

Titre: Analyse du procédé et des paramètres de fabrication par écriture-direct assistée par lumière ultraviolet pour des applications d'emmagasinement d'énergie mécanique
Title:

Auteur: Matthew Becker
Author:

Date: 2013

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Becker, M. (2013). Analyse du procédé et des paramètres de fabrication par écriture-direct assistée par lumière ultraviolet pour des applications d'emmagasinement d'énergie mécanique [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/1292/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/1292/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Daniel Therriault
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ANALYSE DU PROCÉDÉ ET DES PARAMÈTRES DE FABRICATION PAR
ÉCRITURE-DIRECT ASSISTÉE PAR LUMIÈRE ULTRAVIOLET POUR DES
APPLICATIONS D'EMMAGASINAGE D'ÉNERGIE MÉCANIQUE

MATTHEW BECKER

DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCE APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)

DÉCEMBRE 2013

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ANALYSE DU PRODÉCÉ ET DES PARAMÈTRES DE FABRICATION PAR ÉCRITURE-
DIRECT ASSISTÉE PAR LUMIÈRE ULTRAVIOLET POUR DES APPLICATIONS
D'EMMAGASINAGE D'ÉNERGIE MÉCANIQUE

présenté par : BECKER Matthew

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. LAKIS Aouni A., Ph.D., président

M. TERRIAULT Daniel, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LÉVESQUE Martin, Ph.D., membre

DÉDICACE

Pour Joanne et Juliette

RÉSUMÉ

Les applications technologiques dans le domaine des micro et nano technologies évoluent rapidement et imposent des exigences sévères pour l’emmagasiner de l’énergie nécessaire à leur fonctionnement pendant de longues périodes de temps dans une variété d’environnements. Les piles chimiques sont la solution privilégiée en raison de leur facilité d'utilisation et leur grande capacité de stockage. Des appareils d’emmagasiner d’énergie mécanique (e.g., les ressorts mécaniques) offrent par contre une meilleure résistance aux températures extrêmes, plus de cycles de charge avant la défaillance, une libération plus rapide de l’énergie et moins de fuites de l’énergie emmagasinée. Les développements au niveau des matériaux avancés et des nanotechnologies ont mené à des matériaux avec une rigidité qui dépasse de loin celle des matériaux conventionnels et pourraient rivaliser avec les appareils chimiques au niveau de l’énergie spécifique (énergie par unité de masse). Ici, nous avons utilisé la procédure de fabrication par écriture directe assistée par rayonnement ultraviolet (FED-UV) pour fabriquer différentes configurations de ressorts tridimensionnels (3D) avec des diamètres de filaments autour de 100 μm . En réduisant la taille des filaments, les structures fabriquées peuvent être plus compactes et avoir une densité d’énergie (énergie par unité de volume) plus importante. Cette procédure implique l’extrusion en forme libre d’une structure de filaments en 3D, polymérisée par exposition immédiate à la lumière UV. Des géométries hélicoïdales et spirales à forme carrée et deux modes de chargement (tension et torsion) ont été analysés lors de cette étude.

Un mappage des rapports structure-procédé a été déterminé par la fabrication de multiples structures en faisant varier les principaux paramètres du procédé. Les combinaisons de paramètres menant aux structures désirées ont été déterminées. Des microressorts hélicoïdaux et carrés ont été fabriqués et leur réponse mécanique a été testée en utilisant un appareil de

microtension. Pour les microressorts hélicoïdaux chargés en tension, une rigidité de ressort de $7,7 \text{ N m}^{-1}$ a été mesurée menant à un emmagasinage total d'énergie de $34,2 \text{ }\mu\text{J}$, une densité d'énergie de $4,15 \text{ kJ m}^{-3}$ et une énergie spécifique de $0,041 \text{ kJ kg}^{-1}$. Ces bons résultats sont néanmoins en dessous des limites théoriques d'emmagasinage d'énergie mécanique avec un appareil en acier principalement à cause de la faible rigidité du polymère utilisé. L'utilisation de nanotubes de carbone (NTC) comme renforts dans le polymère et des techniques de sollicitation plus avancées comme la torsion pourrait donner une rigidité de ressort allant jusqu'à 64 N m^{-1} , un emmagasinage total d'énergie allant jusqu'à $2,6 \text{ mJ}$, une densité d'énergie de 318 kJ m^{-3} et une énergie spécifique de $3,16 \text{ kJ kg}^{-1}$. Ces prédictions pour les microressorts nanocomposites dépasseraient l'énergie spécifique maximale des ressorts métalliques ($0,14 \text{ kJ kg}^{-1}$) et s'approcheraient de l'énergie spécifique des systèmes utilisant des forêts de NTC (5 kJ kg^{-1}).

ABSTRACT

Technological applications in the field of micro- and nano-technologies are evolving rapidly and are ever more demanding in their energy storage requirements for operation over long periods of time in a variety of environments. Chemical batteries are generally the preferred option due to their ease of use and high energy storage capacity. Mechanical energy storage devices (e.g., mechanical springs) provide a better resistance to extreme temperatures, more charge cycles before failure, a rapid release of energy and less leakage of stored energy compared to chemical batteries. Developments in advanced materials and nanotechnologies have led to materials with strengths that far exceed that of conventional materials and could be used to fabricate mechanical energy storage devices which compete with the chemical batteries in the specific energy (i.e., energy per unit mass). Here we used the Ultraviolet-Assisted Direct-Write (UV-DW) manufacturing process to produce three-dimensional (3D) micro-coils with filament diameters around 100 microns. By reducing the size of the filaments, the structures can be more compact and have higher energy densities (i.e., energy per unit volume). The UV-DW procedure involves the extrusion of 3D freeform filaments polymerized by immediate exposure to UV light. Helical and square spiral tower (SST) microcoil geometries and two modes of loading (tension and torsion) were analyzed in this study.

A process-structure property relationship map was determined by fabricating multiple structures while varying the main process parameters. Parameter combinations leading to the desired structure configurations were determined. Helical and SST microcoils were fabricated and their mechanical responses were tested using a mechanical testing apparatus. For helical microcoils loaded in tension, a spring stiffness of 7.7 N m^{-1} was measured leading to a total energy storage of $34.2 \text{ }\mu\text{J}$, an energy density of 4.15 kJ m^{-3} and a specific energy of 0.041 kJ kg^{-1} . These results

are still below the theoretical limit for mechanical energy storage with a device made of steel, principally due to the low stiffness of the polymer used. The use of carbon nanotubes (CNTs) as reinforcements in the polymer and more advanced methods of torsional loading could give a spring stiffness up to 64 N m^{-1} , a total energy storage ranging up to 2.6 mJ, an energy density of 318 kJ m^{-3} and a specific energy of 3.16 kJ kg^{-1} . These predictions for nanocomposite microcoils exceed the maximum specific energy of metal springs (0.14 kJ kg^{-1}) and would approach the specific energy systems using forests NTC (5 kJ kg^{-1}). Mechanical energy storage devices based on nanocomposite microcoils have promising applications in the powering of implantable and remote sensors due to their long term leak-free storage and fast energy release.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIV
LISTE DES ANNEXES.....	XV
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE	4
1.1 Méthodes d’emmagasinage d’énergie.....	4
1.1.1 Énergie chimique.....	5
1.1.2 Énergie électrochimique.....	6
1.1.3 Énergie électrique.....	6
1.1.4 Énergie thermique	7
1.1.5 Énergie mécanique	8
1.1.6 Critique.....	9
1.2 L’emmagasinage d’énergie potentielle élastique	11
1.2.1 Le nanotube de carbone.....	12
1.2.2 Les forêts de nanotubes de carbone.....	13
1.2.3 Le mécanique du ressort.....	18
1.2.4 Les nanocomposites	21
1.2.5 Potentiel énergétique des ressorts nanocomposites.....	22

1.2.6	Critique.....	23
1.3	Techniques de fabrication	25
1.3.1	La microfabrication traditionnelle.....	25
1.3.2	Écriture directe	25
1.3.3	Critique.....	30
CHAPITRE 2 ARTICLE 1 : PROCESS-STRUCTURE PROPERTY RELATIONSHIPS FOR ULTRAVIOLET-ASSISTED DIRECT-WRITE FABRICATION OF MECHANICAL ENERGY STORAGE DEVICES.....		31
2.1	Abstract	31
2.2	Introduction	32
2.3	Experimental	34
2.3.1	Ultraviolet Assisted Direct-Write Fabrication	34
2.3.2	Micro-Extrusion System	36
2.3.3	Microfabrication Systems	36
2.3.4	Microscopy.....	37
2.3.5	Fabrication parameter selection	37
2.3.6	Fabrication of helical microcoils.....	38
2.3.7	Fabrication of SST microcoils.....	39
2.3.8	Mechanical characterization.....	39
2.4	Results and Discussion.....	40
2.4.1	Fabrication parameter selection	40
2.4.2	Microcoil fabrication.....	43
2.4.3	Mechanical characterization.....	45
2.4.4	Energy Predictions	49
2.5	Conclusions	52

CHAPITRE 3	DISCUSSION GÉNÉRALE	53
CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS		55
RÉFÉRENCES.....		57
ANNEXE		62

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Énergie spécifique de plusieurs matériaux.	10
Tableau 2 : Comparaisons de différents types de ressorts mécaniques [4].	24
Tableau 3 : Comparison of theoretical and measured spring constants for three types of fabricated polymer microcoils with energy storage results compared to projections for nanocomposite microcoils of similar dimensions.	50

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Une forêt de MWCNTs de 3 mm de hauteur et un réseau de piliers de 1.2 mm de hauts [1].	13
Figure 2 : (a) Contrainte dans la NTC et dans la fibre en fonction de la déformation pour une fibre typique chargée en tension jusqu'à la rupture [1]. (b) Chargement cyclique d'une fibre en NTC [1].	14
Figure 3 : L'énergie spécifique par déformation en fonction du diamètre des NTCMPs pour différents modes de chargement [1].	16
Figure 4 : Schéma montrant la génératrice utilisant des ressorts en NTCs. Le ressort est étiré entre deux vis. La roue d'échappement fait vibrer les récolteurs d'énergie piézoélectrique [42].	18
Figure 5 : (a) Réseau de trois micro ressorts en nanocomposites fabriqués par FED-UV [9]. (b) Réponse linéaire de la sollicitation en traction d'un réseau de trois micro ressorts en nanocomposites fabriqués par FED-UV [9].	23
Figure 6 : Spirale fabriquée par écriture directe avec un encre polymère thermoplastique [54].	27
Figure 7 : Schéma de la technique de FED-UV. Le rayonnement UV est fourni à l'aide de six fibres optiques et un anneau de positionnement. La vitesse de polymérisation rapide du matériau permet la fabrication des structures 3D [9].	29
Figure 8 : Micro spirale produite par la technique FED-UV. (a) Une image virtuelle de la forme voulue. (b) SEM de la spirale actuelle en nanocomposite [9].	30
Figure 9 : (a) Schematic representation of the UV-assisted direct-writing of a helical microcoil. The UV-curable polyurethane is extruded through a micronozzle and exposed to UV radiation using oriented optical fibers [9]. (b) Image of platform based microfabrication system used to fabricate several structures using an extrusion nozzle with a 50 μm internal diameter.	35
Figure 10: (a) Process structure property relationship map showing the quantitative score attributed to each test structure and the determined target fabrication zone for future fabrication. (b) Schematic of the programmed shape of the test structure. (c-g) Images of typical resulting test structures at the pressure-distance combinations shown in (a).	41

- Figure 11: (a) Helical microcoil fabricated with a 100 μm micronozzle. (b) Schematic of programmed trajectory for the SST microcoils. (c-e) SEM images of an SST microcoil fabricated with a 50 μm micronozzle.44
- Figure 12: (a) Mechanical response of a 5 cycle microtensile test of a helical microcoil with a deflection maximum of 4 mm. (b) Mechanical response of a helical microcoil stretched to failure. The response is initially similar to that of the same helix under cyclic testing, but as the filament straightens the response changes significantly. (c-f) Optical images of the microcoil at the various stages of elongation shown in (b).46
- Figure 13 : (a) Mechanical response of a 5 cycle microtensile test of an SST microcoil with a deflection maximum of 4 mm. (b) Mechanical response of an SST microcoil stretched to failure. The response is as in figure 12b. (c-e) Optical images of the microcoil at the various stages of elongation shown in (b).47
- Figure 14 : (a) Helical microcoil mounted for torsion testing in the mechanical testing apparatus. (b) Mechanical responses of a helical microcoil loaded in tension, an SST microcoil loaded in tension and a helical microcoil loaded in torsion. Each curve is a representative loading cycle from a 5 cycle test. Spring values given are averages over 5 cycles for each of three microcoils of that configuration.48

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

1D	Une dimension
2D	Deux dimensions
3D	Trois dimensions
CNT	Carbon nanotube
CVD	Déposition par vapeur chimique
FED-UV	Fabrication par écriture-directe assistée par rayonnement ultraviolet
LED	Light-emitting diode
Li-ion	Lithium-ion
LOC	Lab-on-a-chip
MEMS	Micro-electro-mechanical systems
MWCNT	Multi-walled carbon nanotubes
NTC	Nanotubes de carbone
NTCMP	Nanotube de carbone multi parois
NTCSP	Nanotube de carbone simple paroi
SEM	Scanning electron microscope
SST	Square spiral tower
SWCNT	Single walled carbon nanotubes
UV	Ultraviolet
UV-DW	Ultraviolet-assisted direct-write

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 – Procédure Robot Micos.....	62
---------------------------------------	----

INTRODUCTION

Les applications technologiques récentes en micro et nano technologies évoluent rapidement et imposent des contraintes du stockage de l'énergie nécessaire à leur fonctionnement à l'intérieure des limitations de poids et d'espace disponible. L'énergie spécifique (énergie par unité de masse) et la densité d'énergie (énergie par unité de volume) sont des facteurs clés de la conception d'appareils portables et bio-compatible [1]. Depuis plusieurs années, l'utilisation de piles chimiques (e.g., pile au lithium) a significativement dépassé les ressorts mécaniques en raison de leurs grandes capacités d'emmagasiner d'énergie [2]. Par contre, les ressorts mécaniques fabriqués en matériaux classiques (e.g., les métaux et les matières plastiques) offrent plusieurs avantages comparativement aux piles chimiques : une libération plus rapide de l'énergie sans chargement d'un condensateur, une meilleure résistance aux températures extrêmes et aux changements de température, une capacité de plusieurs cycles de charge avant la défaillance et le stockage de l'énergie sans fuite sur de longues périodes de temps [3, 4]. Les piles chimiques peuvent aussi causer des problèmes techniques graves lorsqu'elles sont utilisées dans des environnements difficiles, comme reportés pour les applications aérospatiales [5].

Les nanotubes de carbone (NTC) sont extrêmement prometteurs pour le stockage d'énergie mécanique compacte et à haute densité à cause de leur rigidité et résistance mécanique inégalées [6-8]. Ce matériau pourrait être utilisé pour construire des ressorts mécaniques de différentes formes afin de combler l'écart de densités d'énergie avec des piles chimiques tout en conservant les avantages du stockage de l'énergie mécanique. Les NTC sont cependant difficiles à intégrer dans des dispositifs de stockage d'énergie aux échelles micro et macroscopiques à cause de leur petite taille (ex. diamètre de quelques nanomètres). Les matériaux nanocomposites à base de polymères combinent la grande flexibilité de la mise en forme des polymères et les propriétés

exceptionnelles des nanoparticules, dont les NTCs, qui sont utilisés comme renfort. Les nanocomposites sont une avenue prometteuse pour élargir les applications possibles des NTCs pour le stockage de l'énergie.

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer l'efficacité d'emmagasiner d'énergie des microressorts en forme hélicoïdale et carrée fabriqués en polyuréthane chargé en tension et torsion. Des prédictions de la performance de microressorts nanocomposites renforcés par NTC sont également calculées. La technique de fabrication par écriture directe assistée par rayonnement ultraviolet (FED-UV) [9] est utilisée pour la fabrication des microressorts en polymères. Les quatre principaux paramètres de fabrication de la FED-UV (i.e., le diamètre du filament, la vitesse de polymérisation, la vitesse de dépôt, et l'écart de la zone de polymérisation) ont été explorés et un mappage des rapports structure/procédé quantitatif a été produit à l'aide d'une procédure rigoureuse expérimentale. Avec ces données, des microressorts polyuréthane hélicoïdaux et de forme spirale carrée ont été fabriqués et leurs performances mécaniques ont été évaluées par des essais en traction et en torsion à l'aide d'un appareil de microtension. L'efficacité des microressorts exprimée par l'énergie spécifique et la densité d'énergie est évaluée et comparée à quelques valeurs théoriques. De plus, les résultats énergétiques ont été calculés et extrapolés pour estimer l'efficacité énergétique d'un microressort nanocomposite renforcé par NTC. Le premier chapitre est une revue de littérature couvrant les diverses méthodes d'emmagasiner d'énergie, dont l'énergie potentielle élastique de systèmes mécaniques. Les NTC et les méthodes de fabrication 3D sont aussi abordés. Le deuxième chapitre est un article soumis pour publication dans la revue scientifique *Journal of Micromechanics and Microengineering*. Ce journal a été choisi parce que les travaux de cette thèse abordent les notions de micromécanique, un des

thèmes principaux de ce journal. *Journal of Micromechanics and Microengineering* a un facteur d'impact de 1.79. L'article constitue le corps du travail de recherche.

CHAPITRE 1 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Méthodes d'emmagasinement d'énergie

Jusqu'au 18^e siècle, les sources d'énergie disponible à l'homme étaient très limitées. Le bois était utilisé pour chauffer, mais toutes les demandes d'énergie pour l'industrie étaient fournies soit par les animaux domestiques, soit par l'Homme lui-même. Lors du 18^e siècle avec la révolution industrielle, les machines à vapeur étaient inventées et l'énergie thermique était convertie en énergie mécanique pour automatiser des tâches industrielles. Initialement, le bois et après le charbon étaient utilisés. Ces deux matériaux sont en réalité des systèmes d'emmagasinement d'énergie solaire absorbée par la végétation au cours des décennies et siècles avant, respectivement.

La transition du bois au charbon était motivée par sa plus haute énergie spécifique [10, 11]. Avec le même poids de charbon, plus d'énergie était disponible pour faire chauffer la vapeur qui était utilisée pour mettre en marche les machines industrielles. La portabilité de l'énergie était très difficile à cette époque. Le bois ou le charbon devaient être transportés manuellement près des fours où ils étaient brûlés situés à côté des machines à vapeur. Avec le temps, les demandes énergétiques portatives sont devenues de plus en plus importantes, nécessitant des sources d'énergie plus compactes et plus performantes. La découverte du pétrole, qui a une énergie spécifique plus haute que le charbon [12], a permis une plus grande portabilité dans les systèmes mécaniques. Le pétrole a aussi mené à l'invention du moteur à combustion qui est beaucoup plus compact qu'une machine à vapeur.

Au 20^e siècle, l'électricité est devenue de loin le moyen de transport d'énergie le plus utilisé. Après sa découverte, la brûlure du charbon ou pétrole a pu être déplacée à une distance des

centres de population. L'énergie était transmise à la population à travers des fils électriques relativement silencieux et sécuritaires. Avec de plus en plus d'applications utilisant l'énergie électrique, les piles électrochimiques étaient une invention nécessaire pour rendre ces applications portatives. Un autre besoin pour des systèmes d'emmagasiner d'énergie déroulante d'utilisation d'électricité était le grand écart entre le niveau d'utilisation d'électricité sur les heures de pointe et hors pointe. Pour répondre aux exigences de haute énergie aux heures de pointe, le surplus d'énergie produit pendant les heures creuses peut être emmagasiné et utilisé plus tard.

1.1.1 Énergie chimique

Les sources de base de l'énergie chimique sont les combustibles fossiles comme le bois, le charbon et le pétrole ayant de très grandes énergies spécifiques de $\sim 17.5 \text{ MJ kg}^{-1}$ [10], $\sim 30.5 \text{ MJ kg}^{-1}$ [11] et $\sim 45 \text{ MJ kg}^{-1}$ [12], respectivement. Les combustibles fossiles sont la source d'énergie primaire au monde, en grande partie parce qu'ils se trouvent facilement dans la nature et se récoltent par des moyens relativement peu dispendieux [12].

La synthèse d'hydrogène est un type d'énergie chimique qui est principalement utilisée pour l'emmagasiner d'énergie. L'hydrogène peut être isolé des combustibles fossiles ou de l'eau avec des méthodes chimiques [13]. L'hydrogène a une énergie spécifique de 120 MJ kg^{-1} [13]. À cause de la haute pression nécessaire pour le transporter, l'hydrogène est relativement difficile à utiliser.

Le matériau en utilisation courante avec la plus grande énergie spécifique est l'uranium-238 [14]. Cette énergie peut être récoltée grâce à une réaction nucléaire pour produire jusqu'à 13 TJ kg^{-1} [14]. À cause du grand danger des réactions nucléaires et le difficile stockage des résidus

radioactifs, son utilisation comme énergie portable est limitée aux grands bateaux porte-avions et sous-marin militaires. Ces derniers doivent se ravitailler qu'après plusieurs années d'utilisation.

1.1.2 Énergie électrochimique

Les systèmes d'emmagasiner d'énergie électrochimique sont en général composés d'une anode, une cathode, un séparateur et un électrolyte [15]. Pendant l'utilisation, des électrons sont produits par des réactions électrochimiques dans les électrodes et circulent dans des circuits externes. Pendant le chargement, un voltage externe est appliqué aux électrodes qui forcent les électrons à passer par les électrodes et forcent la réaction électrochimique.

Le type de pile rechargeable le plus performant et le plus utilisé est celui en cathodes de lithium-ion (Li-ion) [2]. Les piles en Li-ion produites actuellement ont une énergie spécifique de 1260 kJ kg⁻¹ pour celles en production et 1800 kJ kg⁻¹ pour celles en laboratoire [16]. Les principaux problèmes avec des piles Li-ion sont: la plage restreinte des températures d'opération (entre 0 et 55 °C), la charge maximale est 4.2V en opération et leur capacité s'affaiblissent après 500 cycles de chargement-déchargement [17].

Les piles à combustible produisent des électrons lors de l'oxydation d'un combustible, souvent l'hydrogène. Les deux électrodes des piles fonctionnent comme des électrodes des piles traditionnelles, mais de l'air et un combustible est requis en tout temps [18]. Ces piles sont quand même fonctionnelles jusqu'à -20 °C, sont fiables pour plus que 1000 heures même avec beaucoup de cycles de chargement et ont une puissance spécifique de 140 W kg⁻¹ [19].

1.1.3 Énergie électrique

Les condensateurs traditionnels consistent de deux plaques conductrices séparées par une couche isolante. Un potentiel électrique est imposé entre les deux plaques et un champ électrique se

forme à travers l'isolant. En pratique, les plaques conductrices et l'isolant sont enroulés pour une utilisation plus efficace de l'espace [20]. Les condensateurs traditionnels ont une énergie spécifique très faible d'environ 30 J kg^{-1} [20]. Pour cette raison ils ne sont généralement pas utilisés comme système d'emmagasinement d'énergie, mais plutôt pour augmenter la puissance dans un circuit électrique (ex. alimentation des flashes de caméra).

Les ultracondensateurs sont plus performants que les condensateurs traditionnels grâce à une troisième couche de matériau conducteur protégé par une deuxième couche isolante. L'épaisseur de chaque couche est également réduite à 1 nm, ce qui permet un l'emballage beaucoup plus dense [20, 21]. Ils sont déjà utilisés comme système d'emmagasinement d'énergie de courte durée dans des applications cycliques comme des autobus, des remorques et des trains urbains [21]. Dans toutes ces applications, l'énergie électrique est générée lors de la phase « freinage » du cycle d'utilisation et est relâchée pour aider la phase « accélération » du cycle. Un train urbain peut arrêter et accélérer jusqu'à 300 000 fois par année [21]. Un ultracondensateur est plus performant qu'un condensateur traditionnel, car il offre une énergie spécifique de 226 kJ kg^{-1} [22] et une puissance spécifique de 58.5 kW kg^{-1} [22]. Les ultracondensateurs sont aussi reconnus pour être fiables à des températures allant jusqu'à -40°C [21].

1.1.4 Énergie thermique

L'emmagasinement d'énergie thermique se divise en deux catégories: l'énergie sensible et l'énergie latente. Une pratique commune est la capture d'énergie thermique perdue (ex. solaire, bâtiment, dispositifs électroniques) et son emmagasinement pour utilisation ultérieure [15]. L'énergie spécifique dépend de la chaleur spécifique du matériau. Le matériau peut varier du béton à l'eau, ou même des huiles quand l'application est à une température supérieure à 100°C . Ces

applications sont simples et économiques. Par contre, la sélection des matériaux est limitée et la méthode est difficilement portable.

L'emmagasiner d'énergie thermique latente consiste en l'utilisation de la chaleur perdue pour changer la phase d'un matériau. Quand le matériau retourne à sa phase naturelle à la température ambiante, l'énergie emmagasinée est relâchée [15]. Les avantages d'utiliser la chaleur latente au lieu de la chaleur sensible sont une énergie spécifique beaucoup plus grande ($\sim 335 \text{ kJ kg}^{-1}$ pour le passage de l'eau à la glace [23]). Aussi, les variations de température nécessaires sont très petites, juste 1 ou 2 °C. Par contre, les choix des matériaux et des phases doivent s'accorder parfaitement avec la gamme de températures voulues. Les matériaux utilisés peuvent suivre des transitions cristallines (solides-solides) comme des polyalcools ou des sels inorganiques. Plus souvent ceux sont des transitions solides-liquides qui sont utilisées dans une variété de matériaux allant de l'eau jusqu'aux métaux. Les métaux ont des températures de transition très haute et peuvent être très corrosifs. La paraffine est unique parce que sa température de transition peut être réglée entre 5 et 80°C selon le besoin [15].

1.1.5 Énergie mécanique

L'énergie mécanique est la forme d'énergie emmagasinée la plus simple, mais peut être difficile à convertir sous d'autres formes d'énergie. Souvent, l'énergie en surplus d'un procédé est convertie en énergie potentielle ou cinétique et gardée dans un système mécanique jusqu'à l'utilisation.

Un volant est un système d'emmagasiner d'énergie mécanique qui utilise l'énergie cinétique d'une roue qui tourne à grande vitesse pour emmagasiner l'énergie pour de courtes périodes de temps [20, 24]. L'électricité peut être générée avec une génératrice de freinage quand le volant est ralenti. Ces systèmes sont efficaces jusqu'à 90 % et fonctionnent à des températures très variées [15]. Ils sont aussi très fiables et offrent de longues durées de vie.

L'hydroélectricité peut aussi être utilisée comme système d'emmagasiner d'énergie potentielle. Puisque les barrages hydroélectriques produisent l'électricité à un niveau constant, l'eau peut être pompée d'un réservoir bas à un réservoir plus haut pendant les périodes de faible demande. Quand la demande augmente, l'eau est passée par le barrage hydroélectrique pour récupérer l'énergie. Ce type d'emmagasiner d'énergie est utile quand l'hydroélectricité est déjà en utilisation, mais l'énergie spécifique de l'eau à 100m est 1 kJ kg^{-1} [25]. L'efficacité est de 71 à 81 % [15].

L'air comprimé conservé dans des bombes est un type d'emmagasiner d'énergie mécanique qui est plus portable. L'énergie spécifique de l'air à une pression de 20 MPa est 370 kJ kg^{-1} [26], mais cette énergie spécifique ne comprend pas le contenant ou le système de pompage. Un système de récupération d'énergie est aussi nécessaire. Ces systèmes peuvent quand même être utilisés pour la génération d'électricité hors pointe. Ils sont aussi utilisés dans des véhicules expérimentaux et historiquement dans des torpilles.

1.1.6 Critique

Le Tableau 1 présente une synthèse des différents types d'énergie et ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients.

Malgré les grandes capacités d'emmagasiner d'énergie du bois, du charbon et du pétrole, leurs portabilités sont moyennes. Leurs transports peuvent être difficiles et même dangereux et leurs utilisations pour des besoins énergétiques mécaniques ou électriques nécessitent des moteurs ou des génératrices. Leurs utilisations produisent aussi des gaz nuisibles comme les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, les composés organiques volatils et les gaz à effet de serre. Pour toutes ces raisons, leur utilisation comme énergie portable est limitée à des applications où une grande

puissance est demandée comme le transport, ou des applications très isolées où la grande stabilité énergétique du pétrole est un avantage.

Tableau 1 : Énergie spécifique de plusieurs matériaux.

Matériau	Type d'énergie	Énergie spécifique (kJ kg ⁻¹)	Réf.
Uranium 238	Nucléaire	13×10 ⁶	[14]
Hydrogène	Chimique	120×10 ³	[13]
Pétrole	Chimique	45×10 ³	[12]
Charbon	Chimique	30.5×10 ³	[11]
Bois	Chimique	17.8×10 ³	[10]
Ultra Condensateur	Électrique	226	[22]
Air comprimé (20 MPa)	Mécanique	370	[26]
Fusion de la glace	Chaleur latente	335	[23]
L'eau à 100 m	Potentiel mécanique	1	[25]
Pile en lithium	électrochimique	900	[2]
Forêt de NTC (théorique)	Mécanique	5000	[1]
Forêt de NTC (actuel)	Mécanique	5	[27]
Ressort en acier	Mécanique	0.14	[28]

Les combustibles fossiles et l'énergie nucléaire sont de loin les moyens présentement le plus utilisés pour la production d'énergie. Par contre, ces sources d'énergie sont polluantes et non renouvelables (sauf le bois, mais il est le moins efficace). Donc, la réserve sera appauvrie rapidement et une autre solution sera nécessaire pour répondre au besoin énergétique mondial, d'où l'importance d'utiliser des sources d'énergie renouvelable. Les alternatives renouvelables

(principalement solaire et éolienne) par contre ne produisent pas d'énergie de façon continue et nécessitent des systèmes d'emmagasiner d'énergie. L'énergie produite en excès peut être emmagasinée pour utilisation ultérieure quand aucune énergie ne peut être produite.

Un avantage majeur des piles électrochimiques est la conversion facile en courant électrique, qui est l'énergie nécessaire pour beaucoup des applications modernes. Leur très haute énergie spécifique, mais faible puissance spécifique les rend idéales pour fournir un courant faible pendant une longue période de temps, ce qui est demandé par beaucoup d'appareils électroniques portables (ex. cellulaires, senseurs).

Un désavantage des systèmes de stockage d'énergie électrochimique est la présence des produits chimiques. La plupart des piles en production à grande échelle (en particulier les piles Li-ion [2]) sont relativement stables, mais dans des environnements hostiles (ex. avec beaucoup de vibrations ou changements de pression et d'humidité), des difficultés de fonctionnement sont possibles. De plus, les piles électrochimiques ne sont pas biocompatibles.

1.2 L'emmagasiner d'énergie potentielle élastique

L'emmagasiner d'énergie mécanique sous la forme potentielle élastique offre beaucoup d'avantages comparativement aux autres. Par exemple, un ressort est résistant aux changements de température et peut fonctionner à des températures extrêmes [3, 4]. Il garde sa robustesse pendant presque une infinité de cycles de chargement et déchargement. Il est également capable de relâcher son énergie soudainement et à haute puissance et il peut garder son énergie emmagasinée sans fuite pendant de longues périodes de temps [3, 4]. Une approche pour garder les avantages du ressort et augmenter l'énergie spécifique est d'utiliser les matériaux performants en résistance et rigidité comme les nanotubes de carbone (NTCs).

1.2.1 Le nanotube de carbone

Le NTC a été découvert dans les années 1950s [29], mais la recherche sérieuse sur ses propriétés et son utilisation a débuté en 1991 [30]. Le NTC est une feuille de graphitique formée par plusieurs atomes de carbone liés par des liaisons covalentes solides et enroulées autour d'un axe. La structure des NTCs est définie par quatre paramètres: le nombre de parois, le diamètre, la longueur et la chiralité. Les NTCs existent sous deux formes: le simple paroi (NTCSP) avec un diamètre de 1 à 3 nm et les multi parois (NTCMP) [31, 32] avec un diamètre de 10 à 100 nm [31]. Les NTCMP sont 2 à 30 couches de graphite concentriques avec un espacement entre eux d'environ 0.34 nm [30]. Les NTCSP ont été synthétisés pour la première fois en 1993 [33]. Les NTCs ont un facteur de forme très élevé [31].

La synthèse des NTCs se fait en général par trois techniques: arc électrique [32], ablation laser [34] ou déposition par vapeur chimique (CVD) [35]. Le CVD utilise du carbone sous forme gazeuse, les techniques par arcs électriques et par ablation laser utilisent des sources de carbone solide. Puisque les sources solides doivent être remplacées périodiquement, la technique CVD a le plus grand potentiel pour une production à grande échelle. La qualité des NTCs par CVD est, par contre, moins bonne [36, 37].

La résistance des NTCs est entre 100 et 600 GPa [38]. Le module d'élasticité des NTCSP est environ 1 GPa (environ cinq fois celle de l'acier). La densité est entre 1200 et 1500 kg m⁻³ [7, 8].

1.2.2 Les forêts de nanotubes de carbone

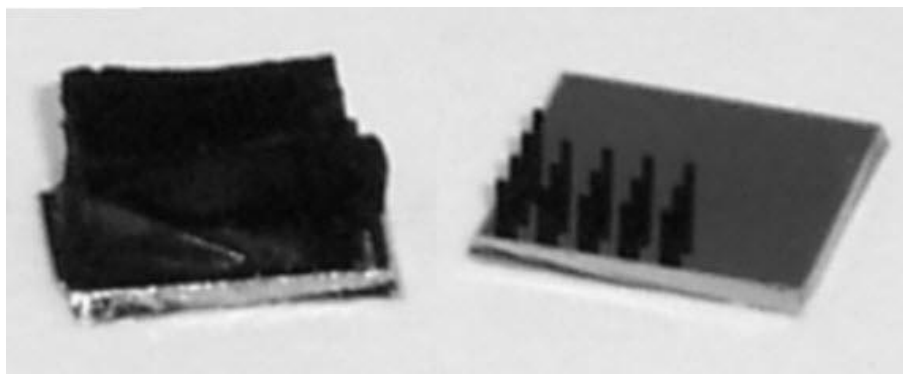


Figure 1 : Une forêt de MWCNTs de 3 mm de hauteur et un réseau de piliers de 1.2 mm de hauts [1].

Une nouvelle approche pour l’emmagasiner d’énergie potentielle élastique est proposée par Hill et al [1]. Des « ressorts » en NTCs ont été construits. Premièrement, des « forêts » de NTCMP avec une hauteur de 3 mm étaient synthétisées par CVD thermique sur un substrat en silicium [39]. Chaque « ressort », montré dans la Figure 1, est fabriqué en arrachant une section des NTCs de la forêt. Les NTCMP utilisés avaient en moyenne entre 4 et 5 parois et des diamètres externes de 10 nm. La densité des forêts était 2 à 2.5×10^{14} NTCMP m^{-2} , ce qui donnait une densité massique de 0.015 à 0.019 $g\ cm^{-3}$. Après que chaque ressort individuel est séparé de la forêt, il était densifié soit mécaniquement par compaction entre deux lamelles ou par effet capillaire avec l’évaporation d’un solvant. Après l’étape de densification, les NTCs étaient fixés sur des cadres en carton avec l’époxy. La longueur effective des ressorts après fixation était de 0.5 à 1.5 mm.

Les ressorts étaient chargés en traction avec une déformation constante de $2 \times 10^{-3}\ s^{-1}$ juste qu’à la rupture, à une force de 0.5 N. La résistance maximale mesurée était 2 N Tex⁻¹ (Tex = $g\ km^{-1}$, une unité de densité linéaire). La contrainte maximale était 70 N Tex⁻¹ [27]. Les fractures apparaissaient entre des déformations de 1 % à 20 % [27], comme présenté à la Figure 2a. Des tests de résistivité électrique ont montré que les défauts atomiques et l’enchevêtrement des NTCs

étaient les modes de ruptures. Les tests cycliques de chargement, comme présenté dans la Figure 2b, ont aussi été effectués et ont montré une grande hystérésis après le premier cycle et très peu d'hystérésis pour le deuxième au 75e cycle [1, 27]. Selon ces résultats expérimentaux, l'énergie spécifique maximum emmagasinée est évaluée à 500 kJ m^{-3} ou 7 kJ kg^{-1} .

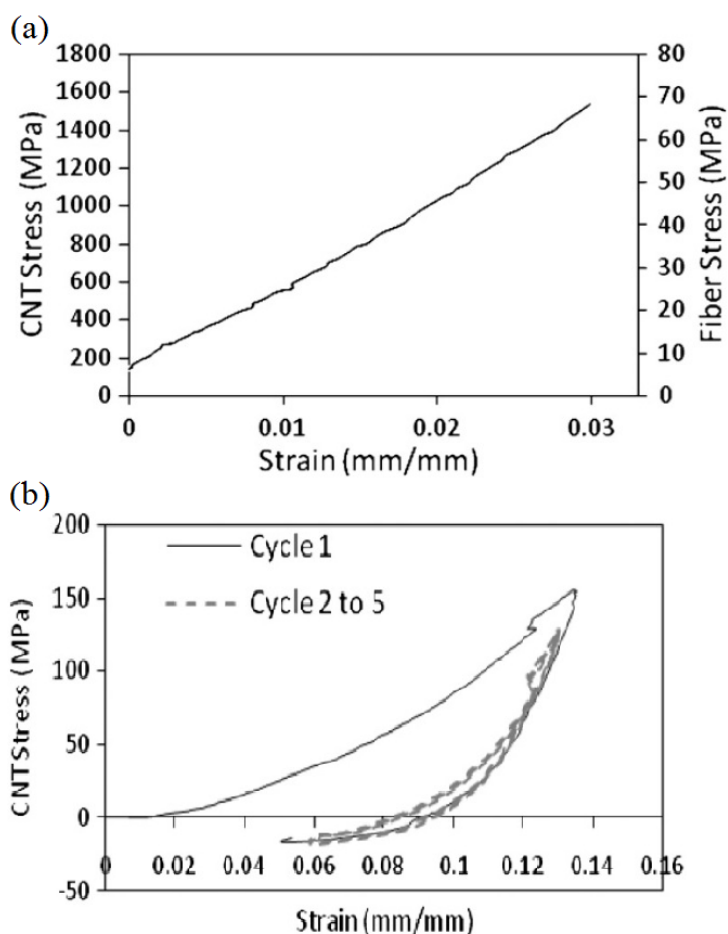


Figure 2 : (a) Contrainte dans la NTC et dans la fibre en fonction de la déformation pour une fibre typique chargée en tension jusqu'à la rupture [1]. (b) Chargement cyclique d'une fibre en NTC [1].

En utilisant les résultats des tests en traction, un modèle d'emmagasinage d'énergie a été construit [1]. Chaque NTC a été traité comme un cylindre creux avec une épaisseur de 0.34 nm

pour chaque paroi avec un module d'élasticité de 1 TP. Pour un NTC chargé en traction ou compression, l'énergie spécifique u est calculée par [1]

$$u = \frac{1}{2} E \varepsilon^2 k \quad (1)$$

où E est le module d'Young, ε est la déformation et k est un facteur de remplissage pour prendre en considération l'espace vide aux centres des NTCs. Sous un chargement en traction, la déformation est limitée seulement par la limite d'élasticité. Sous chargement en compression, la déformation est limitée par la plus faible valeur entre la limite d'élasticité ou la limite d'effondrement (ex. flambement). En flexion la densité d'énergie est donnée par [1]

$$u = \frac{1}{8} E \varepsilon^2 \left[1 - \left(\frac{r_i}{r_o} \right)^4 \right] k \quad (2)$$

où r_i et r_o sont les rayons internes et externes du cylindre [40]. L'énergie spécifique en torsion est donnée par [1]

$$u = \frac{M^2}{2GJ\pi r_o^2} k \quad (3)$$

Où M est le moment appliqué, G est le module de cisaillement et J est le moment d'inertie polaire de la poutre.

Ces modèles prédisent que pour le chargement en compression, tension et flexion les NTCSPs ont une densité d'énergie maximale supérieure à celui des NTCMPs. Cette supériorité est reliée à leur plus grande résistance aux effondrements et stabilité en compression [1, 41]. De plus, il est techniquement difficile de concevoir un support de traction qui pourrait saisir toutes les parois

internes des NTCMPs. Par conséquent, les NTCSPs performant mieux sous tension malgré les meilleures propriétés des NTCMPs [1, 41].

Avec ces formules, l'énergie spécifique pour chaque type de sollicitation peut être calculée et comparée. Pour des NTCs, le chargement en tension donne la plus haute énergie spécifique si la déformation est plus que 9 %. Avec une déformation de 15 % et des diamètres de NTCs de 1 nm, l'énergie spécifique théoriquement possible est $7.8 \times 10^6 \text{ kJ m}^{-3}$ ou 5000 kJ kg^{-1} , comme présentée à la Figure 3 [1].

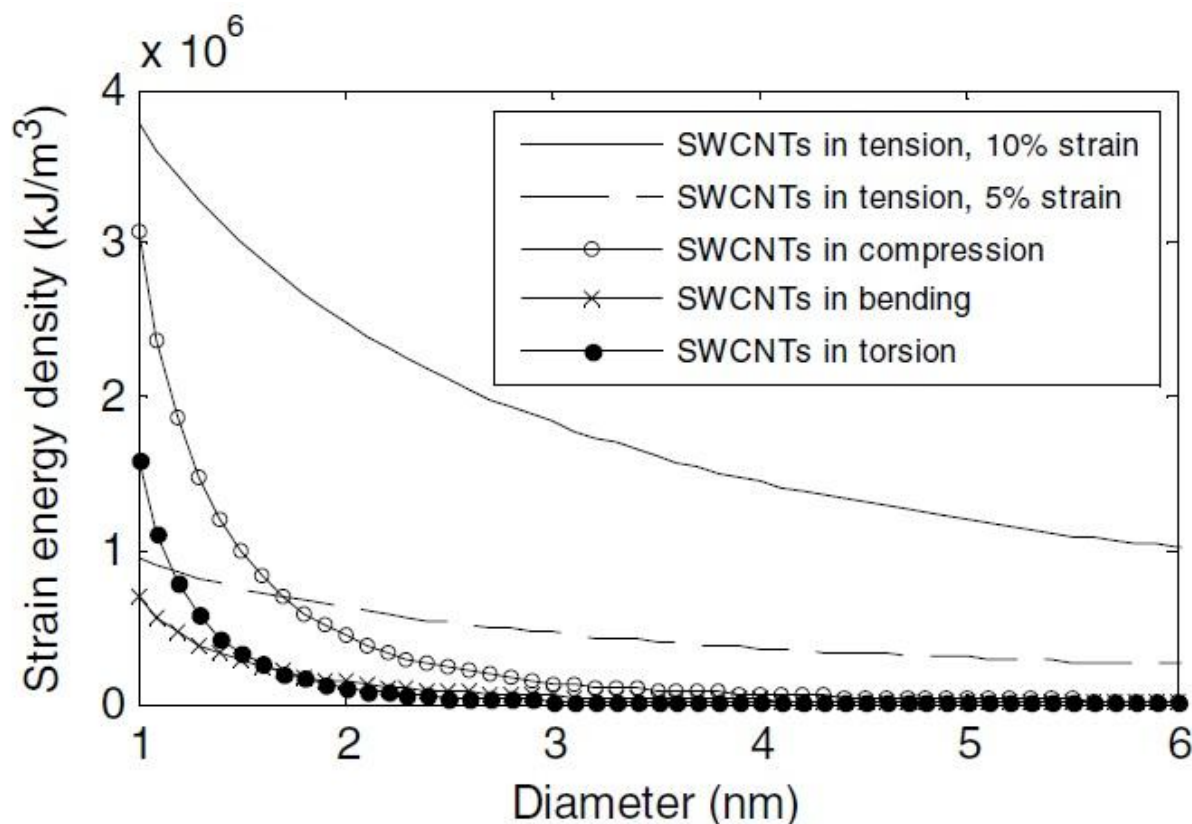


Figure 3 : L'énergie spécifique par déformation en fonction du diamètre des NTCMPs pour différents modes de chargement [1].

Il y a plusieurs défis à l'utilisation des forêts de NTCs pour l'emmagasinement d'énergie mécanique. La production en grande quantité de NTCs sans défaut pour l'utilisation dans des

systèmes d'emmagasiner d'énergie est présentement encore difficile. De plus, récolter les ressorts en forêts de NTCs et les installer dans les supports pour le chargement est un autre défi. Finalement, le choix d'un matériau pour le support de chargement qui ne nuit pas la puissance du système au complet n'est pas évidente. Puisque les NTCs sont les matériaux à plus grande résistance par masse connue présentement, le système qui les supporte en chargement va certainement avoir des propriétés mécaniques moins intéressantes. La masse et le volume de ce support vont par conséquent réduire l'énergie spécifique du système [39].

L'utilisation la plus efficace de l'énergie mécanique emmagasinée dans un système de stockage mécanique serait une charge mécanique couplée directement aux ressorts NTCs. Pour tester l'utilité de l'énergie, Hill *et al.* ont proposé une génératrice basée sur leurs ressorts en NTCs [39, 42]. Cette génératrice utiliserait un mécanisme d'échappement pour ralentir la libération d'énergie et pour fournir un plus petit courant sur une plus longue période de temps. Au lieu de brancher les ressorts en NTCs directement à une génératrice électromagnétique comme présentée dans la Figure 4, l'énergie mécanique est utilisée pour faire vibrer des récolteurs d'énergie piézoélectrique. L'avantage de cette technique est que la sortie d'énergie est constante sur toute la vie du ressort au lieu de se réduire graduellement durant le déchargement. Le calcul théorique a été effectué pour plusieurs tailles de génératrice, avec des diamètres de ressorts de 3 à 300 μm . La quantité d'énergie emmagasinée varie entre 6×10^{-5} J et 60 J, la puissance moyenne de sortie entre 0.0013 W et 13 W et le temps de décharge entre 0.01 s et 1 s pour des génératrices de différentes tailles. Selon leurs calculs, l'efficacité de la génératrice varie entre 18 % et 22 % [39].

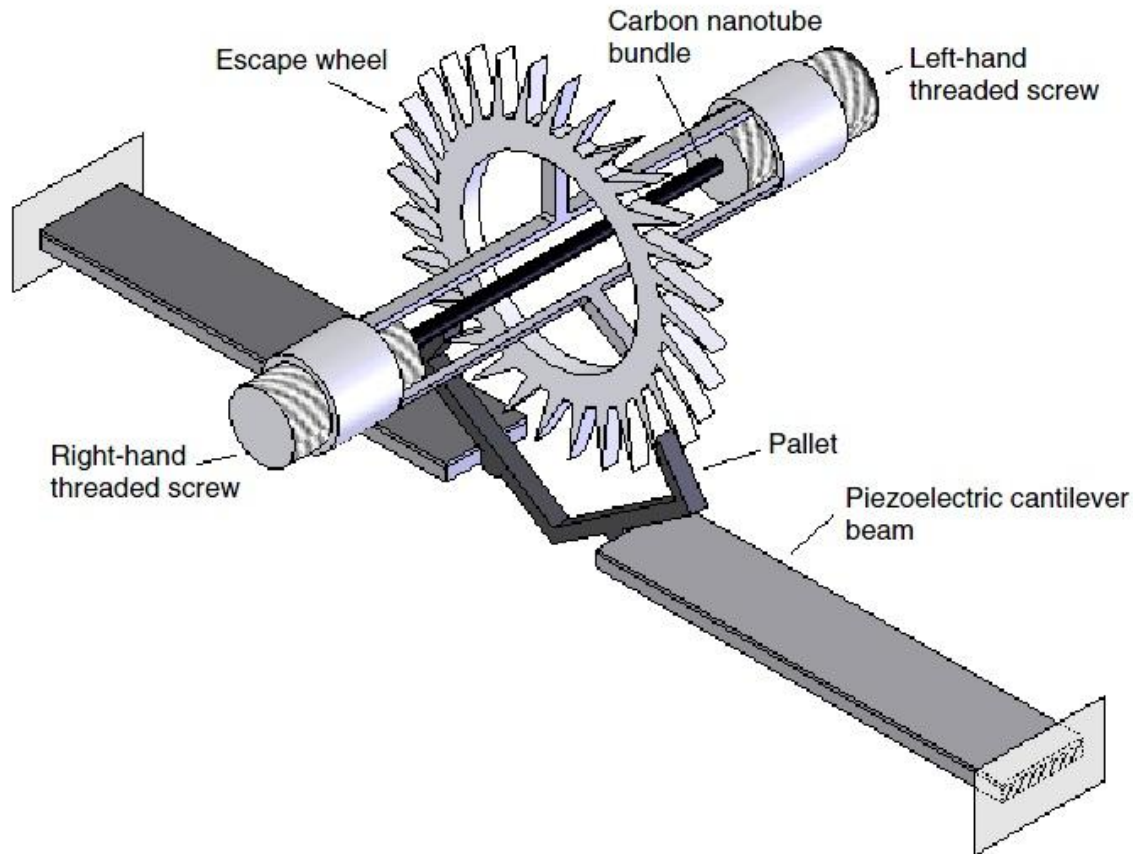


Figure 4 : Schéma montrant la génératrice utilisant des ressorts en NTCs. Le ressort est étiré entre deux vis. La roue d'échappement fait vibrer les récolteurs d'énergie piézoélectrique [42].

1.2.3 Le mécanique du ressort

Les ressorts mécaniques étaient utilisés par les Hommes depuis le début d'histoire. Un ressort consiste à n'importe quel matériau qui peut être déformé et va reprendre sa forme originale après une période de temps. Le matériau est chargé en flexion, tension ou torsion et il se déforme élastiquement pour emmagasiner de l'énergie potentielle. Quand le matériau est lâché, il reprend sa forme originale et relâche l'énergie qui a été absorbée. Les formes du ressort varient d'un barreau droit à des spirales faits en fils ayant des diamètres et des pas constants ou variés. Le matériau utilisé est souvent un métal à cause de leurs bonnes propriétés mécaniques. Les ressorts hélicoïdaux faits en fil formé en spirale sont adaptables à beaucoup de différents problèmes de

conception et ont été utilisés pour l’emmagasiner d’énergie mécanique depuis le 15^e siècle. Ils sont conçus pour pousser, tirer ou tordre une composante d'un système mécanique. Ils sont habituellement fabriqués en pliant un fil dans une forme spiralée quelconque. Le fil utilisé peut avoir une section ronde ou rectangulaire.

Le cas idéal pour l’énergie spécifique dans un ressort est un barreau à section uniforme chargé en tension [4]. L’énergie emmagasinée est donnée par [4]

$$U = \frac{\sigma^2 V}{2E} \quad (4)$$

où U est l’énergie totale emmagasinée, σ est la contrainte normale, V est la volume du barreau et E est le module d’Young du matériau.

Un barreau rond à section uniforme peut aussi être chargé en torsion. L’énergie totale emmagasiner dans ce type de ressort est donnée par [4]

$$U = \frac{\tau^2 V}{4G} \quad (5)$$

où τ est la contrainte de cisaillement et G est le module de cisaillement du matériau. Un barreau en torsion à 0.77 l’énergie spécifique d’un barreau en tension avec un matériau identique.

La forme du ressort la plus utilisée est le ressort hélicoïdal à section ronde. Un ressort de cette forme est construit avec un fil rond de diamètre constant plié dans la forme spiralée voulue. L’énergie totale dans une spirale chargée en tension ou compression est donnée par [3]

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (6)$$

où x est la déformation totale et k est la constante de ressort. Pour un ressort hélicoïdal à section ronde, k est donné par [3]

$$k = \frac{d^4 G}{8D^3 N} \quad (7)$$

où d est le diamètre du fil, D est le diamètre d'une spirale et N est le nombre de spirales actives. Une spirale est considérée « active » si sa circonférence est entièrement libre à plier sous la force du chargement. Un ressort hélicoïdal en tension a 0.54 l'énergie spécifique d'un barreau en tension avec un matériau identique.

L'énergie spécifique d'un ressort hélicoïdal peut être beaucoup améliorée avec un chargement en torsion. Ce type de ressort en torsion est bien connu dans plusieurs appareils mécaniques, par exemple la trappe à souris. L'énergie totale emmagasinée est l'analogue du ressort hélicoïdal en tension et compression et est donnée par [3]

$$U = \frac{1}{2} k \theta^2 \quad (8)$$

où θ est la déflexion en révolutions et k est la constante du ressort en torsion. Pour un ressort hélicoïdal à section ronde, k est donnée par [3]

$$k = \frac{d^4 E}{10.8 D N} \quad (9)$$

Donc, un ressort hélicoïdal à section ronde en torsion a 0.72 l'énergie spécifique d'un barreau en tension faite d'un matériau identique.

Quelques variations sont aussi possibles pour améliorer l'énergie spécifique et la variabilité de la conception. Pour une spirale hélicoïdale, l'énergie spécifique peut être améliorée à 0.77 celle

d'un barreau en tension en utilisant un fil à section carrée au lieu d'un fil à section ronde [4]. Un ressort « mécanique » ou « machine » est un ressort en spirale à deux dimensions dont le diamètre est variable. Chaque tour est plus grand que le dernier et l'entoure. L'énergie spécifique de ce type de ressort chargé en torsion est identique à celle d'un ressort hélicoïdal chargé de la même manière et avec la même longueur de fils.

1.2.4 Les nanocomposites

Un matériau composite contient deux matériaux qui conservent leurs identités physiques et chimiques, mais sont combinés pour atteindre de nouvelles propriétés. Les deux matériaux sont normalement un renfort incorporé dans une matrice [43]. Pour des applications mécaniques, la matrice garde le renfort en position, transfère la charge entre les renforts et protège les renforts contre l'environnement.

La résistance d'un matériau dépend en grande partie de ses défauts et ses fissures. En réduisant la taille d'un matériau, la probabilité de défauts est aussi réduite et la résistance est augmentée [8]. Cet avantage, en plus de la versatilité des structures à renforcer, encourage le développement des renforts micrométriques et même nanométriques.

Les composites traditionnels ont des concentrations volumiques de renforts jusqu'à 60 %. Pour les nanocomposites à base de NTC, par contre, les concentrations sont la plupart du temps de moins de 10 % en masse [7, 37, 44]. Ce plafond bas à cause de la tendance des NTCs à former des agglomérations. Les agglomérations réduisent considérablement les propriétés mécaniques du nanocomposite. Les nanocomposites à base de NTCs peuvent utiliser des matrices thermoplastiques ou thermodurcissables. Les NTCMPs ou NTCSPs peuvent être utilisés comme renforts, et même en occasion des nanofibres de carbone avec des diamètres de 50 à 200 nm [30].

Les résultats pour le module d'élasticité varient beaucoup selon les résines et les études. L'augmentation en module comparé aux résines pures peut varier entre 100 % pour 10 % en masse de NTC [37] et 460 % pour 1 % en masse de NTC [7, 45].

L'orientation des NTC dans la matrice est aussi importante pour leurs propriétés mécaniques [46]. Les NTC ont une tendance de s'orienter de façon aléatoire, mais pour bien exploiter leurs propriétés mécaniques, il faut qu'ils soient alignés dans la direction de la charge. Pour les aligner, les forces de cisaillement lors d'une extrusion [45], l'étirement de fils ou de films [37, 46] ou le recouvrement rotatif [47] peuvent être utilisés. Les champs électriques [7, 8] ou magnétiques [48] sont aussi utilisés. En général, si le filament extrudé présente un petit diamètre, les NTCs sont plus susceptibles d'être alignés.

1.2.5 Potentiel énergétique des ressorts nanocomposites

Louis Laberge Lebel *et al* [9] ont fabriqué des ressorts hélicoïdaux en polyuréthane renforcé par 0.5 wt% NTCSP et 5 wt% silice pyrogénée avec la technique de fabrication par écriture directe assistée par rayonnement ultraviolet (FED-UV). Ces ressorts avaient un diamètre de fil de 160 μm , un diamètre des spires de 0.8 mm et 6 spirales, dont 4 actives. Un réseau de trois ressorts, présenté à la Figure 5a, a été testé en compression avec une déformation de 1.5 mm. La réponse est présentée à la figure 5b. Le réseau est presque linéaire et la constante d'un ressort était $11.5 \pm 0.5 \text{ mN mm}^{-1}$ [9].

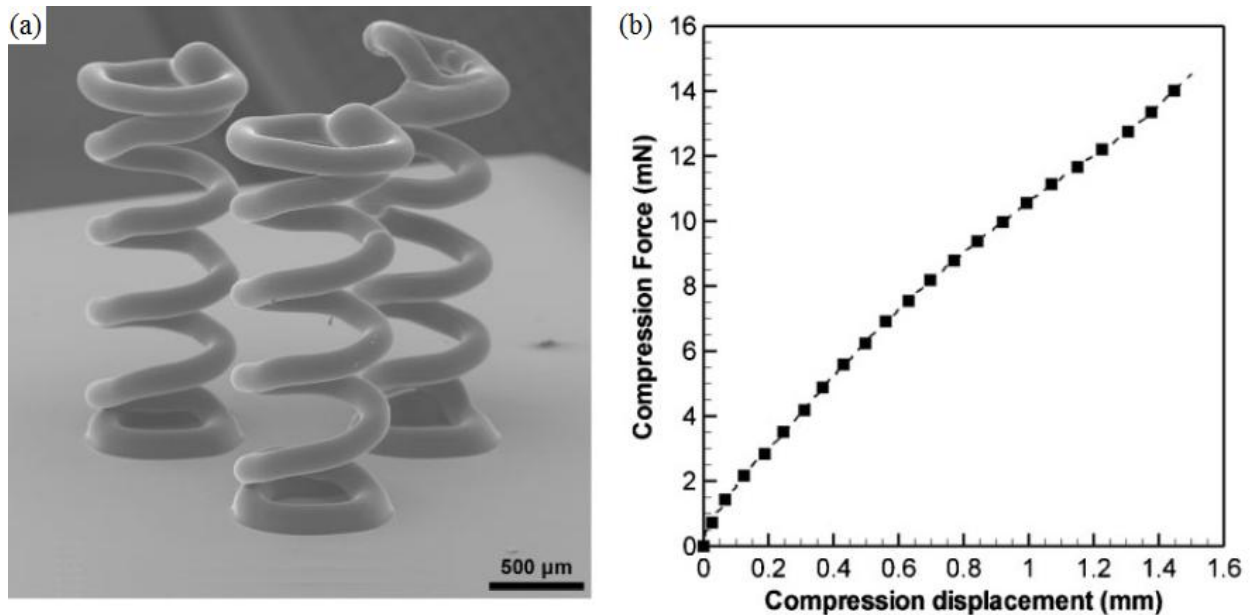






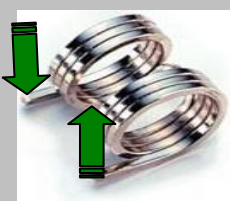
Figure 5 : (a) Réseau de trois micro ressorts en nanocomposites fabriqués par FED-UV [9]. (b) Réponse linéaire de la sollicitation en traction d'un réseau de trois micro ressorts en nanocomposites fabriqués par FED-UV [9].

1.2.6 Critique

Une comparaison de ces types de ressorts est faite dans le Tableau 2. L'avantage d'un barreau en tension est sa très grande énergie spécifique. Par contre, son inconvénient principal est sa difficile intégration aux appareils parce que les déformations sont extrêmement petites et le relâchement énergétique est difficile à contrôler. Aussi, les dimensions de l'appareil doivent accommoder un barreau potentiellement long. Un barreau chargé en torsion peut être difficilement monté en réseau. Les avantages du ressort hélicoïdal en tension ou compression sont la facilité de chargement et l'installation en réseau. Le désavantage majeur est que l'énergie spécifique emmagasinée est limitée par la déformation totale linéaire. Chargé en torsion, le ressort hélicoïdal est très performant selon l'énergie spécifique. Il est aussi possible de les charger facilement pour beaucoup d'applications. Le chargement en réseau est facile pour un montage en série, mais pour un montage en parallèle il y a un grand défi de conception d'appareil. Pour tous

les ressorts hélicoïdaux, les spirales « non actives », celles qui supportent les cadres de chargement, peuvent quand même contribuer à l'énergie totale emmagasinée.

Tableau 2 : Comparaisons de différents types de ressorts mécaniques [4].

Type de ressort		Énergie spécifique (normalisée)	Avantages	Inconvénients
	Barreau en tension	1.00	Énergie spécifique idéale	Faible énergie totale
	Barreau en torsion	0.77	Facile à fabriquer	Difficile à mettre en réseau
 www.manufacturers.com.tw	Hélicoïdal en tension	0.54	Facile à charger et à mettre en réseau	Faible énergie spécifique
 www.directindustry.com	Hélicoïdal en torsion (section rond)	0.72	Bonne énergie spécifique et très adaptable	Difficile à charger
	Hélicoïdal en torsion (section carrée)	0.77	Très bonne énergie spécifique	Extrusion est difficile

1.3 Techniques de fabrication

1.3.1 La microfabrication traditionnelle

Des matériaux nanocomposites peuvent être fabriqués en structures 3D, films 2D ou filaments minces. Une structure de nanocomposite 3D est fabriquée en dispersant des NTCs et une matrice thermodurcissable dans un moule. Le résultat serait une pièce de matériau nanocomposite dans lequel l'alignement des NTCs serait aléatoire [49]. Des films minces 2D en nanocomposites sont fabriqués par revêtement rotatif [47] ou par l'évaporation de solvant d'un mélange matrice et NTCs sur un substrat plat [45, 47]. Pour un film mince à matrice en thermoplastique, des filaments peuvent être extrudés puis étirés [46] ou compressés [47] en films. Pour ces deux derniers cas, le NTC dans les films serait aligné en 2D.

Des filaments de NTCs peuvent être fabriqués avec des matrices en thermoplastiques qui sont étirées après leur extrusion à travers une aiguille [45, 47]. Ces filaments sont faciles à manipuler, et si les forces de cisaillement sont assez fortes durant leur fabrication, les NTC peuvent être alignés en 1D [37].

Une technique de microfabrication beaucoup utilisée est la stéréolithographie. Dans cette technique, la lumière UV passe à travers un masque pour polymériser la forme désirée sur la surface d'un bain de résine. Les formes 3D sont construites avec une approche de couche-par-couche [50]. Cette technique a déjà été utilisée pour construire des microstructures de matériaux nanocomposites de NTC [51].

1.3.2 Écriture directe

L'écriture directe est une technique de déposition 3D de filament utilisant un embout d'extrusion déplacé par une plateforme de positionnement robotisée [52]. Une encre viscoélastique est

déposée par l'extrusion à travers une micro-aiguille pour générer un motif en 2D. Ensuite, la plateforme se déplace verticalement et une autre couche est déposée au-dessus la première. Des couches successives sont déposées juste qu'au temps qu'une structure 3D est complétée. Cette technique est utilisée avec une grande variété de matériaux. Pour faire des structures en 3D, les matériaux utilisés doivent être assez fluides pour passer par l'embout d'extrusion, mais doivent devenir assez rigides après l'extrusion pour garder leur forme entre deux points d'appui. Ces propriétés viscoélastiques sont très particulières, mais elles se retrouvent dans plusieurs matériaux.

La viscosité de l'encre organique rhéofluidifiante diminue avec l'application d'une contrainte de cisaillement. Cette propriété permet à l'encre de passer à travers une aiguille, mais aussi d'avoir la rigidité suffisante pour suspendre des filaments entre des points d'appui.

Une autre façon de varier la rigidité du matériau après extrusion est en changeant la température d'un hydrogel [53] ou un polymère thermoplastique [54]. Un thermoplastique chaud offre une viscosité faible pour être extrudé et ensuite il est refroidi après son extrusion pour fabriquer des filaments suspendus. Cette technique est utilisée pour fabriquer des moules pour la croissance cellulaire [53-55].

Le problème de comment fabriquer des filaments suspendus courbés avec l'écriture direct révèle une limitation dans tous ces matériaux. Parce que l'augmentation de rigidité est à l'instant d'extrusion, la rigidité des matériaux est constante du point d'extrusion au point d'appui [56]. Si l'embout d'extrusion change de direction pendant qu'un filament est déposé en suspension, le moment fléchissant dans le filament est à son minimum près de l'embout et maximum près du point de fixation au substrat. Par conséquent, le filament déposé ne suit pas la trajectoire de l'embout d'extrusion, mais va plier au point de fixation jusqu'au temps que ça casse. Si une

trajectoire avec un changement de direction suspendu est voulue, le filament doit avoir une rigidité qui varie selon sa longueur, soit plus rigide proche au point d'appui et moins rigide proche à l'embout d'extrusion. Avec cette configuration, le filament peut fléchir sous une faible contrainte et la grande rigidité dans le reste du filament le permet de garder la forme voulue.

Une encre thermoplastique avec un temps de refroidissement lent peut être utilisée à cet effet [54]. Ils ont réussi à la construction d'une structure en spirale par le maintien d'une température élevée de l'encre après l'extrusion suffisamment longtemps pour permettre au filament de fléchir. Ces spirales, montrées à la Figure 6, ont des irrégularités causées par la difficulté de contrôler la vitesse de refroidissement de l'encre.



Figure 6 : Spirale fabriquée par écriture directe avec une encre polymère thermoplastique [54].

Une autre technique de fabrication par écriture directe permettant la fabrication des filaments courbés est la technique FED-UV. Développée par Louis Laberge Label et al [9], la technique FED-UV est basée sur une écriture directe avec un polyuréthane polymérisant sous lumière UV et renforcée par des NTCSPs. Comme présenté à la Figure 7, le filament extrudé est exposé à un rayonnement UV qui suit le point d'extrusion par quelques dixièmes de millimètres grâce à un anneau à hauteur variable supportant 6 fibres optiques. La zone UV combinée avec le temps de polymérisation de 2.7 s donne assez de temps pour que la trajectoire courbée de l'embout d'extrusion soit bien respectée par le filament extrudé [9]. La technique FED-UV a été utilisée pour fabriquer des structures spiralées très régulières avec un embout d'extrusion de diamètre interne de 100 μm présentée à la Figure 8.

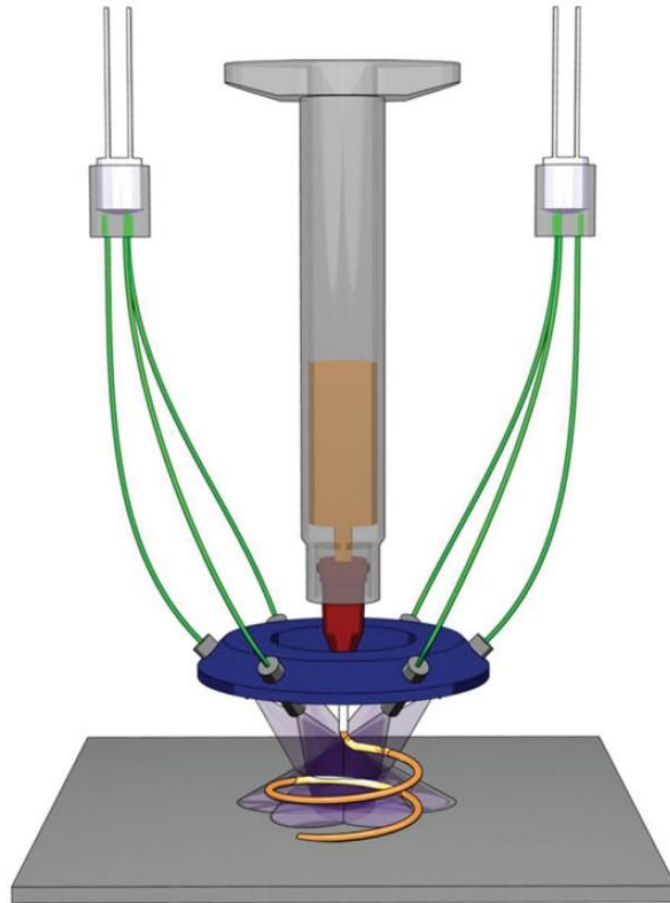


Figure 7 : Schéma de la technique de FED-UV. Le rayonnement UV est fourni à l'aide de six fibres optiques et un anneau de positionnement. La vitesse de polymérisation rapide du matériau permet la fabrication des structures 3D [9].

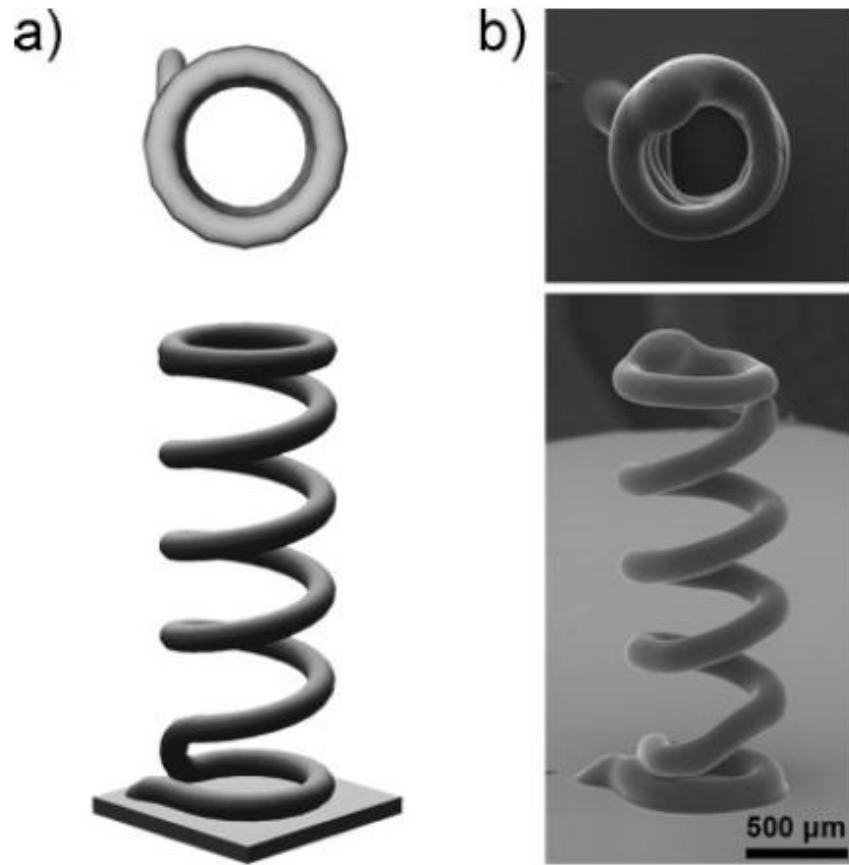


Figure 8 : Micro spiral produit par la technique FED-UV. (a) Une image virtuelle de la forme voulue. (b) SEM de la spirale actuelle en nanocomposite [9].

1.3.3 Critique

Les techniques de microfabrication traditionnelle sont limitées en 3D. Les structures 3D moulées ne facilitent pas l'orientation des NTC et des étapes d'assemblage sont nécessaires pour les filaments et films minces. La stéréolithographie est limitée par la technique couche-par-couche ce qui donne des courbes avec des escaliers et l'orientation des NTCs n'est pas contrôlée.

La technique d'écriture directe est appropriée pour les structures à base de filament et permet la fabrication à forme libre comme la forme hélicoïdale. Par contre, la vitesse de fabrication est relativement lente et la méthode est limitée par la résolution du système de positionnement.

CHAPITRE 2 ARTICLE 1 : PROCESS-STRUCTURE PROPERTY RELATIONSHIPS FOR ULTRAVIOLET-ASSISTED DIRECT-WRITE FABRICATION OF MECHANICAL ENERGY STORAGE DEVICES

Matthew Becker and Daniel Therriault

Submitted for publication on 11 November, 2013 to the Journal of Micromechanics and Microengineering

2.1 Abstract

Although rival electrochemical devices (e.g., chemical batteries) are a more widely used energy storage solution for technological applications in micro and nano technologies, mechanical energy storage devices (e.g., mechanical springs) offer better resistance to extreme temperatures, more load cycles before failure, a faster release of energy and leak-free energy storage and if combined with advanced nanomaterials could rival electrochemical devices in energy density. Here, we use the ultraviolet-assisted direct-write (UV-DW) method to fabricate different configurations of polyurethane 3D microcoils with filament diameters of 100 μm and 50 μm . Process-structure property relationships were determined by systematic experimentation. Deposition speed and UV-ink curing time (controlled by UV light intensity) were held constant and the ink flow rate and curing location were varied during fabrication of suspended angular test structures to determine the optimal range of parameters. Helical and square spiral tower (SST) microcoils were fabricated and their mechanical response was tested under tension and torsion cyclic loading in the elastic range and under tension loading until failure using an in house mechanical testing apparatus. Spring stiffness up to 7.7 N m^{-1} was measured with total energy storage up to 34.2 μJ . Energy density of 4.15 kJ m^{-3} and specific energy of 0.041 kJ kg^{-1} were achieved. Energy predictions are made for similar structures combined with carbon nanotube reinforcement in the polymer materials and more advanced solicitation techniques. Mechanical

energy storage devices with a high specific energy have promising applications in the powering of implantable and remote sensors due to their long term leak-free storage and fast energy release.

2.2 Introduction

The need for energy storage solutions for use in small portable microdevices such as lab-on-a-chips (LOCs) and micro-electro-mechanical systems (MEMS) is rapidly growing. These storage solutions must be capable of functioning over long periods of time in many situations and environments, sometimes both extreme and remote. They must also be small and lightweight, as specific energy (energy per unit of mass) and energy density (energy per unit of volume) are key design factors in handheld and implanted bio-compatible devices to minimize reliance on external power sources [1]. Electrochemical storage devices (e.g., lithium-ion batteries) now far surpass mechanical energy storage devices in usage because of their large storage capacities and ability to supply a constant trickle of energy over a long period of time, which is compatible with the energy needs of microchip based devices [2]. While trailing electrochemical devices by several orders of magnitude in specific energy, mechanical devices made of conventional materials (e.g., metals and plastics) offer several advantages: a faster release of energy (i.e., higher power output) without the need to charge a capacitor, a much better resistance to extreme temperatures and temperature changes, more load cycles before failure and leak free energy storage over long periods of time [3, 4, 17]. Electrochemical devices can also cause serious technical concerns when being used in challenging environments, as has recently been widely reported in aerospace applications [5].

Carbon nanotubes (CNTs) offer very high stiffness and strength to weight ratios [6-8] and could be used to build high-performance mechanical springs in order to reduce the gap in energy

densities with chemical batteries while maintaining the advantages of mechanical energy storage. A recent study [1] has used CNTs grown in a millimeter-scale forests and loaded in tension for a microscale energy storage application. It has also been shown [27, 39] that similar forests could theoretically be loaded in tension and achieve specific energies 8 to 10 times higher than current lithium-ion batteries. This technique offers very limited design flexibility, however, as the forests must be grown vertically on a flat substrate and loaded in tension. Nanocomposites are one possible avenue for increasing fabrication flexibility towards more efficient and manipulable structures to extend the possible applications of CNTs for energy storage. Nanocomposite materials take advantage of the exceptional properties of nanoparticles (e.g., CNTs) by using them as reinforcements in a bulk matrix. The ultra-violet assisted direct-write (UV-DW) method allows continuous freeform three-dimensional (3D) geometries to be fabricated by targeted exposure of a UV curable material to UV light at a controlled distance below its extrusion point from a nozzle. As the nozzle is moved along a 3D path, the extruded material cures and a polymer filament is produced in the shape of the nozzle path. The UV-DW method has previously been used [9] to fabricate UV-curable polyurethane nanocomposite helical coils containing 0.5 wt% SWCNTs and 5 wt% fumed silica with filament diameters of 150 μm . These coils were tested under compression loading over a displacement of 1.5 mm, achieving a rigidity of 3.8 N m^{-1} [9]. The UV-DW method was developed using industrial fluid dispensing equipment and the positioning accuracy of this equipment has been the limiting factor for reducing the size of the fabricated structures.

In this paper we propose using UV-DW fabricated polymer microcoils to store mechanical energy and explore their efficiency in terms of specific energy and energy density. Microcoil geometries offer high total energy storage and design flexibility, but are difficult to manufacture

using traditional layer-by-layer microfabrication approaches. The utilization of polymer materials demonstrates the compatibility for future use of nanocomposites, which show strong potential to have very high specific energy capacity in the near future [8].

The four key fabrication parameters of UV-DW fabrication are: filament diameter, polymerization rate, deposition speed, and polymerization zone offset. A quantitative process structure property relationship map of the deposition speed and polymerization zone offset was produced with a series of suspended angular test structures. Different microcoils (helical and square tower) of photo-cured polyurethane filaments were fabricated by UV-DW on two microfabrication stations to exploit different equipment characteristics. The microcoils were then tested under tensile and torsion loading using an in-house optical mechanical testing apparatus for the characterization of their mechanical performance. Specific energy results were calculated and compared to metallic springs. The values were then extrapolated to estimate energy efficiency of CNT reinforced nanocomposite microcoils for future applications. This paper bridges a gap between current research in energy storage using nanomaterials and applications requiring micro-scale energy storage solutions.

2.3 Experimental

2.3.1 Ultraviolet Assisted Direct-Write Fabrication

The UV-DW microfabrication process and apparatus are shown in Figure 9. The schematic in Figure 9a [9] shows the extrusion of a photo-curable polymer through an extrusion micronozzle. The extruded material is polymerized into a filament by immediate, targeted exposure to UV light delivered by optical fibres held by a ring such that the light converges at a single point below the micronozzle tip. The height of the UV-ring is adjustable relative to the micronozzle tip, allowing the distance the extruded material travels before being polymerized (i.e., the polymerization zone

offset) to be precisely controlled. The shape of the polymerized filament is controlled by robotic positioning of the extrusion micronozzle relative to the substrate.

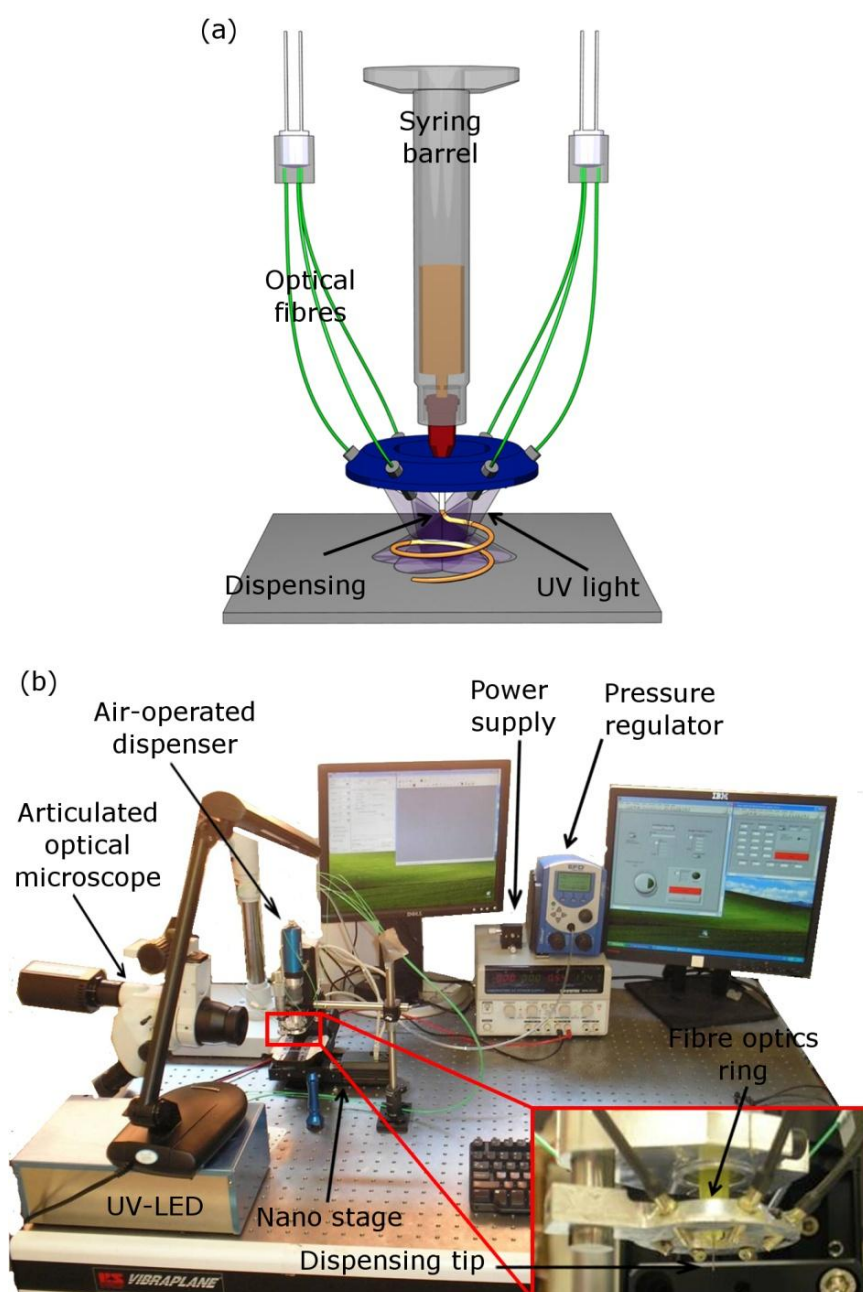


Figure 9 : (a) Schematic representation of the UV-assisted direct-writing of a helical microcoil. The UV-curable polyurethane is extruded through a micronozzle and exposed to UV radiation using oriented optical fibers [9]. (b) Image of platform based microfabrication system used to fabricate several structures using an extrusion nozzle with a 50 μm internal diameter.

2.3.2 Micro-Extrusion System

The photo-curable polyurethane (NEA123-T, Norland Products) is extruded using a syringe barrel (3cc Dispensable Reservoir System, EFD) fitted with an extrusion micronozzle (Precision Stainless Steel Tips, EFD). The UV light used for polymerization is produced by two LED light sources (LED, NCSU033A, Nichia) with a wavelength centered at 365 nm and powered by a power supply (GPS-3303, GW Instek). The UV light converges at an adjustable point a few millimetres below the tip of the micronozzle. The material is forced through the micronozzle using regulated air pressure and a pressure augmenting piston (HP-7X, EFD).

2.3.3 Microfabrication Systems

Two microfabrication stations, one platform-based and one robot-based, were used in order to take advantage of different precision and control characteristics. The platform-based system has a greater positional precision and the robot-based system has an integrated control system to allow for arced trajectories. Each station uses the same micro-extrusion system.

2.3.3.1 Platform-Based Microfabrication System

On the platform-based microfabrication system shown in Figure 9b, the extrusion apparatus is mounted on a fixed arm above a 3 axis nanostage (3 VT-80 stages with Pollux Drive, MiCoS) to control a relative movement between the extrusion micronozzle and the substrate along a pre-determined path. The nanostage can be positioned with a resolution of $\pm 0.2 \mu\text{m}$. The nanostage is controlled by an in-house designed LabVIEW control program which individually controls each of the three axes. The control program reads an input file containing point coordinate and speed information on the desired trajectory of movement. Relative axis speeds and displacement distances are then calculated and transferred to the nanostage. The primary limitation of the

platform-based microfabrication system is its inability to follow arced trajectories due to the separate step control of each axis.

2.3.3.2 *Robot-Based Microfabrication System*

On the robot-based microfabrication system (not shown), the extrusion apparatus is mounted directly on a 4-axes deposition robot (I&J2200-4, I&J Fisnar) controlled with commercial software (JR Points for Dispensing, Janome Sewing Machine). The deposition robot can be controlled with a resolution of $\pm 25 \mu\text{m}$. The dispensing software uses a point to point control with a defined speed for each displacement. The displacements can be defined as straight lines or arcs.

2.3.4 Microscopy

On both deposition stations, a microscopic camera (SZ-61, Olympus with Evolution VF Camera, Media Cybernetics) is positioned to allow live viewing of the deposition process using imaging software (Image-Pro Plus V5, Media Cybernetics). Structure property analysis of fabricated structures was done using imaging software and a microscopic camera mounted on an optical microscope (SZX-12, Olympus). Photos were also taken using a scanning electron microscope (Quanta FEG 200, FEI Instruments).

2.3.5 Fabrication parameter selection

The filament diameter was minimized for increased energy density and device compactness according to the limits of commercially available extrusion micronozzles and the positioning resolution of the microfabrication robots used. The polymerization rate (controlled with the UV LED power) was set to recommended operating power [9].

A two segment suspended angular test structure was analyzed to map the structure properties with respect to the deposition speed and polymerization zone offset distance. This inverted “L” shaped test structure consisted of a 3 mm long horizontal filament of constant diameter supported at one end by a 3 mm long vertical filament of constant diameter. A 0.1 mm long larger diameter supporting base connected the bottom of the vertical filament to a glass substrate. The platform-based microfabrication system was used, with vertical deposition speeds of 0.04 mm s^{-1} for the supporting base and 0.4 mm s^{-1} for the vertical and horizontal segments using a $50 \text{ }\mu\text{m}$ stainless steel extrusion nozzle. The UV LEDs were powered with 0.5 A and 11.4 V. Multiple suspended angular test structures were fabricated using identical trajectories and polymerization rates and various syringe pressure-polymerization zone offset combinations. The deposition speed was varied with a range of 19 extrusion pressures between 560 kPa and 3080 kPa. A range of 5 polymerization zone offsets between 1.9 mm and 3.9 mm were used. The suspended angular test structure fabrication procedure was repeated three times for each combination of extrusion pressure and polymerization zone distance.

2.3.6 Fabrication of helical microcoils

The robot-based microfabrication station and the preferred fabrication parameters previously identified were used to fabricate helical microcoils with 6 active spirals. A $100 \text{ }\mu\text{m}$ internal diameter extrusion micronozzle was used due to the positioning limitations of this deposition station. An extrusion point displacement speed of 0.4 mm s^{-1} , a pressure of 3.2 MPa, a polymerization zone offset of 2.7 mm and UV light produced with LEDs powered by 11.4 V and 0.5 A were used. The programmed trajectory consisted of a circular base in contact with the substrate followed by 6 freeform helical spirals with a nominal diameter of 1.5 mm and a pitch of

1 mm. A final spiral was completed with no vertical displacement to provide an attachment point. 6 similar spirals were produced for visual and mechanical evaluation.

2.3.7 Fabrication of SST microcoils

The platform-based microfabrication station was used to fabricate SST microcoils with 5 active spirals. The higher positioning accuracy of this microfabrication station permits smaller diameter extrusion micronozzles and the SST geometry does not require arced trajectories, which are not possible on this station. A 50 μm internal diameter extrusion micronozzle was used with a displacement speed of 0.4 mm s^{-1} , a pressure of 2.8 MPa, a polymerization zone distance of 3.0 mm and UV light produced with LEDs powered by 11.4 V and 0.5 A. SSTs of 1 mm diameter were fabricated with a programmed trajectory consisting of straight segments between defined points. After depositing three segments directly on the substrate, a pitch of 1 mm per spiral (250 μm per segment) was used to fabricate 5 active coils and a final nul-pitch attachment coil. 3 similar spirals were produced for visual and mechanical evaluation.

2.3.8 Mechanical characterization

An in-house designed mechanical testing apparatus [57] was used for the mechanical characterization of the helical and SST microcoils in tension and torsion loading. The mechanical testing apparatus consists of a leading platform mounted on a one-axis robotically controlled horizontal stage (PT1-Z8, Thorlabs Inc). A trailing platform is mounted on one end of a horizontal thin aluminum cantilever beam, the other end of which is fixed. The sample is mounted between the platforms and the leading end is displaced at a pre-determined constant velocity. The total displacement of the trailing platform is measured using an optical sensor (CHR 150, STIL) at 0.05 s intervals. The force applied to the cantilever beam (and exerted on

the sample) can be measured knowing the beam's deflection and calibration data from freely suspended masses.

Three helical microcoils and three SST microcoils were tested for mechanical response under tensile loading. The microcoils were mounted between the platforms using UV-polymerizing polyurethane glue as attachments. Each microcoil was mounted such that 4 spirals of the coil remained active. The microcoils were then subjected to 5 charge–discharge cycles within their elastic range (i.e., with a displacement of 4 mm) at a leading platform displacement speed of 0.1 mm s^{-1} . Each microcoil was then subjected to a tensile test until rupture at the same speed to measure its strength.

Helical microcoils were also tested in torsion. Three helical microcoils were mounted laterally between the leading and trailing platforms of the mechanical testing apparatus supported by a pin through their core.

2.4 Results and Discussion

2.4.1 Fabrication parameter selection

A series of inverted “L” shaped suspended angular test structures were fabricated and used to produce a quantitative process structure property relationship map of the relationships between the deposition speed, the polymerization zone offset and the structure properties. Figure 10 shows the fabrication parameter selection process, with examples of fabricated inverted L-shaped suspended angular test structures and quantitative structural results mapping. Figure 10a shows the average structure score at each parameter combination point plotted on a process-structure property relationship map with the shaded zone showing the optimal fabrication zone. Point shape on the process structure property relationship map represents the overall quality of the

structure. A scoring system was derived to quantitatively assess the structure quality. A percentage score representing the variation of the fabricated structure from the ideal structure shown in Figure 10b was given based on three factors; the deviation of the lengths of the vertical and horizontal filaments from the trajectory length, the deviation of the inter-filament angle from 90° and the deviation of the filament diameter from structure's average filament diameter. A parameter combination was considered a fabrication failure when three test structures with measurable horizontal segments could not be fabricated. Scores for successful structures ranged from 45 % to 95 % with an average of 70 %. Figures 10c through 10f show different structures produced various combinations of fabrication parameters and are marked on Figure 10a.

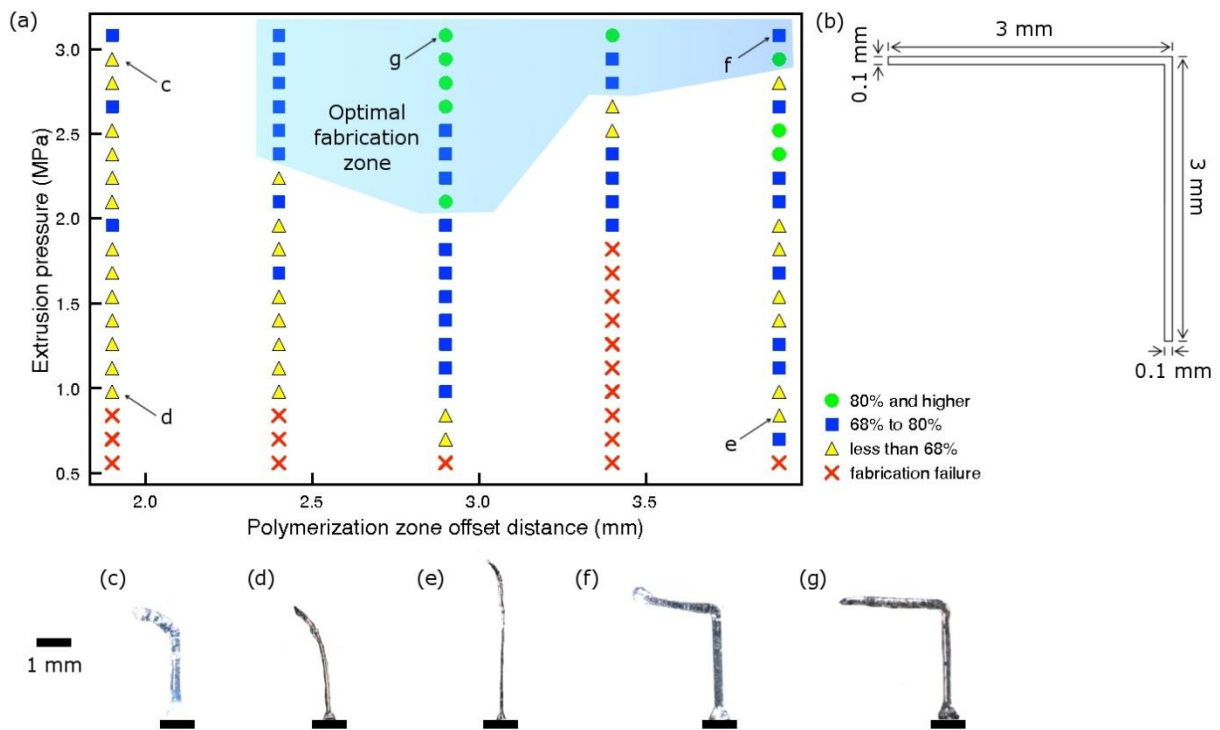


Figure 10: (a) Process structure property relationship map showing the quantitative score attributed to each test structure and the determined target fabrication zone for future fabrication. (b) Schematic of the programmed shape of the test structure. (c-g) Images of typical resulting test structures at the pressure-distance combinations shown in (a).

A pressure of 3.1 MPa and a polymerization offset of 3.1 mm gave the highest scoring structure as shown in Figure 10g. Structures with high pressure such as in Figures 10c and 10f show a distinct angle and large but consistent filament diameters. When pressure in the syringe barrel exceeded 3.1 MPa there was a high incidence of blowouts in the extrusion nozzle (i.e., the stainless steel nozzle separating from the plastic housing).

The test structures fabricated with low extrusion pressure such as in Figures 10d and 10e show small filament diameters and no distinct angle between the vertical and horizontal filaments due to the stretching force of the extrusion nozzle bending the vertical filament when the horizontal displacement of the extrusion point is slightly faster than the material extrusion rate. Extrusion pressures below 0.5 MPa gave in extrusion rates to far below the extrusion tip displacement speed, causing the extrusion tip to stretch and break the filament.

The test structures fabricated with small polymerization zone offset distances (i.e. a larger delay between extrusion and polymerization) such as in Figures 10c and 10d have less consistent filament diameters and shorter filament lengths, as well as structure angles further from 90°. Polymerization zone offsets below 1.5 mm generally failed to produce horizontal features due to excessive sagging of the filament before polymerization could complete.

Suspended angular test structures fabricated with larger polymerization offset distances such as in Figures 10e and 10f have more consistent filament diameters and when combined with sufficient pressure have well defined horizontal filaments. Polymerization zone offsets above 4 mm frequently resulted in the polymer solidifying inside the extrusion micronozzle and creating a blockage.

2.4.2 Microcoil fabrication

Figure 11 shows representative helical and SST microcoils produced with the UV-DW system for visual and mechanical analyses. Figure 11a is an optical microscope image of a helical microcoil. The helical microcoil closely resembles the planned structure, with no visible abnormalities. The observed pitch varied slightly from the targeted 1 mm, but did not show any trends beyond a considerable reduction after the first spiral. The average first spiral was 1.2 mm and the overall average pitch including the first spiral was 1.0 mm. The targeted nominal spiral diameter was 1.5 mm, but due to the moment forces from the extrusion nozzle bending the structure the observed diameter decreased as a function of height to an average top coil diameter of 0.94 mm. The extruded material experienced swelling with the pressure drop at the extrusion point of the 100 μm micronozzle. The filament diameter varied from 192 μm to 284 μm , with an average of 181 μm . The targeted final spiral was to connect to form a null pitch support loop, but due to the high deflection of this point in the structure from the bending moment it failed to connect.

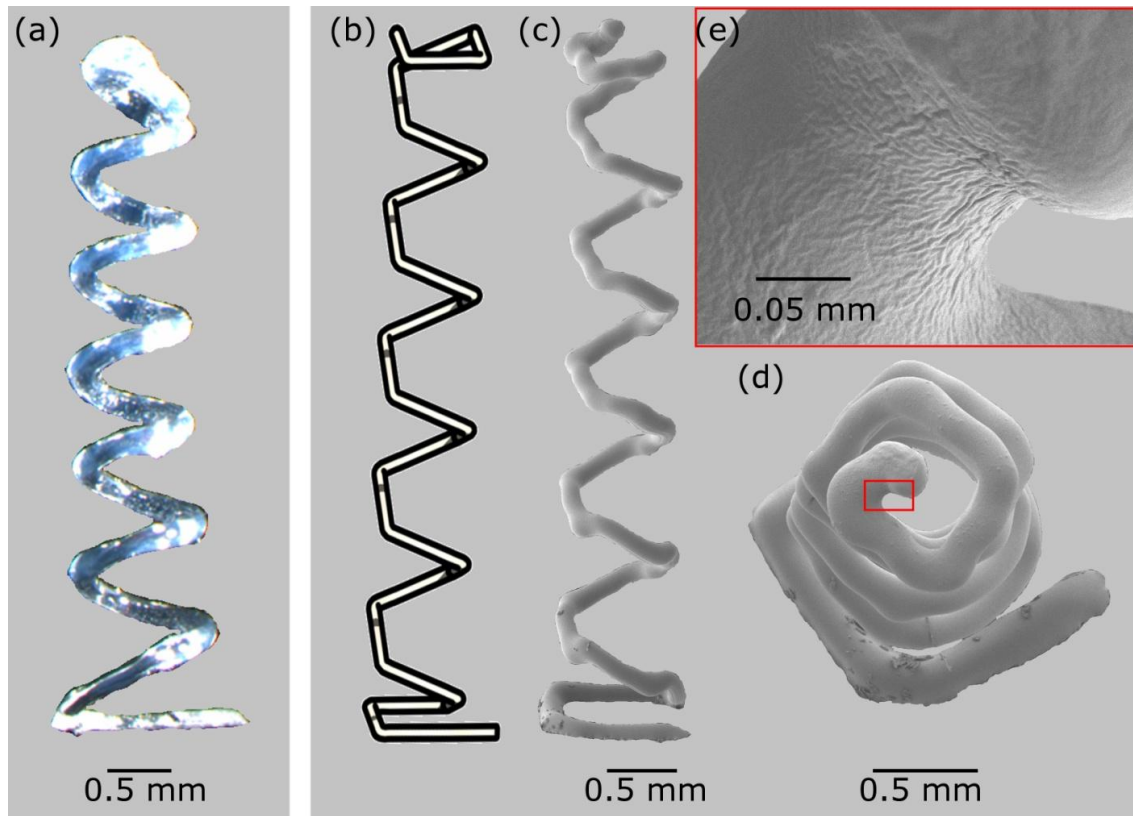


Figure 11: (a) Helical microcoil fabricated with a 100 μm micronozzle. (b) Schematic of programmed trajectory for the SST microcoils. (c-e) SEM images of an SST microcoil fabricated with a 50 μm micronozzle.

Figure 11b shows a schematic of the programmed trajectory of the SST microcoils. Figure 11c and 11d show side and top view SEM images of a representative SST microcoil. Figure 11e shows the surface texture in a high resolution SEM image of a section of the SST microcoil filament. The observed pitch varied from 0.82 mm to 1.05 mm, but averaged 0.98 mm, very close to the targeted 1 mm. The observed spiral diameter varied from the targeted 1 mm at the base to 0.77 mm at the top. The filaments experienced significant swelling, with diameters varying from 138 μm to 241 μm with an average of 144 μm . A slight thickening of the filament diameter is observed at each point of deposition tip direction change. This could be due to a

momentary pause in displacement at the change of direction while the extrusion rate of the material remains constant.

2.4.3 Mechanical characterization

Tensile and torsion tests were performed on helical and SST microcoils in order to quantify their energy storage potential. Figure 12 shows typical tensile results for a helical microcoil. The microcoils were first tested within their linear regime with 5 charge-discharge cycles with a 4 mm maximum displacement as shown in Figure 12a. Each cycle shows a similar form, with significant hysteresis after the first cycle and a diminishing maximum force until the third cycle. The first charge cycle begins at zero, but beginning with the first discharge, each charge-discharge cycle ends in negative values. This force reduction is probably due to the slow relaxation of the polymer material which resists the tensile platform as it returns to its initial position. This resistance is read as a negative force value by the mechanical testing apparatus. The slopes of all 5 curves are similar, and the average slope for all microcoils give a spring constant of 4.28 N m^{-1} . A theoretical spring constant of 4.58 N m^{-1} was calculated using the measured dimensions of the spring, the manufacturer's value for the Young's Modulus of 95.8 MPa [58] and the standard equation of spring design given by [3]

$$k = \frac{d^4 G}{8D^3 N} \quad (7)$$

where d is the filament diameter, G is the shear modulus of the material, D is the nominal spiral diameter and N is the number of active spirals in the coil. In order to quantify the transitions between the elastic region of the microcoils and the filament rupture, the microcoils were tested under tension until rupture. Figure 12b shows a typical result of a force-displacement curve for a

tensile test to rupture of a helical microcoil. The microcoils' reaction to the tensile test shows two linear regions separated by a non linear transition and followed by a rupture. The average spring constant for the microcoils tested in the linear region of the first 7 mm of displacement was 4.27 N m^{-1} , which agrees with the spring constants found during charge-discharge testing. The mechanical response of the filament in the linear region between 8.5 and 11 mm was 54.5 N m^{-1} . The first linear region, shown in Figures 12c and 12d, is the elastic stretching of the microcoil. The non-linear transition from a microcoil to a straight filament is shown in Figure 12e. The straight filament under tension and exhibiting a linear response is shown in Figure 12f.

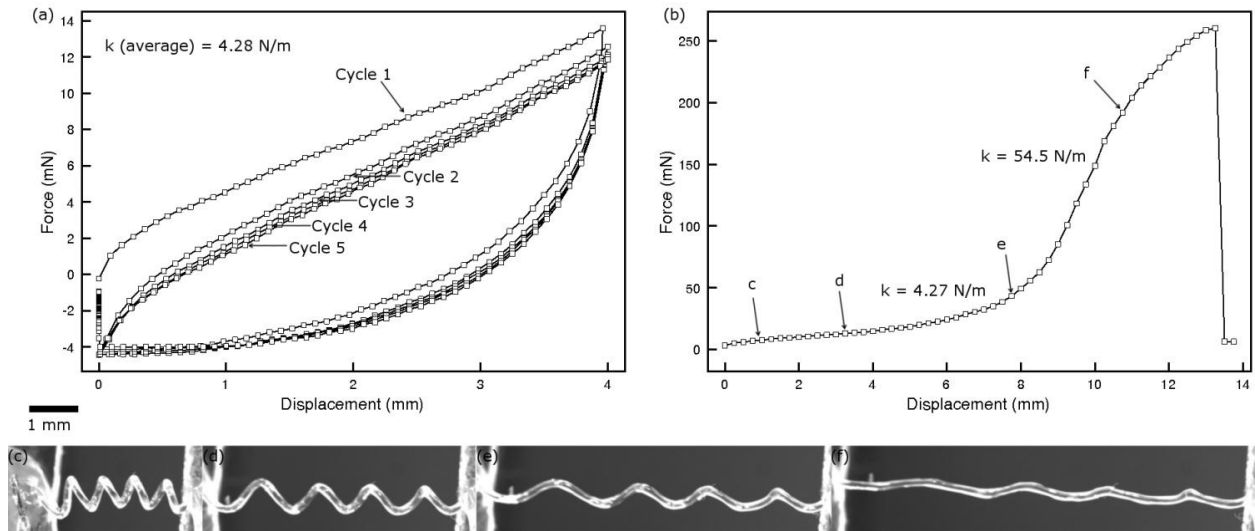


Figure 12: (a) Mechanical response of a 5 cycle microtensile test of a helical microcoil with a deflection maximum of 4 mm. (b) Mechanical response of a helical microcoil stretched to failure. The response is initially similar to that of the same helix under cyclic testing, but as the filament straightens the response changes significantly. (c-f) Optical images of the microcoil at the various stages of elongation shown in (b).

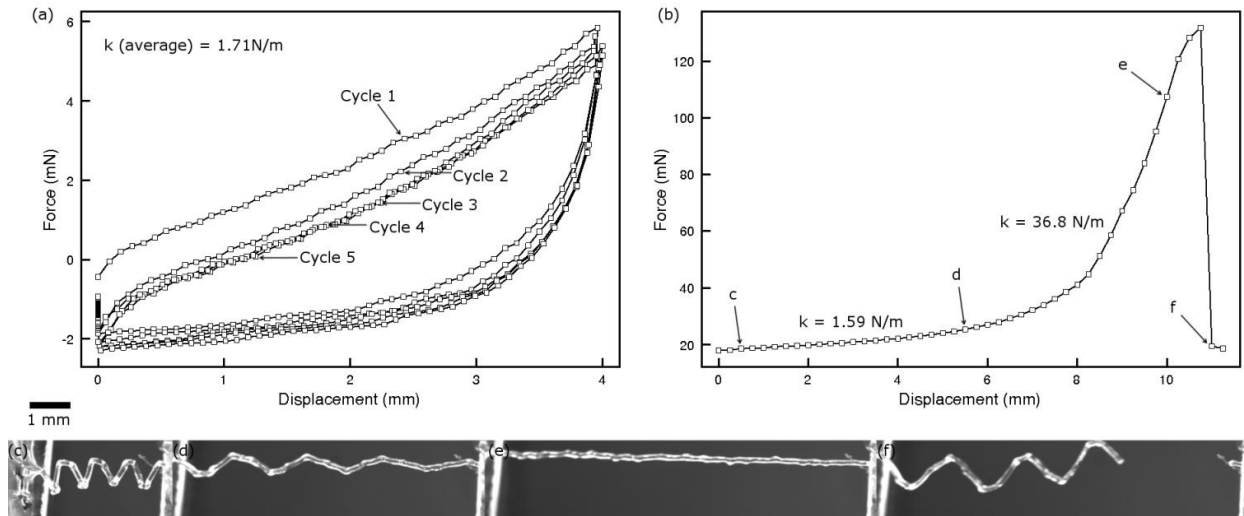


Figure 13 : (a) Mechanical response of a 5 cycle microtensile test of an SST microcoil with a deflection maximum of 4 mm. (b) Mechanical response of an SST microcoil stretched to failure. The response is as in figure 12b. (c-e) Optical images of the microcoil at the various stages of elongation shown in (b).

Figure 13 shows typical tensile results for a SST microcoil. Figure 13a shows a force-displacement 5 charge-discharge cycles similar to those shown for the helical microcoils. A general oscillation in the slope is visible and may be attributed to the square shape of the microcoils causing an uneven loading. The average slope of the 5 curves for the tested SST microcoils gives a spring constant of 1.71 N m^{-1} . Figure 13b shows a typical result of a force-displacement curve for a tensile test to rupture of a SST microcoil. The average spring constant for the microcoils tested in the linear region of the first 7 mm of displacement was 1.59 N m^{-1} , which is in agreement with the spring constants found during charge-discharge testing. The mechanical response of the filament in the linear region between 8.5 and 10 mm was 36.8 N m^{-1} , which is predictably lower than the value found for the helical microcoils due to the smaller filament diameters. The SST microcoils' reaction to the tensile test shows the same two linear regions, non linear transition and rupture as the helical microcoils. The elastic microcoil

stretching is shown in Figure 13c, the transition in Figure 13d, the straight filament stretching in Figure 13e and the rupture in Figure 13f.

The lower spring constants in the SST microcoils relative to the helical microcoils are probably a result of the smaller filament diameter, but also may be affected by a difference in loading efficiency between spring designs. Two possible causes for nonlinearity in the response curves of both types of microcoils are the inconsistencies in the diameter and pitch of the coils within each microcoil. These two parameters are usually used in machine design to build springs with non-linear responses [3].

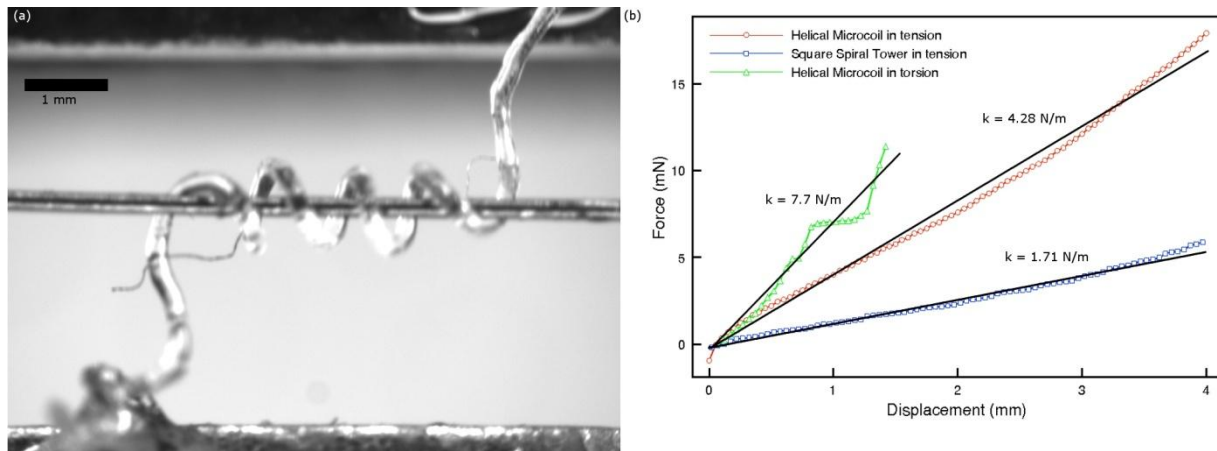


Figure 14 : (a) Helical microcoil mounted for torsion testing in the mechanical testing apparatus. (b) Mechanical responses of a helical microcoil loaded in tension, an SST microcoil loaded in tension and a helical microcoil loaded in torsion. Each curve is a representative loading cycle from a 5 cycle test. Spring values given are averages over 5 cycles for each of three microcoils of that configuration.

Figure 14a shows a helical microcoil mounted in the mechanical testing apparatus for torsion testing. A reliable response was only possible over a very short displacement distance because the microcoil tended to be pulled sideways into the support pin, falsifying the response. It was possible to calculate an average spring constant for a small displacement of 1 mm, which resulted

in an angular displacement in the microcoil of 120° . The average spring constant of 5 cycles for 3 microcoils was 7.7 N m^{-1} , considerable higher than the equivalent theoretically calculated value of 4.4 N m^{-1} .

Figure 14b compares the force-displacement curves for helical and SST microcoils tested in tension and the helical microcoil tested in torsion on the mechanical testing apparatus.

2.4.4 Energy Predictions

Energy storage calculations were effectuated in order to quantify the energy storage potential of the fabricated microcoils. Table 1 shows the theoretical spring constants for the two types of fabricated polymer microcoils and two types of loading calculated using the actual microcoil dimensions and compared to spring constants measured on the mechanical testing apparatus. The theoretical spring constants were calculated using equation 1. The total energy stored U is given by [3]

$$U = \frac{1}{2} kx^2 \quad (6)$$

where x is the displacement and k is the spring constant measured using the mechanical testing apparatus. From U and the microcoil dimensions, the energy density and the specific energy for the fabricated polymer microcoils were calculated.

Table 3: Comparison of theoretical and measured spring constants for three types of fabricated polymer microcoils with energy storage results compared to projections for nanocomposite microcoils of similar dimensions.

Fabricated polymer microcoils					
	k theoretical (N m ⁻¹)	k measured (N m ⁻¹)	Energy stored (μJ)	Energy stored / volume (kJ m ⁻³)	Energy stored / mass (kJ kg ⁻¹)
Helical Tension	4.58	4.28	34.2	4.15	0.041
Square Tension	N/A	1.71	13.7	4.09	0.025
Helical Torsion	4.44 *	7.70	3.85	0.47	0.005
Projected nanocomposite microcoils					
	Energy stored (μJ)	Energy stored / volume (kJ m ⁻³)	Energy stored / mass (kJ kg ⁻¹)		
Helical Tension	536	65.0	0.644		
Square Tension	328	98.3	0.610		
Helical Torsion	2629	318.7	3.16		

* Theoretical torsion spring constant converted to a linear value for comparison

The fabricated polymer helical torsion loaded microcoils were subject to an angular displacement of 120° (equivalent to 1 mm of linear displacement) while the projected nanocomposite helical torsion microcoils were estimated to be deflected 1080° (or three complete rotations). The small

displacement distance accounts for the low total energy stored in the torsion loaded microcoil. The helical and SST microcoils loaded in tension had the same displacement distances, giving them energy storage proportional to their spring constants, which themselves are proportional to the microcoil dimensions. The total effective volumes of the microcoils were calculated as the smallest cylindrical annulus that could contain all of the active coils without the attachments. The filament and structure diameters of the SST microcoil were smaller than the helical microcoils resulting in similar energy densities despite the relative difference in the spring constant and total energy. The filament length required to form a SST microcoil is greater than for a helical microcoil of similar dimensions, resulting in a loss in specific energy for the SST microcoils relative to the helical microcoils. The increase in angular displacement for a helical microcoil in torsion from a partial rotation to three full rotations would give a substantial increase in energy stored per volume and per weight, but at this point no practical means of testing a microcoil in torsion for multiple rotations has been derived. The maximum specific energy for a microcoil fabricated here was approximately 30 % of the maximum theoretical values for steel springs (0.14 kJ kg^{-1} [59]).

Projections for the total stored energy, energy density and specific energy were made for microcoils made of nanocomposites. Photocurable epoxy polymers reinforced with 0.5 wt% SWCNTs have been shown to exhibit a Young's Modulus of 1.6 GPa [60], using this value and the measured microcoil dimensions and repeating the predictive calculations for the spring constant gives a possible upper limit for energy storage using current fabrication techniques. The energy calculations for these projected nanocomposite microcoils give a specific energy that surpasses that of steel springs and begin to approach the other current work for energy storage

with carbon nanotubes (5 kJ kg^{-1} [39]). Substantial work still needs to be done before mechanical microcoils can compete with lithium batteries in specific energy (900 kJ kg^{-1} [61]).

2.5 Conclusions

The UV-DW technique was used to fabricate suspended angular test structures and two geometries of microcoil springs. The relationships between process parameters and their effect on the final microstructure form were explored and ideal ranges of parameters were identified. Three configurations of photo-curable polyurethane microcoils were tested to evaluate their efficiency in mechanical energy storage. Helical microcoils loaded in tension gave a mechanical testing apparatus measured spring constant of 4.28 N m^{-1} (compared to a theoretically calculated value of 4.58 N m^{-1}) and a specific energy of 0.041 kJ kg^{-1} . The total energy stored was $34.2 \text{ }\mu\text{J}$, over 20 times the $1.5 \text{ }\mu\text{J}$ stored in current CNT based springs. Loaded in torsion, the same microcoil geometry gave a spring constant of 7.7 N m^{-1} (higher than the theoretically estimated value of 4.4 N m^{-1}). Future work incorporating nanocomposite materials and a more advanced loading apparatus could achieve a tenfold increase in spring constant and a specific energy of 3.16 kJ kg^{-1} . This would be more than 20 times the maximum specific energy of metal based springs and over 60 % of the maximum achieved specific energy using CNT based energy storage systems. In addition to nanocomposite materials, future changes in microcoil geometry could improve the energy performance. More compact geometries could be fabricated if the fabrication technique could be adapted to use smaller extrusion diameter extrusion micronozzles, for example ones made of drawn glass. These developments would lead to much improved specific mechanical energy storage which could open the door to mechanical energy use in a variety of remote microdevice applications.

CHAPITRE 3 DISCUSSION GÉNÉRALE

Une série de structures d'essai en forme de « L » inversé ont été fabriquées et utilisées pour produire un mappage des rapports structure-procédé. Les deux principaux paramètres étudiés sont la pression de dépôt et le décalage de la zone de polymérisation par rapport à la sortie de la micro-aiguille. Les structures imprimées à haute pression ($2 \text{ MPa} < p < 3.1 \text{ MPa}$) montrent une forme cohérente avec des diamètres importants. Si la pression dans le cylindre est trop haute ($3.1 \text{ MPa} < p$), il a éclatement dans la buse d'extrusion. Les structures d'essais fabriquées avec une faible pression d'extrusion ($0.5 \text{ MPa} < p < 2 \text{ MPa}$) montrent de plus faibles diamètres de filament et pas d'angle précis entre les filaments verticaux et horizontaux dans la structure en « L ». Les structures d'essais fabriquées avec de petites distances de décalage de zone de polymérisation ($1.5 \text{ mm} < h < 2.5 \text{ mm}$) ont des filaments avec un diamètre moins uniforme et des longueurs plus courtes (i.e., rupture prématurée du filament lors de l'impression). Dans les cas extrêmes ($h < 1.5 \text{ mm}$), il était impossible de produire des caractéristiques horizontales dues à l'affaissement excessif du filament avant que la polymérisation soit complétée. Les structures d'essais fabriquées avec de plus grandes distances de décalage de zone de polymérisation ($2.5 \text{ mm} < h < 4 \text{ mm}$) ont des diamètres de filaments plus cohérents et lorsqu'ils sont combinés avec des pressions suffisantes ils ont des filaments horizontaux bien définis. Des distances de décalage trop grandes ($4 \text{ mm} < h$) ont fréquemment entraîné le polymère de se solidifier à l'intérieur de la buse d'extrusion et créer un blocage.

Les microressorts hélicoïdaux et carrés étaient fabriqués et étudiés. La matière extrudée a connu un gonflement avec la chute de pression au niveau du point d'extrusion de la buse, avec les diamètres du filament moyen de $181 \text{ }\mu\text{m}$ pour la buse de $100 \text{ }\mu\text{m}$ et $144 \text{ }\mu\text{m}$ pour la buse de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Pour les microressorts carrés, un léger élargissement du diamètre du filament est observé à

chacun des points de changement de direction de dépôt. Cela pourrait être causé par une brève pause lors du changement de direction de la buse pendant que le taux d'extrusion du matériau reste constant.

Les essais de traction ont été réalisés sur les microressorts hélicoïdaux et carrés afin de quantifier leur potentiel de stockage d'énergie mécanique. Les microressorts ont d'abord été testés dans leur régime linéaire avec 5 cycles de charge-décharge d'un déplacement maximal de 4 mm. Chaque cycle présente une forme similaire, avec une hystérésis importante après le premier cycle et une force maximale diminue jusqu'au troisième cycle. Les microressorts ont aussi été testés sous tension jusqu'à la rupture. Leur réponse mécanique avait deux régions linéaires séparées suivies d'une rupture. Les rigidités des microressorts carrés étaient inférieures par rapport aux hélicoïdaux. Cette diminution est probablement causée par le diamètre du filament plus petit, des défauts de fabrication et une efficacité de chargement moins grande du carrée par rapport au cercle. Les microressorts hélicoïdaux ont aussi été testés en torsion. Une réponse fiable n'a été possible que sur une très courte distance de déplacement, car les microressorts ont eu tendance à entrer en contact avec l'axe de support ce qui affecte les résultats.

Des calculs de stockage d'énergie ont été effectués afin de quantifier le potentiel de stockage de l'énergie mécanique des microressorts fabriqués. L'énergie spécifique maximale pour un microressort fabriqué était d'environ 30 % de celle pour des ressorts faits en acier. Des projections pour l'énergie stockée totale, densité énergétique et des énergies spécifiques ont été calculées pour microressorts faits en nanocomposites. Les polymères époxy photodurcissables renforcés avec 0,5 % en poids de NTCPS donnent une énergie spécifique qui surpasse celle des ressorts en acier et se rapprochent des valeurs publiées utilisant des forêts de nanotubes de

carbone. Un travail considérable reste à faire avant que les microressorts mécaniques puissent rivaliser les piles au lithium en énergie spécifique.

CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

La technique FED-UV a été utilisée pour fabriquer des microressorts hélicoïdaux et en forme de spirale carrée pour l’emmagasinement d’énergie mécanique. Les relations entre les paramètres du procédé et de leurs effets sur la forme de la microstructure finale ont été explorées et la plage idéale des paramètres a été établie. La plage idéale a été définie avec des pressions d'extrusion élevées (près du maximum de la machine) et un écart de la zone de polymérisation d’environ 3 mm. En utilisant ces paramètres à l'intérieur de la place, des structures de microressorts ont été réalisées avec des buses d'extrusion de 50 et 100 microns. Deux configurations de microressorts en polyuréthane photodurcissables ont été testées pour évaluer leur efficacité à l’emmagasinement d’énergie mécanique sous sollicitation externe à l'aide d'un appareil de microtension. Les spirales hélicoïdales chargées en tension ont mené à l'énergie spécifique la plus élevée, avec 41 J kg^{-1} , soit environ un tiers de la valeur d'un même ressort en acier.

Cette technique de fabrication pourrait être également appliquée aux matériaux nanocomposites renforcés aux NTCs et adaptée pour utilisation de buses d'extrusion plus petite. Ces futurs travaux pourraient conduire à un stockage d'énergie mécanique spécifique nettement supérieur qui permettrait certainement de nouvelles applications pour les microressorts mécaniques. La densité d'énergie projetée d'un microressort hélicoïdal fabriqué en nanocomposite chargé en torsion serait de 318 kJ m^{-3} , plus de 60% des résultats publiés utilisant des forêts de NTCMPs. Finalement, de meilleures densités d'énergie pourraient éventuellement être atteintes lors de travaux futurs en utilisant des équipements de déposition ayant une résolution sous-micronique, offrant une programmation facile et permettant l'utilisation de buses de diamètres inférieurs à 50

μm. Le développement de matériaux photodurcissables renforcé de nanotubes de carbone doit aussi être poursuivi afin d'améliorer les performances mécaniques des microressorts.

RÉFÉRENCES

1. Hill, F.A., et al., *Storing elastic energy in carbon nanotubes*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009. **19**(Compendex).
2. Ritchie, A.G., *Recent developments and future prospects for lithium rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 2001. **96**(1): p. 1-4.
3. Norton, R.L., *Machine design: an integrated approach* 1996: Prentice-Hall New York.
4. Wahl, A.M., *Mechanical Springs*. 1 ed 1944, Cleveland: Penton.
5. Williard, N., et al., *Lessons Learned from the 787 Dreamliner Issue on Lithium-Ion Battery Reliability*. Energies, 2013. **6**(9): p. 4682-4695.
6. Breuer, O. and U. Sundararaj, *Big returns from small fibers: A review of polymer/carbon nanotube composites*. Polymer Composites, 2004. **25**(6): p. 630-645.
7. Ayutsede, J., et al., *Carbon nanotube reinforced Bombyx mori silk nanofibers by the electrospinning process*. Biomacromolecules, 2006. **7**(1): p. 208-214.
8. Hoa, L., et al. *Electrospinning of carbon nanotube reinforced nanocomposite fibrils and yarns*. in *Mechanical Properties of Nanostructured Materials and Nanocomposites Symposium, 1-5 Dec. 2003*. 2004. Warrendale, PA, USA: Mater. Res. Soc.
9. Lebel, L.L., et al., *Ultraviolet-assisted direct-write fabrication of carbon nanotube/polymer nanocomposite microcoils*. Advanced Materials, 2010. **22**(Compendex): p. 592-596.
10. Saeed, L. and R. Zevenhoven, *Comparison Between Two-Stage Waste Combustion with HCl Recovery and Conventional Incineration Plants*. Energy Sources, 2002. **24**(1): p. 41-57.
11. Steynberg, A.P. and H.G. Nel, *Clean coal conversion options using Fischer–Tropsch technology*. Fuel, 2004. **83**(6): p. 765-770.
12. Kirchstetter, T.W., et al., *Impact of California Reformulated Gasoline on Motor Vehicle Emissions. 1. Mass Emission Rates*. Environmental Science & Technology, 1998. **33**(2): p. 318-328.
13. Mason, J.E. and K. Zweibel, *Baseline model of a centralized pv electrolytic hydrogen system*. International Journal of Hydrogen Energy, 2007. **32**(14): p. 2743-2763.

14. Adamantiades, A. and I. Kessides, *Nuclear power for sustainable development: Current status and future prospects*. Energy Policy, 2009. **37**(12): p. 5149-5166.
15. Liu, C., et al., *Advanced materials for energy storage*. Advanced Materials, 2010. **22**(Compendex): p. E28-E62.
16. Bruce, P.G., L.J. Hardwick, and K.M. Abraham, *Lithium-air and lithium-sulfur batteries*. MRS Bulletin, 2011. **36**(7): p. 506-512.
17. Chen, Z., et al., *Advanced cathode materials for lithium-ion batteries*. MRS Bulletin, 2011. **36**(7): p. 498-505.
18. Chan, C.C., *The State of the Art of Electric, Hybrid, and Fuel Cell Vehicles*. Proceedings of the IEEE, 2007. **95**(4): p. 704-718.
19. Chalk, S.G. and J.F. Miller, *Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems*. Journal of Power Sources, 2006. **159**(1): p. 73-80.
20. Ribeiro, P.F., et al., *Energy storage systems for advanced power applications*. Proceedings of the IEEE, 2001. **89**(12): p. 1744-1756.
21. Schindall, J., *The charge of the ultracapacitors*. IEEE Spectrum, 2007. **44**(Compendex): p. 42-46.
22. Cheng, Q., et al., *Graphene and carbon nanotube composite electrodes for supercapacitors with ultra-high energy density*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2011. **13**(39): p. 17615-17624.
23. Çengel, Y.A. and M.A. Boles, *Thermodynamique : une approche pragmatique* 2009, Montréal: Chenelière / McGraw-Hill.
24. Veszpremi, K. and I. Schmidt. *Different flywheel energy storage drives for renewables - Limits and optimization*. in *14th International Power Electronics and Motion Control Conference, EPE-PEMC 2010, September 6, 2010 - September 8, 2010*. 2010. Ohrid, Macedonia: IEEE Computer Society.
25. Serway, R.A., *Physics for Scientists & Engineers With Modern Physics* 1996: Saunders College Pub.
26. Liu, L. and X. Yu, *Practicality study on air-powered vehicle*. Frontiers of Energy and Power Engineering in China, 2008. **2**(1): p. 14-19.
27. Hill, F.A., et al., *Characterizing the failure processes that limit the storage of energy in carbon nanotube springs under tension*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2010. **20**(Compendex).

28. Madou, M.J., *Fundamentals of microfabrication* 1997: CRC Press.
29. MONTHIOUX, et al., *Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?* Vol. 44. 2006, Kidlington, ROYAUME-UNI: Elsevier. 3.
30. Iijima, S., *Helical microtubules of graphitic carbon*. Nature, 1991. **354**(6348): p. 56-56.
31. Qian, D., et al., *Mechanics of carbon nanotubes*. Applied Mechanics Reviews, 2002. **55**(6): p. 495-532.
32. Tanaka, K., T. Yamabe, and K. Fukui, *The science and technology of carbon nanotubes* 1999: Elsevier.
33. Iijima, S. and T. Ichihashi, *Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter*. Nature, 1993. **363**(6430): p. 603-15.
34. Braidy, N., M.A. El Khakani, and G.A. Botton, *Carbon nanotubular structures synthesis by means of ultraviolet laser ablation*. Journal of Materials Research, 2002. **17**(9): p. 2189-92.
35. Nikolaev, P., et al., *Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide*. Chemical Physics Letters, 1999. **313**(1-2): p. 91-7.
36. Salvetat, J.P., et al., *Elastic modulus of ordered and disordered multiwalled carbon nanotubes*. Advanced Materials, 1999. **11**(2): p. 161-5.
37. Sandler, J.K.W., et al., *A comparative study of melt spun polyamide-12 fibres reinforced with carbon nanotubes and nanofibres*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 2001-15.
38. Breuer, O. and U. Sundararaj, *Big returns from small fibers: a review of polymer/carbon nanotube composites*. Polymer Composites, 2004. **25**(6): p. 630-45.
39. Hill, F.A., T.F. Havel, and C. Livermore, *Modeling mechanical energy storage in springs based on carbon nanotubes*. Nanotechnology, 2009. **20**(Copyright 2009, The Institution of Engineering and Technology): p. 255704 (12 pp.).
40. Salvetat, J.P., S. Bhattacharyya, and R. Byron Pipes, *Progress on mechanics of carbon nanotubes and derived materials*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2006. **6**(7): p. 1857-82.
41. Pantano, A., D.M. Parks, and M.C. Boyce, *Mechanics of deformation of single-and multi-wall carbon nanotubes*. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2004. **52**(4): p. 789-821.

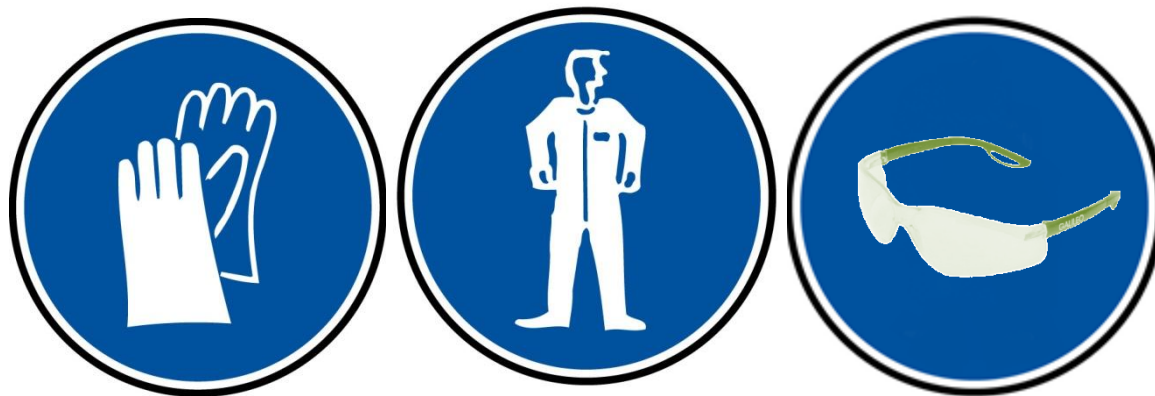
42. Hill, F.A., T.F. Havel, and C. Livermore. *A portable power source based on mems and carbon nanotubes*. in *ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, IMECE 2007, November 11, 2007 - November 15, 2007*. 2008. Seattle, WA, United states: American Society of Mechanical Engineers.
43. Mallick, P.K., *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*. 2 ed 1993, New York: Marcel Dekker.
44. Thostenson, E.T., R. Zhifeng, and C. Tsu-Wei, *Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review*. *Composites Science and Technology*, 2001. **61**(13): p. 1899-912.
45. Wong, M., et al., *Physical interactions at carbon nanotube-polymer interface*. *Polymer*, 2003. **44**(25): p. 7757-64.
46. THOSTENSON, et al., *Aligned multi-walled carbon nanotube-reinforced composites: processing and mechanical characterization*. Vol. 35. 2002, Bristol, ROYAUME-UNI: Institute of Physics.
47. Haggenueller, R., et al., *Aligned single-wall carbon nanotubes in composites by melt processing methods*. *Chemical Physics Letters*, 2000. **330**(3-4): p. 219-25.
48. Kimura, T., et al., *Polymer composites of carbon nanotubes aligned by a magnetic field*. *Advanced Materials*, 2002. **14**(19): p. 1380-1383.
49. Ci, L. and J. Bai, *The reinforcement role of carbon nanotubes in epoxy composites with different matrix stiffness*. *Composites Science and Technology*, 2006. **66**(3-4): p. 599-603.
50. Hull, C.W., *Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography*, 1986: United States.
51. Varadan, V.K., J. Xie, and T. Ji. *Three dimensional MEMS devices with functionalized carbon nanotubes*. in *BioMEMS and Smart Nanostructures, 17-19 Dec. 2001*. 2001. USA: SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.
52. Lewis, J.A. and G.M. Gratson, *Direct writing in three dimensions*. *Materials Today*, 2004. **7**(Compendex): p. 32-39.

53. Landers, R., et al., *Fabrication of soft tissue engineering scaffolds by means of rapid prototyping techniques*. Journal of Materials Science, 2002. **37**(Compendex): p. 3107-3116.
54. Yamada, A., F. Niikura, and K. Ikuta, *A three-dimensional microfabrication system for biodegradable polymers with high resolution and biocompatibility*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2008. **18**(Copyright 2008, The Institution of Engineering and Technology): p. 025035 (9 pp.).
55. Hoque, M.E., et al., *Fabrication using a rapid prototyping system and in vitro characterization of PEG-PCL-PLA scaffolds for tissue engineering*. Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 2005. **16**(Copyright 2006, IEE): p. 1595-610.
56. Lebel, L.L., *Fabrication de structures tridimensionnelles de nanocomposites polymères chargés de nanotubes de carbone à simple paroi*, in *département de génie mécanique* 2009, École Polytechnique de Montréal: Montréal. p. 223.
57. Lourdel, N., D. Therriault, and M. Levesque, *Identification of constitutive theory parameters using a tensile machine for deposited filaments of microcrystalline ink by the direct-write method*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2009. **19**(9): p. 095017 (7 pp.).
58. *Norland Electronic Adhesive 123T*. [cited 2013 24 October]; Available from: www.norlandsprod.com.
59. Madou, M.J., *Fundamentals of microfabrication*. 2002. CRC, Boca Raton, FL.
60. Farahani, R.D., et al., *Reinforcing epoxy nanocomposites with functionalized carbon nanotubes via biotin-streptavidin interactions*. Composites Science and Technology, 2012. **72**(12): p. 1387-1395.
61. Tarascon, J.-M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.

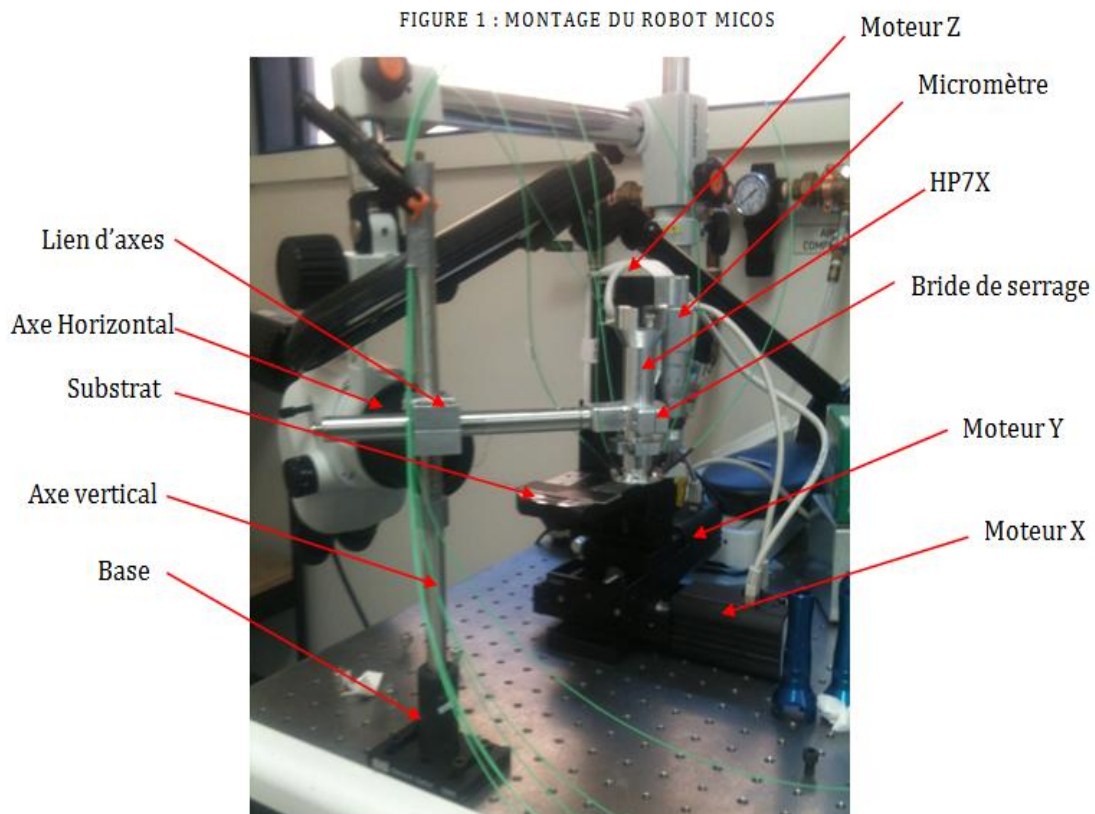
ANNEXE 1 –Procédure Robot Micos

Auteur : Pharit Pheng et Matthew Becker

Date d'introduction : 19/12/2011



1. DESCRIPTION DU MONTAGE



2. UTILISATION DU PROGRAMME LABVIEW

- Ouvrir le programme LabView et lancer le programme (Voir la mise en garde).
- Une boîte de dialogue demandera le type de connexion.


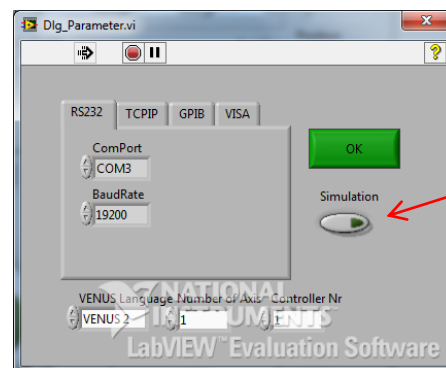
- Choisir les paramètres comme la Figure 15, RS232, ComPort=COM3 et BaudRate=19200 et appuyer sur *OK*.
- Choisir le type de parcours désirer et entrer les paramètres nécessaire.
- Appuyer sur GO pour faire lancer le robot MICOS.
-  *Mise en garde : Lorsque vous lancer le programme et que vous faites OK dans la boîte de dialogue, le robot se met en position de départ défini par l'utilisateur. Cela risque de causer des collisions, pour éviter cet incident, il faut partir le programme avant de placer l'aiguille ou d'enlever tout objet pouvant causer la collision.*

Figure 15 : Boîte de dialogue



SIMULATION
Pas de signal vers le

Le programme est présenté dans les prochaines figures. La boîte d'onglet permet de changer d'un programme vers un autre. Pour un déplacement choisir *GO TO*, pour un spiral rond, choisir *ROND* et pour un spiral carré, choisir *CARRE*. Avant de changer de programme, veuillez faire *STOP* d'abord. Cela permet au programme de sortir de la boucle et d'être prêt, l'indicateur communication sera clignotante et l'indicateur *Moving* sera éteinte.

Figure 16 : Programme pour spiral ROND

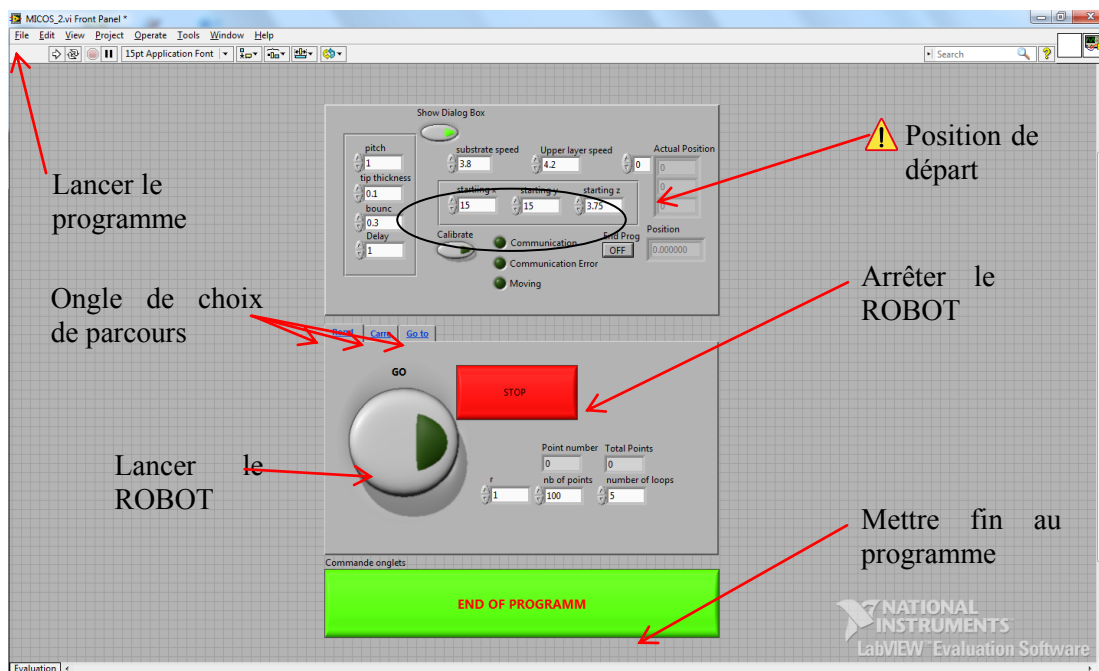


Figure 17 : Programme pour spiral Carré

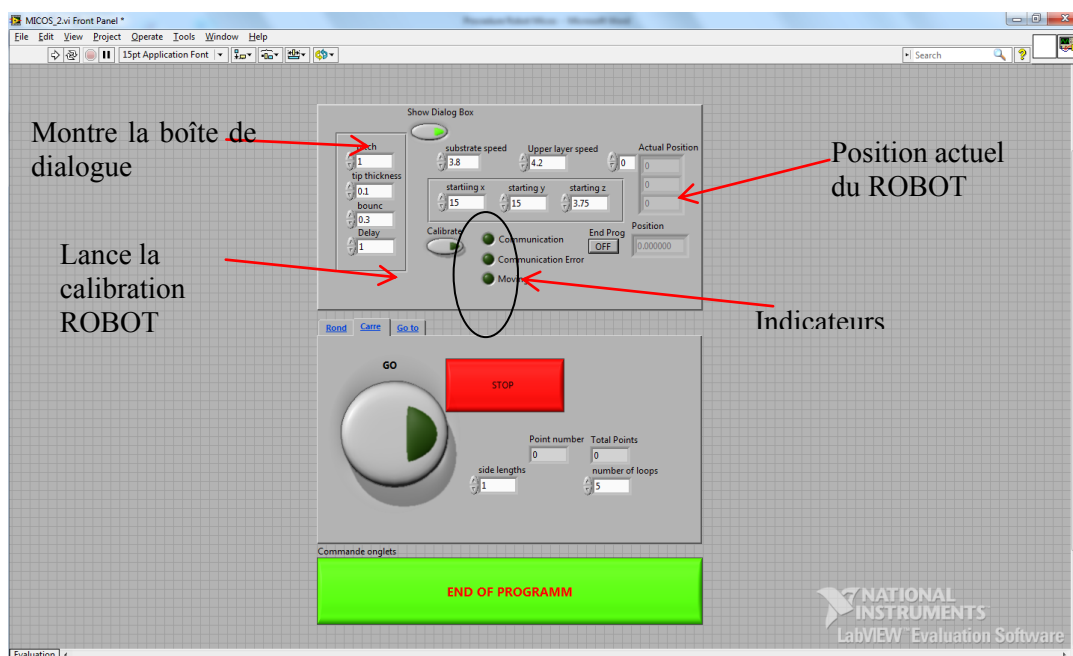
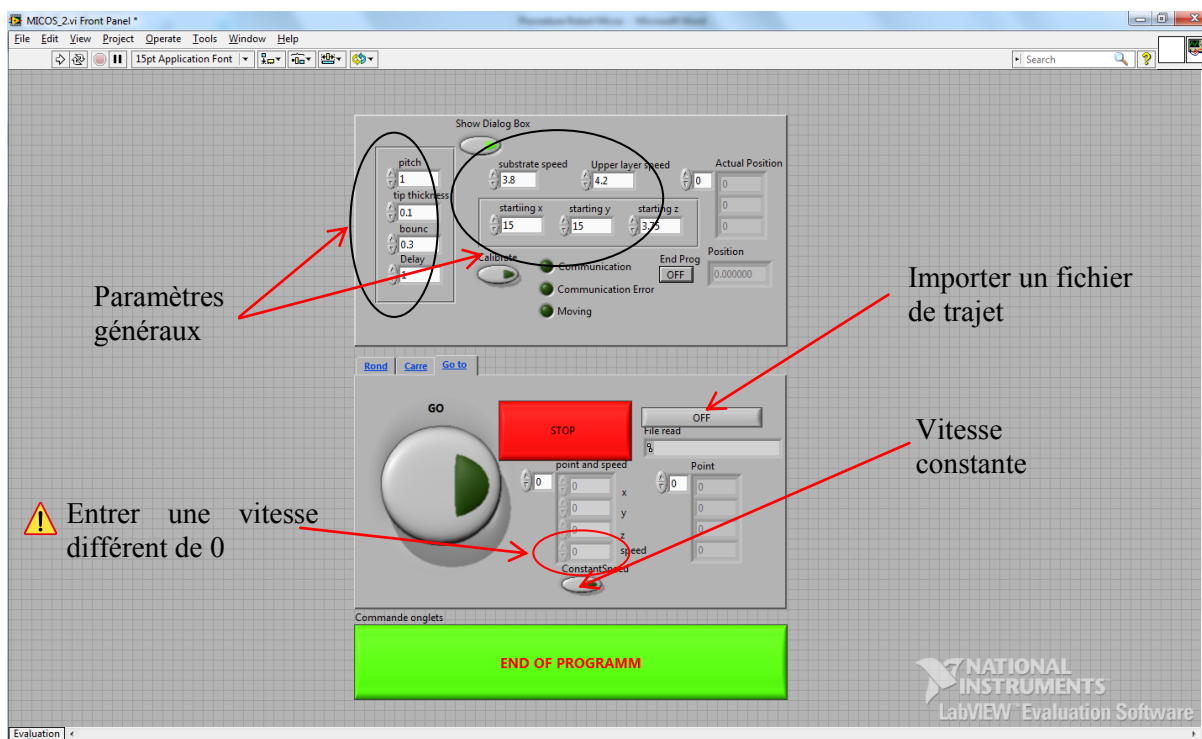


Figure 18 : Programme pour position et lecture de fichier



3. PARAMÈTRES ET PROGRAMMES

Généraux :

Paramètre	Définition
Pitch	Pas du spiral, [mm]
Tip thickness	diamètre de l'aiguille [mm]
Bounce	Mouvement de l'axe Z pour compensation du mouvement de l'aiguille lors de l'application de la pression dans le cylindre.
Delay	Facteur multiplicateur pour un délai de temps entre les points. Delay x 1000ms
Substrat speed	Vitesse du substrat
Upper layer speed	Vitesse de la couche supérieure
Starting X, Y, Z	Position de départ

ROND :

Paramètre	Définition
r	Rayon du spiral, [mm]
nb points	Nombre de points par spire
Number of loops	Nombre de spires
Point number	Numéro du point du trajet actuel
Totals Points	Nombre de point total

CARRE :

Paramètre	Définition
Side length	Longueur d'un côté du spiral carré, [mm]
Number of loops	Nombre de spires
Point number	Numéro du point du trajet actuel
Totals Points	Nombre de point total

GO TO :

Paramètre	Définition
Point and speed	Coordonnées vers lequel on veut se placer et la vitesse
Read File	Lecture d'un fichier ou non

4. INDICATEURS

- Lorsque le programme est lancé, l'indicateur *Communication* clignote.
- Lorsque le robot est en mouvement, l'indicateur *Moving* clignote.
- Lorsque le programme est arrêté ou s'il y a eu une erreur de communication, l'indicateur *Communication Error* s'allumera rouge.
- Si le programme est arrêté, *End Prog* deviendra *ON*.

5. PRÉCAUTION IMPORTANT

- ⚠ Lorsque le programme spiral *ROND* ou *CARRE* est lancé, LabView devra faire les calculs de la trajectoire, cela prendra quelque secondes, ensuite, le substrat se mettra à la position de départ et commencera le mouvement.
- ⚠ Pour mettre fin au programme lorsque le robot est en mouvement n'est pas possible, il faut faire *STOP* avant de faire *END OF PROGRAMM*.

- ⚠ Pour faire un mouvement avec le programme *GO TO*, il est très important d'entrer une valeur pour la vitesse autre que 0, sinon le programme va rester dans une boucle infini et risque de ne pas fonctionner.
- ⚠ Lorsque le robot est en mouvement en programme *GO TO*, le bouton *STOP* arrête le robot, appuyez sur *GO* pour repartir de la position actuelle.
- ⚠ Lorsque le robot est en mouvement en programme *ROND* ou *CARRE*, le bouton *STOP* arrête le robot, le bouton *GO* repart le robot en position de départ.
- ⚠ Il y a risque de collision lorsque le robot est en mouvement, éviter de placer des objets dans la trajectoire, vérifier les limites avec le bouton *Calibration*.

6. SÉCURITÉ

- Porter un sarrau de laboratoire, des gants et des lunettes de protection contre les rayons UV pour utiliser le robot MICOS.
- Vérifier toutes les manipulations avec le robot. Quelques fausses manipulations pourraient causer le robot à entrer en collision et causer d'importants dégâts.
- Il est conseillé de faire la calibration à chaque fois que vous utilisez le robot MICOS.