

UNIVERSITÉ DE NICE SOPHIA ANTIPOLIS
PROJET TUTEURÉ DE LICENCE DE PHYSIQUE

ANNÉE 2016

Les Nanofluides Electrorhéologiques. Synthèse,
propriétés viscoélastiques sous champ,
mécanismes d'action et applications

Auteurs:

Laurence MESSINA
Rim HAGE SLEIMAN
Carlos MENDES TAVARES

Encadrant:

Jacques PERSELLO

Projet réalisé au *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC)*



May 21, 2016

Sommaire

Introduction	2
1 Présentation des Nanofluides Electrorhéologiques	3
1.1 Fluides Electrorhéologiques	3
1.2 Dioxyde de titane (TiO_2)	3
2 Application aux cellules photovoltaïques	6
2.1 La cellule photovoltaïque classique	6
2.2 La cellule photovoltaïque à colorant	7
2.2.1 Fonctionnement de la cellule à colorant	7
2.2.2 Optimisation de la cellule	8
3 Obtention du réseau de colonnes	10
3.1 Principe de l'électrorhéologie	10
3.2 Champ électrique, fréquence et fraction volumique	12
3.2.1 La valeur du champ électrique	12
3.2.2 La valeur de la fréquence	13
3.2.3 La fraction volumique	14
3.3 Visualisation par Rhéométrie	15
Conclusion	16
Bibliographie	17

Introduction

Un fluide électrorhéologique est une suspension de particules dispersées dans un milieu diélectrique. Il est possible de modifier ses propriétés rhéologiques, la viscosité et l'élasticité, en lui appliquant un champ électrique extérieur.

Actuellement, ils font l'objet de nombreuses recherches dans divers domaines. Grâce à notre projet tuteuré, nous avons eu l'opportunité d'étudier leur application à la cellule photovoltaïque dite « à colorant ». En particulier, la partie de la cellule contenant le fluide électrorhéologique. En effet, la principale caractéristique d'une cellule photovoltaïque « à colorant » est d'être composée d'un nanofluide électrorhéologique améliorant ses performances.

Le fluide de notre étude est composé de particules de dioxyde de titane (TiO_2) en suspension dans de l'huile Silicone. Son utilisation dans la cellule nécessite qu'il soit dans une configuration particulière, un réseau de "colonnes". Nous nous demanderons, donc, quels sont les paramètres nécessaires et quelles doivent être leurs valeurs pour obtenir le résultat souhaité.

Pour ce faire, nous nous proposons, dans une première partie, de caractériser les nanofluides électrorhéologiques. Dans un deuxième temps, nous comprendrons le principe de fonctionnement de la cellule photovoltaïque étudiée, ainsi que son optimisation. Enfin, dans une dernière partie, nous étudierons les paramètres et processus d'obtention d'un réseau de colonnes.

Chapitre 1

Présentation des Nanofluides Electrorhéologiques

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement et la déformation d'un matériau soumis à une ou plusieurs contraintes. En électrorhéologie, on analyse l'influence d'un champ électrique sur les propriétés d'écoulement d'un fluide complexe. Dans cette partie, nous allons poser les bases de notre sujet, en introduisant les fluides électrorhéologiques (ER) dans leur ensemble puis, de manière plus spécifique.

Commençons, tout d'abord, par définir quelques termes qui nous aideront à mieux comprendre le sujet:

- L'élasticité d'un matériau solide correspond à sa faculté à retrouver sa forme d'origine après avoir été soumis à une contrainte.
- La viscosité peut s'apparenter à un amortisseur ou à une résistance au mouvement d'un fluide quand il y a un frottement entre 2 couches superposées de particules de fluide, lors d'un écoulement laminaire. La viscosité liée à un liquide est finie, tandis que celle liée à un solide est infinie.
- La viscoélasticité est donc la dualité de comportement d'un matériau entre son élasticité et sa viscosité, elle prend en compte la phase liquide et la phase solide.

1.1 Fluides Electrorhéologiques

Les fluides ER sont des suspensions de particules solides dispersées dans une phase liquide, leurs performances dépendent des matériaux utilisés lors de leur fabrication. Dans notre cas, le fluide est composé de particules quasi-sphériques, polarisables, de l'ordre de la dizaine de nanomètres, en suspension dans un fluide diélectrique, donc isolant, c'est pour cela que l'on parle de nanofluide électrorhéologique.

Quand on soumet un fluide ER à un champ électrique, il a été montré que le fluide a la capacité de modifier ces propriétés viscoélastiques. Cette capacité est aussi couramment appelée « Effet Winslow ». Il est alors, tout à fait possible de faire passer ce type de fluide d'un état liquide à un état solide. Ce changement de phase se produit de manière très rapide, le temps de réponse étant de l'ordre de la milliseconde. Cette capacité vient des forces de polarisation entre les particules sous champs.

La phase solide du nanofluide est celle qui va caractériser les propriétés du matériau, elle se doit notamment d'être polarisable, tandis que la phase liquide doit surtout être un bon isolant, et posséder une faible viscosité.

1.2 Dioxyde de titane (TiO_2)

Les composants que nous utiliserons expérimentalement sont, pour la phase solide, des nanoparticules de dioxyde de titane (TiO_2) dispersées dans une huile silicone de type polydiméthylsiloxane (PDMS). Les particules présentes dans notre nanofluide, de dioxyde de titane (TiO_2), ont été synthétisées à partir de $TiCl_4$ et de molécules de H_2O . Dans l'eau, elles sont chargées positivement. Quelques chiffres concernant notre échantillon de TiO_2 .



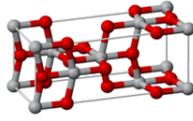


Figure 1.1: structure cristalline du TiO_2 (anatase)

Rayon moyen : $a = 25\text{nm}$
 Constante diélectrique relative : $\epsilon_p = 54$
 pH : 3.07
 Charge : $Z = 140$ charges par particule

On l'utilise ici sous forme de nanoparticules quasi-sphériques, poly-disperses, de rayon moyen de l'ordre de 25nm. La mesure du pH, nous fait remarquer que le TiO_2 est acide, ce qui implique que sa surface est positive. Dans la suite du rapport, le TiO_2 sera soumis à un champ électrique, il possède un gap de 3.2eV, correspondant à une longueur d'onde, λ , de 388nm (ultraviolet), c'est donc un semi-conducteur.

Le TiO_2 est dispersé dans un polydiméthylsiloxane pour obtenir le nanofluide ER. Le PDMS est constitué de chaînes de polymères destinées à figer le système quand il est sous champ électrique. Il peut être soit un élastomère, soit de l'huile silicone. C'est ce dernier que nous utiliserons, cela est notamment dû au fait que le PDMS doit être liquide et non solide afin que les particules que nous y ajoutons puisse circuler librement. Cette huile possède également, une faible constante diélectrique relative en comparaison à celle de TiO_2 . Comme nous le développerons dans la 3ème partie de ce compte rendu, cette caractéristique est nécessaire à la structuration des particules sous champ électrique. C'est donc un bon isolant électrique, il peut résister à des valeurs de champs et donc d'intensité très élevées.

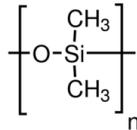


Figure 1.2: Une chaîne de polymère

Quelques chiffres concernant l'huile silicone :

Constante diélectrique: $\epsilon_m = 2.72$
 Viscosité : $\eta = 10\text{cPo}$ (ou mPa.s)
 Conductivité : $\sigma = 10^{-17} \text{ S.m}^{-1}$

Sa viscosité est environ de 10 mPa.s, quand celle de l'eau est de 1. Le fait que celle-ci soit relativement faible pour un polymère, permet aux particules présentes dans le milieu de pouvoir « bouger » et ainsi de se structurer.

Effectivement, mécaniquement selon la loi de Stokes, c'est la force de friction f qui empêche les particules de se mettre en mouvement (norme de la force):

$$f = 6\pi\eta av \tag{1.2}$$

a : taille de la particule (m)
 v : vitesse de la particule dans le milieu (m/s)
 η : viscosité du milieu (mPa.s)

Cette force dépend donc des particules (de leur taille et de leur vitesse) mais également du milieu étudié. Pour pouvoir se mettre en mouvement, il faut que le champ électrique appliqué au fluide apporte une force plus importante, c'est-à-dire que la force liée au champ doit compenser la force de friction.

Norme de la force liée au champ (force de Coulomb) :

$$F = QE \tag{1.3}$$

Q : charge de la particule
E : champ électrique

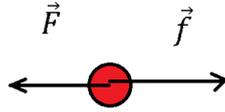


Figure 1.3: particule dans un milieu liquide soumis à E

Afin de synthétiser le fluide ER on doit mélanger le TiO_2 au PDMS, pour cela il faut tenir compte de la fraction volumique. Elle représente la proportion de volume de PDMS occupée par les particules de TiO_2 , ici elle est de 20%.

Dans certaines applications, on a besoin de garder la disposition des particules que l'on a obtenu sous champ électrique. Après l'avoir retiré, on souhaite, par exemple, garder une configuration en « colonnes » de particules. Or suite à un cisaillement, les colonnes de TiO_2 peuvent « se casser » quand on les retire du champ, elles seraient donc inutilisables. En effet, pendant toute l'étape de mise en colonne, le fluide ER est liquide, sinon les particules ne peuvent pas se mettre en place, se mouvoir. Pour parer à cela on réticule le fluide ER, c'est-à-dire que l'on crée des liaisons, entre les chaînes de polymère de l'huile silicone, pour qu'elles ne puissent plus bouger, on fixe le système. Il sera ainsi figé de manière définitive. La réticulation est induite par une augmentation de la température du fluide, d'environ $60^\circ C$. Il suffit, initialement, de mélanger le TiO_2 avec un système de deux composants : A qui est composé de grandes chaînes et B qui est un catalyseur, du platine, constitué de petites chaînes qui vont créer des liaisons entre les grandes chaînes de A.



Figure 1.4: Processus permettant la réticulation

Ce sont ces propriétés qui rendent les fluides ER très intéressants du point de vue technologique. Ils font actuellement l'objet de recherches et de nombreuses applications ont été proposées : valves hydrauliques, embrayages automobiles, systèmes d'amortissements etc... Dans notre cas nous allons les appliquer à la cellule photovoltaïque « à colorant », le nanofluide utilisé devra être en amont réticulé, le système sera ainsi figé de manière définitive dans la configuration souhaitée, c'est-à-dire sous forme de « colonnes ».

Chapitre 2

Application aux cellules photovoltaïques

Comme dit précédemment, nous allons ici nous concentrer sur une application, en particulier, de ces fluides électrorhéologiques : les cellules photovoltaïques à colorant. Le principe d'une cellule photovoltaïque est de produire un courant électrique à partir du rayonnement solaire. C'est ce phénomène qu'on appelle effet photovoltaïque.

Il existe plusieurs types de cellules. Nous présentons ici un tableau comparatif de la cellule étudiée, la cellule multi-jonction et enfin la cellule classique (cellule de silicium).

Differentes Cellules	Multi-Jonction	Silicium	Colorant
Aspect énergétique ou rendement	Jusqu'à 40% en laboratoire	De 10% à 20%	Jusqu'à 12% en laboratoire
Aspect économique	Non-commercialisé (développé pour les applications spatiales)	500€/m ² Couteux mais bon rendement	60€/m ² Peu couteux mais faible rendement

Figure 2.1: tableau comparatif

Nous avons trouvé intéressant d'introduire, ici, le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque classique en silicium. Elles sont les plus répandues dans le monde et elles reposent sur le même principe fondamental que les cellules à colorant.

2.1 La cellule photovoltaïque classique

Le fonctionnement d'une cellule classique est le suivant:

Un photon vient heurter la surface de la cellule où il sera absorbé par le matériau (ici le silicium). Si ce photon a une énergie $h\nu$ suffisante, il va exciter un électron dans le matériau de sorte qu'il passe de la bande de valence à la bande de conduction pour finalement s'arracher du cristal : c'est l'effet photoélectrique. En temps normal, ces électrons arrachés cherchent rapidement à se recombiner avec un autre trou, ce qui aura pour effet de dissiper l'énergie apportée par les photons. Ce que nous voulons ici, c'est permettre à cet électron de se déplacer vers la face opposée de la cellule, l'anode, de sorte qu'il se crée un courant électrique.

La solution la plus courante est d'utiliser une jonction P-N, ce qui aura pour effet de créer un champ électrique. Pour cela, il suffit de mettre en contact une partie du matériau qui comportera un excès d'électrons (zone dopée N) avec une autre partie qui comportera un déficit d'électrons ou un excès de trous (zone dopée P). Lors de cette mise en contact, il se crée un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone P et les trous dans la zone N. Ce champ électrique permet le passage du courant que dans un sens : les électrons peuvent passer de la région P vers la région N, mais pas en sens inverse. La cellule photovoltaïque est donc équivalente à un générateur de courant auquel on ajoute une diode.

Il faut savoir que ce type de cellules représente aujourd'hui environ 90% de la production mondiale. Les cellules multi-jonction, quant à elles, sont simplement des couches que l'on superpose entre elles de manière à obtenir le plus large spectre possible.

2.2 La cellule photovoltaïque à colorant

Composition de la cellule :

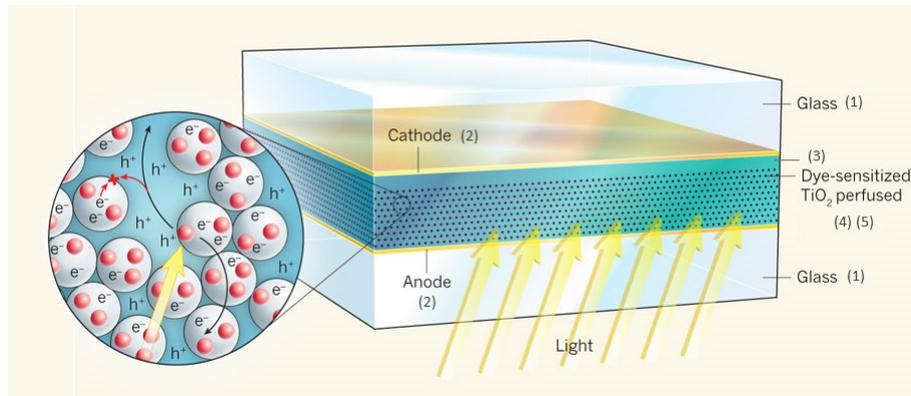


Figure 2.2: éléments essentiels d'une cellule

- (1) Verres transparents
- (2) Electrodes
- (3) Electrolyte : eau + iode (I^-/I_3^-)
- (4) Colorant à base de ruthénium
- (5) Semi-conducteur (dioxyde de titane)

2.2.1 Fonctionnement de la cellule à colorant

Le principe de base est le même que pour la cellule classique, il faut générer des charges mobiles, dans le système, qui se déplacent dans un seul sens.

La cellule est constituée d'une anode et d'une cathode entre lesquelles se trouve une couche de TiO_2 . On adsorbe à ce TiO_2 un colorant ou sensibilisateur. Entre les deux plaques se trouve une solution aqueuse : électrolyte. (voir fig. 2.2)

Un photon vient fournir, à l'électron du colorant, une énergie suffisante pour le faire passer de la bande de valence à la bande de conduction. On utilise donc ici du TiO_2 , un semi-conducteur dont l'énergie de la bande de conduction est légèrement inférieure à celle du colorant, permettant ainsi la transmission d'électrons du colorant au TiO_2 . De la même manière que pour la cellule classique, statistiquement, les électrons arrachés au colorant ont de fortes chances de retomber dans un trou. C'est-à-dire, de se recombiner avec un trou ou une impureté, tout simplement car cette recombinaison est très favorable énergétiquement. On va donc, ici aussi, essayer de limiter au maximum ces recombinaisons, qui conduiront à une dissipation de l'énergie fournie.

C'est ce phénomène que l'on veut éviter en disposant les particules de TiO_2 en colonnes. Statistiquement, plus les distances entre les colonnes vont être faibles et moins il y aura de chances pour l'électron de retomber dans un trou, et moins il aura de chances de revenir en arrière car il sera tout de suite récupéré par le semi-conducteur. (voir fig. 2.3)

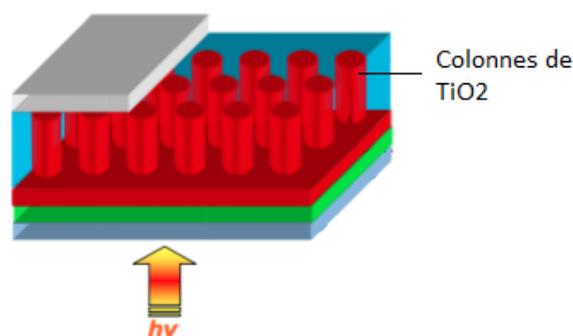


Figure 2.3: colonnes de TiO_2

L'électron, maintenant injecté, traverse alors la couche de semi-conducteur jusqu'à l'anode et passe dans le circuit extérieur jusqu'à la cathode. L'électron a alors très peu de chances de revenir en arrière car les temps caractéristiques à l'intérieur du semi-conducteur sont très courts (voir fig. 2.4). À la cathode, cet électron qui a perdu de l'énergie durant son parcours se recombine au réducteur de l'électrolyte, l'ion triiodure, pour former l'ion iodure I^- . Finalement, I^- réagira avec le colorant oxydé et lui fournira un électron, ce qui fait revenir le système à son état initial.

Le fonctionnement de la cellule est donc un cycle régénératif. C'est-à-dire, un cycle où aucune substance n'est consommée ou produite durant le processus. On peut résumer l'ensemble des processus avec leurs temps caractéristiques respectifs dans le tableau suivant :

N°	Processus élémentaire	Temps caractéristique
1	Transfert d'un électron HomoLumo au niveau du colorant	1 ns
2	Transfert d'un électron Lumo du colorant CB de TiO_2	100 fs
3	Transfert d'un électron LumoHomo au niveau du colorant	1 ns
4	Transfert d'un électron I^-/I_3^- du système redox Humo colorant	1 μ s
5	Transfert d'un électron CB de TiO_2 Homo colorant	1 ms
6	Transfert d'un électron CB de TiO_2 I^-/I_3^- du système redox	10 ms

Figure 2.4: tableau des temps caractéristiques

2.2.2 Optimisation de la cellule

Il faut savoir que malgré tout, ces cellules photovoltaïques à colorant possèdent un rendement très faible par rapport aux cellules à silicium ou multi-jonction. (voir fig. 2.1). L'enjeu est donc d'optimiser ce rendement tout en prenant compte des coûts de production pour rendre cette technologie fiable et utilisable à l'avenir.

Pour optimiser le rendement de la cellule, nous allons surtout jouer sur les surfaces de contact. Il faut avoir le plus de surface de contact possible entre le colorant et le milieu extérieur de manière à injecter un maximum d'électrons dans celui-ci. C'est pour cela que l'on adsorbe ici le colorant aux colonnes de TiO_2 , ce procédé permet d'obtenir une surface de contact fractale très supérieure à celle d'un simple cylindre permettant ainsi d'injecter beaucoup plus d'électrons. On peut réduire les distances entre les colonnes jusqu'à une certaine limite pour que les photons puissent atteindre entièrement les colonnes. La taille des particules entre aussi en compte, des plus petites particules donneraient une plus grande surface de contact. Néanmoins, de trop petites particules impliqueraient un mouvement brownien trop important, car celui-ci est proportionnel à la taille des particules.

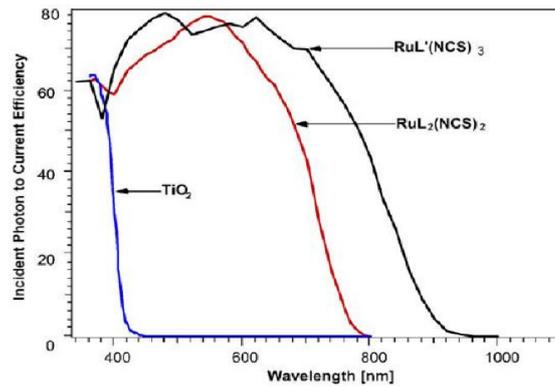


Figure 2.5: spectre d'absorption du colorant utilisé

En ce qui concerne les composants de la cellule, l'élément le plus important reste le colorant, c'est lui le donneur d'électrons. Le colorant utilisé par notre laboratoire est à base de ruthénium : $RuL_2(NCS)_2$ possédant un large spectre d'absorption dans le domaine du visible (voir fig. 2.5). On étudie actuellement des superpositions de couches de colorant de manière à absorber un spectre encore plus large par exemple un colorant absorbant dans l'infrarouge pourrait par exemple être efficace la nuit.

Enfin, les verres conducteurs peuvent être transparents pour une utilisation de la cellule des deux côtés, leur résistance électrique doit, de plus, être faible. Pour l'électrolyte, il doit pouvoir subir des millions de cycles d'oxydo-réduction sans se dégrader, de manière à avoir une bonne durée de vie et sa viscosité doit être faible pour que les ions puissent se mouvoir sans difficulté.

L'enjeu est donc d'améliorer le rendement de ce type de cellules, essentiellement, en jouant sur les surfaces de contact pour augmenter le nombre de charges injectées dans le semi-conducteur tout en optimisant les composants utilisés.

Chapitre 3

Obtention du réseau de colonnes

Nous avons donc compris qu'il faut réaliser un réseau de colonnes de particules pour améliorer les performances de la cellule photovoltaïque. Le choix d'utiliser un fluide ER prend donc son sens, compte tenu des propriétés énoncées précédemment. A présent, nous allons déterminer les paramètres mis en jeu pour la réalisation des « colonnes » de particules, grâce aux propriétés du fluide ER de notre étude.

Notons que le fluide ER que nous étudions est composé de particules de TiO_2 , de constante diélectrique ϵ_p , dispersées dans un fluide diélectrique (isolant), l'huile Silicone, de constante diélectrique ϵ_m .

3.1 Principe de l'électrorhéologie

D'après les chercheurs Gast et Zukoski, l'effet Electrorhéologique d'un fluide est induit par des forces électriques de polarisation.

Pour utiliser les propriétés du fluide ER nous devons donc lui appliquer un champ électrique continu ou alternatif qui va permettre de polariser les particules de TiO_2 (séparation des charges positives et négatives au sein de la particule). (voir fig. 3.1) Le moment dipolaire d'une particule isolée, de taille a , en présence d'un champ électrique extérieur E , est alors donné par l'équation suivante :

$$p_0 = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m\beta a^3 E \tag{3.1}$$

avec la permittivité du vide : $\epsilon_0 = 8,8.10^{-12} F.m^{-1}$

et la formule de Clausius-Mossotti : $\beta = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}$ avec $\epsilon_p = 54$ et $\epsilon_m = 2,72$.

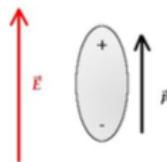


Figure 3.1: polarisation d'une particule sous champ

Or dans le cas d'un fluide ER, les particules vont interagir, créant des dipôles secondaires les unes par rapport aux autres, les distances entre les particules vont diminuer, et le moment dipolaire va être modifié. Pour deux particules en contact, il s'exprimera alors ainsi :

$$p = p_0 \left(1 + \frac{\beta}{4} + O(\beta^2) \right) \tag{3.2}$$

De plus, toujours sous l'effet du champ électrique, les particules de TiO_2 s'alignent les unes par rapport aux autres et forment un réseau de colonnes (voir fig. 3.2). Cela s'explique par le fait que cette configuration est bien plus favorable car elle permet une stabilisation du système.

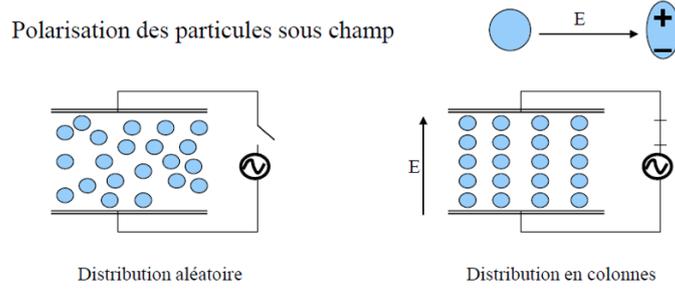


Figure 3.2: polarisation des particules de TiO_2

En effet, l'énergie d'interaction entre les particules du fluide ER est régie par l'équation suivante :

$$V_T = \underbrace{-\frac{A_{121}}{12h}a}_{\text{Partie VDW}} \underbrace{-\lambda\left(\frac{2a}{r}\right)^3\left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right]}_{\text{Partie Diôle}} + \underbrace{\frac{(Z_{eff}e)^2e^{-\kappa a}}{4\pi\epsilon\epsilon_0r}}_{\text{Partie electrostatique}} \quad (3.3)$$

Avec

A_{121} : constante entre deux particules du même type 1 dans un milieu 2, avec le TiO_2 (1) et le PDMS (2), $A_{121} = 6,14 \cdot 10^{-22} J$.

$Z_{eff} = 5$ charges/particule de TiO_2 ,

κ : constante de Debye,

h : la distance « bord à bord » entre deux particules, $h = r - 2a$ (voir fig. 3.4),

r : la distance entre les centres de deux particules,

a : le rayon de la particule,

θ : l'angle entre l'orientation du champ électrique E et l'orientation du vecteur reliant deux particules (comme indiqué sur le schéma), (voir fig. 3.3)

λ : paramètre d'échange, sans dimension caractérisant l'importance relative de l'énergie d'interaction dipolaire et de l'énergie thermique.

k : constante de Boltzmann, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$

$$\lambda = \pi\epsilon_0\epsilon_m \frac{(\beta E)^2 a^3}{kT} \quad (3.4)$$

Dans cette formule nous pouvons distinguer trois parties énergétiques ayant des effets différents au sein du fluide ER : les énergies de Van Der Waals, les énergies dipolaires et les énergies électrostatiques. Dans toute la suite, Z_{eff} étant très faible pour les particules de TiO_2 , les énergies électrostatiques seront négligées.

Il reste donc, d'une part, les énergies dipolaires entre deux particules (assimilées à des dipôles) pouvant s'écrire de la manière suivante :

$$E_{dipolaire} = -\lambda\left(\frac{2a}{r}\right)^3\left[\frac{3\cos^2\theta - 1}{2}\right] \quad (3.5)$$

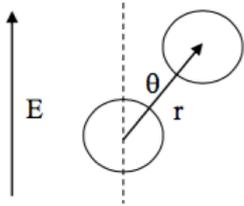


Figure 3.3: schéma explicatif

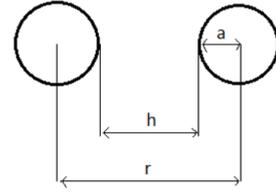


Figure 3.4: distance entre 2 particules

Ces énergies transcrivent l'action du champ électrique extérieur sur le fluide, elles permettent la mise en forme du réseau de colonnes. Nous remarquons, que le signe de $\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$, modifié par la valeur de θ , a une grande importance. En effet, V_T étant l'énergie libre du système, plus V_T est faible, plus le système est stable. Nous remarquons que V_T est minimum quand θ est égal à 0, c'est pour cela que les particules s'alignent dans la direction du champ électrique.

De plus, si $\theta < \theta_c$ (avec θ_c environ égal à 55), en particulier pour $\theta = 0$, $\frac{3\cos^2\theta-1}{2}$ est alors positif et V_T est négatif donc l'énergie dipolaire est attractive. Dans le cas contraire, si $\theta > \theta_c$, alors l'énergie dipolaire est répulsive. Nous pouvons en conclure, qu'au sein d'une même colonne les énergies dipolaires sont attractives et alors qu'elles sont répulsives entre les colonnes.

D'autre part, les énergies de Van Der Waals entre deux particules peuvent s'écrire ainsi :

$$E_{VDW} = -\frac{A_{121}}{12h}a \quad (3.6)$$

Ces énergies permettent de figer le système : elles sont minimales au contact entre deux particules. En effet, sous l'action du champ électrique, les particules se rapprochent les unes des autres rapidement, jusqu'à minimiser la valeur de r . Les énergies de Van Der Waals étant d'autant plus fortes que la distance entre les particules est faible, dans la configuration en « colonnes », elles sont alors très fortes et collent les particules entre elles.

3.2 Champ électrique, fréquence et fraction volumique

Ainsi, nous comprenons qu'il faut respecter un certain équilibre entre tous ces paramètres pour que le fluide ER puisse acquérir la configuration en « colonnes » recherchée.

Notre objectif est donc de déterminer les valeurs de fréquence, de champ et de fraction volumique de départ permettant la création optimale du réseau de colonnes.

3.2.1 La valeur du champ électrique

Concernant le champ électrique, il faut qu'il soit suffisamment élevé pour vaincre les forces thermiques dues au mouvement Brownien. En effet, pour que le réseau de colonnes puisse se former, il faut que l'énergie dipolaire soit supérieure à l'énergie thermique, sinon celle-ci casse les colonnes. Le paramètre d'échange λ , de par sa dépendance en E^2 , gouverne tout le système puisque la valeur du champ électrique détermine la création des « colonnes ». Il peut se résumer comme ci-dessous et doit donc être supérieur à 1.

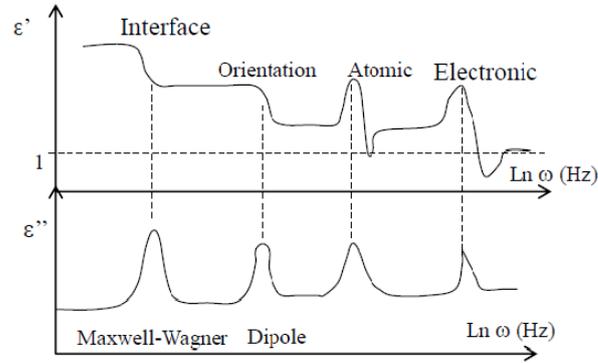
$$\lambda = \pi\epsilon_0\epsilon_m \frac{(\beta E)^2 a^3}{kT} = \frac{\text{energie dipolaire}}{\text{energie thermique}} > 1 \quad (3.7)$$

Expérimentalement, nous devons donc chercher la valeur du champ limite E_{lim} pour lequel la création de colonnes est effective.

3.2.2 La valeur de la fréquence

En ce qui concerne la fréquence, de manière générale, pour qu'une polarisation de particules d'un fluide soit effective, il faut que le champ électrique appliqué ait une fréquence particulière, propre à chaque fluide. Il nous faut donc déterminer l'intervalle de « fréquence du mécanisme de polarisation » des particules de TiO_2 .

Il existe quatre différents types de mécanisme de polarisation, représentés sur le graphe ci-dessous (voir fig. 3.5). Pour des fréquences croissantes, nous avons le mécanisme d'interface, d'orientation, atomique et enfin électronique (entre électron et noyaux) à très haute fréquence.



Constante et dispersion diélectriques en fonction de la fréquence.

Figure 3.5: types de mécanisme de polarisation

Nous pouvons écrire la constante diélectrique comme une somme de sa partie réelle (représentant le stockage d'énergie électrique) et de sa partie imaginaire (représentant l'énergie dissipée sous forme de chaleur) tel que $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$. Or ici, le PDMS étant considéré comme un diélectrique pur, ϵ'' est très petit devant ϵ' . Ici, ϵ'' et la conductivité sont donc négligés. ϵ' est alors la constante diélectrique du milieu.

Rappelons que le paramètre d'échange λ doit être supérieur à 1, il faut donc, pour la fréquence, que $\beta = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}$ soit supérieur à 1, pour cela il faut donc que ϵ_p soit bien supérieur à ϵ_m . En effet, si ϵ_p et ϵ_m sont trop semblables, β tend vers 0, impliquant que λ tend vers 0 et il ne reste alors plus que les énergies de Van Der Waals qui, toutes seules, ne permettent pas de créer le réseau de colonnes. Le comportement du fluide ER dépend donc fortement de la différence entre la constante diélectrique de la particule de TiO_2 et celle de l'huile Silicone.

En modifiant la fréquence nous modifions aussi ϵ_p , comme expliqué sur le graphe (voir fig. 5.5). Nous chercherons, expérimentalement, en faisant progressivement varier la valeur de fréquence, celle qui correspond au mécanisme de polarisation des particules de TiO_2 .

3.2.3 La fraction volumique

Au même titre que les valeurs du champ électrique et de la fréquence, la valeur de la fraction volumique, notée ϕ , est un paramètre critique du problème. Pour un système donné, on définit la percolation par un processus physique critique décrivant une transition d'un état vers un autre, dans notre cas, de l'état liquide à solide. Nous devons donc avoir une certaine fraction volumique (environ 25% en volume pour le TiO_2) pour être proche du seuil de percolation, qui est le seuil minimum pour pouvoir relier deux électrodes avec le réseau de colonnes. En effet, si la fraction volumique n'est pas assez élevée, il n'y aura pas assez de particules au sein du fluide et toutes les colonnes ne seront pas complètes. En revanche, si elle est trop élevée, il y aura trop de particules et l'alignement des colonnes ne sera pas optimal.

3.3 Visualisation par Rhéométrie

La formation du réseau de colonnes de TiO_2 se traduit par une transition liquide-solide et, de ce fait, par l'apparition d'un module élastique G' . Il est directement relié aux énergies d'interaction entre les particules et rend compte du nombre de colonnes formées. Il peut s'écrire sous la forme suivante :

$$G'_{\omega \rightarrow +\infty} = \frac{\alpha}{R} \frac{\partial^2 V_T}{\partial d^2} \quad (3.8)$$

Avec

V_T : l'énergie d'interaction du système,

R : la distance moyenne entre particules,

d : la distance entre plus proches voisins,

α : un facteur géométrique décrivant la coordination des particules alignées.

La présence de ce module élastique permet de visualiser, grâce à un rhéomètre, la présence de colonnes et sa valeur permet d'estimer les énergies d'interaction entre les particules. En effet, quand la valeur du champ électrique augmente, la force entre les particules augmente et on observera que G' augmente aussi.

De plus, ce module nous renseigne aussi sur la formation de liaison de Van Der Waals irréversibles au sein du fluide. Ainsi, lorsque le champ électrique est retiré, si G' reste constant, le réseau de colonnes sera figé de manière irréversible.

Grâce à cette analyse, nous avons donc compris qu'il va être très important de déterminer les valeurs de la fréquence, du champ électrique et de la fraction volumique de départ. Ces paramètres seront déterminés expérimentalement et seront analysés, dans une prochaine partie développée sur le site internet.

Conclusion

En définitive, les fluides électrorhéologiques ont prouvé qu'ils pouvaient être utilisés dans le domaine l'énergie photovoltaïque, un domaine à enjeux majeurs sur lequel de nombreuses recherches sont établies.

En utilisant les propriétés du fluide composé de dioxyde de titane, nous avons réussi à comprendre le fonctionnement des cellules photovoltaïques « à colorant », elles possèdent un mécanisme différent de celles couramment utilisées. L'une de particularités de la cellule étudiée est d'être constituée d'un fluide électrorhéologique structuré sous la forme d'un réseau de colonne de particules de TiO_2 .

C'est grâce à un champ électrique que les particules s'alignent, cependant les ordres de grandeurs de la fréquence et du champ doivent être précis afin d'obtenir la configuration souhaitée. Nous nous sommes donc intéressés aux paramètres entrant en jeu dans la détermination de ces valeurs, et en avons déduit l'importance du rôle joué par les différentes forces présentes au sein du fluide.

Lors de la présentation orale, nous présenterons l'expérience nous permettant de mettre en place le réseau de colonnes de TiO_2 , pour ce faire nous présenterons les différents appareils utilisés. Nous détaillerons, également, l'échelle des valeurs que doivent prendre la fréquence et le champ.

Bibliographie

- (1) Fluides Electrorhéologiques : applications et propriétés
J. Persello, A. Kossi, H. Tang, B. Cabane, G. Bossis, Dijon, 2006
- (2) Electrorheology principle
Gast, A. P. and Zukoski, C.F. *Adv. Colloid Interface Sci.* 30, 153 (1989).
Davis, L. C., *Appl. Phys. Lett.*, 60, 3, 319 (1992).
Parthasarathy, M. and Klingenberg, D.J, *Mat. Sci. Engineering*, R17, 57 (1996).
Hasley, T. and Martin, J., *Pour la Science* 194, 60 (1993).
Adriani, P. M. and Gast, A. P., *Phys. Fluids* 31, 2757 (1988).
Adriani, P. M. and Gast, A. P., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 90, 17 (1990).
Pavlinek, V., Quadrat, O., Porsch, B., Saha, P., *Colloids and surfaces A*, 155, 241 (1999).
- (3) « Les fluides électrorhéologiques » de Jean-Numa Foulc, Frédéric Ayela, Olivier Tillement
Communication dans un congrès (<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00370877>)
- (4) Nanostructures et conversion photovoltaïque : D. LINCOT
Institut de Recherche et Développement de l'Energie Photovoltaïque (IRDEP)
- (5) Fluides électroactifs - Nanocomposites. J. PERSELLO
- https://en.wikipedia.org/wiki/Dye-sensitized_solar_cell
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/usp/1546300?lang=frregion=FR> (figure)
<http://www.techno-science.net/?onglet=glossairedefinition=1357>

Remerciements

Nous tenons à remercier l'ensemble des personnes ayant participées au bon déroulement de ces quelques mois de projet tuteuré en laboratoire.

Nous remercions tout particulièrement notre encadrant, le Pr Jacques PERSELLO, pour son accueil, son investissement à nos côtés et pour tout le savoir qu'il a pu nous transmettre au cours de ce projet. Ainsi que Mme DOYA pour nous avoir attribué ce sujet et pour sa disponibilité.

Nous remercions également, le Directeur du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (LPMC) de nous avoir permis de faire notre stage dans ses locaux.

Nous remercions enfin, les membres du Centre Commun de Microscopie Appliquée (CCMA), Jean-Pierre LAUGIER et François ORANGE.

Références