

**ETUDE DES PROPRIETES RADIATIVES
ET DU TRANSFERT RADIATIF
AU SEIN DES MATERIAUX SUPERISOLANTS THERMIQUES
A BASE DE SILICE NANOSTRUCTUREE**

Franck ENGUEHARD⁽¹⁾ - Sylvain LALLICH⁽²⁾ - Dominique BAILLIS⁽²⁾

⁽¹⁾ : CEA / Le Ripault, Département Matériaux

⁽²⁾ : Centre de Thermique de Lyon (CETHIL)

recherche de **barrières thermiques très puissantes** :

résistance thermique $R = e / \lambda$ de l'ordre du $m^2.K/W$

pour une épaisseur e de l'ordre de 10 mm

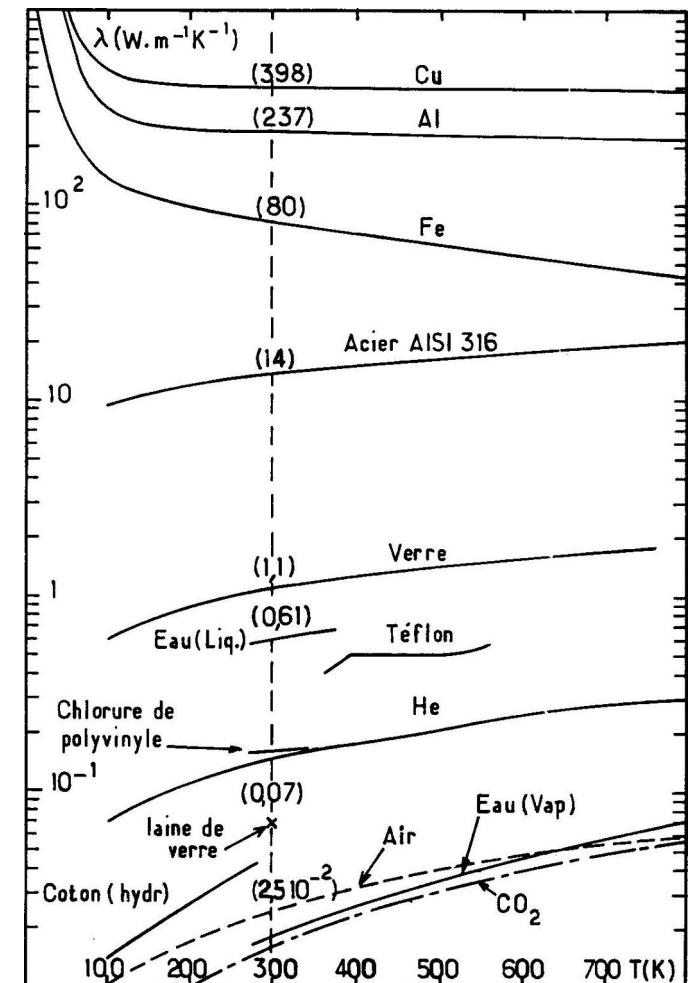
→ isolant thermique très performant :

$$\lambda \approx 5 \text{ mW/m/K}$$

il existe une famille de matériaux produisant ce niveau

de conductivité thermique : **matériaux microporeux** :

$\lambda \approx$ quelques $mW/m/K$ sous vide primaire de gaz



CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE D'UN MATERIAU MICROPOREUX TYPE

nanoparticules : SiO_2 amorphe - $\varnothing \approx 10 \text{ nm}$ - $f_m = 83\%$ - $f_v = 7\%$

microparticules : SiC cristallisé - $\varnothing \approx 1 \mu\text{m}$ - $f_m = 12\%$ - $f_v = 1\%$

fibres : cellulose amorphe - $\varnothing \approx 10 \mu\text{m}$ - $L \approx 1 \text{ mm}$ - $f_m = 5\%$ - $f_v = 1\%$

porosité : $\Pi = 91\%$ - $\varnothing \approx 100 \text{ nm}$ à $1 \mu\text{m}$ - porosité ouverte

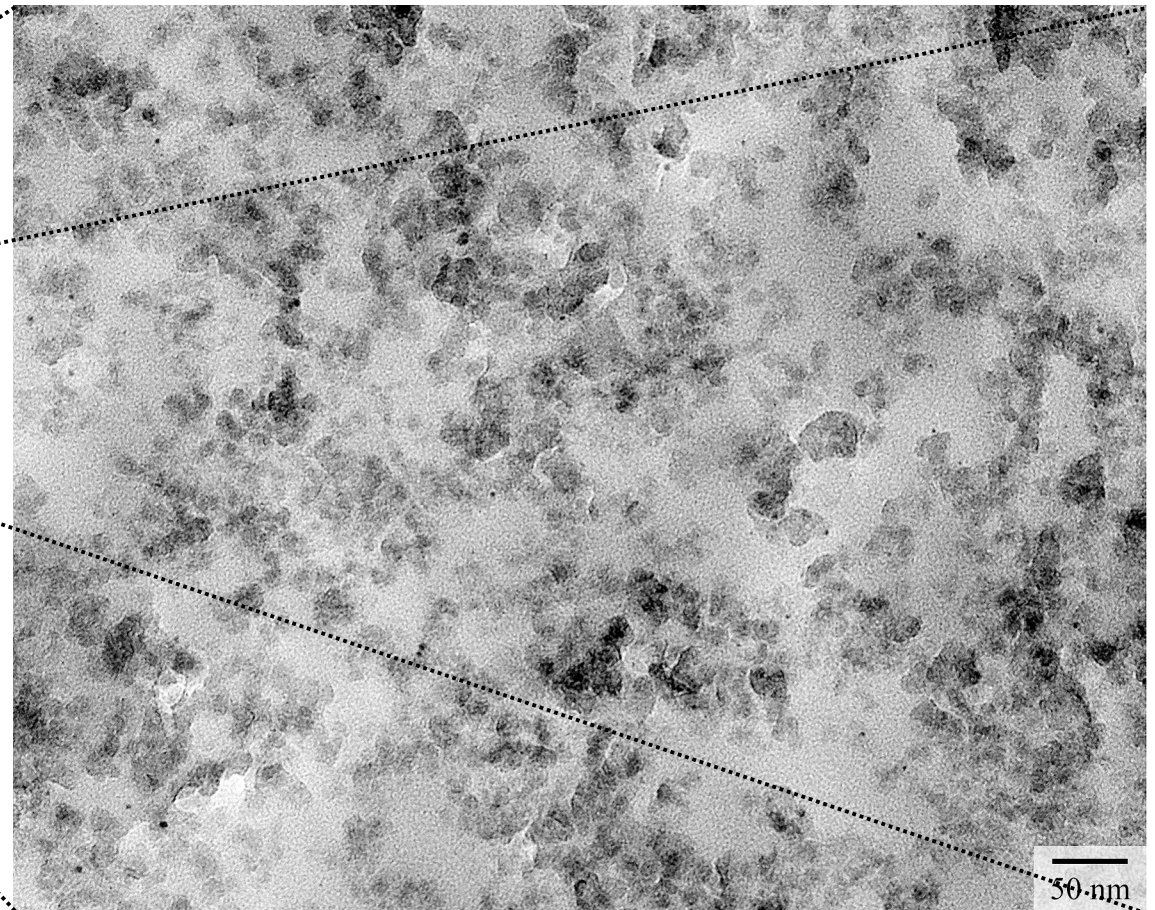
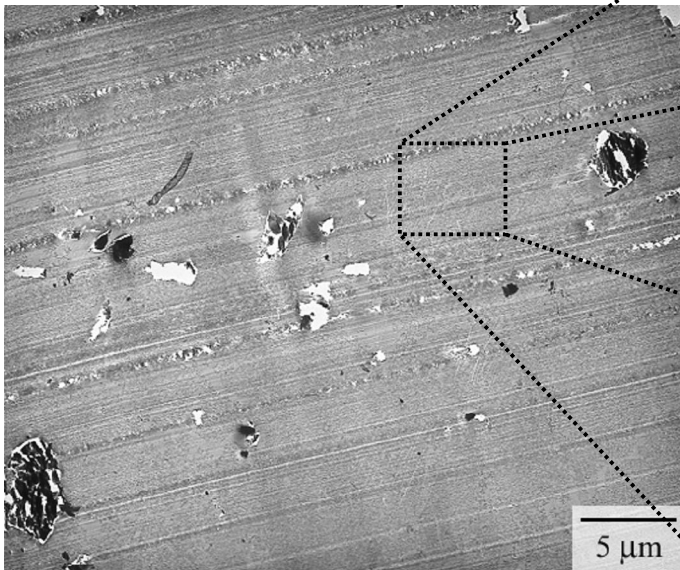
masse volumique apparente : $\rho_a \approx 200 \text{ kg/m}^3$

conductivité thermique apparente :
sous pression atmosphérique d'air à 20°C : $\lambda_a \approx 15 \text{ mW/m/K}$
sous vide primaire d'air à 20°C : $\lambda_a \approx 5 \text{ mW/m/K}$

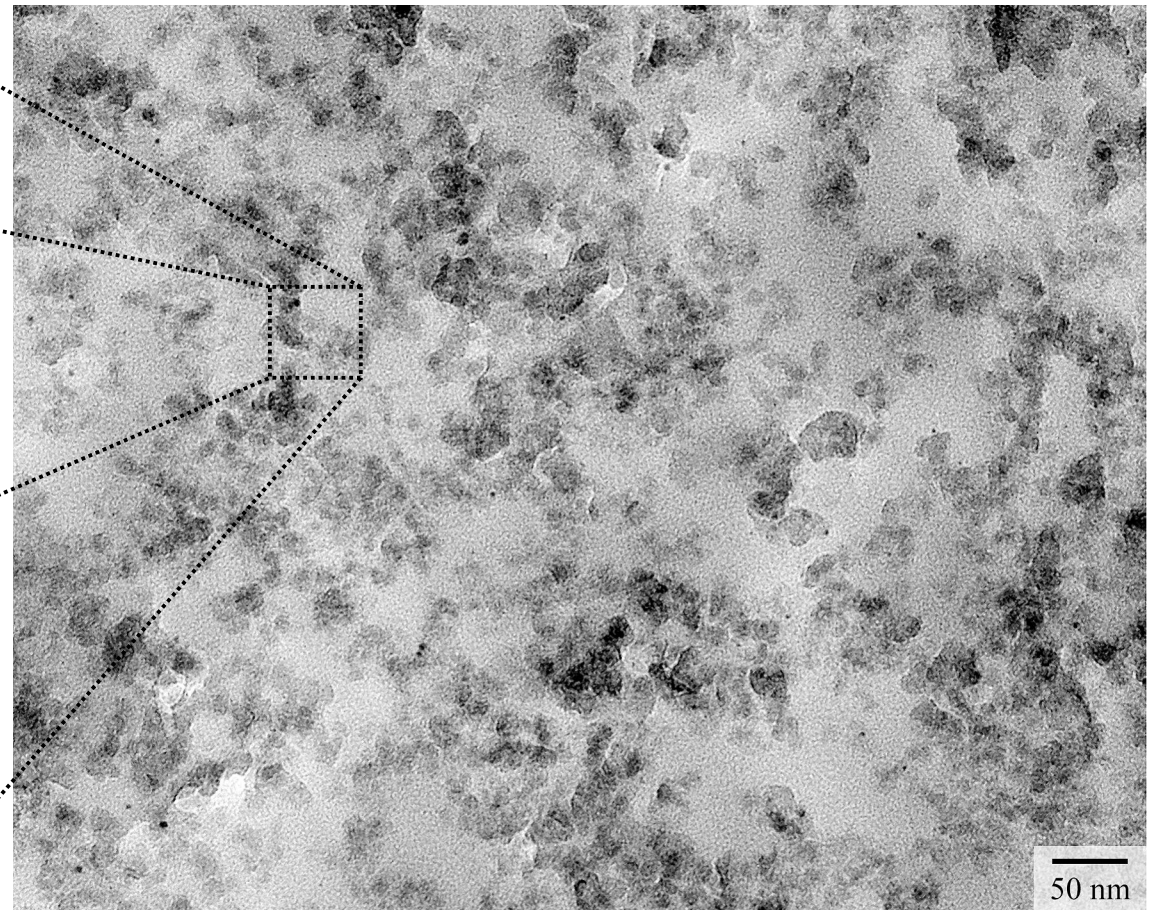
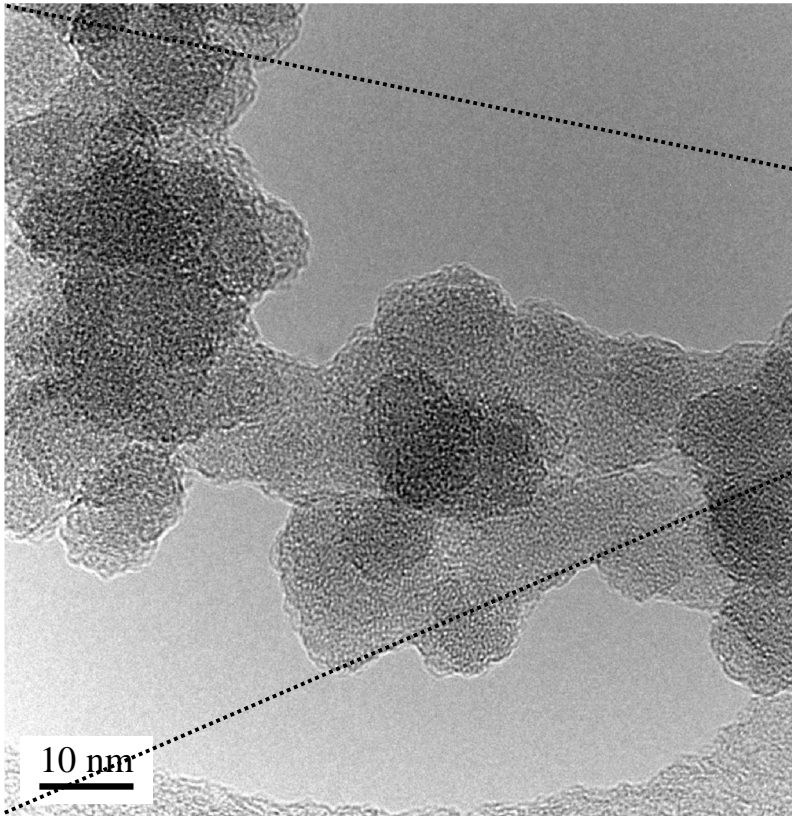
CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE D'UN MATERIAU MICROPOREUX TYPE



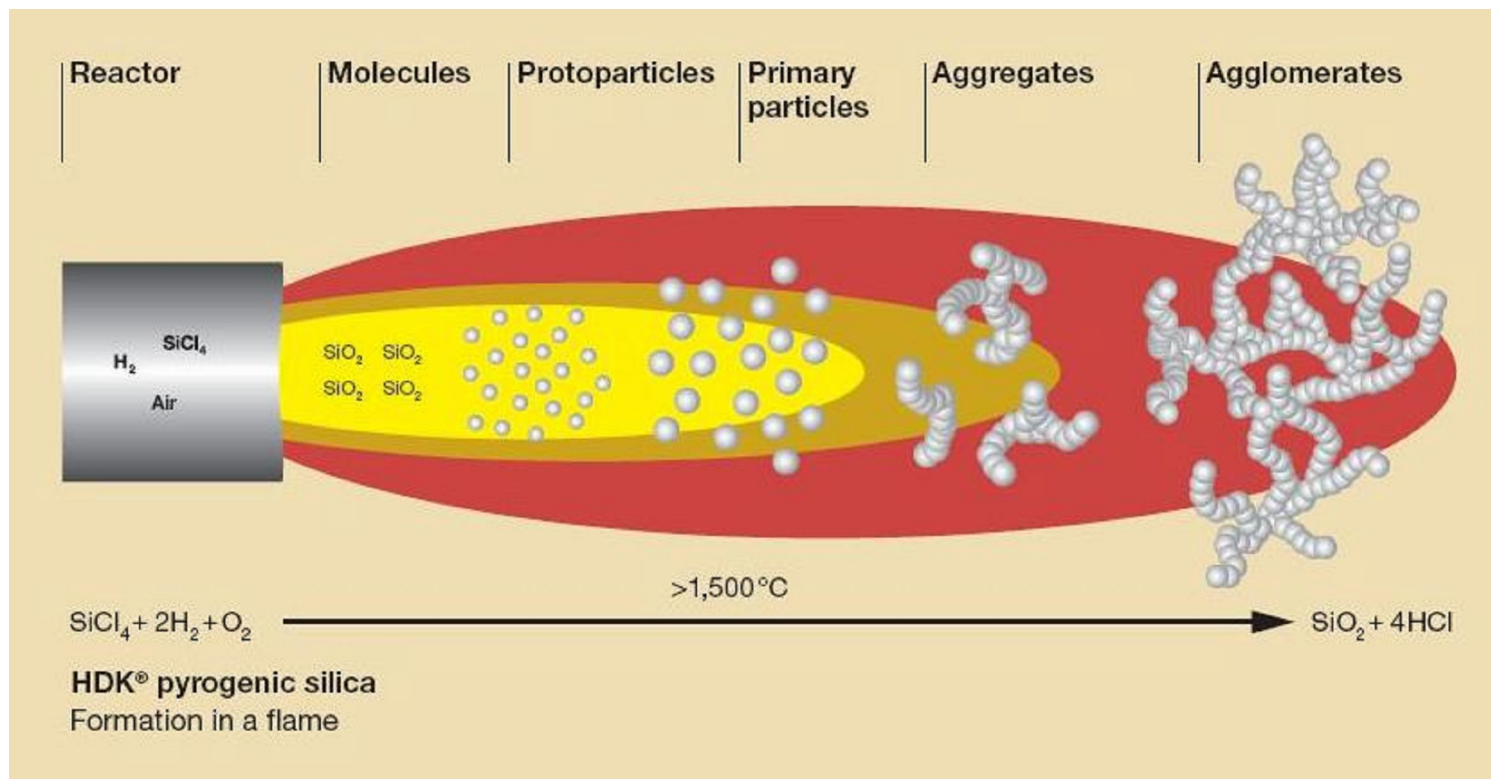
CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE D'UN MATERIAU MICROPOREUX TYPE



CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE D'UN MATERIAU MICROPOREUX TYPE



**PROCEDE D'ELABORATION DES POUDRES DE SILICE PYROGENEE
NANOMETRIQUE : HYDROLYSE DU TETRACHLOROSILANE SiCl_4**



MESURE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE APPARENTE DE CES MATERIAUX (Gilberto Domingues & Denis Rochais, CEA / LR)

expérience "flash" sur un échantillon

{ nanoparticules α -SiO₂ /
microparticules ZrSiO₄ /
fibres SiO₂ }

d'épaisseur 3.0 mm

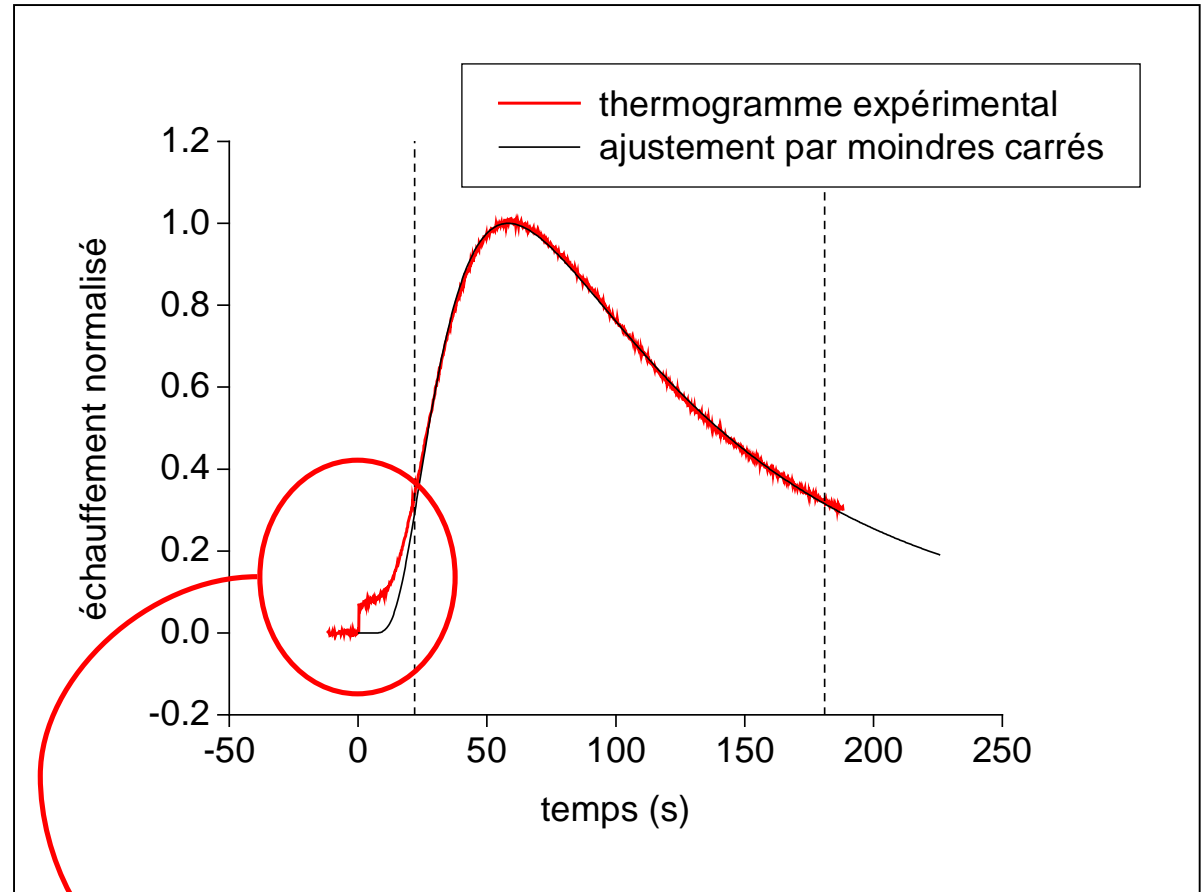
à T = 20°C et P = 0.1 mbar



$$a = 2.7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$$

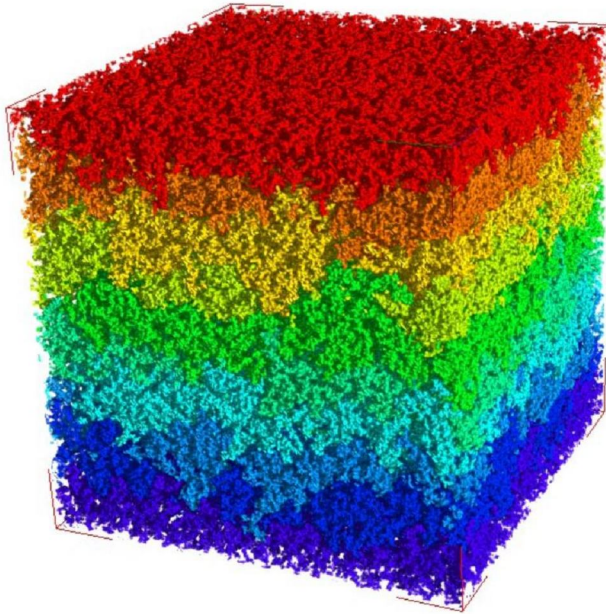


$$\lambda = a \rho C_p = 4.0 \text{ mW/m/K}$$



transfert INSTANTANE de chaleur → RADIATIF

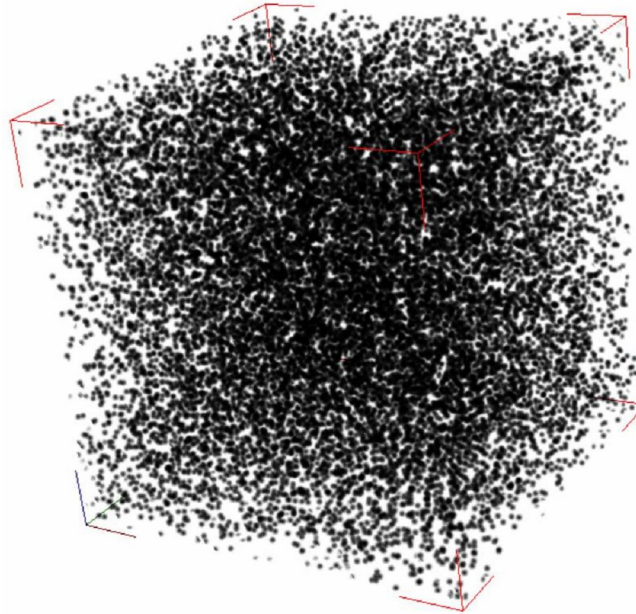
CALCUL DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE EFFECTIVE DE CES MATERIAUX (Gilberto Domingues & Denis Rochais, CEA / LR)



$$f_v^{np} = 10\%$$
$$\lambda^{np} = 1 \text{ W/m/K}$$
$$\lambda^g = 0 \text{ (vide)}$$



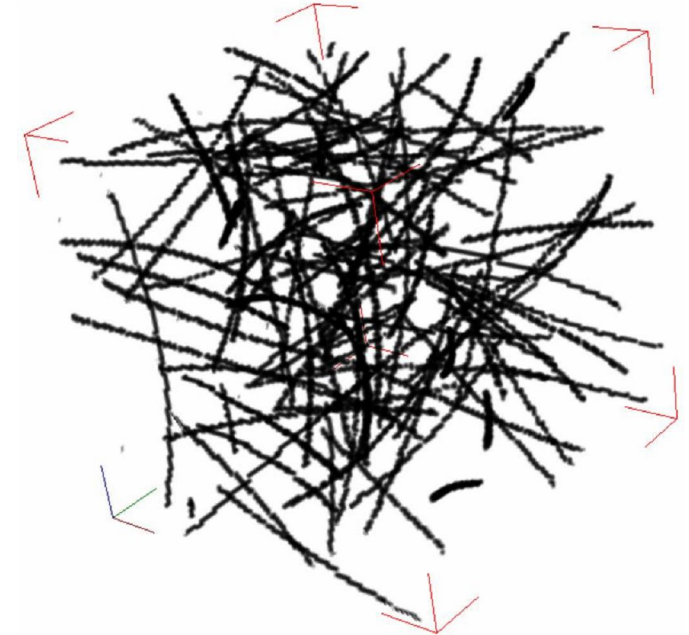
$$\lambda^m = 7.5 \text{ mW/m/K}$$



$$f_v^{SiC} = 1\%$$
$$\lambda^{SiC} = 155 \text{ W/m/K}$$
$$\lambda^m = 7.5 \text{ mW/m/K}$$



$$\lambda^{m+SiC} = 7.6 \text{ mW/m/K}$$



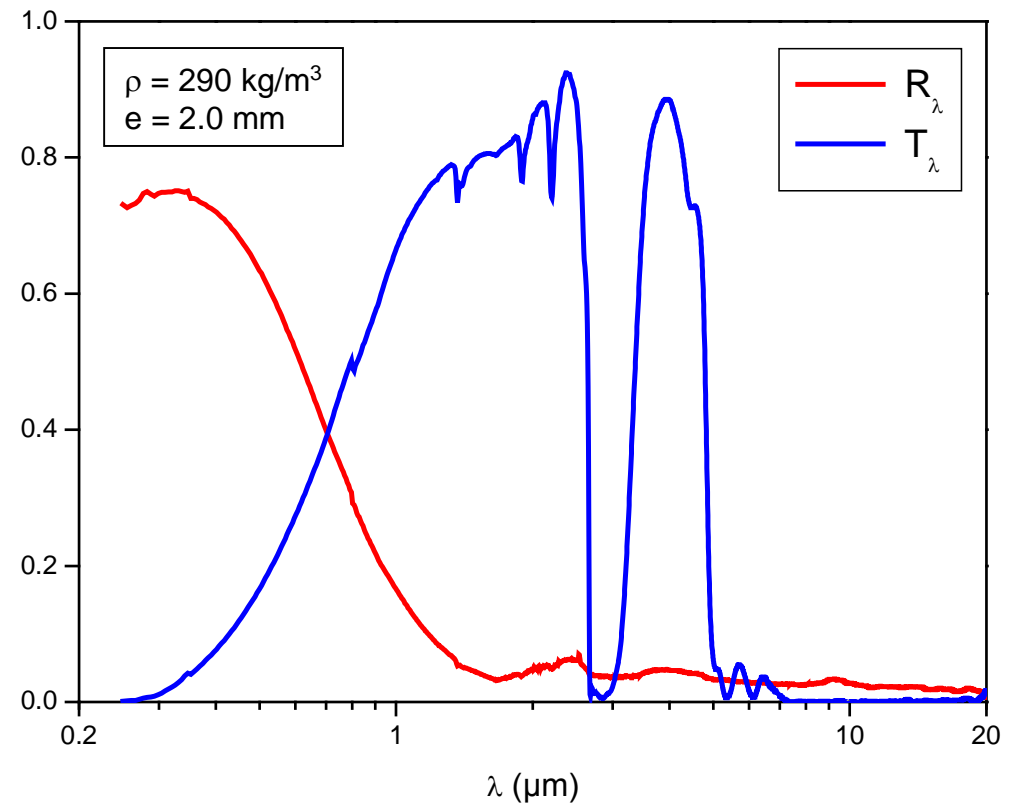
$$f_v^{cellulose} = 5\%$$
$$\lambda^{cellulose} = 60 \text{ mW/m/K}$$
$$\lambda^{m+SiC} = 7.6 \text{ mW/m/K}$$



$$\lambda^{m+SiC+cellulose} = 7.7 \text{ mW/m/K}$$

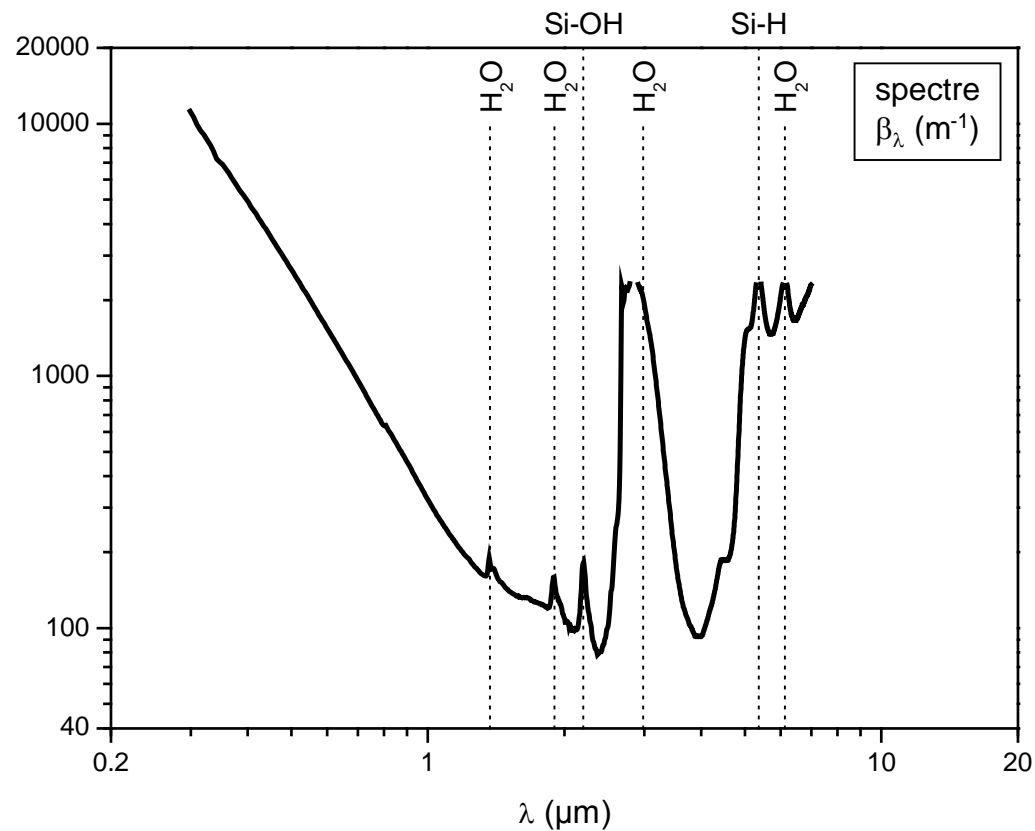
**MODELISATION DE L'INTERACTION RAYONNEMENT / MATRICES
NANOPOREUSES DE SILICE** [S. Lallich *et al*, *J. Heat Transfer*, **131** (8), 082701 (2009)]

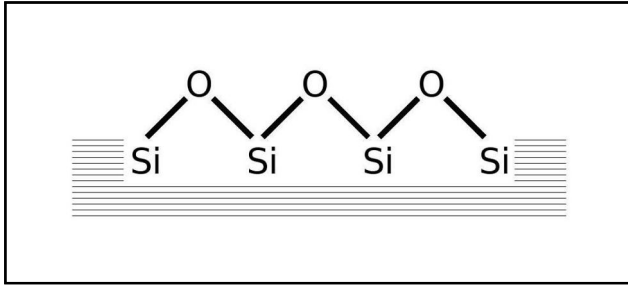
**mesure des spectres de propriétés optiques
(réflectance R_λ et transmittance T_λ directionnelles-hémisphériques)
d'échantillons sur la plage $0.2 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 20 \mu\text{m}$**



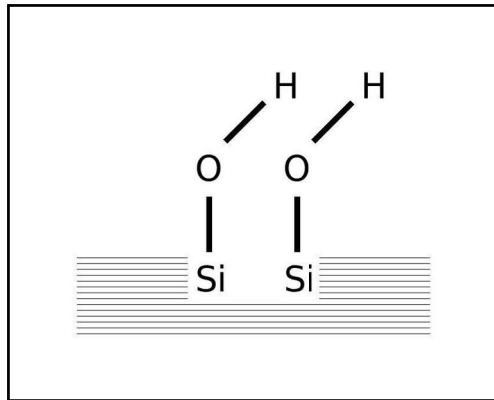
**MODELISATION DE L'INTERACTION RAYONNEMENT / MATRICES
NANOPOREUSES DE SILICE** [S. Lallich *et al*, *J. Heat Transfer*, **131** (8), 082701 (2009)]

déduction des spectres de propriétés radiatives (coefficient d'extinction β_λ
et albédo de diffusion ω_λ) des matrices sur la plage $0.2 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 20 \mu\text{m}$
par inversion de l'équation du transfert radiatif

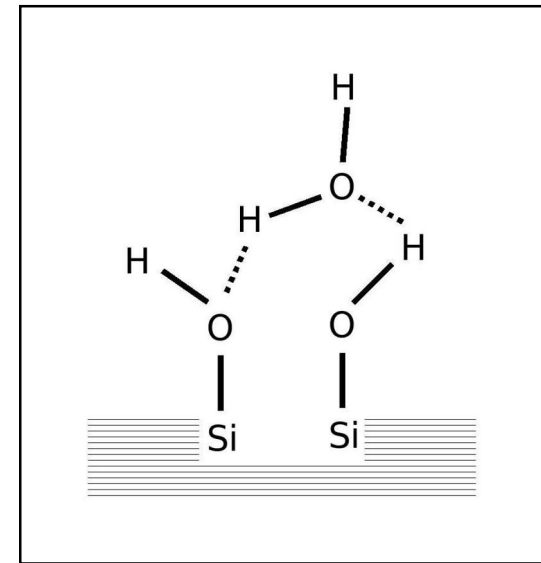




nanoparticule de silice fermée par des liaisons siloxane Si-O-Si (**hydrophobes**)



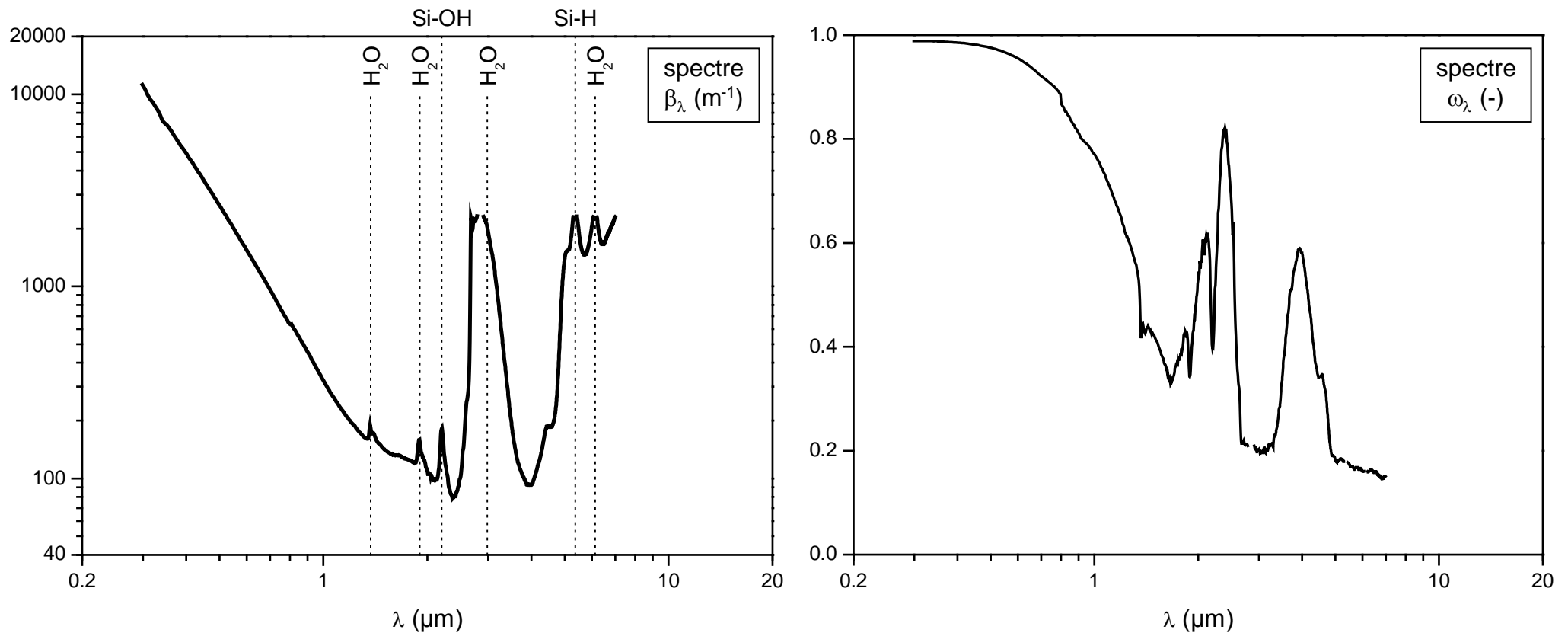
nanoparticule de silice fermée par des liaisons silanol Si-OH (**hydrophiles**)



capture par physisorption d'une molécule d'eau par deux liaisons silanol

**MODELISATION DE L'INTERACTION RAYONNEMENT / MATRICES
NANOPOREUSES DE SILICE** [S. Lallich *et al*, *J. Heat Transfer*, **131** (8), 082701 (2009)]

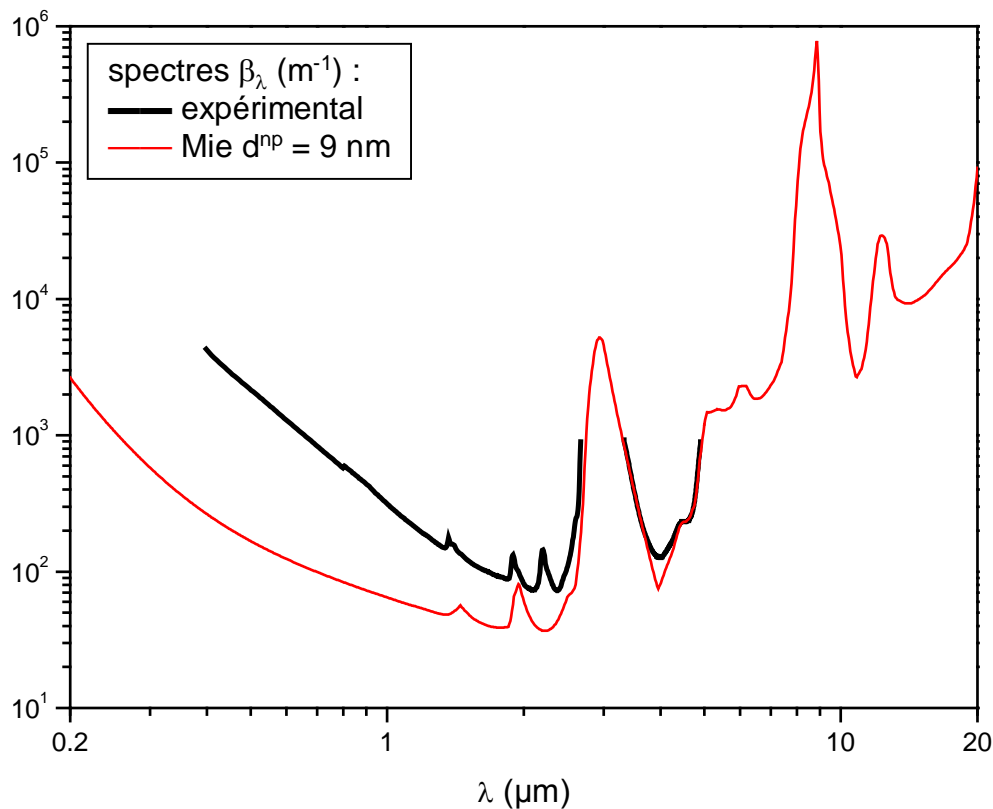
déduction des spectres de propriétés radiatives (coefficient d'extinction β_λ
et albédo de diffusion ω_λ) des matrices sur la plage $0.2 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 20 \mu\text{m}$
par inversion de l'équation du transfert radiatif



tentative de prédiction des spectres β_λ et ω_λ des matrices au moyen de la **théorie de Mie**

- ① nanoparticules **sphériques**
- ② dispersion **aléatoire et uniforme**

- ③ population **monodisperse** de diamètre $d^{np} = 9 \text{ nm}$
- ④ prise en compte de la contribution de l'eau



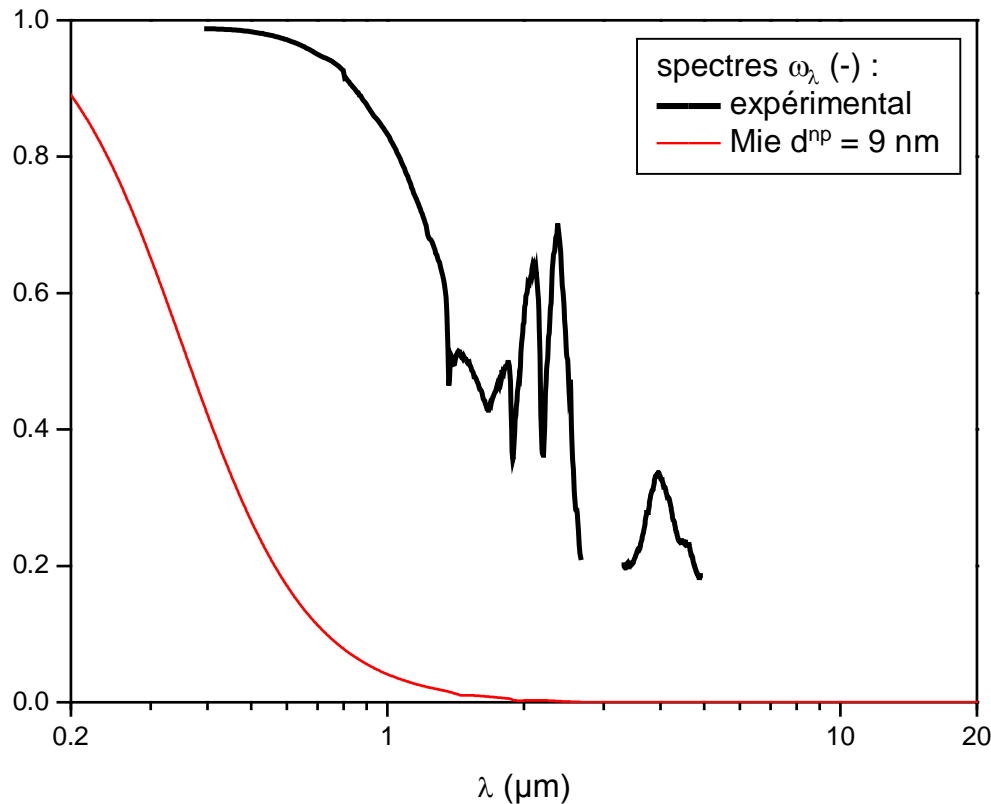
→ accord satisfaisant
aux grands λ ($\lambda \geq 3 \mu\text{m}$)

→ $\beta_\lambda^{\text{expérimental}} \sim 10 \beta_\lambda^{\text{Mie}}$
aux petits λ ($\lambda \leq 3 \mu\text{m}$)

tentative de prédiction des spectres β_λ et ω_λ des matrices au moyen de la **théorie de Mie**

- ① nanoparticules **sphériques**
- ② dispersion **aléatoire et uniforme**

- ③ population **monodisperse** de diamètre $d^{np} = 9$ nm
- ④ prise en compte de la contribution de l'eau

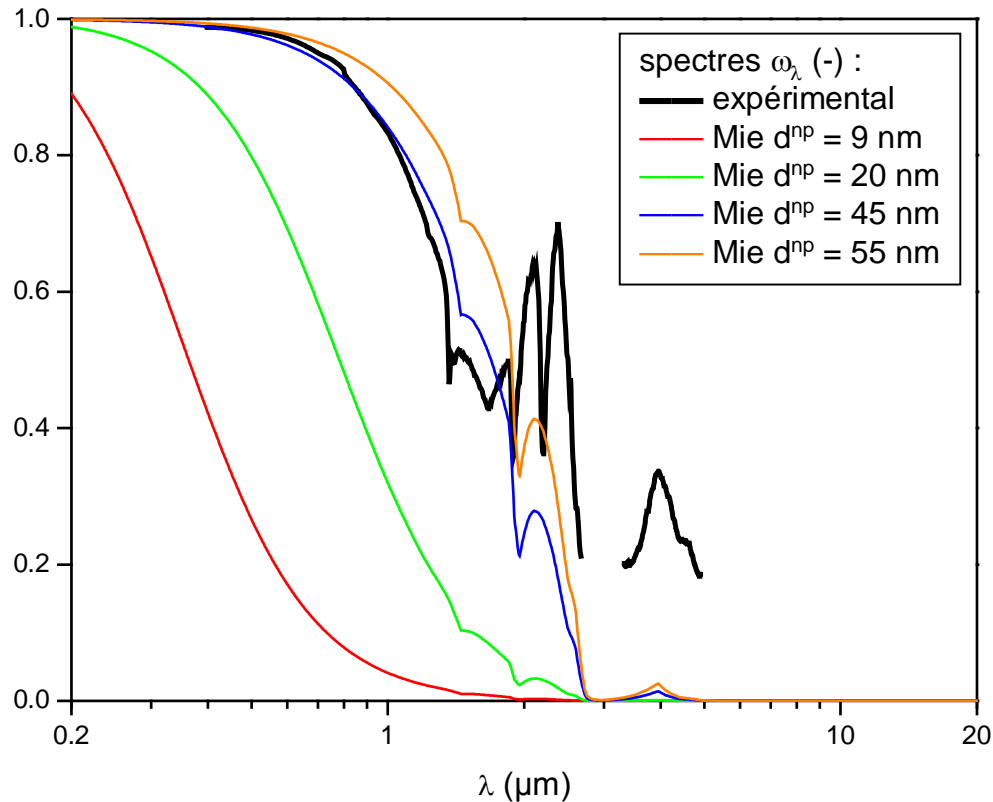


→ les spectres ω_λ calculé et expérimental ne se correspondent pas du tout

→ le spectre $\omega_\lambda^{\text{expérimental}}$ semble **translaté vers la gauche** par rapport au spectre $\omega_\lambda^{\text{Mie}}$

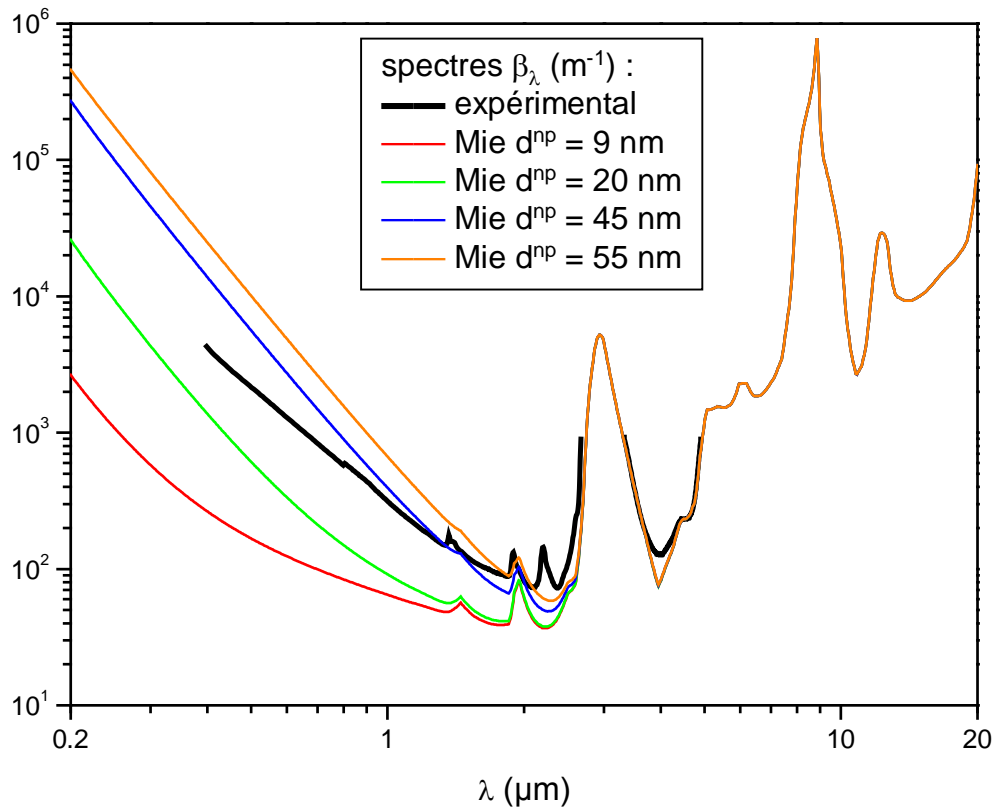
$$x_\lambda^{np} = \frac{\pi d^{np}}{\lambda} \rightarrow \text{augmenter } d^{np}$$

théorie de Mie - d^{np} augmenté dans les calculs



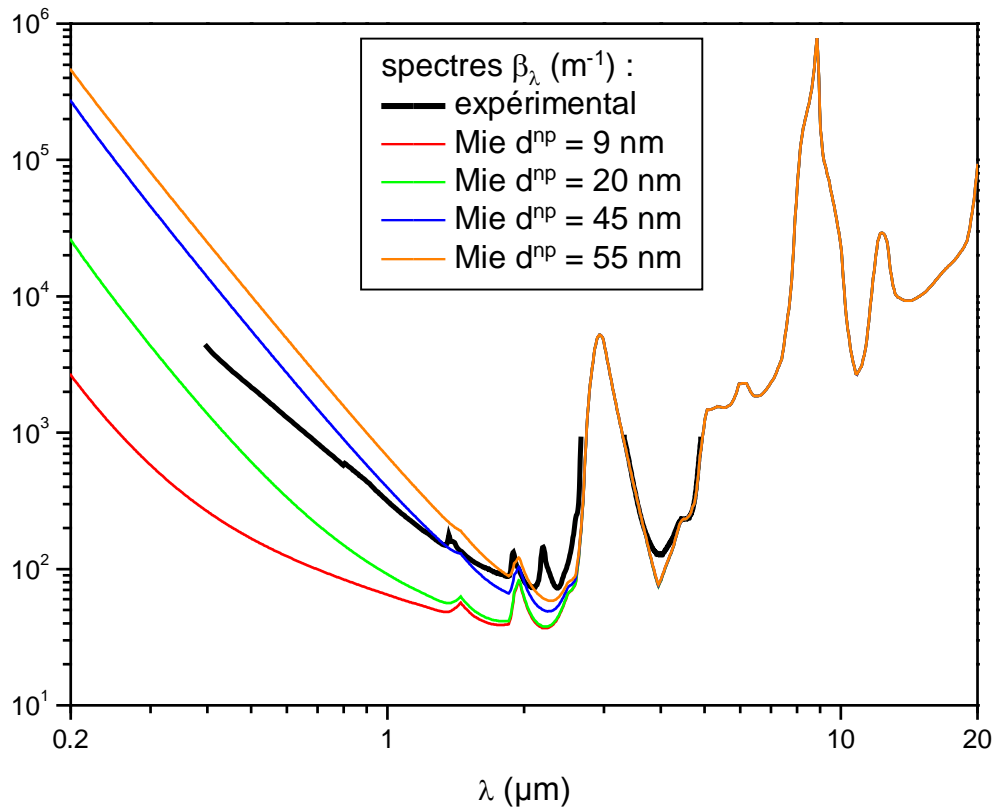
→ mise en évidence d'un **diamètre apparent** $D \approx 45$ nm du point de vue de la transition du régime de diffusion dominante vers le régime d'absorption dominante

théorie de Mie - **d^{np} augmenté dans les calculs**



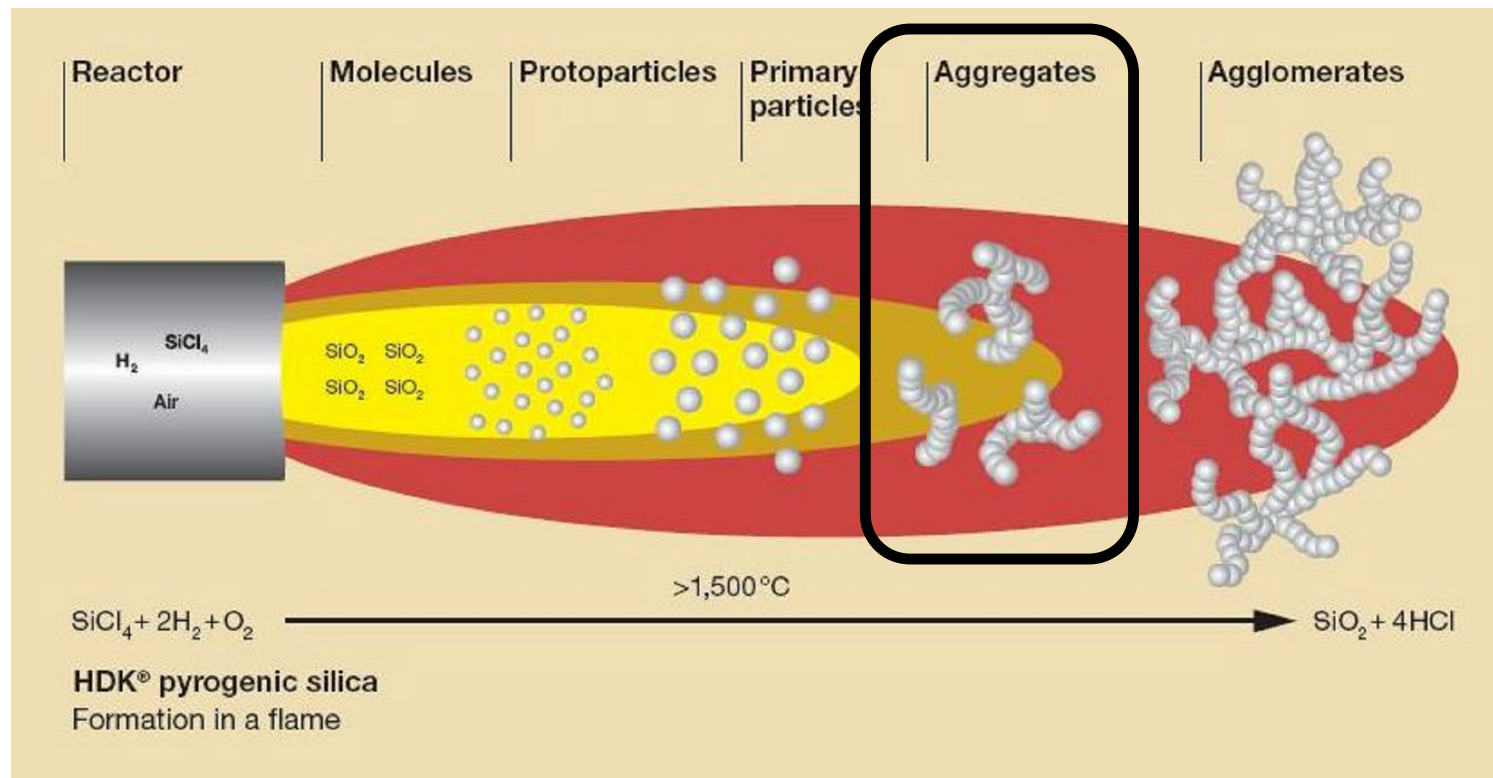
→ indépendance du spectre β_λ^{Mie} vis-à-vis de d^{np} aux grands λ : **matrice équivalente à une population de particules sphériques de diamètre d^{np} quelconque ($\ll \lambda$)** pourvu que la donnée f_v^{np} soit respectée dans les calculs

théorie de Mie - **d^{np} augmenté dans les calculs**

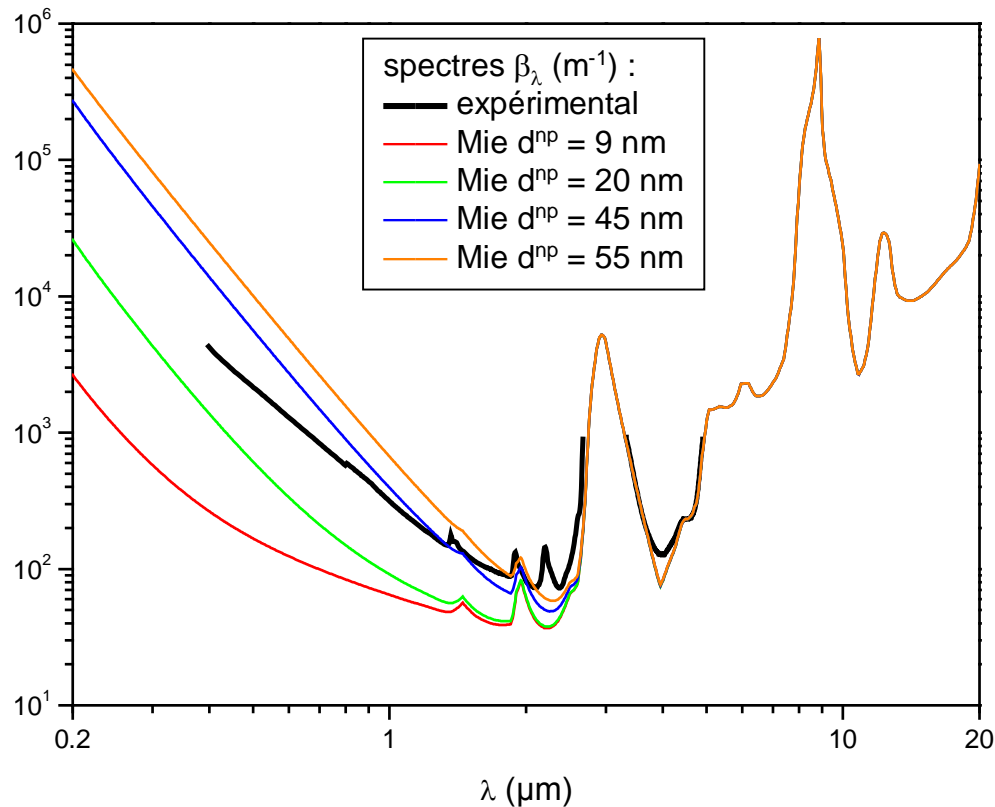


→ mise en évidence d'un **diamètre apparent** $D \approx 55$ nm du point de vue de l'accord entre les spectres $\beta_\lambda^{\text{expérimental}}$ et $\beta_\lambda^{\text{Mie}}$ aux λ intermédiaires : **notion d'agrégat matériel représentatif en terme de volume de matière contenu dans cet agrégat**

**PROCEDE D'ELABORATION DES POUDRES DE SILICE PYROGENEE
NANOMETRIQUE : HYDROLYSE DU TETRACHLOROSILANE SiCl_4**



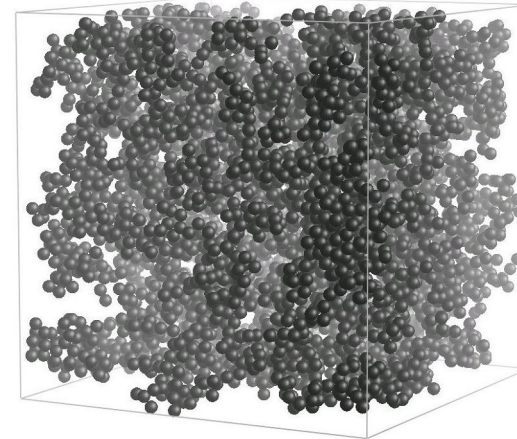
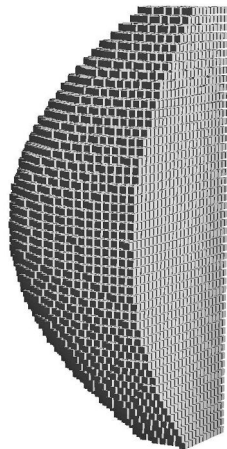
théorie de Mie - d^{np} augmenté dans les calculs



→ désaccord entre les spectres $\beta_\lambda^{\text{expérimental}}$ et $\beta_\lambda^{\text{Mie}}$ aux petits λ : **impact de l'agencement spatial de la matière au sein de l'agrégat représentatif sur l'interaction rayonnement-matière**

→ approximation dipolaire discrète

théorie de l'Approximation Dipolaire Discrète (DDA)



discrétisation spatiale δ **suffisamment fine** : champs électromagnétiques **uniformes**
en termes d'**amplitude** (k_λ) et de **phase** (n_λ) au sein de chaque élément de volume

$$\left. \begin{array}{l} \text{amplitude : } \exp\left(-\frac{2\pi k_\lambda \delta}{\lambda}\right) \approx 1 \\ \text{phase : } \frac{2\pi n_\lambda \delta}{\lambda} \ll 2\pi \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{\frac{2\pi |m_\lambda| \delta}{\lambda} < \beta \text{ avec } \beta \sim 1} \quad [\text{Draine (1988)}]$$

théorie de l'Approximation Dipolaire Discrète (DDA)

éclairage incident → **polarisation de tous les éléments de volume :**

moment dipolaire induit $\mathbf{P}_i(t) = \Pi_i \exp(-j\omega t)$ ($\Pi_i \in \mathbb{C}^3$) dans l'élément de volume i ($1 \leq i \leq N$)

$$\mathbf{P}_i(t) = \alpha_i \mathbf{E}_{\text{loc}}(\mathbf{r}_i, t)$$

$$= \alpha_i \left(\mathbf{E}_{\text{inc}}(\mathbf{r}_i, t) + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq i}} (\mathbf{E} \text{ produit en } \mathbf{r}_i \text{ par } \mathbf{P}_k(t) \text{ localisé en } \mathbf{r}_k) \right)$$

$$= \alpha_i \left(E_0 \mathbf{e} \exp \left[j \left(\frac{2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i}{\lambda} - \omega t \right) \right] + \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq i}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)] \bullet \mathbf{P}_k(t) \right)$$

$$\rightarrow \underbrace{\left(\frac{\Pi_i}{\alpha_i} - \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq i}} [\mathbf{A}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)] \bullet \Pi_k = E_0 \mathbf{e} \exp \left(j \frac{2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i}{\lambda} \right) \right)}_{\text{pour tout } i \text{ compris entre } 1 \text{ et } N}$$

système **linéaire** à matrice **complexe symétrique**

théorie de l'Approximation Dipolaire Discrète (DDA)

$$\frac{\Pi_i}{\alpha_i} - \sum_{\substack{1 \leq k \leq N \\ k \neq i}} [A(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k)] \bullet \Pi_k = E_0 \mathbf{e} \exp\left(j \frac{2\pi \mathbf{u} \cdot \mathbf{r}_i}{\lambda}\right) \text{ pour tout } i \text{ compris entre } 1 \text{ et } N$$

↓

$$\Pi_i(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \lambda), 1 \leq i \leq N$$

↓

sections efficaces d'absorption, de diffusion et d'extinction
et fonction de phase de diffusion de l'objet complet (*i.e.* des N dipôles)

en éclairage polarisé : $C_{\text{abs}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \lambda), C_{\text{sca}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \lambda), C_{\text{ext}}^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \lambda), \Phi^{\text{P}}(\mathbf{u}, \mathbf{e}, \mathbf{n}, \lambda)$

en éclairage non polarisé : $C_{\text{abs}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \lambda), C_{\text{sca}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \lambda), C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \lambda), \Phi^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \mathbf{n}, \lambda)$

[F. Enguehard, école d'été du GDR CNRS 2503 "thermique des nanosystèmes et nanomatériaux", 26-30 mai 2008, Cargèse (France)]

application de la DDA aux matrices nanoporeuses de silice

**poudre
Wacker
HDK-T30**

- $\Sigma = 300 \text{ m}^2/\text{g}$

$$\rightarrow d^{\text{np}} = \frac{6}{\rho^{\text{np}} \Sigma} \approx 9 \text{ nm}$$

$$\rightarrow \frac{2\pi |m_\lambda| d^{\text{np}}}{\lambda} \leq 0.44 \quad \text{pour} \quad 0.2 \mu\text{m} \leq \lambda \leq 20 \mu\text{m}$$

→ discrétisation spatiale : **une particule = un dipôle**

**matrice
Wacker
HDK-T30

agrégat
représentatif**

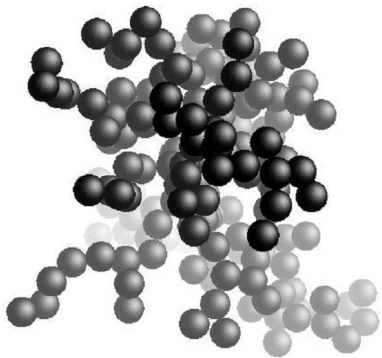
- $D \approx 50 \text{ nm} \rightarrow N = \left(\frac{D}{d^{\text{np}}} \right)^3 \approx \mathbf{171 \text{ particules}}$

- $\rho^{\text{m}} = 290 \text{ kg/m}^3 \rightarrow V = N \frac{\pi (d^{\text{np}})^3}{6} \frac{\rho^{\text{np}}}{\rho^{\text{m}}} = \mathbf{496500 \text{ nm}^3}$ (cube d'arête 79 nm)

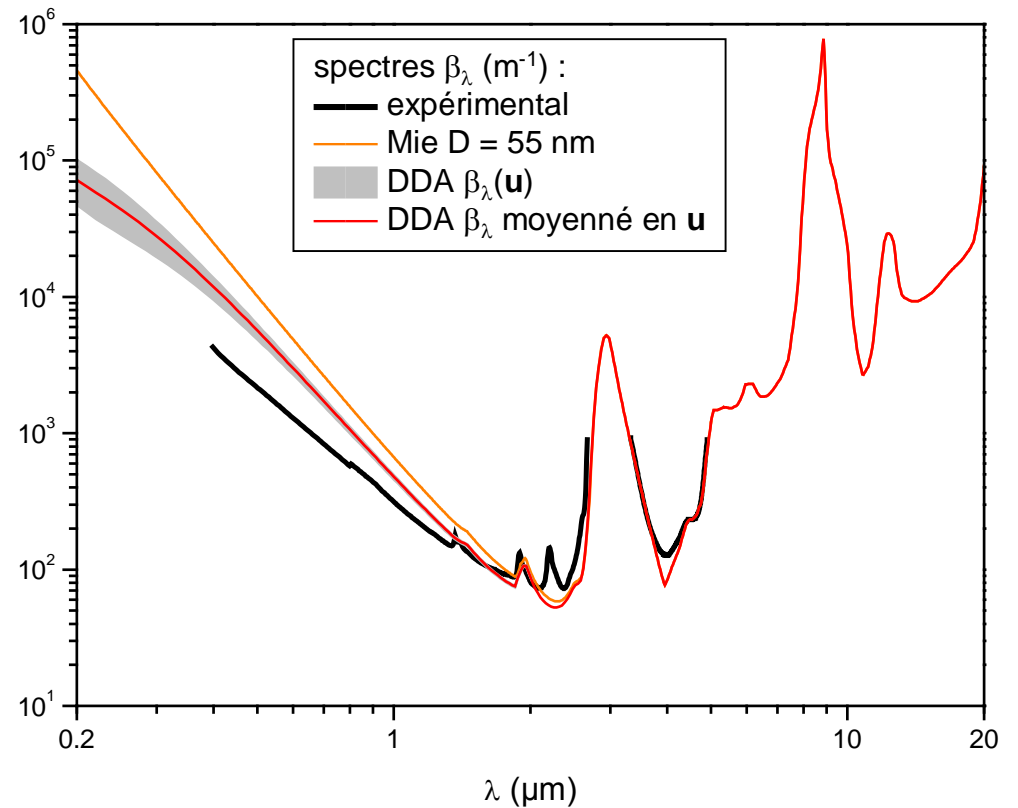
- $\Delta \approx 1.8$ (littérature) → algorithme de génération = **DLCCA**

**MODELISATION DE L'INTERACTION RAYONNEMENT / MATRICES
NANOPOREUSES DE SILICE** [S. Lallich *et al*, *J. Heat Transfer*, **131** (8), 082701 (2009)]

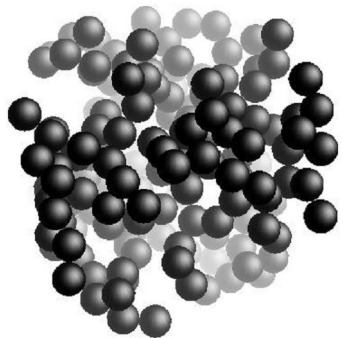
calcul avec un agrégat matériel représentatif DLCCA



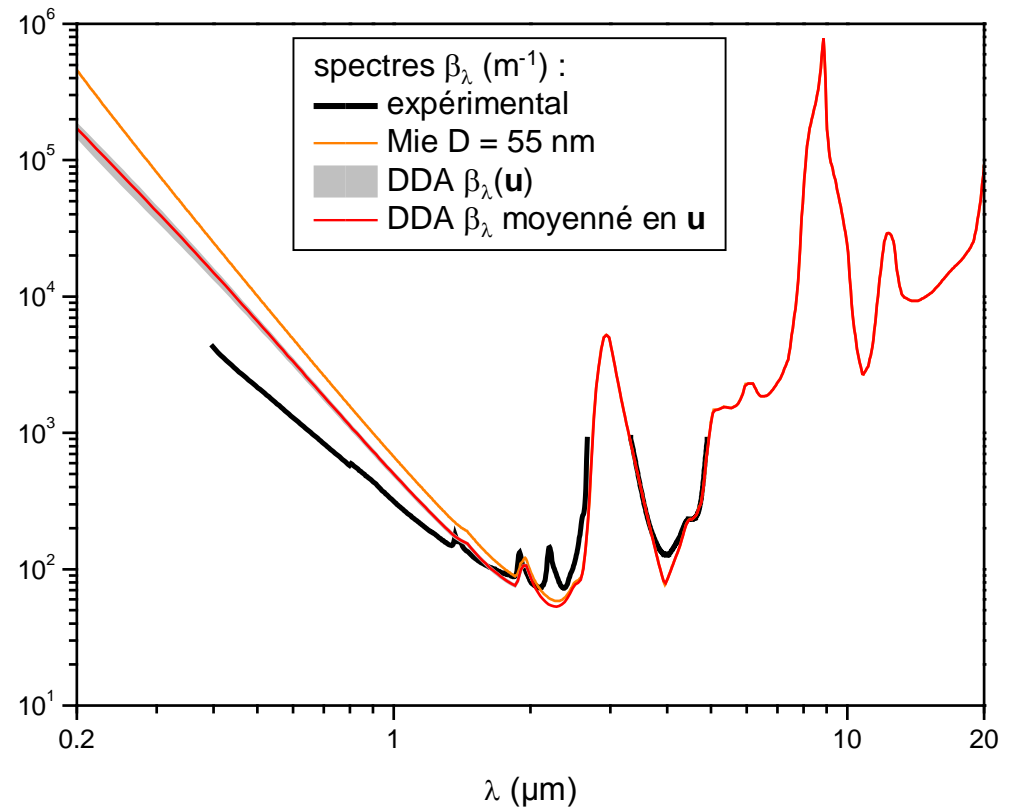
$$\beta_\lambda(\mathbf{u}) = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \lambda)}{V}$$



calcul avec un agrégat matériel représentatif DLA



$$\beta_\lambda(\mathbf{u}) = \frac{C_{\text{ext}}^{\text{NP}}(\mathbf{u}, \lambda)}{V}$$



à T ambiante et sous $P \leq 10$ mbar : $\varphi^R \sim \frac{\varphi^{CD}}{3}$ → **transfert radiatif pas si négligeable**

approche **microscopique** :

- DDA : importance de disposer d'une **description fine de l'agencement spatial de la matière** au sein des matrices nanoporeuses
 - MET haute résolution (stéréoscopie), microtomographie X, ...
- travaux en cours au CETHIL (CEA / CSTB / INSA Lyon) : **amélioration de notre capacité de prédiction des propriétés radiatives des matrices** (spectres d'albédo de diffusion)

approche **macroscopique** (milieu **homogène** semi-transparent équivalent) :

- meilleure prise en charge du **couplage conduction-rayonnement** :
 - dans nos expériences de caractérisation thermique (méthode "flash" instationnaire)
 - dans nos modèles : propriétés radiatives résolues spectralement (milieu non gris)

adaptation de la formulation d'un isolant microporeux à un **niveau moyen de température**