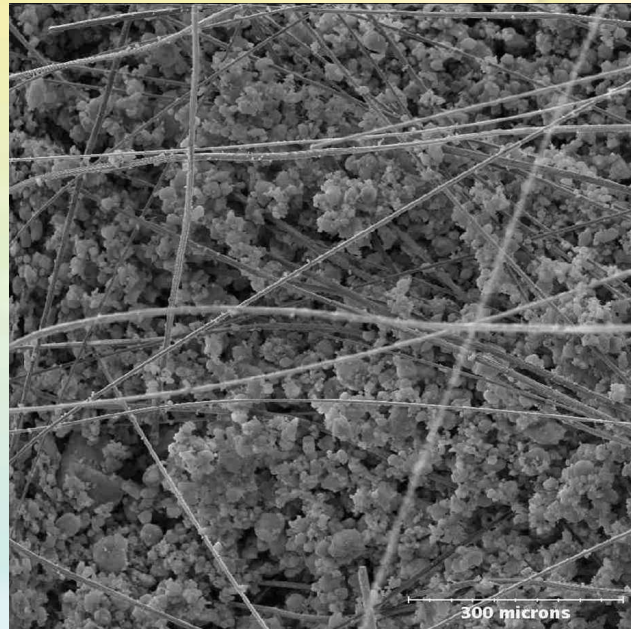
Composition des superisolants

- Matrice nanoporeuse de silice
- Particules micrométriques \Rightarrow Opacité



Composition des superisolants

- Matrice nanoporeuse de silice
- Particules micrométriques
- Fibres \Rightarrow Tenue mécanique



Problématique



- Pour quantifier les conductivités:

- ◇ $\Lambda_{\text{solide}} \approx 3 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

- ◇ $\Lambda_{\text{rad}} \approx 1.5 - 6 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

⇒ Dès T_{ambiante} , transfert radiatif $\approx 30 - 60\%$

- Plage de λ utile:

- ▷ à 300K: $5 - 50 \mu\text{m}$

- ▷ à 1000K: $1.4 - 14 \mu\text{m}$

Peu de travaux à l'échelle de la matrice

+

“Importance” du transfert radiatif

⇒ **Transfert radiatif au sein des matrices nanoporeuses de silice**

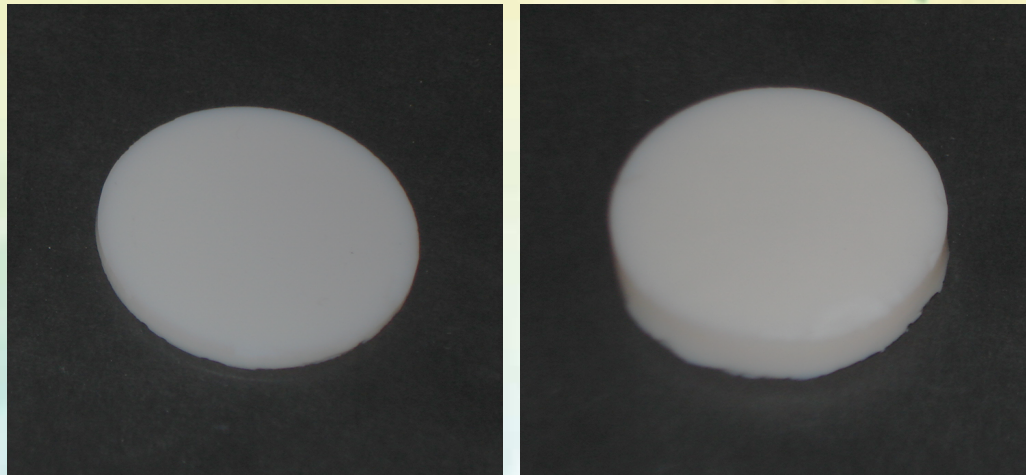
Matériau étudié

- Caractéristiques des échantillons:



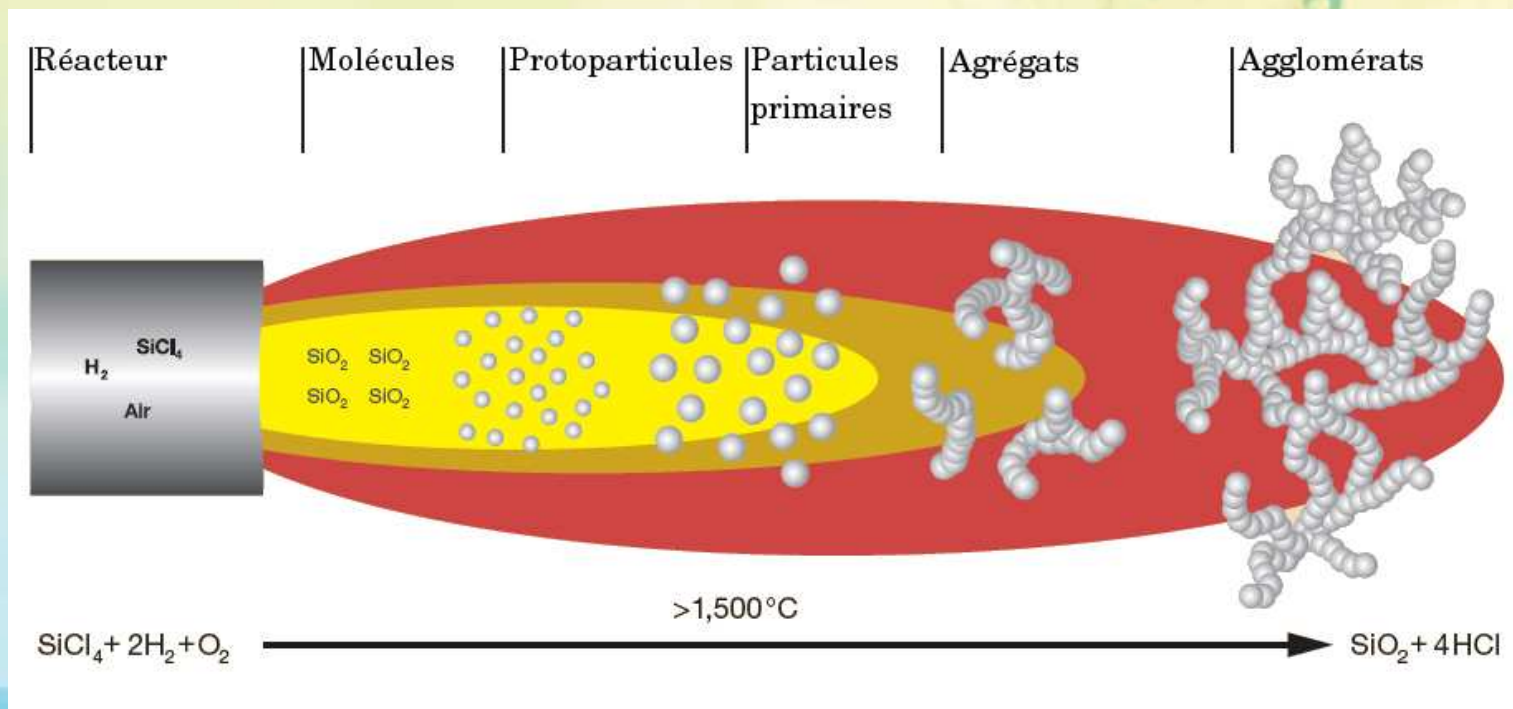
Matériau étudié

- Caractéristiques des échantillons:
 - ◇ diamètre : 25 mm
 - ◇ épaisseur : comprise entre 2 et 10 mm
 - ◇ densité : ~ 0.3



Matériau étudié

- Caractéristiques des échantillons:
 - ◇ diamètre : 25 mm
 - ◇ épaisseur : comprise entre 2 et 10 mm
 - ◇ densité : ~ 0.3
- Poudres utilisées : silice pyrogénée hydrophile



Caractéristiques des poudres



	Waker HDK-T30	Cabosil EH5	Aerosil COK84
Nature	100% SiO ₂	100% SiO ₂	84% SiO ₂ , 16% Al ₂ O ₃
d _{part}	9 nm	7 nm	14.5 nm
S _{spe}	300 m ² .gr ⁻¹	380 m ² .gr ⁻¹	175 m ² .gr ⁻¹
d _{agg}	120 nm	200 – 300 nm	<i>n.c.</i>
Silanols	2 nm ⁻²	4 – 5 nm ⁻²	<i>n.c.</i>
f _{v eau}	3.9%	9%	

Plan de l'exposé



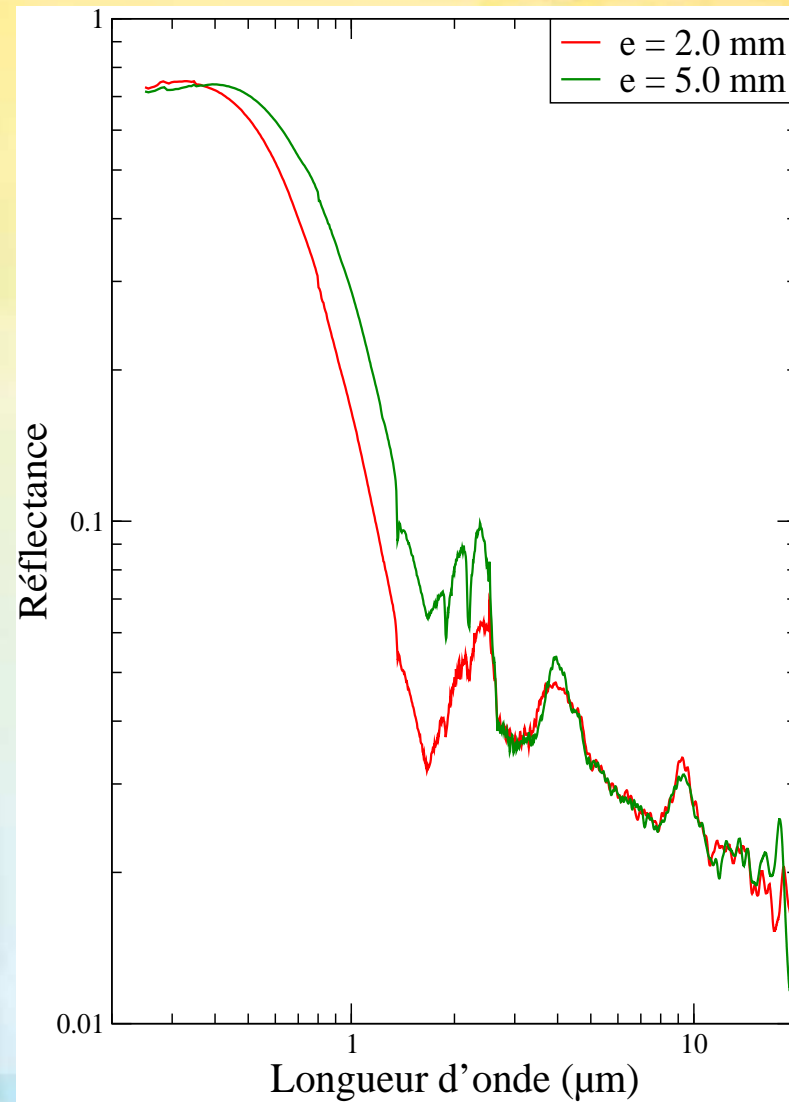
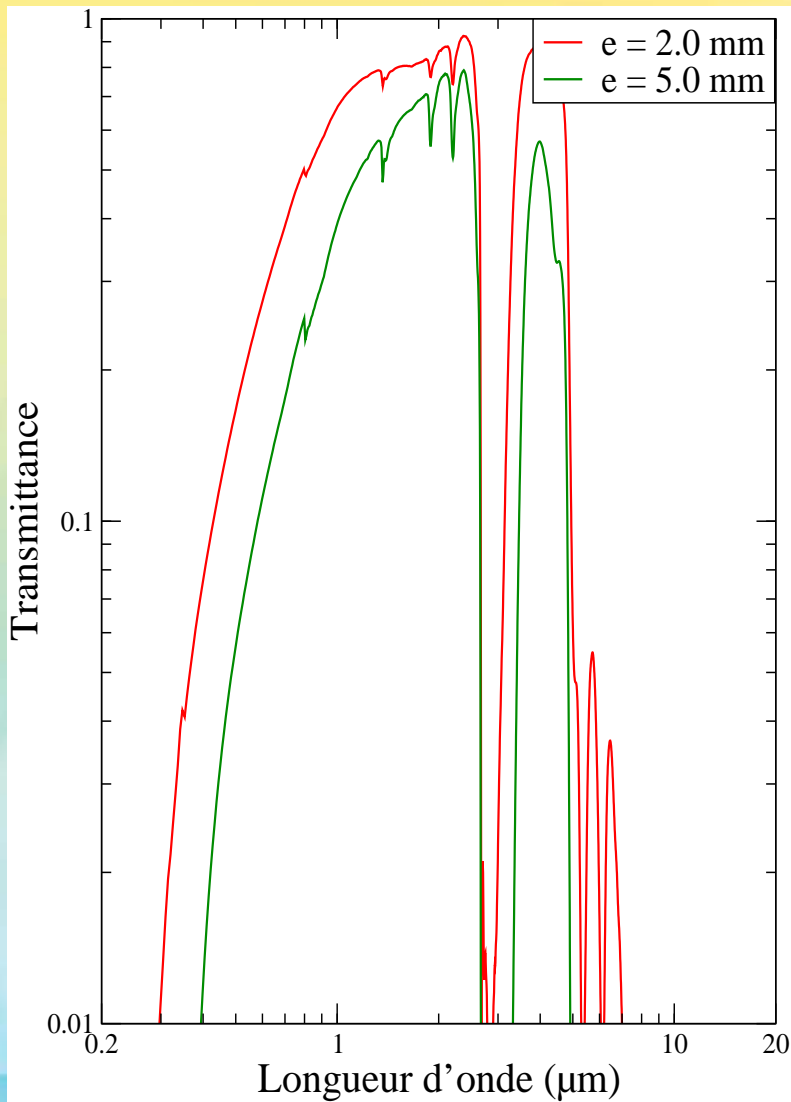
- Présentation du matériau
- **Caractérisation et inversion de l'ETR**
 - ◆ **Caractérisations**
 - ◆ **Inversion de l'ETR - Hypothèses**
 - ◆ **Propriétés radiatives obtenues**
- Modélisation des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie
- Modélisation des propriétés radiatives avec l'approximation dipolaire discrète
- Pistes d'amélioration

Caractérisation par spectrométrie



- Utilisation de 2 spectromètres:
 - ▷ Varian Cary \Rightarrow bande de travail $[0.25 \mu m; 2.5 \mu m]$
 - ▷ Brucker IFS66V \Rightarrow bande de travail $[1.6 \mu m; 20 \mu m]$
- Grandeurs d'intérêt: transmittance et réflectance directionnelles-hémisphériques
- Tentative de transmittance directionnelle-directionnelle

Caractérisation par spectrométrie



Inversion de l'ETR - Hypothèses de travail

- Milieu homogène semi-transparent
- Géométrie cartésienne 1D avec symétrie azimutale
- Milieu absorbant
- Milieu diffusant
- Milieu non émettant



Inversion de l'ETR - Hypothèses de travail

Sous ces hypothèses, l'ETR devient :

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} + L_\lambda(z, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{-1}^1 \phi_\lambda(\mu, \mu') L_\lambda(z, \mu') d\mu'$$



Inversion de l'ETR - Hypothèses de travail

Sous ces hypothèses, l'ETR devient :

$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} + L_\lambda(z, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{-1}^1 \phi_\lambda(\mu, \mu') L_\lambda(z, \mu') d\mu'$$

- Conditions aux limites de types frontières transparentes



Inversion de l'ETR - Hypothèses de travail

Sous ces hypothèses, l'ETR devient :

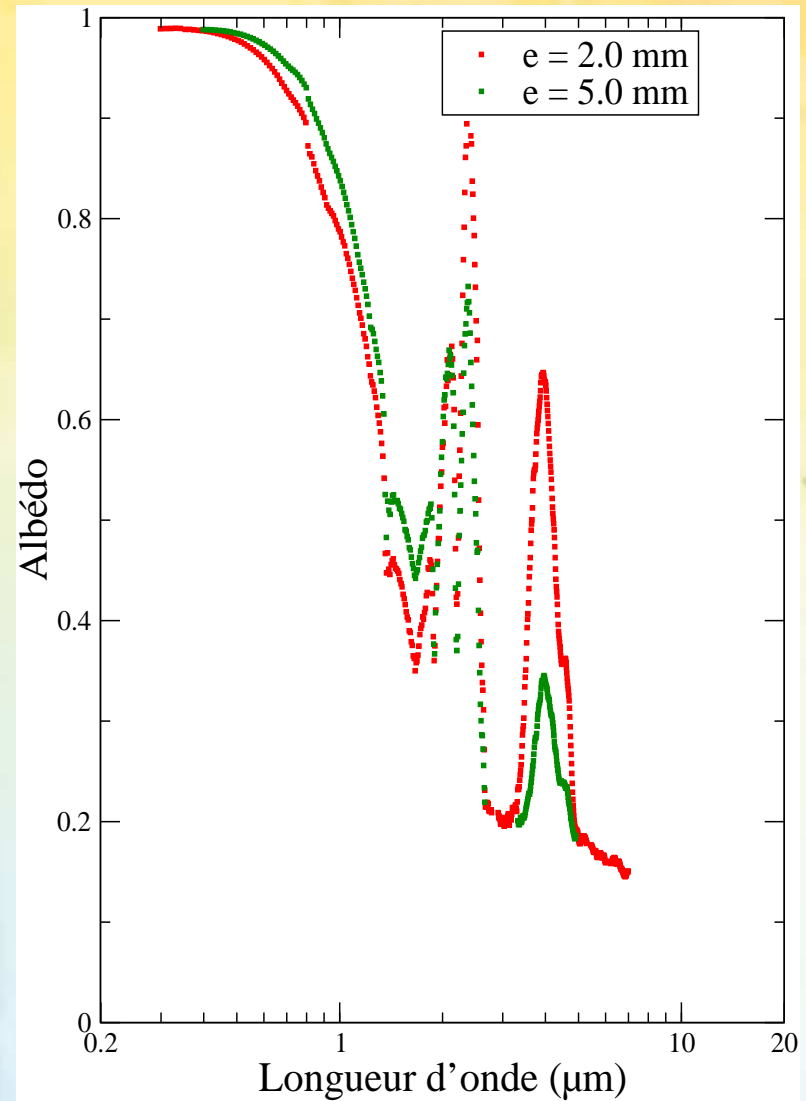
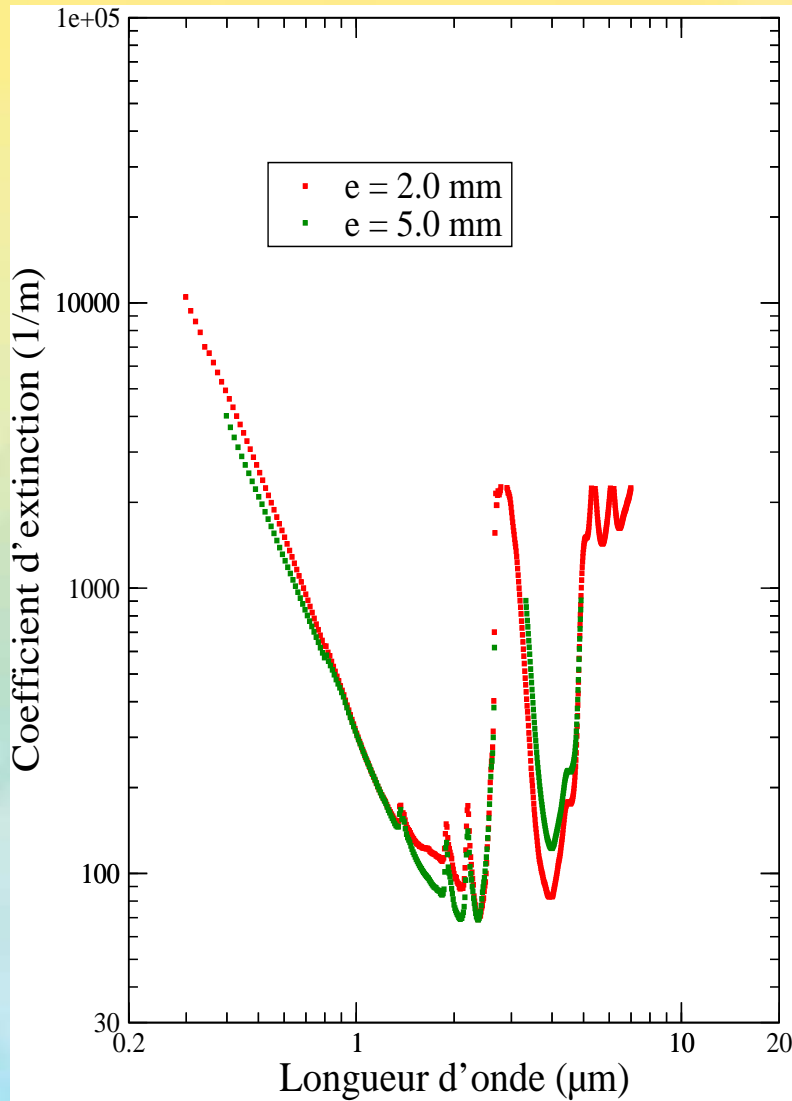
$$\frac{\mu}{\beta_\lambda} \frac{\partial L_\lambda(z, \mu)}{\partial z} + L_\lambda(z, \mu) = \frac{\omega_\lambda}{2} \int_{-1}^1 \phi_\lambda(\mu, \mu') L_\lambda(z, \mu') d\mu'$$

- Conditions aux limites de types frontières transparentes

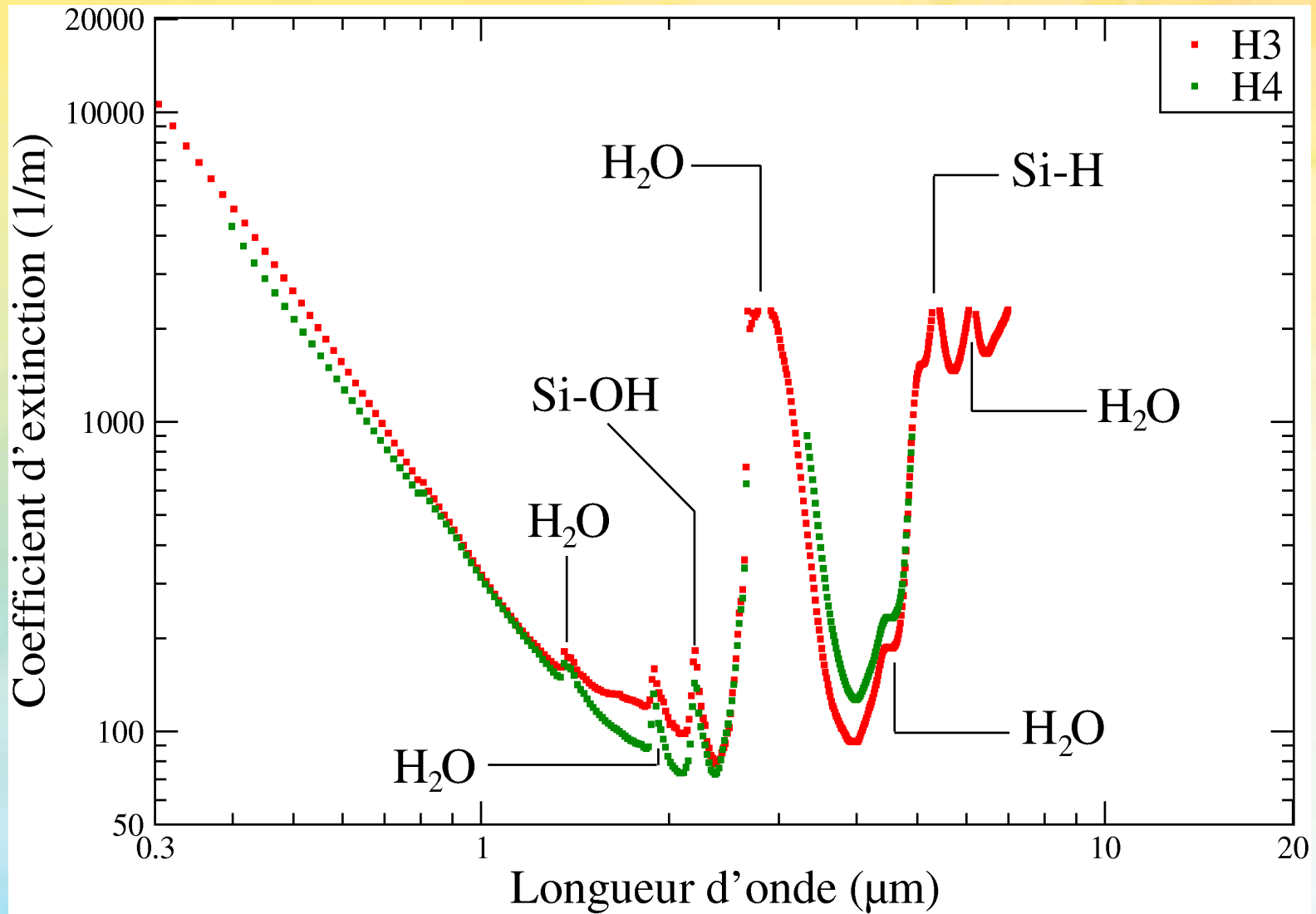
$$T_\lambda^{d-h} = \frac{2\pi \int_0^1 L_\lambda(e, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_0^1 L_\lambda(0, \mu) \mu d\mu} \quad R_\lambda^{d-h} = -\frac{2\pi \int_{-1}^0 L_\lambda(0, \mu) \mu d\mu}{2\pi \int_0^1 L_\lambda(0, \mu) \mu d\mu}$$



Propriétés radiatives obtenues



Propriétés radiatives obtenues

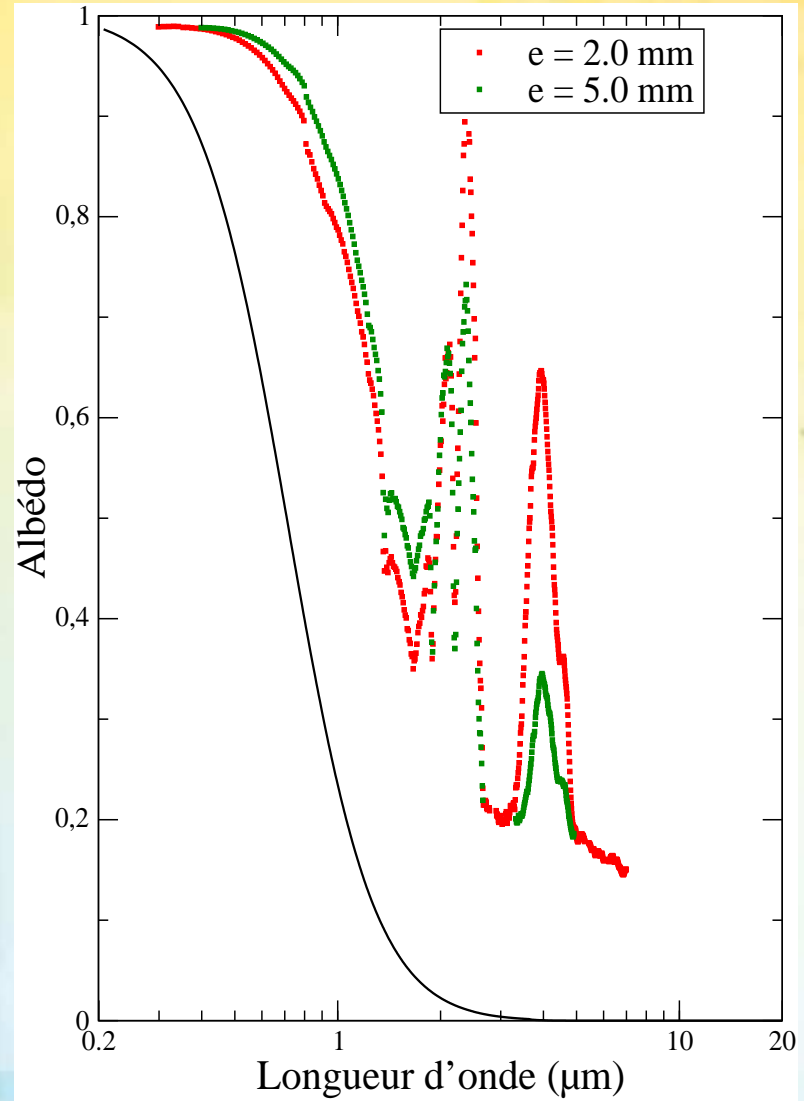
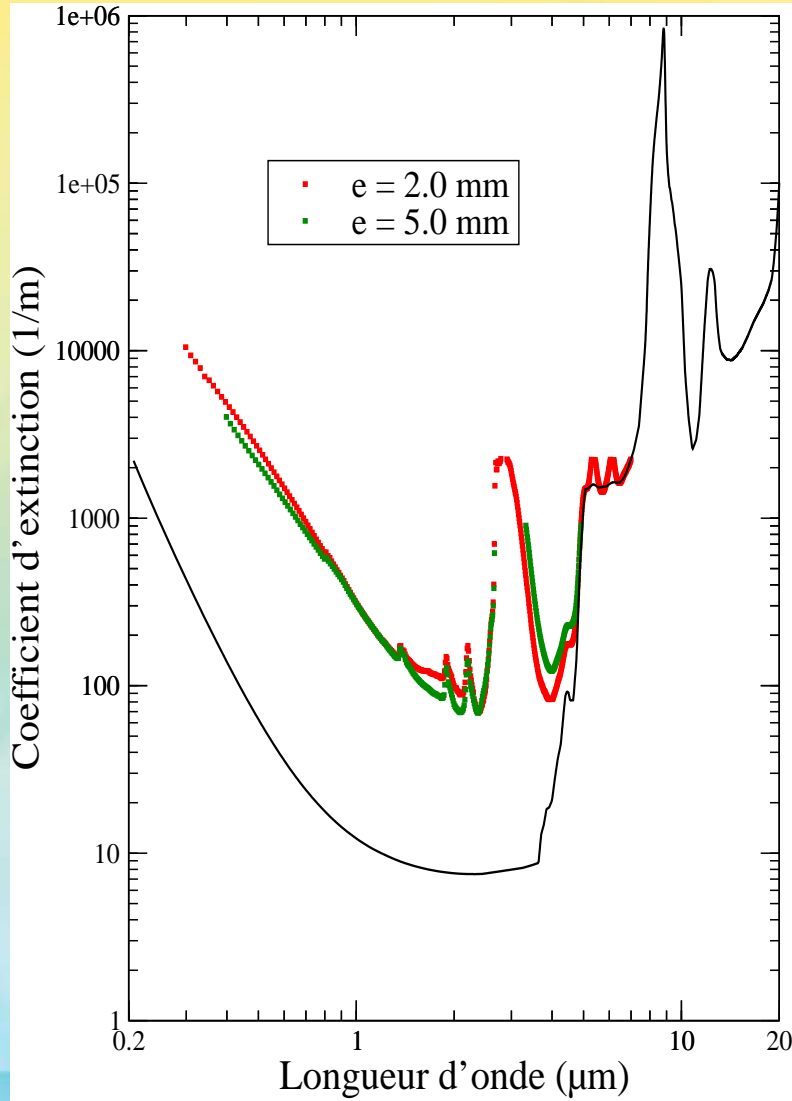


Plan de l'exposé

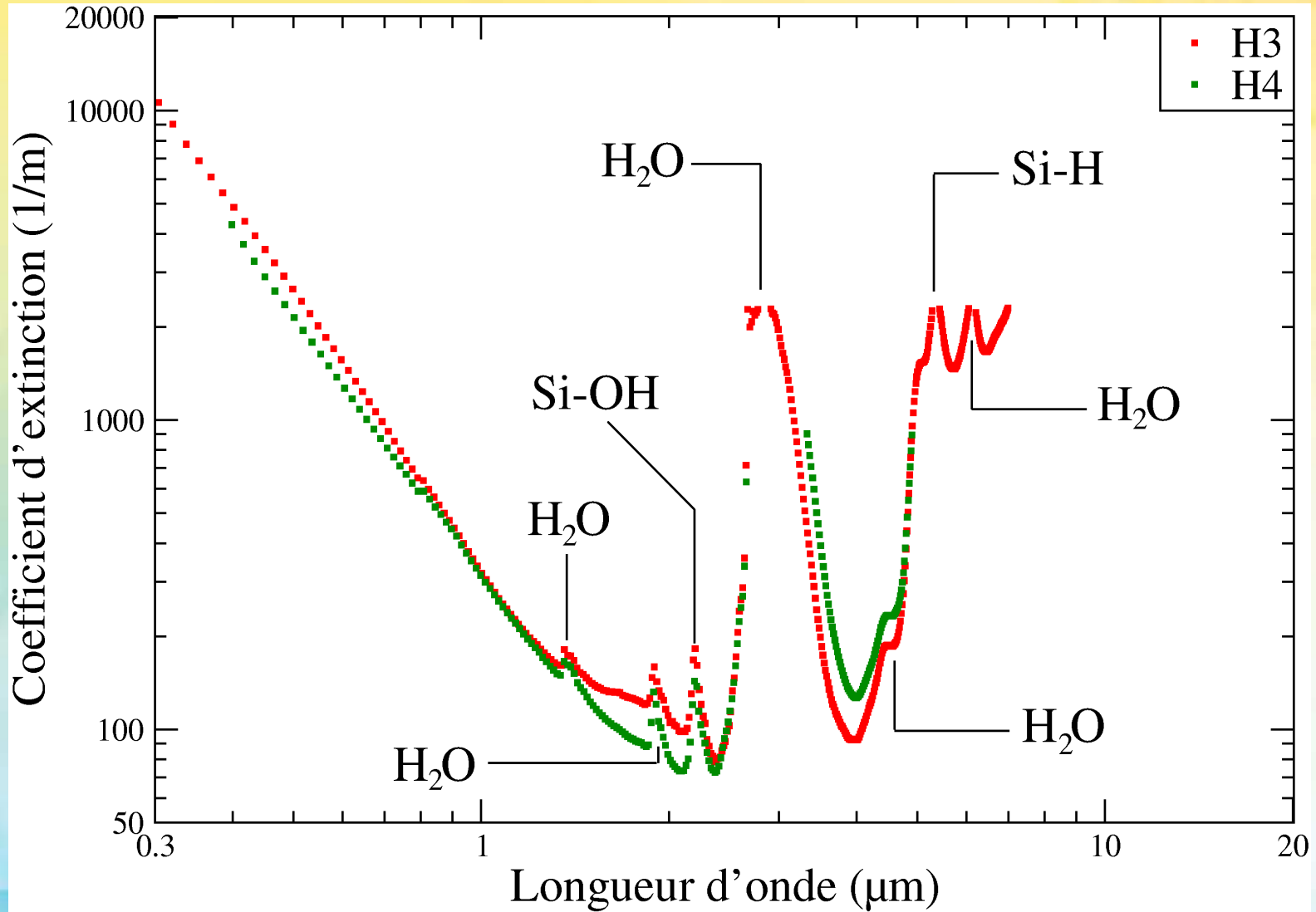


- Présentation du matériau
- Caractérisation et inversion de l'ETR
- **Modélisation des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie**
 - ◆ **1ers résultats**
 - ◆ **Détermination de la f_v d'eau**
 - ◆ **Prise en compte de la dépendance**
 - ◆ **Recherche d'un diamètre effectif**
- Modélisation des propriétés radiatives avec l'approximation dipolaire discrète
- Pistes d'amélioration

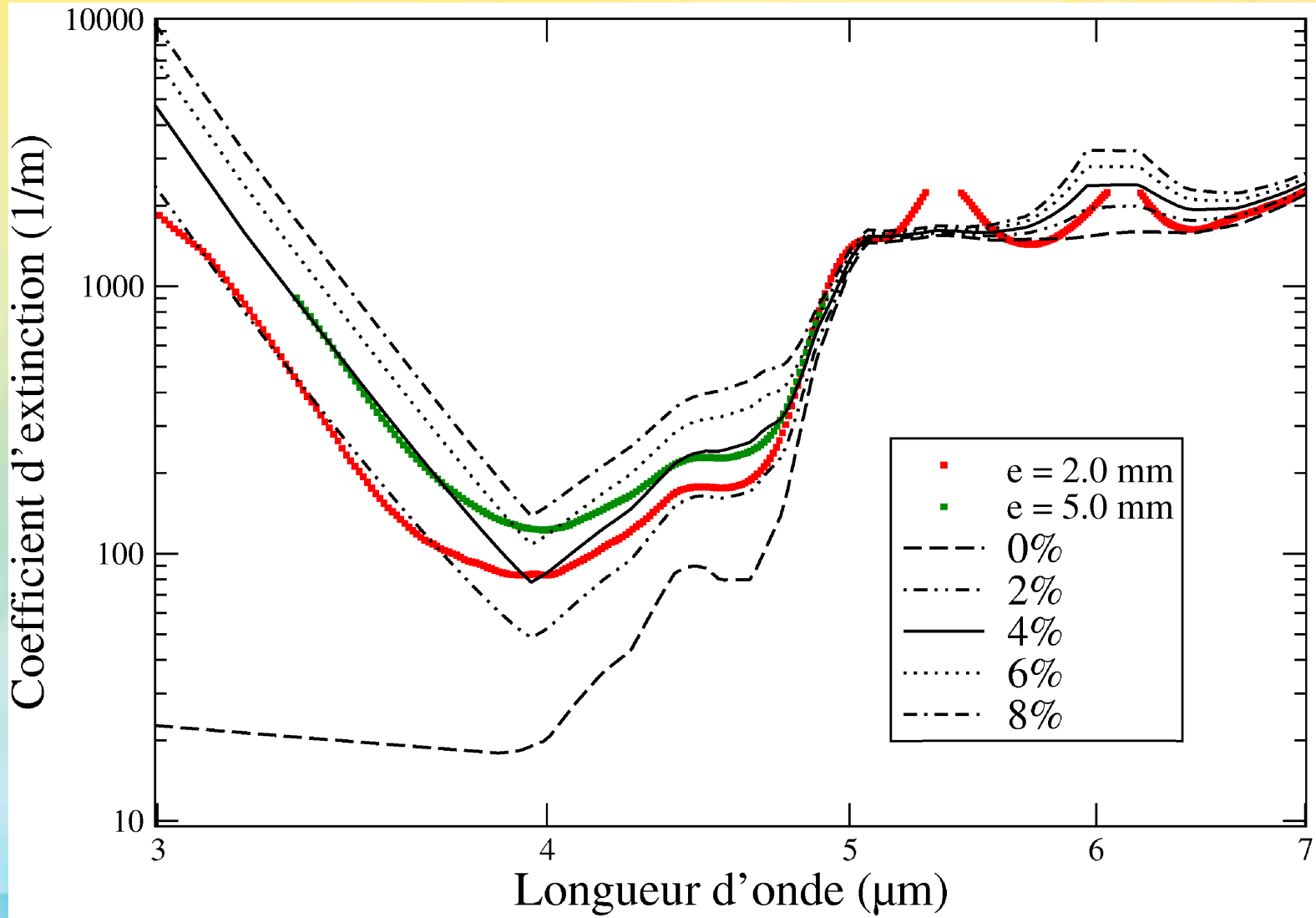
Résultats de Mie



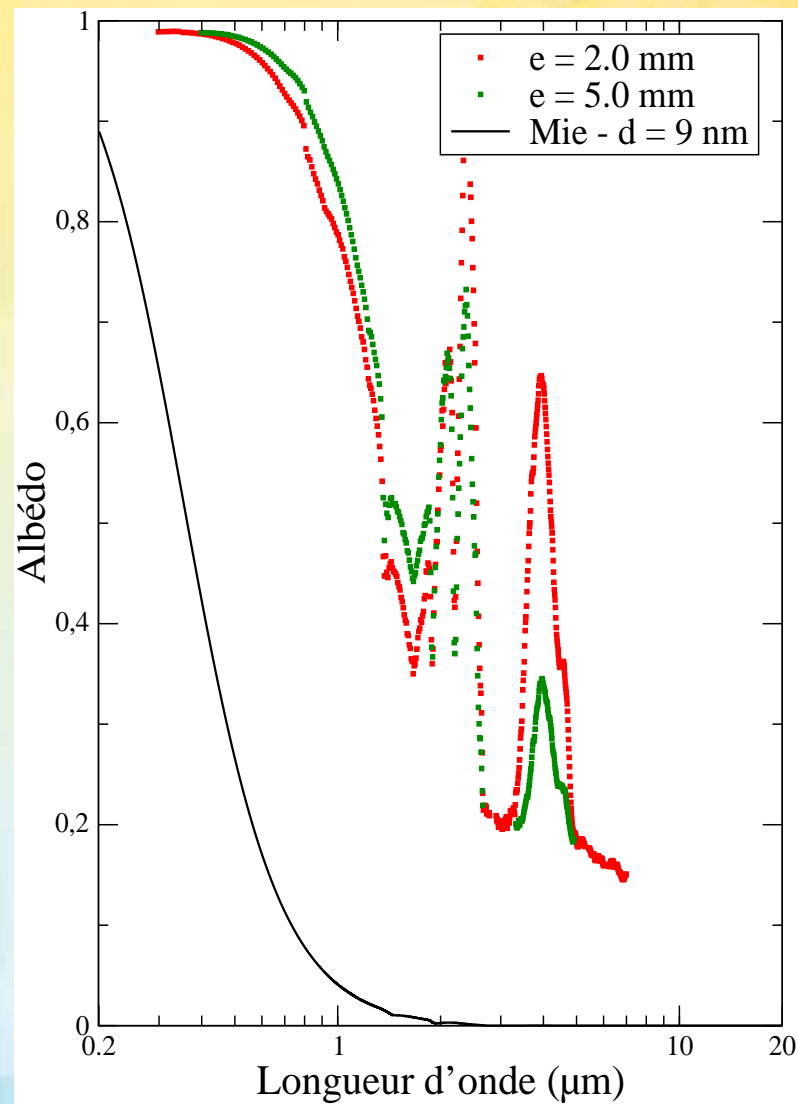
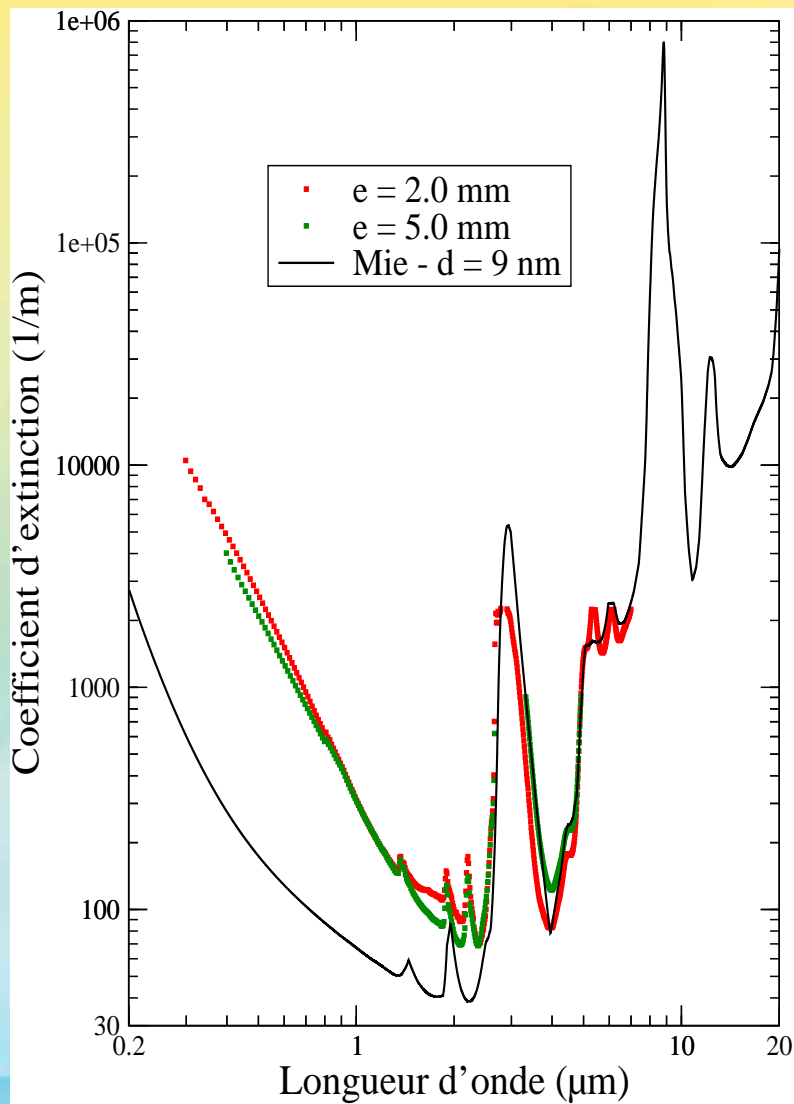
Détermination de la f_v d'eau



Détermination de la f_v d'eau

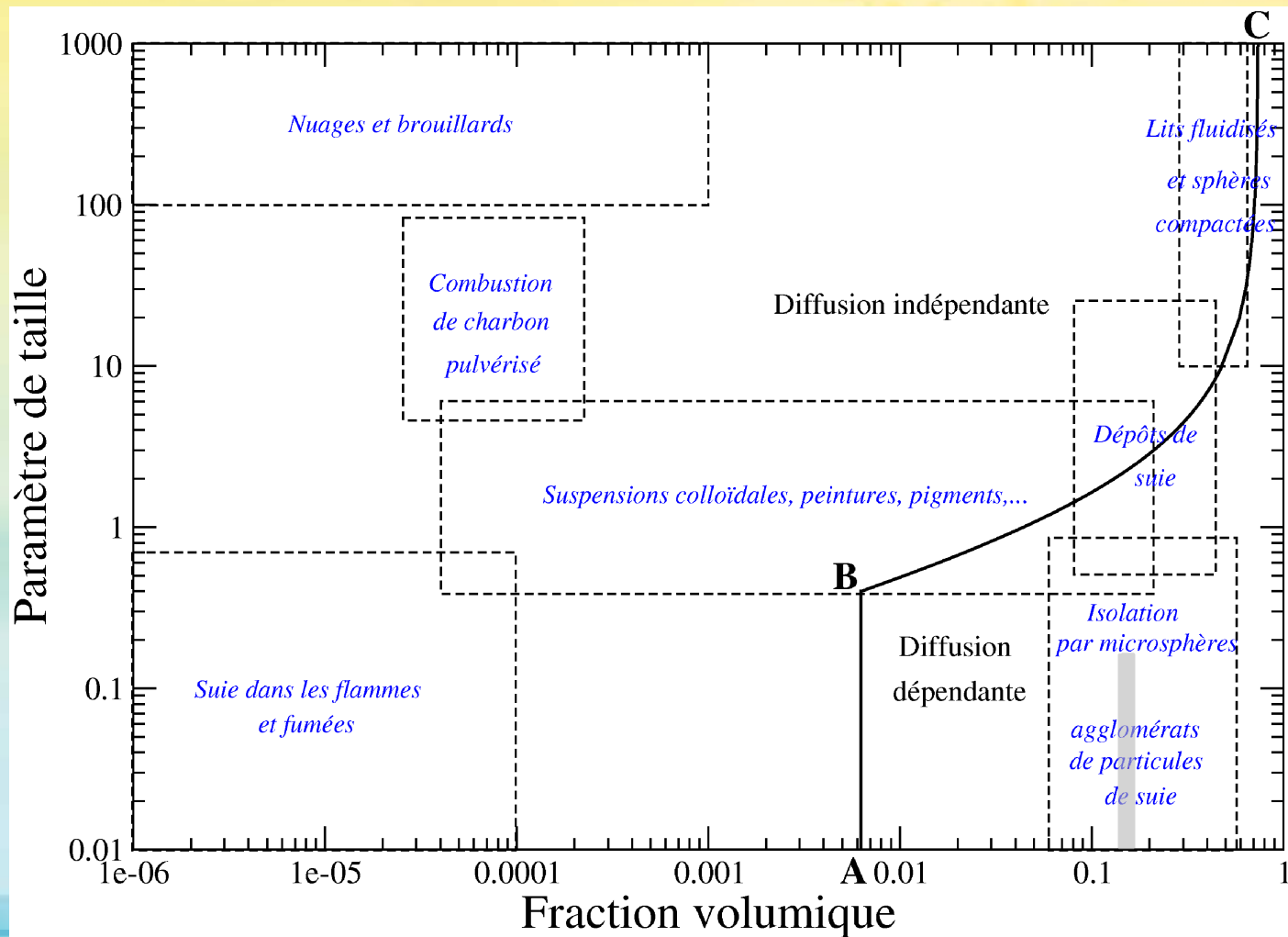


Spectres de Mie



Prise en compte de la dépendance

- Fraction volumique de nos échantillons: 0.14
- Paramètre de taille des particules: $0.17 \geq x \geq 1.5 \cdot 10^{-3}$



Prise en compte de la dépendance

- Fraction volumique de nos échantillons: 0.14
- Paramètre de taille des particules: $0.17 \geq x \geq 1.5 \cdot 10^{-3}$

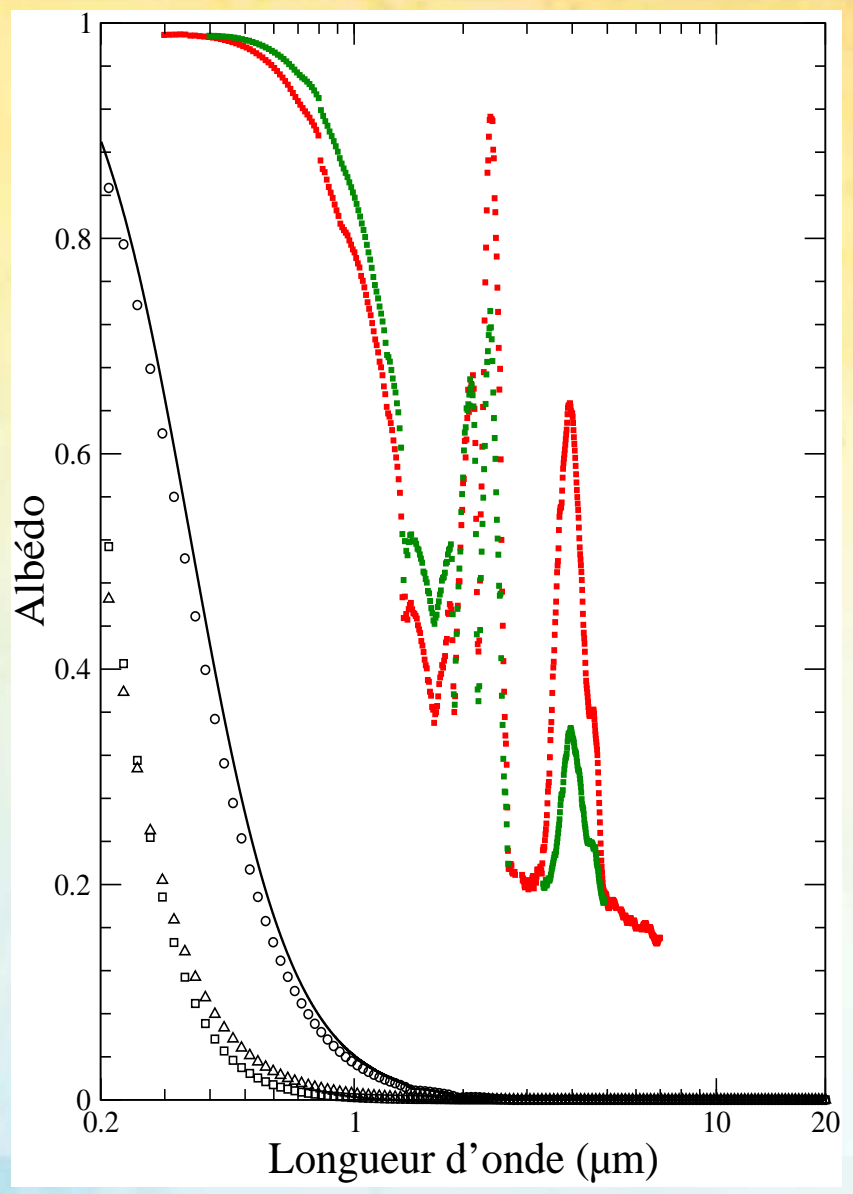
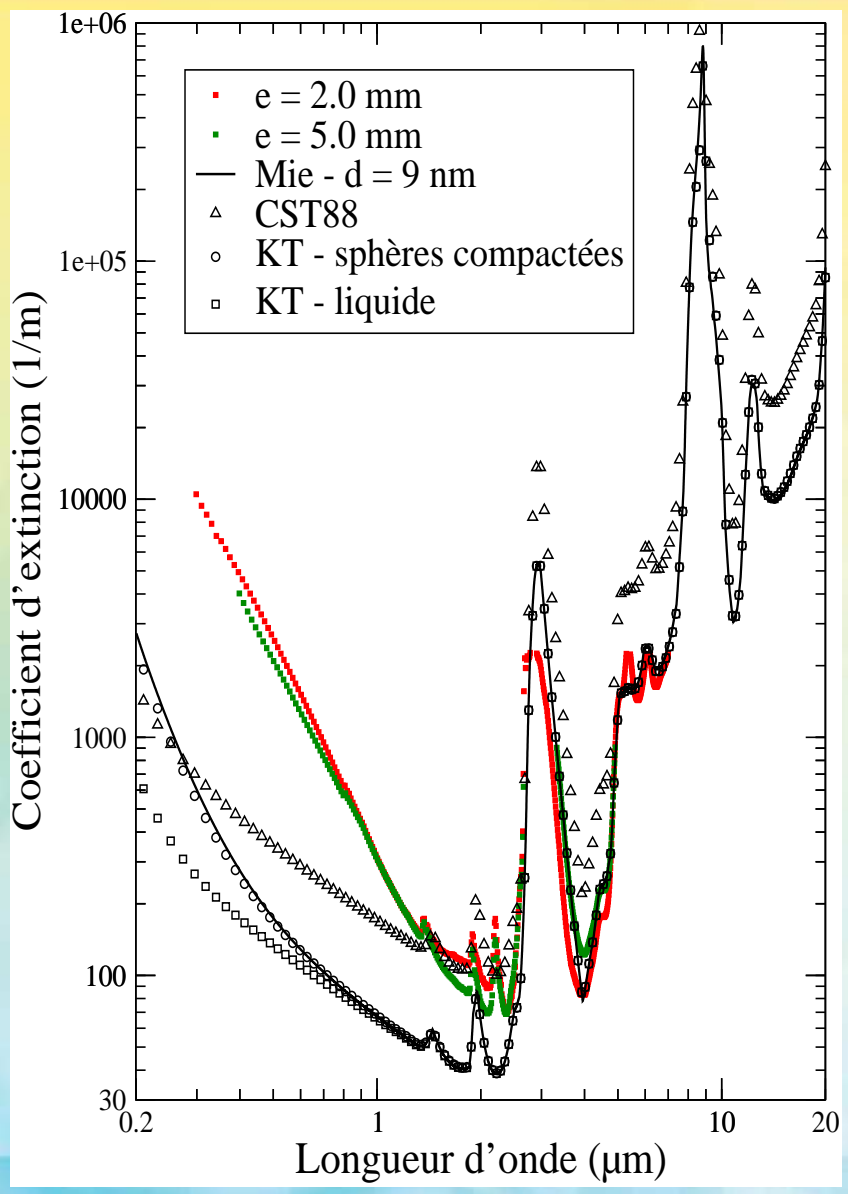


Corrélations applicables:

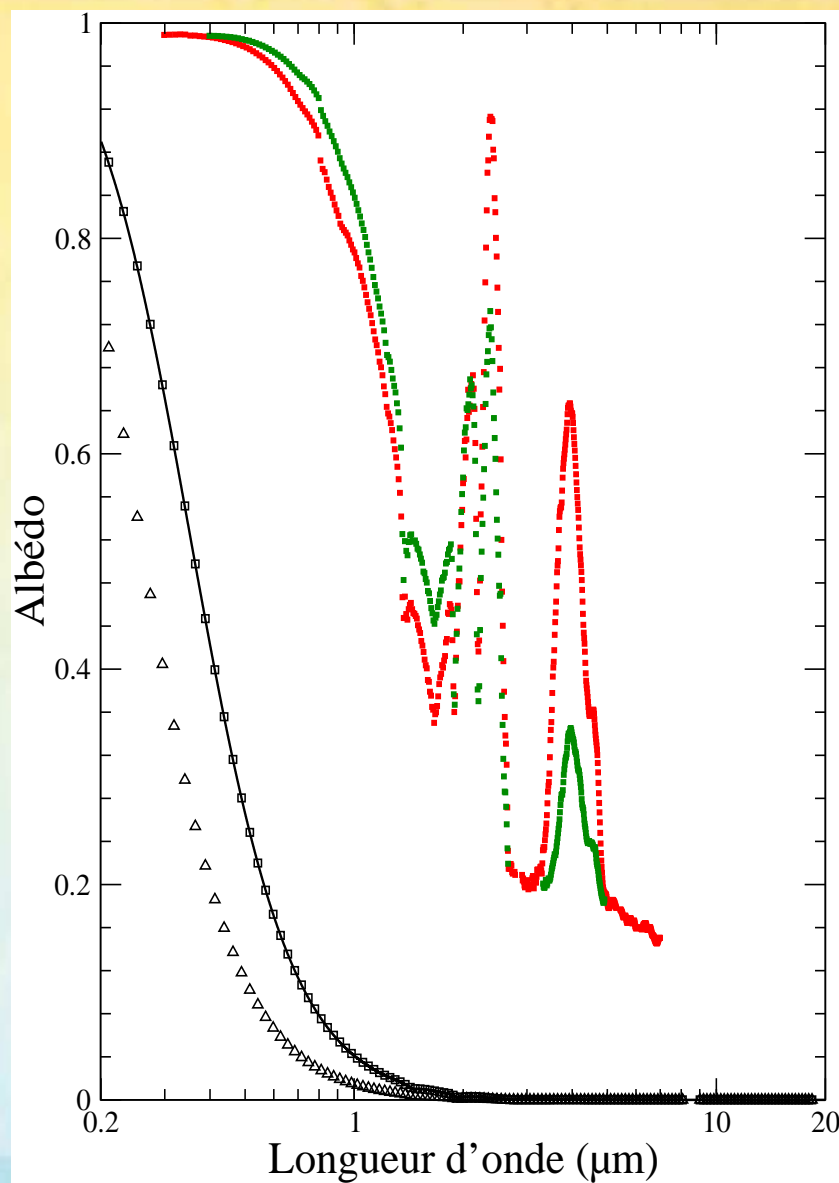
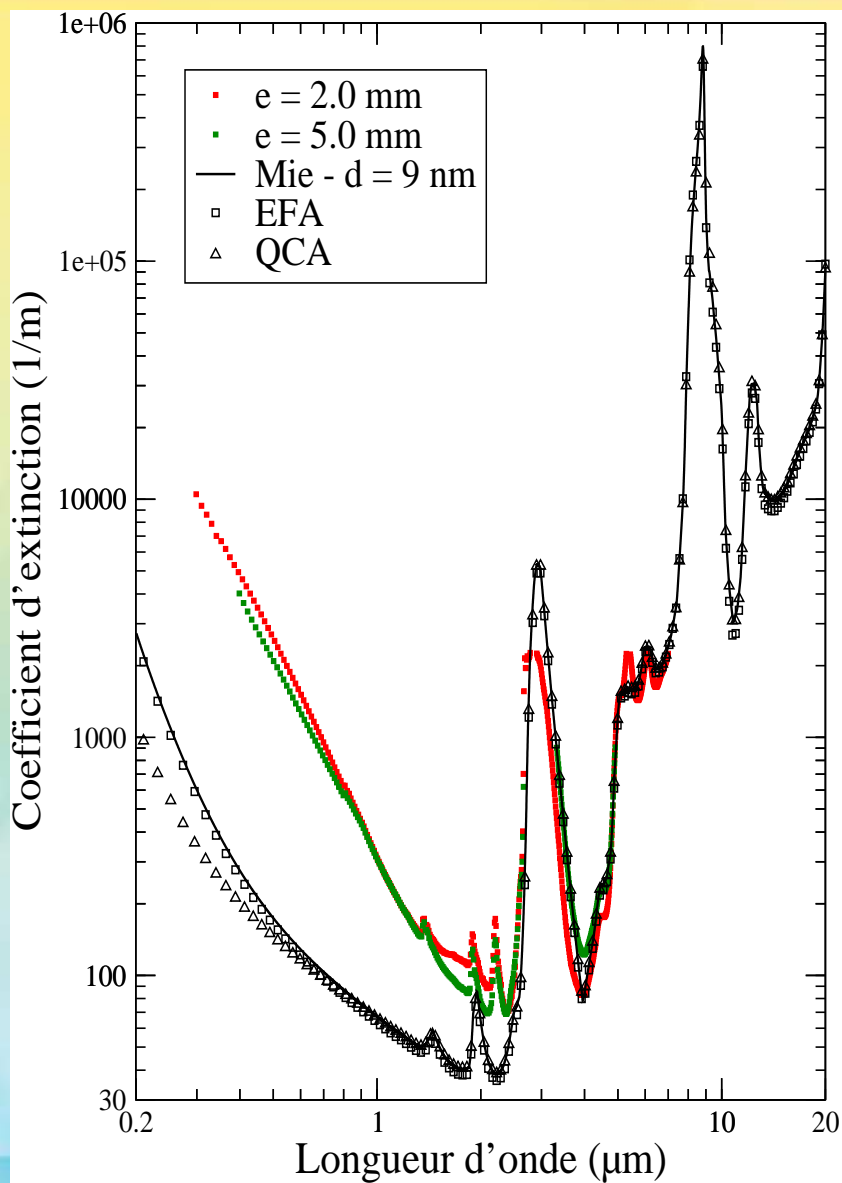
- ▷ Modèle de Chu *et al.*, IJHMT 31, 1988
- ▷ Modèle de Kumar et Tien, Journal of Heat Transfer, 112, 1990
- ▷ Modèle de Prasher, Journal of Applied Physics, 102, 2007



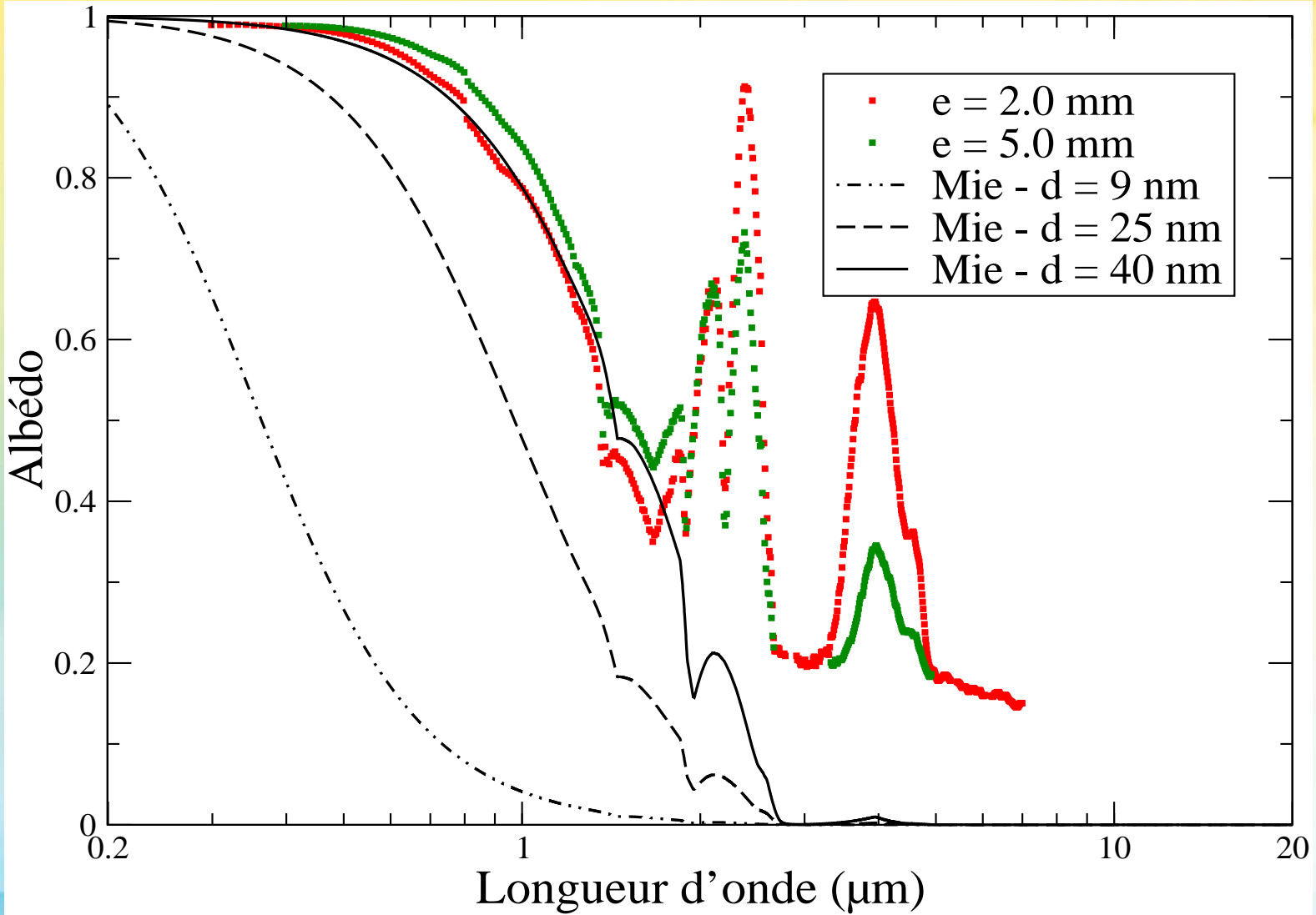
Prise en compte de la dépendance



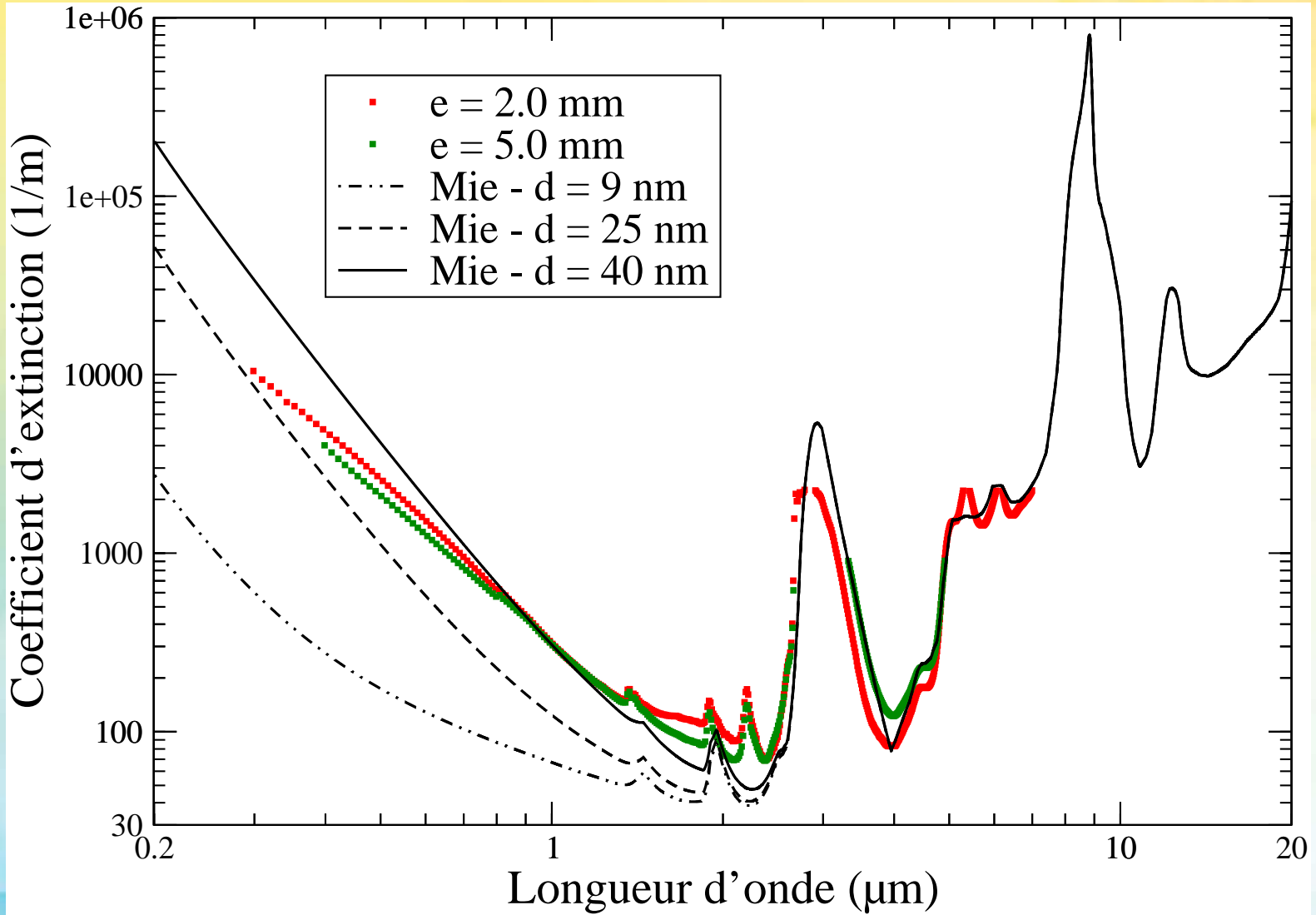
Prise en compte de la dépendance



Recherche d'un diamètre effectif



Recherche d'un diamètre effectif



Plan de l'exposé



- Présentation du matériau
- Caractérisation et inversion de l'ETR
- Modélisation des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie
- **Modélisation des propriétés radiatives avec l'approximation dipolaire discrète**
 - ◆ Principe
 - ◆ Modélisation de la structure
 - ◆ Résultats obtenus
- Pistes d'amélioration

L'Approximation Dipolaire Discrète

- Approximation d'un objet diffusant par N dipôles oscillants de polarisabilité α

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_j &= \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc},j} \\ &= \alpha_j \left[\mathbf{E}_{\text{inc},j} + \sum_{k \neq j} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \mathbf{P}_k \right]\end{aligned}$$

$$A_{j,k} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\exp(i k r_{jk})}{r_{jk}} \left\{ k^2 (\mathbb{I}_3 - \tilde{\mathbf{r}}_{jk} \tilde{\mathbf{r}}_{jk}) + \frac{1 - i k r_{jk}}{r_{jk}^2} [3 \tilde{\mathbf{r}}_{jk} \tilde{\mathbf{r}}_{jk} - \mathbb{I}_3] \right\}$$



L'Approximation Dipolaire Discrète

- Approximation d'un objet diffusant par N dipôles oscillants de polarisabilité α

$$\begin{aligned}\mathbf{P}_j &= \alpha_j \mathbf{E}_{\text{loc},j} \\ &= \alpha_j \left[\mathbf{E}_{\text{inc},j} + \sum_{k \neq j} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)] \mathbf{P}_k \right]\end{aligned}$$

⇒ Système linéaire à 3N inconnues complexes

$$\tilde{\mathbf{A}}\tilde{\mathbf{P}} = \tilde{\mathbf{E}}$$



Positionnement des dipôles



- Grandeurs caractéristiques des silices:
 - Surface spécifique
 - Dimension fractale (caractéristique de l'organisation structurale)
- Concernant la dimension fractale

$$\mathcal{N} = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f}$$

- Dans la littérature: grande variété de valeurs comprises entre 1.7* et 2.6†

*: Ehrburger et Jullien, Studies of surface science and catalysis, p.441-449, 1988

†: Freltoft *et al.*, Phys. Rev. B, 33(1), p.269-275, 1986

Génération de structures

- Algorithmes disponibles dans la littérature:
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement diffusif pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement ballistique pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes de génération pseudo-aléatoires



Génération de structures



- Algorithmes disponibles dans la littérature:
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement diffusif pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement ballistique pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes de génération pseudo-aléatoires
- Doit être “représentatif” des conditions de fabrication

Génération de structures

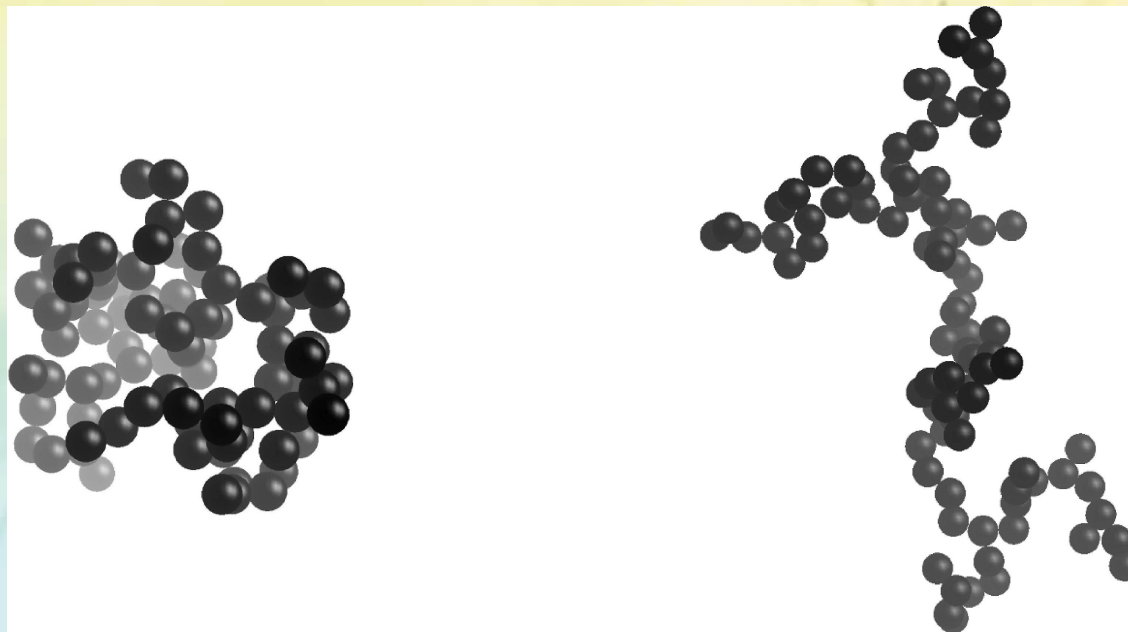


- Algorithmes disponibles dans la littérature:
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement diffusif pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes à base de mouvement ballistique pour les particules/agrégats
 - ◇ Algorithmes de génération pseudo-aléatoires
- Doit être “représentatif” des conditions de fabrication
- ▷ Choix du mouvement diffusif à priori
 - Agrégation cluster-cluster limitée par diffusion (DLCCA) $\Rightarrow k_f \sim 1.1, D_f \sim 1.8$
 - Agrégation particules-cluster limitée par diffusion (DLA) $\Rightarrow k_f \sim 0.7, D_f \sim 2.5$

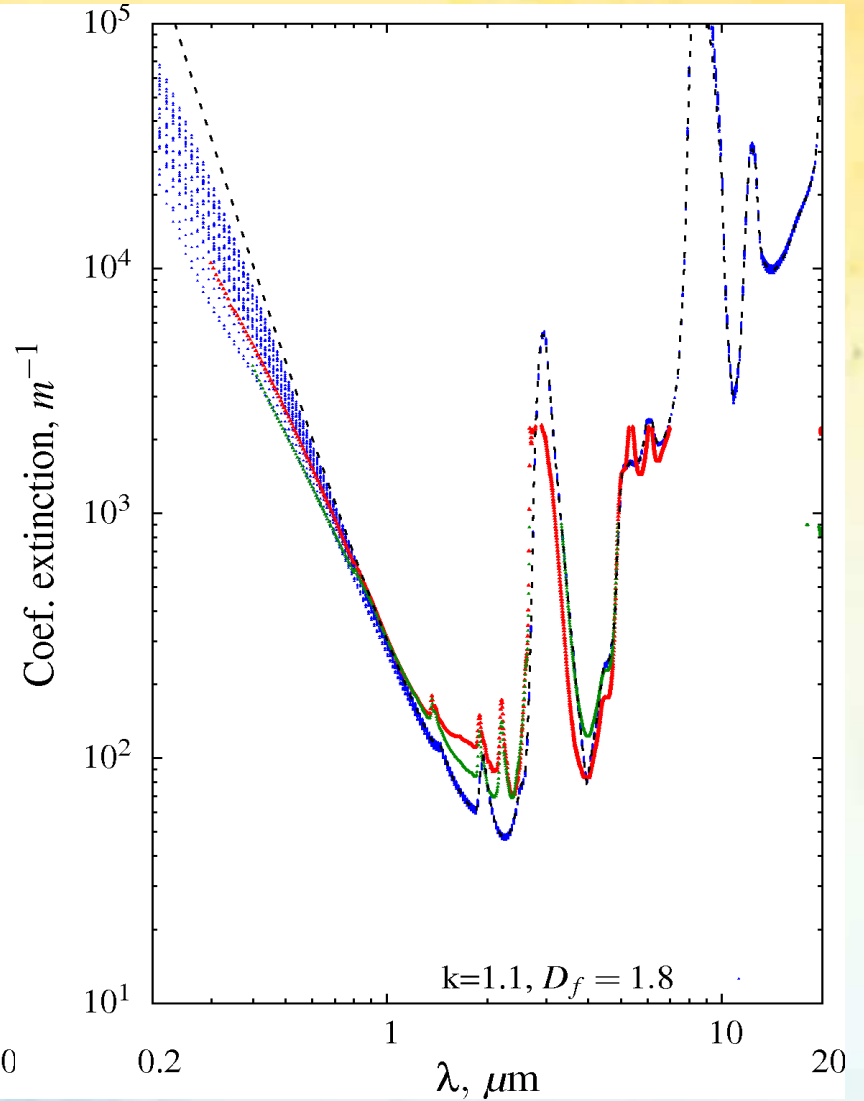
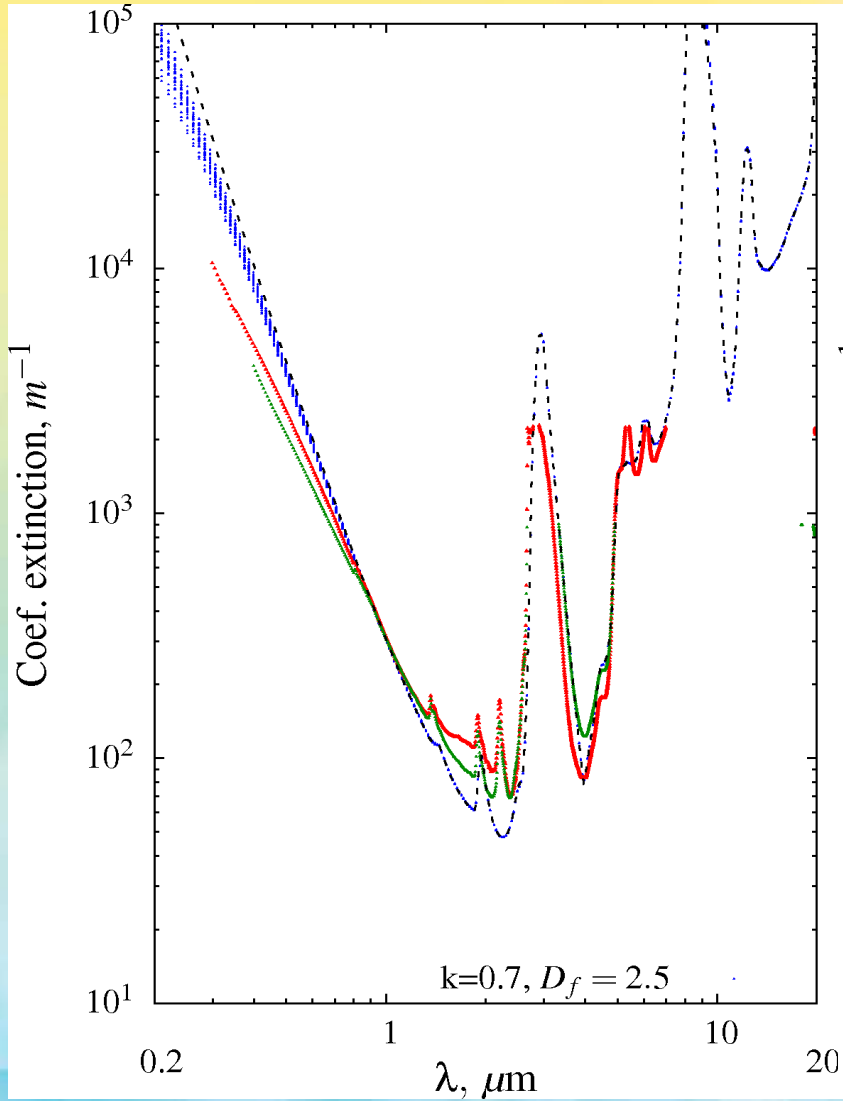
Sorensen & Roberts, Journal of Colloids and Interface Science 186, 447-452 (1997)

Génération de structures

- Diamètre des particules: 9 nm
 - Volume de matière contenu dans l'agrégat équivalent à celui contenu dans une sphère dense de 40 nm
- ▷ Agrégat constitué de 90 nanoparticules



Résultats obtenus sur ces structures

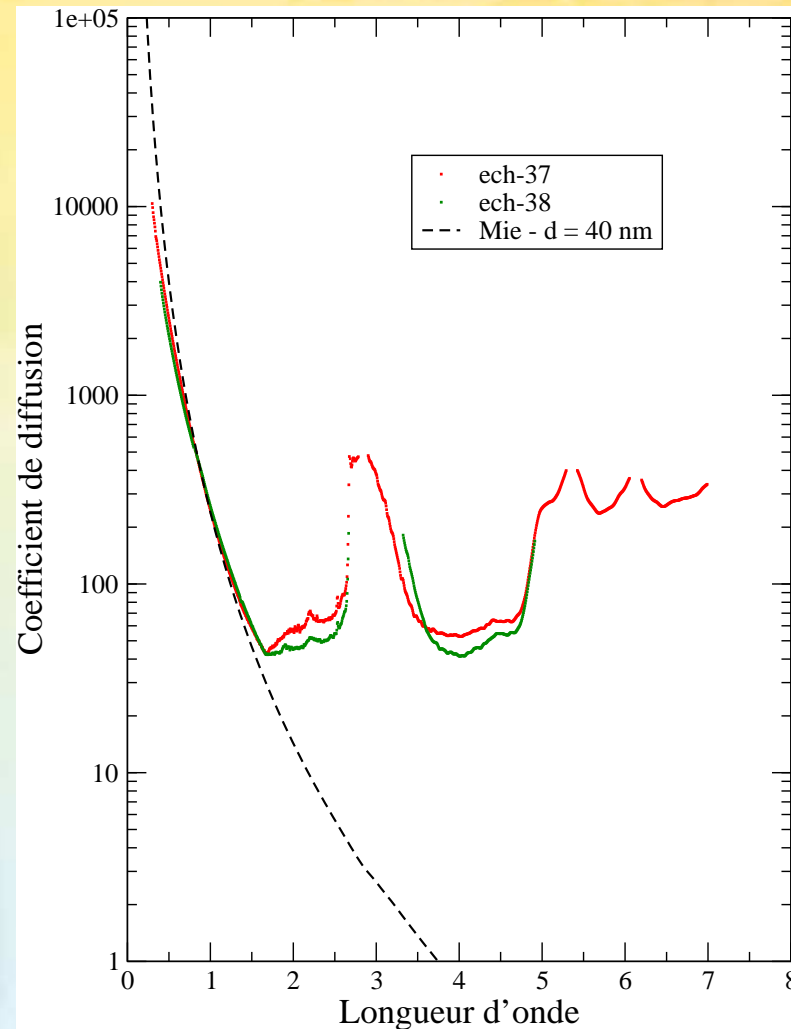
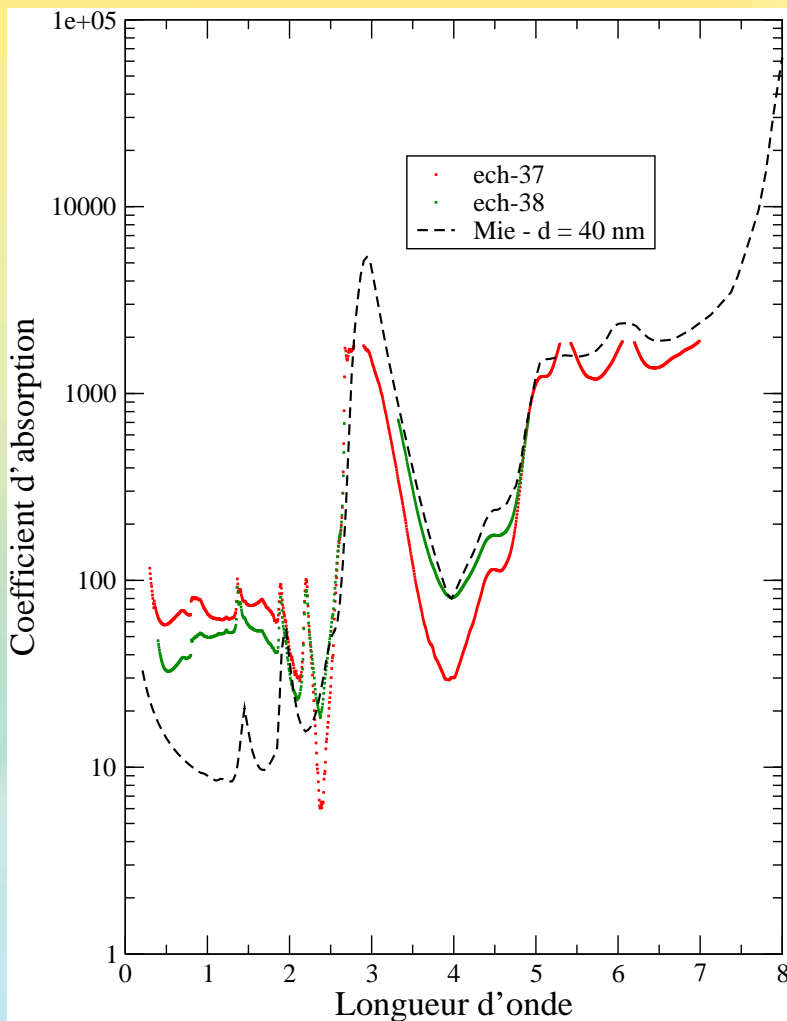


Plan de l'exposé

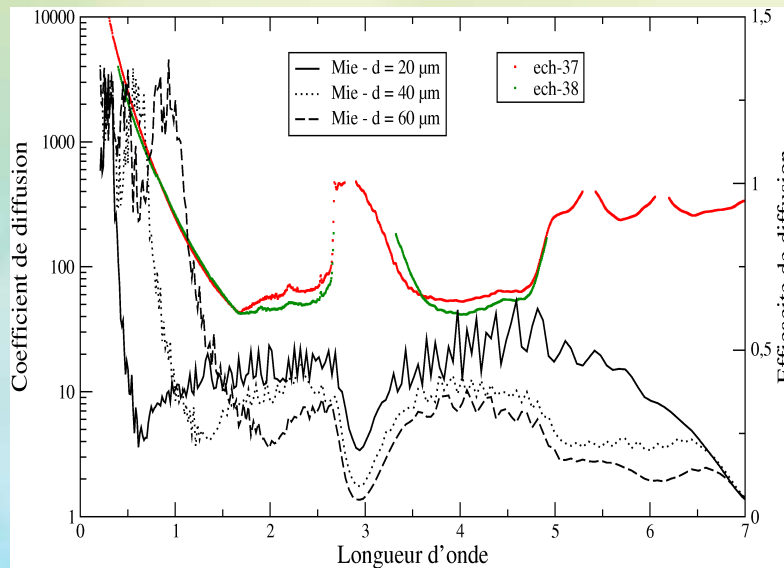
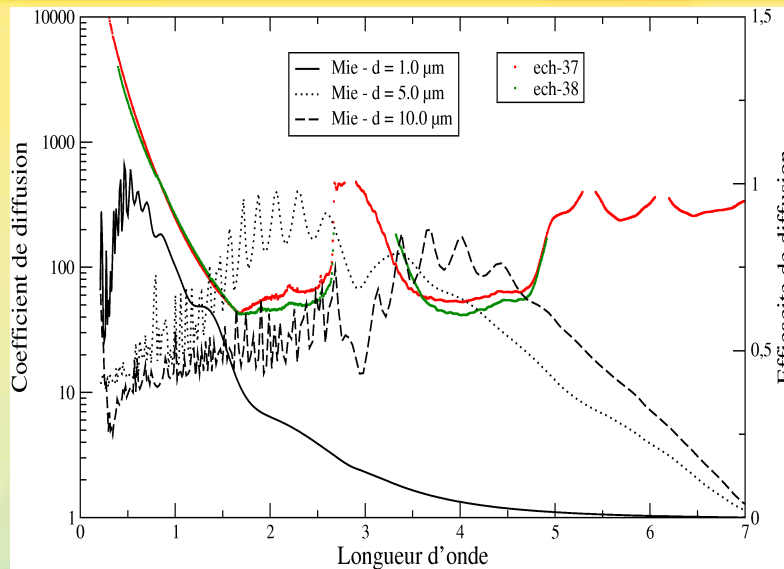


- Présentation du matériau
- Caractérisation et inversion de l'ETR
- Modélisation des propriétés radiatives à l'aide de la théorie de Mie
- Modélisation des propriétés radiatives avec l'approximation dipolaire discrète
- **Pistes d'amélioration**

Comportement de la diffusion

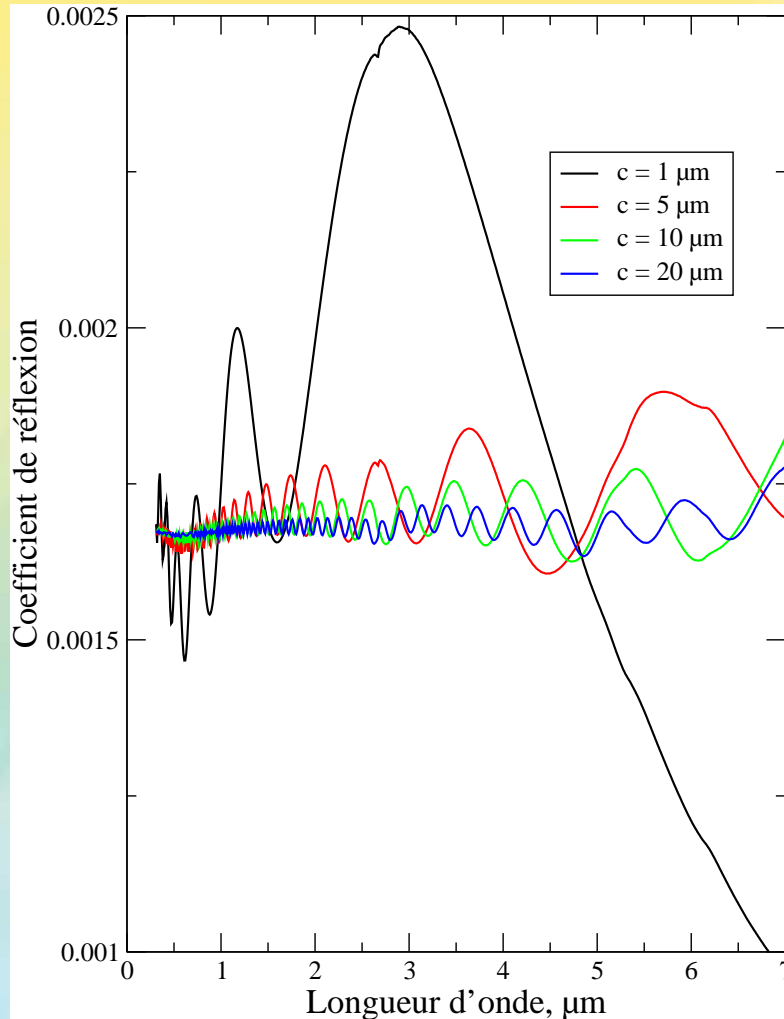


Comportement de la diffusion



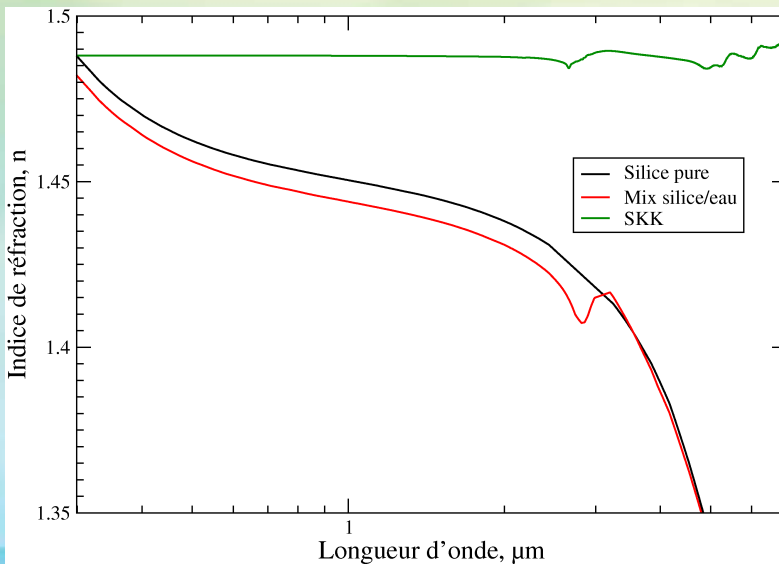
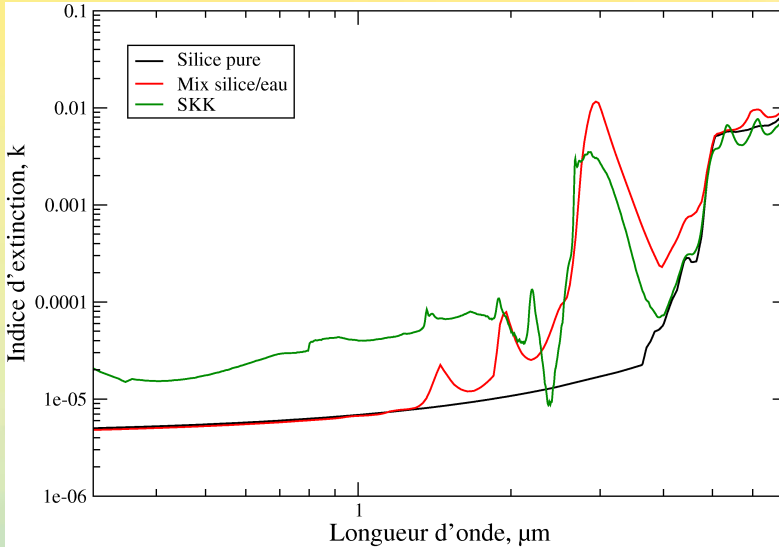
- Prise en compte de grosses particules
- ▶ Comportement symétrique à celui désiré

Comportement de la diffusion



- Prise en compte fissures
- Limite basse: $0.2 \mu\text{m}$
- Limite haute: c
- ▶ On ne retrouve pas le comportement expérimental

Comportement de la diffusion

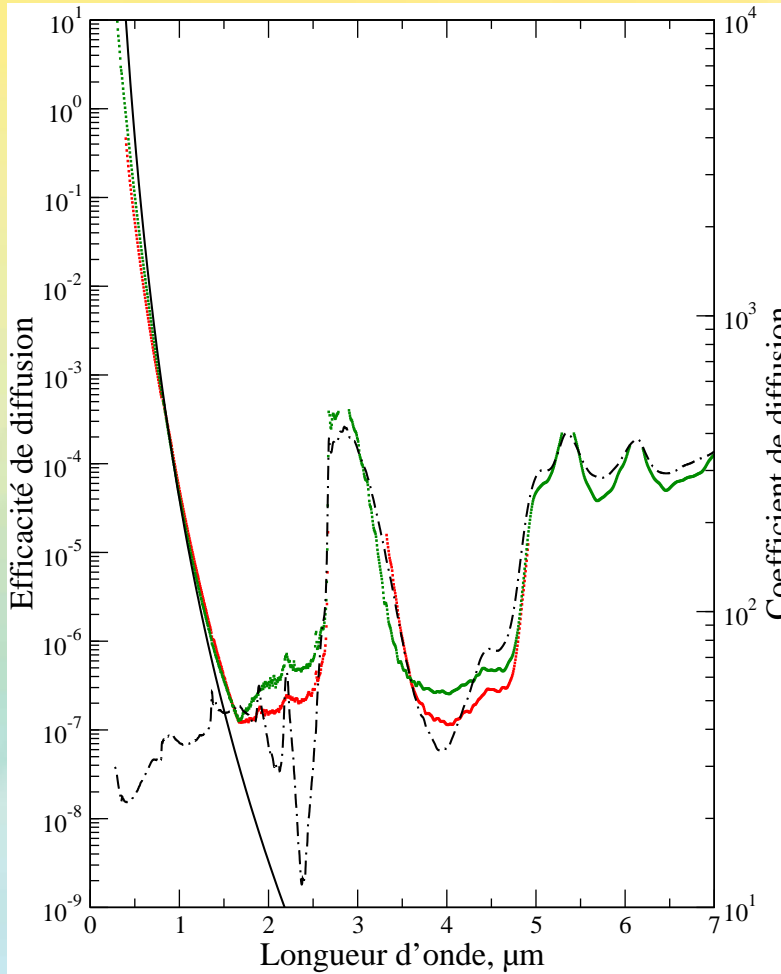


- Détermination de l'indice du matériau réel
- k : à partir de $\alpha_\lambda = \alpha_\lambda^0 \cdot (1 - p)$

$$k_\lambda = \frac{\lambda \alpha_\lambda^0}{4\pi}$$

- n : à partir de la relation de Kramers-Kronig

Comportement de la diffusion



- Matrice non absorbante
- Particule de diamètre $1 \mu m$
- Indice relatif $n_{rel} = 1$
- $k_{rel} = 5 \times k_{matrice} / n_{matrice}$
- ▶ Comportement expérimental retrouvé

Perspectives



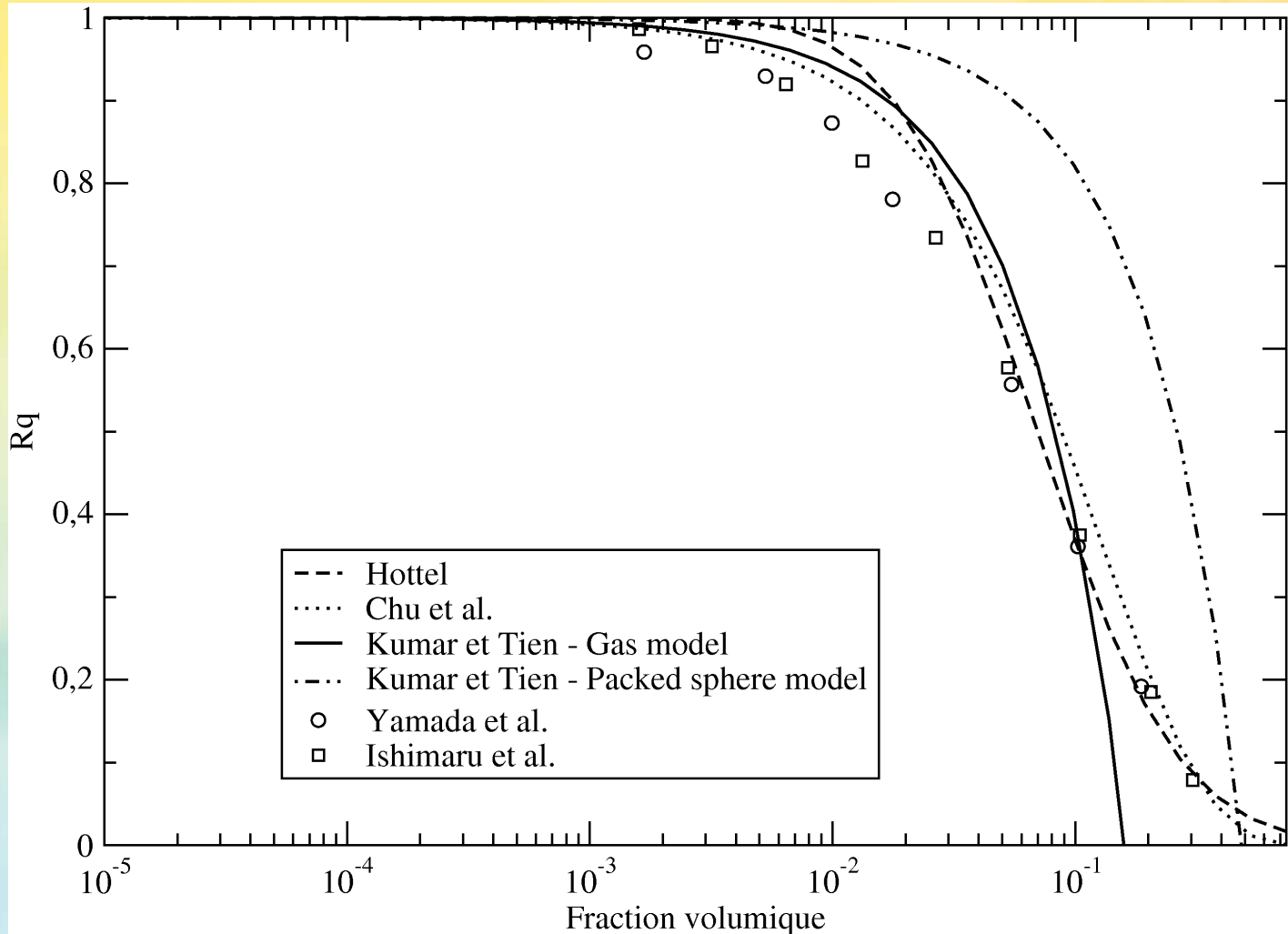
- Généraliser les observations faites sur des échantillons à base d'autres silices
- Observation des zones d'absorption?
- Echantillon très dense ► Indice optique complexe (ellipsométrie? KK?)
- Mesures après "séchage" de l'échantillon
- Comprendre le comportement diffusion dépendante

Dépendance dans les milieux particuliers



- Retrouver les corrélations de dépendance à l'aide de la DDA
- Cas expérimental simple:
 - Particules latex dans de l'eau: $n_{rel} = 1.588/1.332$
 - Diamètre: $0.08 \mu m$
 - Eclairement: $\lambda = 0.6328 \mu m$
- Milieu équivalent constitué de 1330 particules
- Grandeur d'intérêt: $Rq = \frac{Q_{sca}^{dep}}{Q_{sca}^{Mie}}$

Dépendance dans les milieux particulaires



Dépendance dans les milieux particuliers

