

Titre: Croissance de nanotubes de carbones en continu pour produire des harpes permettant de collecter les microgouttelettes d'eau du brouillard
Title:

Auteur: Jeanne Ouellet
Author:

Date: 2020

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ouellet, J. (2020). Croissance de nanotubes de carbones en continu pour produire des harpes permettant de collecter les microgouttelettes d'eau du brouillard
Citation: [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/5566/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/5566/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Jean-Luc Meunier, & Jason Robert Tavares
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Croissance de nanotubes de carbones en continu pour produire des
harpes permettant de collecter les microgouttelettes d'eau du brouillard**

JEANNE OUELLET

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Décembre 2020

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Croissance de nanotubes de carbones en continu pour produire des harpes permettant de collecter les microgouttelettes d'eau du brouillard

présenté par **Jeanne OUELLET**

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

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

Olivier HENRY, président

Jason Robert TAVARES, membre et directeur de recherche

Jean-Luc MEUNIER, membre et codirecteur de recherche

Carole E. BADDOUR, membre externe

DÉDICACE

À grand père, Ludovic Ouellet

Avec qui j'aurais aimée partager ce moment

REMERCIEMENTS

Un gros merci à ma famille pour votre amour et votre soutien qui m'ont permis de rester forte pendant cette aventure. À mes parents, Marie Josée Drouin et Robert Ouellet, pour votre exemple qui m'a aidé à persévérer. À ma sœur, Valérie Ouellet, pour ta joie contagieuse. À ma marraine, Denise Ouellet, pour tes conseils et ton support tout au long de mon parcours académique.

À Ludovic Ouellet (1923-2017), professeur émérite, directeur du département de chimie à l'Université Laval (1967-1972 et 1981-1985), président de la commission de recherche de l'Université Laval (1972-1978), président de l'Ordre des chimistes durant plusieurs années et grand père exceptionnel, tu seras toujours une source d'inspiration pour moi. Je suis fière d'être ta petite fille.

Merci à tous mes collègues de laboratoire pour m'avoir donné un environnement de travail chaleureux et rempli d'énergie. À l'équipe PhotoSEL, merci pour les nombreuses conversations qui m'ont aidé à avancer dans ce projet. Merci à l'équipe Blue Harvest pour vos suggestions qui m'ont permis d'avancer. Merci à Ulrich Legrand pour m'avoir guidé dans cette aventure. Pour le pionnier de l'équipe, Alessio Aufoujal, merci pour ta persistance qui a abouti aux résultats démarrant mon projet. Je te remercie pour être toujours là pour répondre à mes questions.

Merci au conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) pour la subvention de recherche et développement coopérative (RDC) qui a contribué au financement de ce projet. À Prima-Québec, merci d'avoir octroyé des fonds pour cette recherche. J'aimerais aussi remercier Awn Nanotech pour avoir initié le projet et pour avoir investi dans cette recherche.

Merci aux membres du jury pour avoir accepté de prendre le temps de lire et évaluer ce mémoire.

Merci à mon codirecteur, Jean-Luc Meunier, pour m'avoir accompagné avec ton savoir et ton expérience à travers ce projet. J'ai beaucoup apprécié tes efforts pour me garantir un environnement de travail confortable

Merci à mon directeur de recherche, Jason Robert Tavares, pour ta disponibilité et tes réponses rapides. Merci d'avoir toujours été direct avec moi et d'avoir cru en moi tel que je suis. Tu es toujours prêt à protéger le bien être en laboratoire de tes étudiants, ce qui m'a apporté beaucoup de réconfort durant les périodes difficiles de ce projet.

ACKNOWLEDGMENTS

I would like to thank all the team of McGill for welcoming me in their lab. To Frank Caporuscio, thank you for all your help and worries in the lab. To Kaustubh Basu, thank you for your support inside and outside the lab. Thanks for providing me your help with the scanning electron microscope. To Elmira Pajootan, thank you for your advice in all the carbon nanotubes experiments. To Shan Gao, thank you for providing us the data and micrograph at high resolution for the porous tubes and braids samples.

RÉSUMÉ

Chaque être humain doit consommer au minimum 2,5 L d'eau par jour pour survivre. Bien que la terre contienne suffisamment d'eau pour fournir toute la population, la mauvaise répartition de cette eau cause un stress hydrique dans certaines régions plus arides. Ces régions doivent se tourner vers des sources d'eau alternatives comme l'eau de mer et l'humidité de l'air afin de subvenir aux besoins de leur population. Pour les régions populeuses et à proximité de la mer, la désalinisation de l'eau de mer est la solution privilégiée. Cependant, dans les régions rurales, lorsqu'aucune source d'eau est disponible à proximité, des fermiers doivent payer autour de 90 % de leur salaire pour subvenir aux besoins en eau de leur famille et élevage. Certaines femmes et enfants doivent marcher jusqu'à 9 km chaque jour pour s'approvisionner en eau. Si ces régions sont sujettes à des brouillards réguliers, masses d'air humide contenant des gouttelettes d'eau en suspension, cette source est celle qui est envisagée. L'engorgement des filets usuels empêche la capture optimale de l'eau. Une géométrie de harpes, des fils parallèles verticaux, augmente l'efficacité du dispositif et celui-ci sera amélioré dans ce projet. De nombreuses recherches ont montré qu'une surface hydrophobe permet d'augmenter le taux de collecte d'eau dans ce genre de systèmes. Ce projet utilise des nanotubes de carbone (NTC) comme nanostructure hydrophobe. Les NTC sont formés de feuilles de graphènes enroulés, carbonés sp^2 ordonnées en nid d'abeille.

L'ajout de NTC sur des fils en acier inoxydable permet d'augmenter l'efficacité des harpes pour la collecte de brouillards. Les NTC sont produits avec la méthode de synthèse directe par déposition chimique en phase vapeur utilisant de l'énergie thermique pour effectuer la réaction (DCV – Th). Les expériences statiques ont permis de déterminer que les prétraitements d'attaque à l'acide chlorhydrique (35 – 38 %) durant 2 minutes et un traitement thermique dans l'argon à 850 °C durant 30 minutes permettent une couverture complète de NTC sur la surface des fils. Ceci s'explique parce que l'acide élimine partiellement la couche d'oxyde de chrome sur la surface des échantillons. Le traitement thermique permet une recristallisation de la structure des joints de grains. La combinaison de ces deux traitements permet de produire les sites nanométriques nécessaires à la croissance optimale des NTC. Habituellement, la procédure ne permet pas de produire des NTC sur de grandes surfaces. Dans le but d'augmenter l'échelle de production, le procédé est converti dans le cadre de ce projet en un procédé rouleau à rouleau (R2R). L'échantillon est installé sur deux rouleaux à l'entrée et à la sortie du réacteur. L'échantillon traverse la région réactive où les NTC sont synthétisés. Les expériences en R2R à vitesse nulle ont permis de

déterminer que la température optimale lors de la synthèse des NTC est de 775 °C avec un débit de la source de carbone, l'acétylène, de 45 sccm durant 5 minutes et un débit de gaz inerte, l'argon, de 600 sccm. Cette série d'expériences a aussi permis de déterminer que l'étape, suivant habituellement la synthèse, d'attente isothermique dans l'argon peut être éliminée sans affecter le résultat final. Les expérimentations d'ajout d'un mouvement constant dans ce système ont permis de confirmer que la croissance dynamique est possible. Dans le but d'améliorer les résultats, des expériences supplémentaires afin d'éliminer l'accumulation de contamination lors de ces expériences sont recommandées.

Une surface recouverte de NTC présente un angle de contact statique de 130 °. Les angles de contacts dynamiques de reculs ont présenté des comportements hydrophobes pour tous les échantillons, produits lors de nos expériences, ayant un recouvrement complet de NTC sur la surface. Les angles d'avancement ont été impossibles à mesurer, car la géométrie des échantillons ne permettait pas la stabilisation de l'angle lors des mesures. Finalement, des prototypes de harpes avec les fils recouverts de NTC ont permis une collecte d'eau 5,6 fois plus élevée que les prototypes ayant des fils nus. Des recherches supplémentaires sont nécessaires afin de lier le taux de collecte d'eau à la fraction de couverture de NTC réel et à la réaction face au rayonnement solaire pouvant chauffer une surface noire comme celle couverte de NTC.

ABSTRACT

Each human being must consume a minimum of 2.5 L of water per day to survive. Although the planet contains enough water to supply the entire population, the poor distribution of this resource causes water scarcity in arid regions. These regions must find alternative water sources such as sea water and air humidity in order to meet the needs of their people. For populous regions close to the sea, desalination of seawater is the preferred solution. However, in rural areas, when no water source is available nearby, farmers must pay around 90 % of their wages to provide water for their families and livestock. Some women and children must walk up to 9 km every day to get water. When these areas are subject to regular mists, moist air masses containing suspended water droplets, this source is the most promising considered. The clogging of standard nets prevents optimal water capture. A harp geometry, vertical parallel wires, increases the efficiency of the standard device and will be further improved in this project. Research has shown that a hydrophobic surface increases the rate of water collection. This project uses carbon nanotubes (CNTs) as the hydrophobic nanostructure, formed from coiled sheets of graphene, sp^2 carbon ordered in a honeycomb like structure.

Adding CNTs to stainless steel wires would increase the efficiency of mist water collection. CNTs are produced by the direct synthesis method by chemical vapor deposition using thermal energy to perform the reaction (DCV - Th). Static experiments have determined that pre-treatments of attack with hydrochloric acid (35 – 38 %) for 2 minutes and heat treatment in argon at 850 °C for 30 minutes allow a complete coverage of CNTs on the wire's surface. The acid partially removes the chromium oxide layer on the surface of the samples and the heat treatment allows recrystallization of the grain structure. The combination of these two treatments makes it possible to produce the nanometric sites necessary for optimal growth of the CNTs. However, the static experiments limit the CNT production to smaller areas. To increase the scale of production, the process is converted in this project to a roll-to-roll (R2R) process. In this method, the sample is installed on two spools at the entrance and exit of the reactor. The sample passes through the reactive region where CNTs are synthesized. The experiments in R2R at zero speed determined that the optimum temperature during the synthesis of CNTs is 775 °C with a flow rate of the carbon source, acetylene, of 45 sccm during 5 minutes and an inert gas flow rate of 600 sccm, argon. This series of experiments also determined that the step, usually following synthesis, of isothermal hold in argon can be excluded without affecting the end result. Additional experiments with constant movement added to this

system confirmed that dynamic growth is possible. In order to improve the results, additional experiments are recommended to eliminate the accumulation of contamination.

A surface covered with CNT has a static contact angle of 130 °. The receding contact angles exhibited hydrophobic behavior for all samples produced with complete CNT coverage on the surface. The advancing contact angles were impossible to measure because the geometry of the samples did not allow the stabilization of the angle during the measurements. Prototypes of harps with the wires covered with CNT yielded 5.6 times higher water collection than the prototypes with bare stainless-steel wires. More research is needed to link the rate of water collection to the actual CNT coverage fraction and the reaction toward the solar radiation that can heat a black surface like the CNT.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
ACKNOWLEDGMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XXI
LISTE DES ANNEXES.....	XXVI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Problématique.....	7
1.3 Objectif du projet de recherche	9
1.4 Plan du mémoire.....	9
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	11
2.1 Production d'eau	11
2.1.1 Désalinisation de l'eau de mer	11
2.1.2 Principe de mouillabilité d'une surface.....	13
2.1.3 Collecte de l'humidité de l'air.....	16
2.1.4 Collecte de brouillard	21
2.1.5 Analyse économique des méthodes.....	27
2.2 Nanotubes de carbones (NTC)	29

2.2.1	Structures des NTC	29
2.2.2	Histoire des NTC.....	31
2.2.3	Propriétés et applications des NTC	32
2.2.4	Méthode de synthèse	37
2.2.5	Mécanisme de croissance	41
2.2.6	Synthèse directe par DCV – th.....	42
2.2.7	Synthèse de NTC en continu	51
CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE.....		54
3.1	Objectifs	54
3.1.1	Objectif spécifique 1 : Synthèse de NTC sur un fil.....	55
3.1.2	Objectif spécifique 2 : Synthèse des NTC en continu.....	55
3.1.3	Objectif spécifique 3 : Capture d’eau sur un prototype	55
3.2	Méthodologie expérimentale.....	55
3.2.1	Montage expérimental.....	56
3.2.2	Protocole de synthèse de NTC	57
3.2.3	Caractérisation.....	63
CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONES		66
4.1	Expériences statiques	66
4.1.1	Conditions de réactions	66
4.1.2	Prétraitements sur les fils d’acier inoxydables	72
4.1.3	Modification de la position des échantillons dans le réacteur.....	78
4.2	Profil de température	80
4.2.1	Théorique	80
4.2.2	Profil réel de température dans l’axe du réacteur.....	82

4.3	Expériences dynamiques	83
4.3.1	Effet des conditions de synthèse	83
4.3.2	Effet secondaire sur le montage	86
CHAPITRE 5	COLLECTE D'EAU	87
5.1	Application du principe pour les harpes.....	87
5.1.1	Test d'angle de contact.....	87
5.1.2	Test de capture de brouillard	91
CHAPITRE 6	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	94
RÉFÉRENCES	96
ANNEXES	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 Exemples de valeur des paramètres de l'équation 3 et 4 pour certains matériaux de construction communs (Clus, 2007), © 2007 par Clus, O. Reproduit avec permission.	19
Tableau 2 Exemple de matériaux dessiccant avec leurs propriétés (Abulfateh, 2015), © 2015 par Abufateh, A. Distribution libre de droit	21
Tableau 3 Résumé des tailles des grilles (M) et harpes (H) comparées dans la Figure 16 (Shi et al., 2018), © 2018 par American Chemical Society. Reproduit avec permission	24
Tableau 4 Comparaison économique des différentes technologies de capture d'eau (Clus, 2007; Elashmawy & Alshammari, 2020; Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006; Jarimi et al., 2020; Mendoza-Escamilla et al., 2019; Qadir, Manzoor et al., 2018; Wade, 2001).....	28
Tableau 5 Comparaison des technologies de capture d'eau atmosphérique au niveau de la taille nécessaire des unités pour subvenir aux besoins de la population de la vallée entourant de Mont Boutmezguida dans la région d'Ifni au Maroc et au niveau de la fraction du salaire d'un fermier local attribué à l'achat d'eau potable (Clus, 2007; Elashmawy & Alshammari, 2020; Jarimi et al., 2020; Marzol, 2008; Mendoza-Escamilla et al., 2019; Qadir, Manzoor et al., 2018).....	29
Tableau 6 Énergie de surface de certaines structures cristalline à base de carbone (Nuriel et al., 2005), © 2005 par Elsevier B.V.. Reproduit avec permission.....	37
Tableau 7 Estimation grossières des paramètres de synthèse des NTC selon différentes méthodes utilisées, où PECVD signifie DCV – P; CVD signifie DCV et CNT signifie NTC (Ren, Lan, & Wang, 2013), © 2013 par Springer Nature. Reproduit avec permission	38
Tableau 8 Variation des conditions de synthèse des NTC utilisés lors des tests d'analyse de celles-ci sur les grilles.....	67
Tableau 9 Conditions de réaction des expériences dynamiques	84
Tableau 10 Angle de recul pour chacun des échantillons recouverts de NTC.....	90

LISTE DES FIGURES

Figure 1 Hiérarchie des exigences en eau (Selon la hiérarchie des besoins de Maslow) (WHO, 2013) © 2013 par WHO. Publication libre de droits	1
Figure 2 Utilisation de l'eau potable prélevée et consommée dans le monde (Morel, 2007).....	2
Figure 3 Ressources en eau potable par habitant dans le monde (m^3/an) © (Food and Agriculture Organisation [FAO] - Aquastat, 2019) © 2019 par la FAO. Distribution libre de droits	3
Figure 4 Répartition annuelle de précipitation (mm/an) dans le monde © (FAO - Aquastat, 2016) © 2016 par la FAO. Distribution libre de droits	4
Figure 5 Ressources en eau non conventionnelles (Programme mondial de l'UNESCO pour l'évaluation des ressources en eau (WWAP), 2019; Qadir, M., Sharma, Bruggeman, Choukr-Allah, & Karajeh, 2007; United Nation University - Institute for Water Environment and Health (UNU - INWEH), 2019) © 2019 par WWAP. Reproduit avec la permission de l'UNESCO	5
Figure 6 Pays membre du CCG (Sadek, 2018), © 2018 par la Bibliothèque de lois du congrès. Reproduit avec permission	6
Figure 7 Représentation des lieux où des projets de capture de brouillard ont été effectués ou sont planifiés (Klemm et al., 2012), © 2012 par Royal Swedish Academy of Sciences. Reproduit avec permission	7
Figure 8 Exemple de filet Raschel (Jarimi, Powell, & Riffat, 2020), License CC	8
Figure 9 Principe de DME (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002), © 2002 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission	12
Figure 10 Principe de DDE (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002), © 2002 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission	13
Figure 11 Représentation des tensions de surface observée sur un système de goutte d'eau sur une surface (Bruel et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission	14
Figure 12 Imperfections possible pouvant causer des erreurs dans les résultats d'angles de contacts (a) Une surface ayant des structures intégrées et (b) une surface étant chimiquement	

hétérogène. (Bruehl et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission.....	14
Figure 13 Principe de la méthode de Wilhelmy. (a) Les étapes d'un cycle sont (1) l'échantillon sec, (2) l'échantillon entre en contact avec le fluide, (3) l'échantillon est immergé et (4) l'échantillon est retiré du fluide. L'évolution de la force lors de ces cycles est représentée en (b) où les angles de contacts dynamiques peuvent être estimés. (Bruehl et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission	16
Figure 14 Représentation des différents rayonnements infrarouges permettant d'effectuer un bilan d'énergie par radiation d'une surface (Clus, 2007), © 2007 par Clus, O. Publication libre de droits.....	17
Figure 15 Principe de condensation active avec l'aide d'une membrane (Bergmair, D. et al., 2015), © 2015 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission	20
Figure 16 Comparaison des performances des harpes (H) par rapport à des grilles (M) d'un même diamètre de fils (même numéro et couleur) pour différentes proportions. Représenté par (a) le taux de collecte des brouillards et (b) le rythme de chute des gouttes. (Shi et al., 2018), © 2018 par American Chemical Society. Reproduit avec permission.....	23
Figure 17 Principe du dispositif de capture de brouillard conçu par Garrod et al en 2007 (Garrod et al., 2007), © 2007 par American Chemical Society. Reproduit avec permission.....	25
Figure 18 Concept du collecteur de brouillard conçu par Cao et al en 2014 (Cao et al., 2014), © 2014 par WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduit avec permission	25
Figure 19 Principe à l'échelle nanométrique permettant de collecter l'eau des brouillards proposés par Gursoy et al en 2017 (Gürsoy, Harris, Carletto, et al., 2017). License CC.....	26
Figure 20 Principe de l'ajout d'un matériel fibreux proposé dans un autre projet de Gursoy et al en 2017 (Gürsoy, Harris, Downing, et al., 2017), © 2017 par Elsevier. Reproduit avec permission	26
Figure 21 Modèle proposé par Park et al en 2016 combinant les particularités du scarabée du Namib, du cactus et de la plante pichet permettant de collecter un maximum d'eau (Park et al.,	

2016), © 2016 par Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. Reproduit avec permission	27
Figure 22 Structure des fils proposé par Shang et al en 2017 et principe de collecte d'eau sur ceux-ci (Shang et al., 2017), © par WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduit avec permission	27
Figure 23 Variation de l'orientation des feuilles de graphènes dans les NTC (Cadec, Vostrowsky, & Hirsch, 2010), © 2010 par Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduit avec permission	30
Figure 24 Principe d'enroulement des feuilles de graphènes (a) avec les vecteurs correspondants (b) (Odom, Huang, Kim, & Lieber, 2000), © 2000 par American Chemical Society. Reproduit avec permission	31
Figure 25 Schéma des trois configurations possibles d'empilement des couches de graphènes (Charlier et al., 1991), © 1991 par American Physical Society. Reproduit avec permission	31
Figure 26 Utilisation des NTC - M comme un sommet d'un microscope de force atomique. Au centre de la fibre de carbone formé par vapeur (VGCF) il y a un NTC – M qui forme le sommet (Ajayan & Zhou, 2001), © 2001 par Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Reproduit avec permission.	34
Figure 27 Conductivité thermique (a) entre 3 et 300 K, La ligne pleine représente des NTC seul ($d = 14$ nm), les lignes brisées et pointillées représente des petit ($d = 80$ nm) et des large ($d = 200$ nm) agglomérations de NTC – M (Kim et al., 2001) et (b) entre 200 et 400K pour des NTC (Ligne solide) comparée à une couche de graphite (Ligne tiret pointillée) et un plan de graphite AA (Ligne pointillée). Des résultats expérimentaux (formes vides) sont comparé aux résultats calculés (triangles pleins) (Berber et al., 2000), © 2000 par American Physical Society. Reproduit avec permission	36
Figure 28 (a) Micrographie SEM et (b) représentation schématique de la différence structure des NTC produit par DCV - P comparé à DCV – Th (Bower, Zhu, Jin, & Zhou, 2000), © 2000 par AIP Publishing. Reproduit avec permission	41

Figure 29 Mécanismes généraux de croissance de NTC: (a) Croissance à la base et (b) croissance au sommet. (Sinnott, S. B. et al., 1999) © 1999 Elsevier Science B.V.. Reproduit avec permission	42
Figure 30 Micrographes des nanostructures observées lors des prétraitements de la synthèse directe permettant la croissance de NTC sans catalyseur externe (a) après l'attaque à l'acide (HCl) de 5 min et (b) en ajoutant un traitement thermique de 30 min à 850°C à (a) (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission	43
Figure 31 Procédure développée par Baddour et al pour la croissance des NTC sur des substrats d'acier inoxydable SS 304 (Baddour et al., 2009), © 2009 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission	44
Figure 32 Schéma de l'installation de DCV (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission	44
Figure 33 Procédure simple pour la croissance des NTC sur les grilles d'acier inoxydable utilisé lors des expériences de cette section	45
Figure 34 Montage modifié par Hordy et al en 2011 (Hordy, 2011), © 2011 par Hordy, N. Reproduit avec permission	45
Figure 35 Taux de couverture de NTC synthétisé sur la surface des substrats plats d'acier inoxydable (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission.....	47
Figure 36 Température en fonction du temps lors des expériences de synthèse des NTC de Carole Baddour (Baddour, 2010) © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec autorisation	48
Figure 37 Effet du débit (Gauche) et de la durée (Droite) d'acétylène sur le diamètre des NTC produits (Hordy et al., 2013) © 2013 par Elsevier Ltd. Reproduit avec autorisation	49
Figure 38 Moyenne de la longueur de la forêt (Axe principal) et la moyenne du diamètre des NTC (Axe secondaire) en fonction de l'étape d'attente dans l'argon à 700 °C (Hordy et al., 2013) © 2013 par Elsevier Ltd. Reproduit avec autorisation.....	50
Figure 39 Micrographes représentant l'effet de la température et de la pression sur la structure des NTC produit par DCV - Th (Li, W. Z., Wen, & Ren, 2002) © 2002 par Springer Nature. Reproduit avec autorisation.....	51

Figure 40 Schéma du réacteur de production de NTC continu par DCV – Th développé par Guzman de Villoria et al en 2011 (Guzmán de Villoria et al., 2011) © 2011 par American Chemical Society. Reproduit avec autorisation	52
Figure 41 Schéma du montage de DCV activé par laser utilisé afin de produire des NTC par Arkhipov en 2018. (Arkhipov, 2018) © 2018 par AIP Publishing.. Reproduit avec autorisation	53
Figure 42 Vue générale simplifiée du montage de DCV-Th permettant de produire des NTC.....	57
Figure 43 Schéma représentant chacune des étapes d'expériences avec les paramètres manipulés permettant de progresser vers l'objectif d'obtention de NTC en continu (dynamique).....	59
Figure 44 Bateau de quartz permettant de supporter les échantillons lors des expériences.....	60
Figure 45 Schéma simple des manipulations dans le réacteur avec les valeurs de base tirées des résultats de Baddour et Hordy où sccm signifie Centimètre cube standard par minutes [à 0 °C et 100 kPa].....	61
Figure 46 Résultats du modèle de la concentration d'oxygène à la sortie du réacteur lors des purges en fonction de la durée d'injection d'argon à 2500 sccm	61
Figure 47 Modélisation COMSOL de la concentration d'acétylène en fonction du temps et de la position dans le réacteur à un débit d'acétylène de 45 sccm et d'argon à 600 sccm.....	63
Figure 48 Méthode de la goutte posée permettant de mesurer (a) l'angle d'avancement et (b) l'angle de recul (Briel et al., 2019) © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission	64
Figure 49 Modèle de conception des harpes où (1) substrat (Matériel : acier inoxydable nu ou couvert d'une couche nanométrique de NTC, $R_f = 8.9 * 10^{-5}$ m, $L_f \sim 3$ m et $e = 8 * 10^{-4}$ m), (2) Vis en acier inoxydable (Type : 10-32) et (3) Plaques en acier inoxydable. (Aufoujal, 2020) © 2020 par Aufoujal, A. Reproduit avec permission.....	65
Figure 50 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction du débit d'acétylène de (a),(b) 22.5 sccm; (c),(d) 45 sccm; (e),(f) 68 sccm.....	68
Figure 51 Comparaison de l'absorption de carbone en fonction du débit d'acétylène injecté dans le réacteur	69

Figure 52 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction du temps d'injection d'acétylène. (a) et (b) 2 min; (c) et (d) 5 min; (e) et (f) 15 min	70
Figure 53 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction de la durée de l'attente dans l'argon (a) et (b) l'attente est de 0 min ; (c) et (d) l'attente est de 5 min Ar; (e) et (f) l'attente est de 15 min Ar	71
Figure 54 Apparence à l'échelle macroscopique des échantillons traités uniquement à l'attaque à l'acide. Aucune présence de NTC n'est observée, les NTC ou le carbone amorphe étant révélés par un revêtement noir sur les échantillons.	73
Figure 55 Absorption de carbone sur les échantillons obtenus lors des tests d'attaque à l'acide ...	74
Figure 56 Micrographes obtenus sur les fils d'acier inoxydable pour différents traitements d'attaque à l'acide. (a) = 0min HCl et (b) = 2 min HCl	74
Figure 57 Allure des échantillons à la sortie du réacteur. (a) Témoin, (b) 0 min dans l'acide, (c) 1 min dans l'acide, (d) 2 min dans l'acide, (e) 5 min dans l'acide, (f) 7 min dans l'acide	75
Figure 58 Comparaison de l'absorption de carbone lors des expériences avec le traitement thermique pour différentes périodes d'attaque à l'acide.	76
Figure 59 Micrographe des échantillons avec le traitement thermique. Temps dans l'acide : (a), (b) 0 min; (c), (d) 1 min; (e), (f) 2 min; (g), (h) 5 min.....	77
Figure 60 Micrographe pour l'échantillon à 7 minutes d'attaque à l'acide	78
Figure 61 Comparaison des micrographes des échantillons obtenus lors des synthèses statiques en position R2R pour différentes températures de synthèse. Les températures de synthèse sont (a) 700 °C et (b) 725 °C ⁵	79
Figure 62 Comparaison des micrographes des échantillons obtenus lors des synthèses statiques en position R2R pour différentes conditions de gaz (a) 5 min C ₂ H ₂ et 10 min Ar et (b) 10 min C ₂ H ₂ et 0 min Ar	80
Figure 63 Profil de température (K) obtenu avec un ruban avec l'aide de COMSOL à l'entrée de la zone chaude (gauche) et à la sortie (droite) de cette même région de longueur de 27,94 cm	81
Figure 64 Profil de températures radiales à au centre de la zone réactive en fonction du temps après la mise en tension du four. À gauche sur l'ensemble du rayon et à droite sur une zone très	

restreinte incluant le fil et permettant de voir la limite entre l'échantillon et l'atmosphère d'argon.	82
Figure 65 Profil de température dans le réacteur en fonction de la commande de température imposée au contrôleur du four. Les lignes pointillées (a) et (d) représentent les extrémités du boîtier du four tubulaire et les lignes (b) et (c) représentent les extrémités des éléments chauffants du four.....	83
Figure 66 Micrographes présentant des NTC dans des conditions dynamiques d'une vitesse de 5,59 cm/min à 725 °C.....	85
Figure 67 Micrographie d'autres conditions de croissances dynamiques de NTC (a) à 725 °C et une vitesse de 2,79 cm/min (b) 740 °C ⁹ avec une vitesse de 5.58 cm/min.....	85
Figure 68 Contamination du réacteur observé après une seule expérience à gauche sur la vitre de la chambre en aval du four et à droite sur le tube de quartz à en amont du four en suivant le débit des gaz.	86
Figure 69 (a) Phénomène observé lors des tests d'angle de contact sur les fils recouvert de NTC et (b) effet sur la prise de mesure perpendiculaire au fil.....	88
Figure 70 Bilan de forces majeures dans le système de la goutte sur un fil.....	88
Figure 71 Hypothèse de la géométrie de la surface de contact entre le liquide et le solide.....	89
Figure 72 Résultat calculé du bilan des forces sur la goutte d'eau sur un fil recouvert de NTC ...	90
Figure 73 Taux de collecte d'eau en fonction de la durée du prétraitement d'attaque à l'acide effectué avant la synthèse de NTC.....	92
Figure 74 Résultats de test de harpes avec des fils d'acier inoxydable effectué par A. Aufoujal (Aufoujal, 2020) © 2020 par Aufoujal, A. Reproduit avec autorisation.....	93
Figure 75 Comparaison des résultats obtenus par la littérature (Bleu) en comparaison avec les résultats obtenus dans ce projet (Rouge) (Bai et al., 2014; Jiang, Savarirayan, Yao, & Park, 2019; Shi, Anderson, Tulkoff, Kennedy, & Boreyko, 2018; Yu et al., 2017)	93

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

%AC	Pourcentage d'absorption de carbone
(n, m)	Indice d'enroulement des NTC
a_g	Accélération gravitationnelle
CBL	Collecteur de brouillard large
CBS	Collecteur de brouillard standard
CCG	Conseil de coopération des États arabes du golfe
C_h	Vecteurs d'enroulement des NTC
c_j	Concentration du gaz j (mol/m^3)
C_{p_n}	Capacité thermique de l'élément n (J/kg.K)
D	Diamètre des fils des composant les dispositifs de collecte de brouillards
DCV – P	DCV Plasma
DCV – Th	DCV Thermique
DCV	Déposition chimique en phase vapeur
DDE	Distillation à détente étagées
D_j	Coefficient de diffusion du gaz j (m^2/s)
DME	Distillation à Multiple Effet
e	Espace entre les fils parallèles sur les harpes
F_v	Vecteur de densité de force (N/m^3)
f_b	Intégrale du composant vertical γ_{lg} sur tout le périmètre de la surface
FC	Fibres de carbones
FEG	Canon à émission de champs
F_g	Force gravitationnelle
F_{ls}	Force d'adhésion entre la phase liquide et solide

f_w	Intégrale du composant vertical ($\gamma_{lg} * \cos(\theta)$) sur tout le périmètre de la surface
H	Harpes
h_c	Coefficient de transfert de chaleur convectif (12,4 W/m ² .°C)
$h_{r,i}$	Coefficient de transfert de chaleur radiatif (6.1(ϵ_i) (W/m ² .°C))
i	Élément considéré (matériaux utilisé sur la surface : mat ou ciel : s estimé à T _s)
I_0	Flux solaire incident (1000 W/m ²)
J_j	Vecteur du flux diffusif massif du composant j (mol/m ² .s)
k_n	Conductivité thermique de l'élément n (W/m.K)
L_f	Longueur totale des fils des harpes
L_{sec}	Longueur d'une sécante traversant un cercle quelconque
L_x	Composante 1D perpendiculaire à l'axe de la surface S _f
L_y	Composante 1D parallèle à l'axe de la surface S _f
$L_{zone\ réactive}$	Longueur de la zone réactive
M	Grilles
m_1	Masse des échantillons avant la synthèse de NTC
m_2	Masse des échantillons après la synthèse de NTC
MAD	Dirhams, monnaie du Maroc
$m_{collecte}$	Taux de collecte d'eau des dispositifs de collecte d'eau
MEB	Microscope électronique à balayage
m_g	Masse de la goutte
NFC	Nanofibres de carbone
n_j	Nombre de moles du gaz j (mol)
NTC – 1	NTC monocouche
NTC – 2	NTC bicouche

NTC – M	NTC multicouche
NTC	Nanotubes de carbone
P	Espace entre les fils des composant les dispositifs de collecte de brouillards
p	Longueur totale du périmètre d'un substrat homogène
p_j	Pression partielle du gaz j (kPa)
Pr	Nombre de Prantl
Q	Source de chaleur (W/m^3)
q	Vecteur de flux thermique (W/m^2)
q_0	Vecteur de flux thermique sur la surface (W/m^2)
R_{parf}	Constante des gaz parfait (J/mol.K)
R_c	Rayon d'un cercle quelconque
R2R	Rouleau à rouleau
Ra_D	Nombre de Rayleigh avec un diamètre (D) comme élément de longueur
R_f	Rayon des fils des harpes
R_g	Rayon d'une goutte d'eau
R_j	Taux de réaction du gaz j ($\text{mol/m}^3.\text{s}$)
R_{vis}	Réflectance du spectre solaire
SC	Coefficient d'ombre
S_f	Élément de surface
St	Nombre de Stokes
T_g	Température du gaz parfait (K)
T_a	Température atmosphérique
T_{ext}	Température du milieu extérieur
$t_{\text{résidence}}$	Temps de résidence des échantillons dans la zone réactive

T_s	Température de l'atmosphère à proximité de la surface (Estimé à $T_a - 10^\circ\text{C}$)
T_s	Température de la surface
u	Vecteur de vitesse (m/s)
V	Volume immergée
V_g	Volume du gaz (m^3)
V_{bobine}	Vitesse angulaire de la bobine des expériences R2R
V_{fil}	Vitesse du fil durant les expériences R2R
$V_{\text{m,pas/10 000 sec}}$	Vitesse angulaire du moteur dans les unités du contrôleur
$V_{\text{m,rpm}}$	Vitesse angulaire du moteur en rpm
W_{ls}	Travail entre la phase liquide et solide
W_s	Travail résultant sur l'interface liquide solide
W_{sg}	Travail entre la phase solide et gazeuse sur la surface de contact liquide solide
γ	Tension de surface
γ_{lg}	γ entre la phase liquide et gazeuse
γ_{sg}	γ entre la phase solide et gazeuse
γ_{sl}	γ entre la phase solide et liquide
$\Delta\rho_{l-g}$	Différence de densité entre la phase liquide et la phase gazeuse
ε_i	Émissivité sur le spectre thermique de l'élément considéré
θ	Angle de contact de l'étape effectué lors des mesures du test de Wilhelmy
θ_f	θ_Y entre le fil et la droite hypothétique
$\theta_{g'}$	θ_Y entre la goutte et la droite hypothétique
θ_Y	Angle de contact
ρ_j	Masse volumique du gaz j (kg/m^3)
ρ_n	Masse volumique de l'élément n (kg/m^3)

σ	Tenseur des contrainte visqueuses
φ	Angle sous-tendant deux point de la circonférence d'un cercle quelconque
φ_f	φ entre les deux extrémités du contact entre goutte/fil du côté du fil
φ_{fy}	φ entre les deux extrémités du contact entre le liquide et le solide dans L_y
φ_g	φ entre les deux extrémités du contact entre goutte/fil du côté de la goutte
WHO	Organisation mondiale de la santé

LISTE DES ANNEXES

Annexe A Représentation des Pièces sur mesure du montage.....	99
Annexe B Test d'intégrité des pièces de plastiques	101
Annexe C Programmation Arduino.....	105
Annexe D Modélisation COMSOL.....	107
Annexe E Méthode de calcul des éléments de surface du système de la goutte sur le fil.....	114
Annexe F Autres stratégies de collecte d'eau	117

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Le corps humain a deux besoins essentiels pour assurer sa subsistance à court terme : manger et boire. Ces besoins sont directement ou indirectement liés à l'eau. En effet, l'être humain est composé à 70 % d'eau (Falkenmark, 2009), dont 2,5 à 3 L (World Health Organization [WHO], 2013) doivent être renouvelés tous les jours. De plus, l'eau est essentielle afin de produire notre nourriture. Dans la Figure 1, tous les besoins en eau sont présentés dans l'ordre de leur urgence pour la santé et d'autres bénéfices.

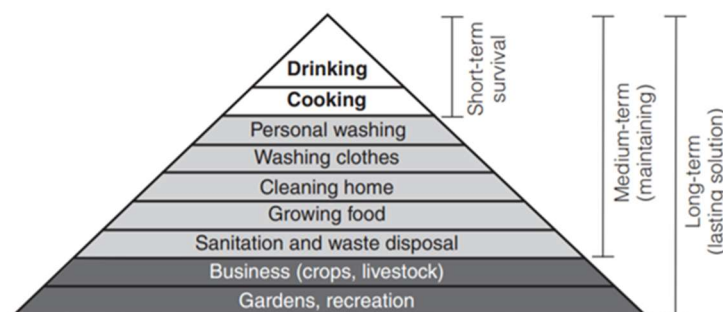


Figure 1 Hiérarchie des exigences en eau (Selon la hiérarchie des besoins de Maslow) (WHO, 2013) © 2013 par WHO. Publication libre de droits

L'eau nécessaire à la production alimentaire représente 70 % de l'eau potable prélevée mondialement (Morel, 2007), les 30 % restant correspondent à un usage domestique, industriel et municipal, comme indiqué à la Figure 2. Chacun de ces secteurs consomme différentes quantités de l'eau totale prélevée. Les fractions présentées dans le centre de la Figure 2 sont basées sur le volume total qui ne retourne pas dans le milieu de prélèvement. De plus, le niveau d'industrialisation des pays augmente les standards de confort de la population ce qui restreint la proportion d'eau destinée pour les besoins de survie. Par exemple, l'électricité est l'un des plus grands facteurs contribuant au confort des particuliers. La totalité des procédés à grande échelle de production d'électricité nécessite de l'eau. Pour l'énergie thermique et nucléaire, une grande quantité d'eau de refroidissement est nécessaire afin de produire l'électricité ce qui contamine celle-ci. De plus, l'eau est la base de l'hydroélectricité (Biswas & Tortajada, 2009).

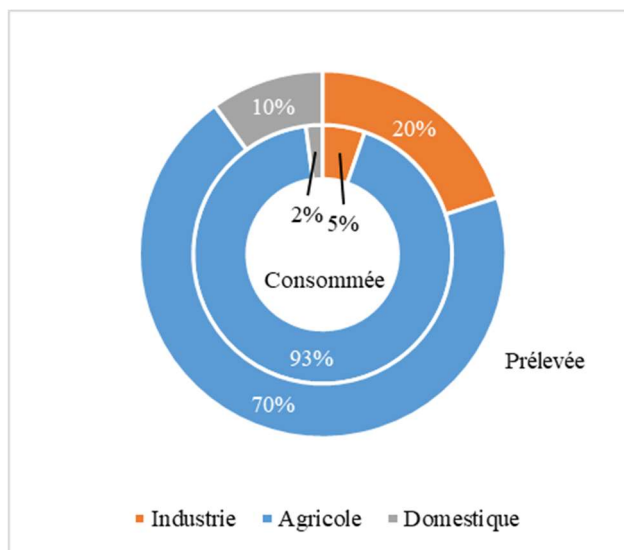


Figure 2 Utilisation de l'eau potable prélevée et consommée dans le monde (Morel, 2007)

Bien que la quantité d'eau sur terre soit égale à 1,4 Milliard de km^3 , seulement 2,5 % de cette eau est potable (Morel, 2007) et donc utilisable pour les applications mentionnées dans la Figure 2. De plus, cette eau potable n'est pas nécessairement accessible. Des 35 millions de km^3 d'eau douce, 69,5 % forment les glaciers et le pergélisol (Morel, 2007), glace permanente dans les régions polaires et en altitude. En théorie, il en reste suffisamment pour subvenir au besoin de la population totale mondiale, si l'on se fie seulement aux chiffres moyens. En pratique, certains pays vivent dans des conditions de stress hydrique sévère. Dans la carte présentée en Figure 3, il est possible d'observer les ressources en eau potable dans le monde. Cette carte permet de faire ressortir certains pays qui sont affectés par un stress hydrique important, notamment au nord de l'Afrique et au Moyen-Orient.

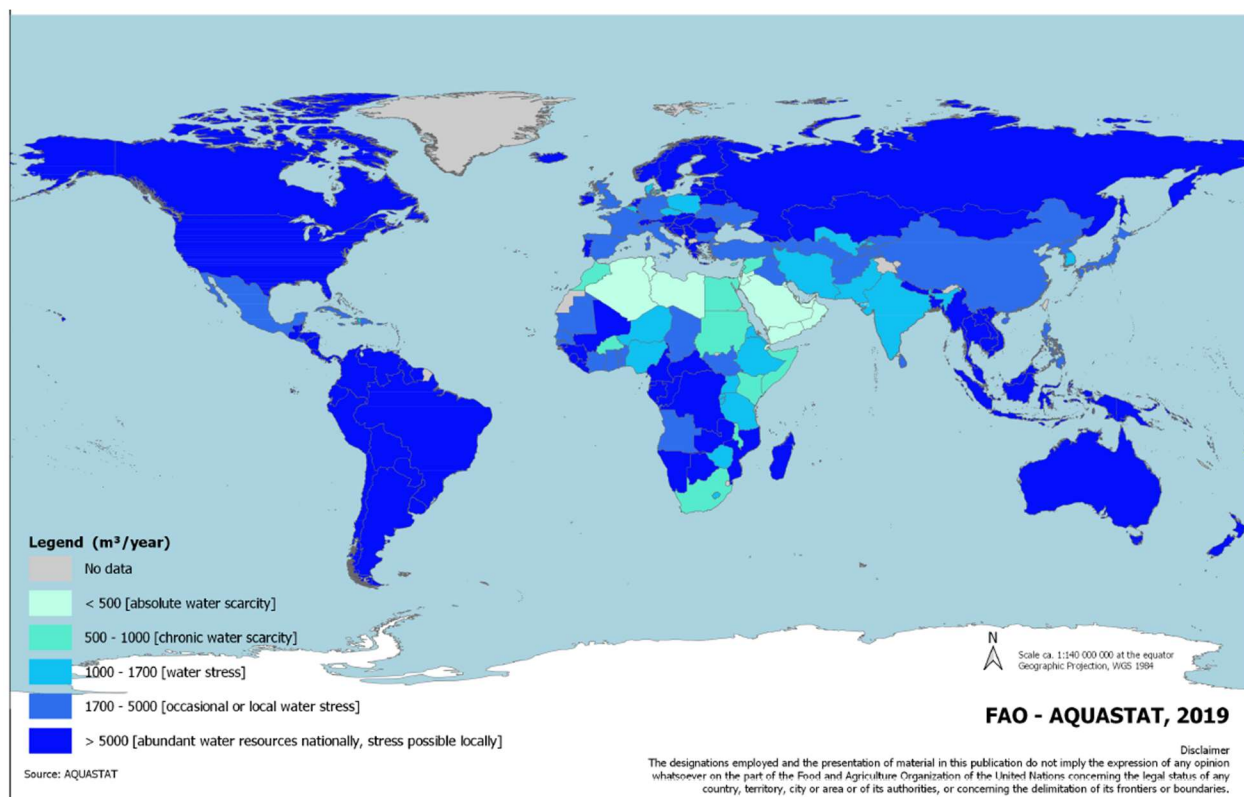


Figure 3 Ressources en eau potable par habitant dans le monde (m³/an) © (Food and Agriculture Organisation [FAO] - Aquastat, 2019) © 2019 par la FAO. Distribution libre de droits

Le stress hydrique a trois causes principales : la disponibilité, l'accès et la gestion de l'eau. Le premier est l'absence de matières premières, l'eau potable, en quantité suffisante pour répondre aux besoins de la population. Le second est le niveau de développement des infrastructures pour contrôler le stockage, la distribution et l'accès à l'eau. Le troisième est la capacité de gérer la distribution des services. (FAO, 2012)

Dans ce mémoire, la première cause de stress hydrique est visée. Elle est principalement causée par une répartition inégale des ressources à travers le monde ce qu'il est possible d'observer dans les Figure 3 et 4. Un parfait exemple de comparaison faisant ressortir cette inégalité des ressources est la situation du Canada par rapport à celle d'Israël et de la Jordanie. Pendant que les ruisseaux canadiens déversent 9 % de l'eau douce disponible sur la planète pour une population équivalente à 0,5 % de la population mondiale (Gouvernement du Canada, 2017), Israël et la Jordanie font face à une salinisation de leurs plans d'eau, déjà minimaux, en raison de prélèvement au-delà des capacités de renouvellement pour combler les besoins de la population. (Kharraz, El-Sadek, Ghaffour, & Mino, 2012)

De plus, le renouvellement de cette ressource peut diminuer ou augmenter le stress hydrique d'une région. Il est possible d'observer sur la Figure 4, que la quantité de précipitation est très inégale au travers le monde. Les précipitations sont les meilleures méthodes naturelles permettant le renouvellement rapide des ressources terrestres en eau.

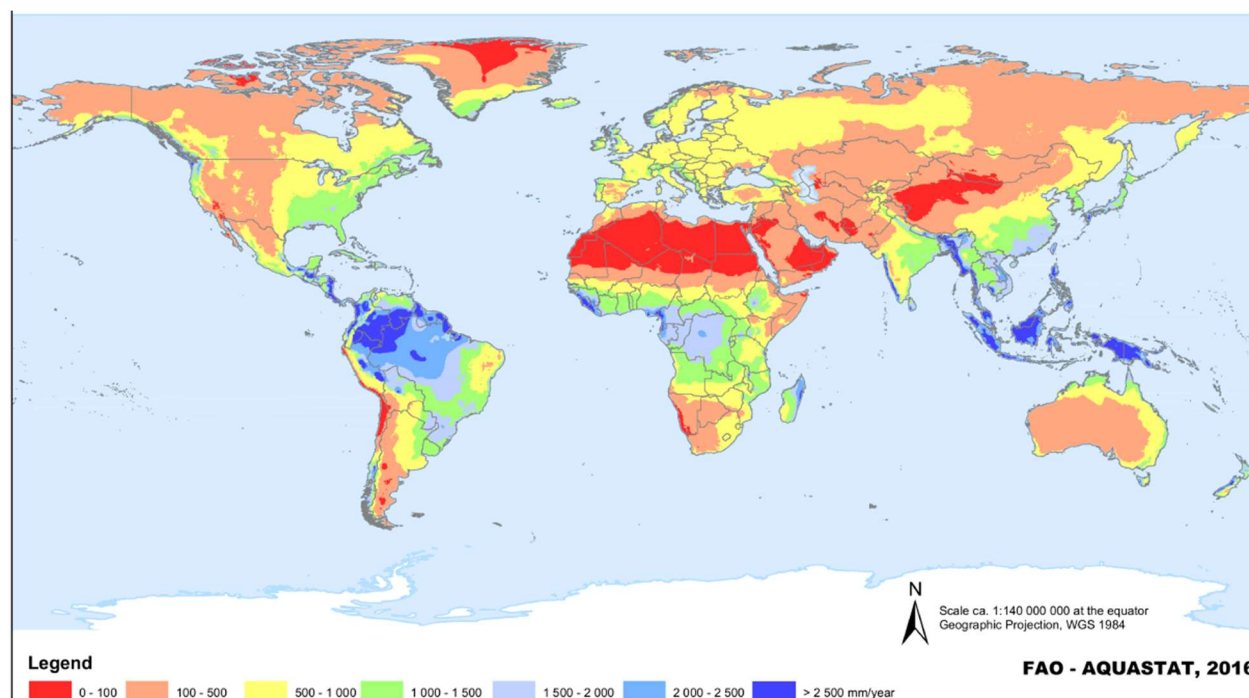


Figure 4 Répartition annuelle de précipitation (mm/an) dans le monde © (FAO - Aquastat, 2016)
© 2016 par la FAO. Distribution libre de droits

Bien que l'eau soit une ressource renouvelable, une rivière prend en moyenne 16 jours, un marais prend 5 ans, un lac prend 17 ans et l'eau souterraine prend 1400 ans pour se renouveler. Ces valeurs varient selon l'étendue d'eau. Par exemple, pour le lac Baikal, en Russie, cette valeur est 380 ans (Rodda & Shiklomanov, 2003). Si la consommation de l'eau locale est au-delà de la capacité de renouvellement de ces sources d'eau potable naturelle, la ressource se videra ou sera contaminée par l'eau salée des océans et mers.

Afin de diminuer la contrainte imposée sur les ressources terrestres, de nombreux pays arides et semi-arides se sont tournés vers les ressources non conventionnelles en eau potable présentée dans la Figure 5. Cependant, il est très difficile de transposer celles-ci dans toutes les régions sèches ce qui nuit au partage des technologies. En effet, celles-ci dépendent de la météorologie incluant l'humidité et le vent, la géographie au niveau des montagnes et la proximité des océans et les

ressources financières et humaines. Les sources d'eau alternatives comparées dans ce mémoire sont l'eau de mer et l'humidité de l'air.

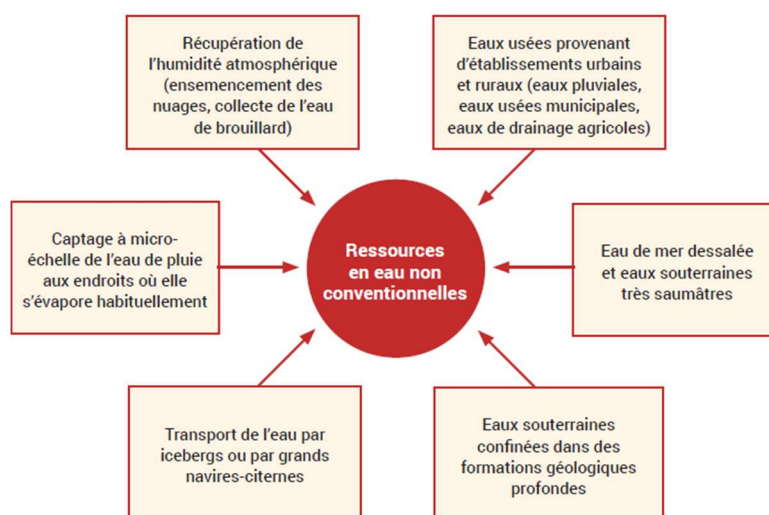


Figure 5 Ressources en eau non conventionnelle (Programme mondial de l'UNESCO pour l'évaluation des ressources en eau (WWAP), 2019; Qadir, M., Sharma, Bruggeman, Choukr-Allah, & Karajeh, 2007; United Nation University - Institute for Water Environment and Health (UNU - INWEH), 2019) © 2019 par WWAP. Reproduit avec la permission de l'UNESCO

Lorsqu'un pays est voisin d'une étendue d'eau salée, océans et mers, la technologie de désalinisation de cette eau est envisagée. En effet, la désalinisation de l'eau de mer, incluant les océans dans ce mémoire, est la source d'eau potable principale de l'ensemble des pays du Conseil de coopération des États arabes du golfe (CCG) (Figure 6). Dans le CCG, 70 % de l'eau domestique proviennent de cette source (Kharraz et al., 2012). Il est à noter que ces pays ont les ressources financières pour cette technologie grâce aux revenus pétroliers.



Figure 6 Pays membre du CCG (Sadek, 2018), © 2018 par la Bibliothèque de lois du congrès.

Reproduit avec permission

La capacité de production économique d'eau potable d'une usine de désalinisation de l'eau de mer classique est minimalement à 100 m³ par jour (FAO, 2006) ce qui est un volume permettant de subvenir aux besoins de survie minimale d'environ 13 000 personnes selon les critères de l'Organisation mondiale de la Santé (WHO), et approximativement 5 000 personnes si l'on ajoute les critères minimaux d'hygiène de l'WHO (WHO, 2013). Il existe des usines de capacité moins élevée à 20 m³ par jour, mais le coût énergétique de production de cette eau est plus du double par rapport aux autres technologies de désalinisation (Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006). Les villages ayant une population inférieure à 5 000 - 13 000 individus doivent trouver d'autres possibilités pour trouver de l'eau potable.

Certaines régions rurales, principalement montagneuses et côtières, sont sujettes à plus de journées de brouillard que de pluies. Le brouillard est une suspension de gouttelettes d'eau liquide, d'un diamètre allant de 1 à 50 µm, dans l'air et à proximité du sol. La capture de ces gouttelettes d'eau avec l'aide d'un obstacle tel un filet est une solution économique à petite échelle pour ces villages. Ces filets sont conçus afin de promouvoir la capture et la coalescence des gouttelettes provenant des brouillards sans nécessiter d'ajout externe d'énergie. Des technologies permettant d'obtenir de l'eau de cette façon ont été testées dans de nombreuses régions désertiques représentées par des points sur la carte dans la Figure 7. L'eau collectée sur les filets nécessite une quantité minimale de traitement supplémentaire pour la rendre acceptable à la consommation humaine.



Figure 7 Représentation des lieux où des projets de capture de brouillard ont été effectués ou sont planifiés (Klemm et al., 2012), © 2012 par Royal Swedish Academy of Sciences. Reproduit avec permission

La région d'Ifni, au Maroc, est un parfait exemple d'une application des filets de brouillards (Marzol, 2008). La météorologie de cette région est caractérisée par un faible taux de précipitation de 99,1 mm de pluies par année dont 54 % sont concentrés durant les trois mois d'hiver. En revanche, l'humidité relative de cette région est très élevée, équivalente à une moyenne de 76 %. Le nombre de journées de brouillards observé dans les villes côtières de Boulaalam et Boutmezguida sont respectivement de 170 et 112 jours. Sans l'utilisation d'une source d'eau alternative, les puits s'assèchent lors des sécheresses et la population se doit alors d'acheter de l'eau à un prix de 0,00864 \$CAD par litre (0,06 dirham [MAD]/L où 1 MAD [Monnaie du Maroc] = 0,144 \$CAD [Monnaie du Canada], en date du 29 octobre 2020 (XE, 2020)), ce qui est exorbitant pour la population locale. Certains fermiers se retrouvent à payer autour de 130 \$CAD/mois (900 MAD/mois) pour un salaire mensuel d'environ 144 \$CAD/mois (1000 MAD/mois) (Marzol, 2008). Ce manque d'eau force les femmes et les enfants à aller chercher l'eau de plus en plus loin de leur domicile. Chaque jour, ils doivent marcher entre 1 et 9 km pour chercher de l'eau. Ces raisons sont les principales causes de l'exode rural dans cette région vers des régions urbaines avec une meilleure accessibilité à de l'eau potable. (Marzol, 2008) Tel le Maroc, de nombreuses régions dans le monde explorent les technologies de capture d'eau à partir du brouillard, ce qui augmente l'intérêt à améliorer la capacité de captation de ces systèmes.

1.2 Problématique

Au contact d'un filet de brouillard, une fraction des gouttelettes composant la masse humide seront capturées. Il y a deux facteurs qui contrôlent l'efficacité de capture de l'eau par les filets : le succès de capture et celui de la collecte. Le premier est la proportion des gouttelettes arrivant en contact avec les fibres du filet. Certaines contournent les mailles du filet en raison de la distribution de l'écoulement tandis que d'autres rebondissent. Le second facteur est la proportion des gouttelettes à atteindre la gouttière de collecte, les gouttelettes peuvent retourner dans le courant d'air ou le vent change la trajectoire de la chute des gouttes hors du système de récupération (Rivera, 2011). Dans ce mémoire, le premier facteur est pris en compte : la capacité de capture de l'eau. Pour un filet maillé, les mailles peuvent être rapetissées afin de maximiser la capture. Cependant, des

mailles trop petites peuvent provoquer un autre phénomène, l'engorgement des mailles par la coalescence des gouttes d'eau, qui empêche l'air de traverser la portion du filet en question et diminuent les surfaces de contacts entre le brouillard et le filet.

Des tests expérimentaux ont démontré qu'une géométrie en forme de harpes permet de diminuer ce facteur inhibant la collecte d'eau par rapport à des grilles (Shi, Anderson, Tulkoff, Kennedy, & Boreyko, 2018) et les filets de type Raschel (Rivera, 2011), typiquement trouvés sur les marchés (Figure 8). De plus, les surfaces hydrophobes ont des propriétés permettant de collecter un plus grand volume d'eau. Cependant, ces surfaces sont principalement produites grâce à un recouvrement hydrophobe qui n'est pas durable.

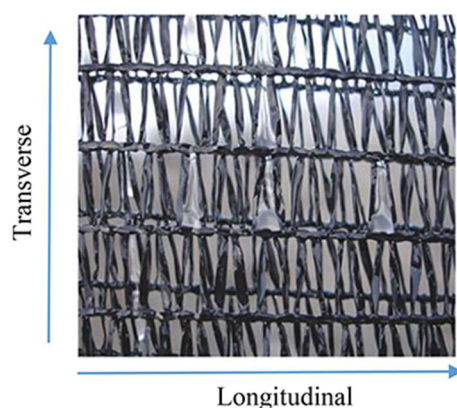


Figure 8 Exemple de filet Raschel (Jarimi, Powell, & Riffat, 2020), License CC

Pour résoudre ce problème, ce mémoire étudie l'utilisation des nanotubes de carbones (NTC) qui sont des structures nanométriques hydrophobes. Un procédé développé à l'Université McGill permet de produire une forêt de NTC solidement ancrée à la surface des échantillons en acier inoxydable ce qui garantit la durée de vie du recouvrement. Les NTC sont synthétisés par déposition chimique en phase vapeur thermique (DCV – th) directement sur la surface visée.

Ce procédé dépend fortement de la structure de la surface en question. La procédure a déjà été optimisée pour différentes géométries par les précédents étudiants (Baddour et al., 2009; Hordy, Mendoza-Gonzalez, Coulombe, & Meunier, 2013). Elle n'a cependant pas été optimisée pour les fils composant les harpes. De plus, la procédure est discontinue ce qui limite énormément le volume de production.

Un procédé nommé "rouleau à rouleau" (R2R) a déjà été mis en place pour des croissances de nanotubes de carbone par dépôts chimiques en phase vapeur. (Arcila-Velez et al., 2014) Cependant,

ce procédé utilise un catalyseur pour la croissance des NTC. Une méthode sans ajout de catalyseur adapté à la synthèse en continu sur un fil d'acier serait plus appropriée, durable et moins coûteuse pour la mise à l'échelle dans un contexte de capture de brouillards.

1.3 Objectif du projet de recherche

Ce projet de recherche vise à contribuer aux efforts des pays en situation de stress hydrique en améliorant les systèmes de capture de brouillard. La géométrie de harpes, des fils d'acier inoxydable parallèles verticaux étudiés (Aufoujal, 2020), a été retenue dans ce mémoire. La méthode utilisée dans ce projet est de rajouter une couche de NTC sur la surface de fils en acier inoxydable. Cette couche permet d'obtenir un recouvrement de structure nanométrique hydrophobe durable. Il est donc nécessaire d'augmenter la capacité de production des fils couverts de NTC.

Cet objectif est divisé en trois objectifs spécifiques.

- 1) Adapter le procédé discontinu de synthèse de NTC afin de le rendre compatible avec un procédé de synthèse continu de NTC
- 2) Synthétiser des fils chargés en NTC par le procédé continu
- 3) Caractériser la capture d'eau sur ces échantillons

1.4 Plan du mémoire

Ce mémoire comporte 6 chapitres. Une analyse approfondie des concepts de base du projet est présentée dans la revue de littérature (Chapitre 2). Les technologies de collecte d'eau sont développées ainsi que leurs avantages et inconvénients. Puis, une description détaillée des nanotubes de carbone et leur synthèse sont présentées.

Les objectifs et la méthodologie employée lors des expériences sont par la suite détaillés dans le chapitre 3. Ce chapitre est divisé en trois sections. La première présente et détaille les objectifs spécifiques permettant d'atteindre l'objectif général du projet. La seconde décrit toutes les informations permettant de synthétiser les NTC. Puis, des tests de caractérisation des échantillons sont détaillés, de la préparation des échantillons jusqu'aux caractérisations du résultat final.

Dans le chapitre 4, les résultats de synthèse des NTC sont présentés. Des résultats statiques en évoluant progressivement vers les résultats dynamiques sont décrits. En utilisant le protocole établi

de synthèse des NTC, l'influence de chacune des étapes du procédé est présentée : les prétraitements, les paramètres de mélanges des gaz de synthèses, la position des échantillons dans le réacteur et la vitesse de ceux-ci.

Dans la section discutant de la capture de l'eau (Chapitre 5), les tests permettant de mettre en pratique la théorie des harpes avec des fils d'acier inoxydable couverts partiellement ou totalement de NTC sont présentés. Dans cette même section, des tests effectués sur d'autres substrats permettant la croissance de NTC sont présentés.

Pour finir, dans le chapitre 6, le mémoire est conclu avec un sommaire du travail accompli et des orientations pour des recherches supplémentaire pour les prochains chercheurs du projet.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Production d'eau

Dans l'optique d'augmenter la quantité d'eau disponible dans les pays n'ayant pas suffisamment de précipitations ou des sources d'eau potable terrestre, trois sources d'eau alternative sont actuellement étudiées dans le monde : l'eau salée contenue dans les océans et mers, l'humidité de l'air et les eaux usées. Dans ce mémoire, la désalinisation de l'eau de mer et la capture de l'humidité de l'air sont discutées. La récupération et le traitement des eaux usées ne sont pas décrits puisque la composition de ces eaux varie selon l'endroit et les traitements seront donc différents et difficiles à comparer.

2.1.1 Désalinisation de l'eau de mer

Sur terre, 97,5 % de l'eau est salée (Morel, 2007). Certains pays désertiques voisins d'un plan d'eau salé utilisent le traitement de cette eau afin de la rendre consommable comme la majorité des pays du CCG (Kharraz et al., 2012). Ces pays ont commencé à dessaler cette eau en utilisant principalement deux approches :

1. la distillation avec une source de chaleur
2. l'osmose inverse

La distillation est typiquement plus dispendieuse par rapport au prix de l'eau, comparativement à l'osmose inverse. (Lomax, 2009)

2.1.1.1 Distillation

La distillation de l'eau de mer est une technologie datant du 7^e siècle où des scientifiques arabes ont utilisé la technologie des alchimistes grecques de distillation sur de l'eau de mer. (Mouchot, 1869) Ce fut après la Seconde Guerre mondiale (1939 – 1945) que l'intérêt pour cette technologie a explosé. (Delyannis, 2003) Les méthodes de distillation les plus utilisées sont nommées Distillation à Multiple Effet (DME) et distillation à détente étagées (DDE). La technologie de DME utilise la chaleur latente de condensation afin d'évaporer l'eau sur plusieurs étages (Figure 9). Le premier étage utilise la condensation de vapeur générée par une bouilloire pour évaporer partiellement l'eau contenue dans le flux entrant d'eau de mer. La vapeur ainsi générée est alors

dirigée vers le second étage où elle se condense permettant l'évaporation d'une autre portion du flux d'eau de mer. Ce cycle se reproduit jusqu'à ce que la température de la vapeur, diminuant entre chaque étage, atteigne la température de la pièce. L'eau distillée dans chacune des étapes autres que la première, où elle retourne vers la bouilloire, est dirigée vers les systèmes de distribution exempte de sel (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002).

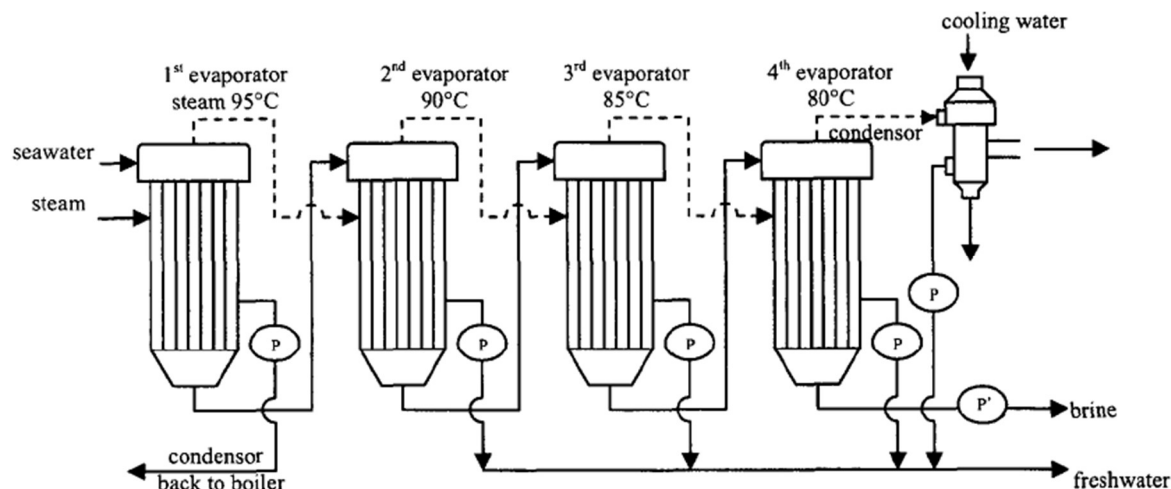


Figure 9 Principe de DME (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002), © 2002 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission

Comme la méthode DME, la technologie de DDE utilise la condensation de l'eau de mer dans le but de chauffer celle-ci. Ce qui distingue la technique de DDE est que l'entrée de chaleur est à l'opposé de l'entrée de l'eau de mer brute (Figure 10). L'eau brute est préchauffée en condensant l'eau au travers des étages ayant de la vapeur d'eau de plus en plus chaude. À l'autre extrémité du système, une bouilloire à vapeur fournit la chaleur supplémentaire afin de bouillir. Cette eau chaude est par la suite redirigée dans le système où elle est condensée avec l'eau brute qui est de plus en plus froide en s'approchant de l'entrée. (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002)

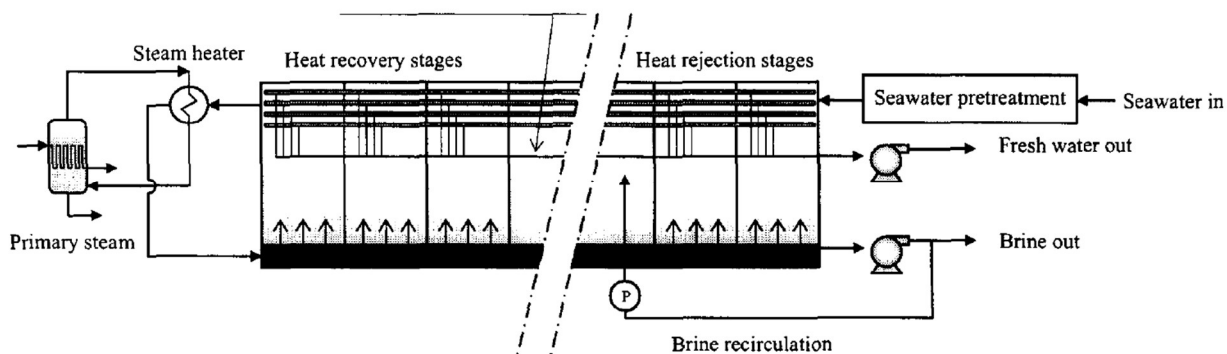


Figure 10 Principe de DDE (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002), © 2002 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission

2.1.1.2 Osmose inverse

Le phénomène d'osmose est observé dans le contexte d'une membrane semi-sélective séparant deux solutions aqueuses de concentration différentes. Ce système va réagir en créant un flux d'eau traversant la membrane vers la solution la plus concentrée permettant d'uniformiser les concentrations. Le volume de liquide entre les deux compartiments sera alors différent, générant ainsi une différence de pression, nommée pression osmotique (π). Cette pression est une propriété colligative qui ne dépend que du nombre de particules de solutés au lieu de leur nature. (Alex & Ouellet, 2018) Pour l'eau de mer, cette pression est typiquement équivalente à 2 300 à 2 600 kPa, mais peut aller jusqu'à 3 500 kPa. (Greenlee, Lawler, Freeman, Marrot, & Moulin, 2009)

L'osmose inverse est un procédé où l'on inverse cette tendance en imposant une force plus grande que la pression osmotique sur la solution ayant une concentration la plus élevée. Cela génèrera un flux d'eau dans le sens inverse du flux osmotique naturel en diluant la solution la moins concentrée. (Alex & Ouellet, 2018)

2.1.2 Principe de mouillabilité d'une surface

La tension de surface (γ) est le travail défini par la force linéaire qui doit être appliqué pour que le périmètre d'un élément de surface augmente d'une unité de longueur. (Bruel et al., 2019) Dans le système de la goutte d'eau déposée sur une surface, trois tensions de surface, entre le liquide et le gaz (γ_{lg}), entre le liquide et le solide (γ_{sl}) et entre le solide et le gaz (γ_{sg}), sont observé et sont représenté sur la Figure 11.

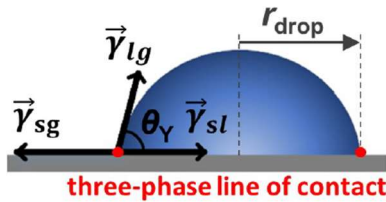


Figure 11 Représentation des tensions de surface observée sur un système de goutte d'eau sur une surface (Bruel et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission

La première loi de la thermodynamique dicte que la variation d'énergie d'un système est égale aux sommes des différents travaux et transferts thermiques appliqués au système. En négligeant les transferts de chaleur possible, le système discuté actuellement est régulé par l'équation suivante de Young :

$$\vec{\gamma}_{sg} + \vec{\gamma}_{sl} + \vec{\gamma}_{lg} = 0 \quad (1)$$

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} * \cos \theta_Y \quad (2)$$

L'angle de contact (θ_Y) permet de définir le type de surface du solide lorsque le liquide et le gaz sont respectivement : de l'eau et de l'air. Lorsque l'angle de contact est inférieur à 90° , la surface solide est hydrophile et lorsque l'angle de contact est supérieur à cette valeur, la surface est hydrophobe. Le scénario présenté dans la Figure 11 est idéal. Cependant, dans certaines situations, présentées dans la Figure 12, ces mesures ne sont pas exactes.

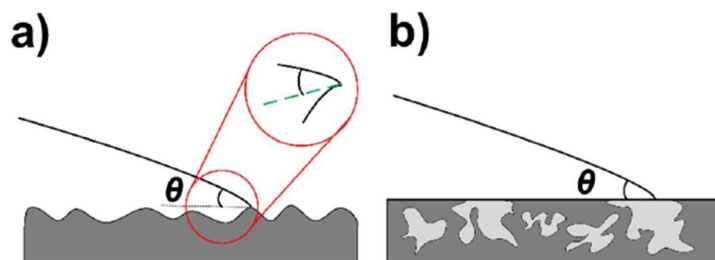


Figure 12 Imperfections possible pouvant causer des erreurs dans les résultats d'angles de contacts (a) une surface ayant des structures intégrées et (b) une surface étant chimiquement hétérogène. (Bruel et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission

Lorsque les échantillons ne sont pas plats, d'autres méthodes d'analyse d'angle de contact sont parfois nécessaires. La seconde technique la plus commune de mesure d'angle de contact, la méthode de Wilhelmy, permet de mesurer les angles de contacts dynamiques, peu importe la géométrie de l'échantillon (Bruehl et al., 2019). Cette méthode consiste à immerger l'échantillon dans un fluide (Figure 13a) ce qui modifie son poids apparent ce qui est mesuré comme une variation de force. Cette variation de force permet de mesurer les angles de contact d'avancement et de recul de l'échantillon avec l'équation (3) comme il est présenté dans la Figure 13b.

$$f = f_w - f_b = \gamma_{lg} * p * \cos(\theta) - V * \Delta\rho_{l-g} * a_g \quad (3)$$

Où f_b : Intégrale du composant vertical γ_{lg} sur tout le périmètre de la surface

f_w : Intégrale du composant vertical ($\gamma_{lg} * \cos(\theta)$) sur tout le périmètre de la surface

p : Longueur totale du périmètre d'un substrat homogène

V : Volume immergé

θ : Angle de contact de l'étape effectué lors des mesures

$\Delta\rho_{l-g}$: Différence de densité entre la phase liquide et la phase gazeuse

a_g : Accélération gravitationnelle

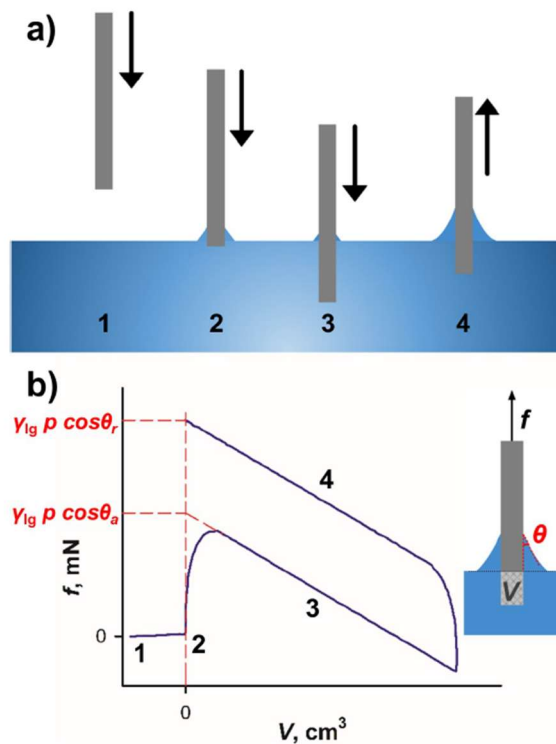


Figure 13 Principe de la méthode de Wilhelmy. (a) Les étapes d'un cycle sont (1) l'échantillon sec, (2) l'échantillon entre en contact avec le fluide, (3) l'échantillon est immergé et (4) l'échantillon est retiré du fluide. L'évolution de la force lors de ces cycles est représentée en (b) où les angles de contacts dynamiques peuvent être estimés. (Bruel et al., 2019), © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission

2.1.3 Collecte de l'humidité de l'air

Sur terre, l'eau potable est observée dans tous les états de la matière : 69,56 % sous forme solide, 30,4 % sous forme d'étendue liquide et 0,04 % sous forme gazeuse ou liquide en suspension dans l'air. La proportion d'eau trouvée dans l'atmosphère peut sembler petite, cependant cela équivaut à un volume de $12\,900\text{ km}^3$. (Morel, 2007) Cette valeur encourage de nombreuses équipes de recherche à diriger leur attention vers cette source d'eau lorsque les autres technologies ne s'appliquent pas. (Jarimi et al., 2020)

2.1.3.1 Collecte d'humidité par condensation

L'air contient de l'azote, de l'oxygène, de la vapeur d'eau et des polluants variant selon les régions étudiées. Chacun de ces gaz a une température de condensation différente. L'eau possède la

température de condensation la plus haute. En utilisant cette caractéristique, des systèmes de condensation sont capables d'isoler ce composé des autres gaz composant l'air.

Cette technologie demande donc de générer une perte de chaleur permettant la condensation de l'eau de manière passive (Sans utilisation d'énergie externe) ou de manière active (Utilisation d'énergie externe).

Condensation passive

Cette technologie est inspirée de la formation de rosée le matin sur les plantes. Celle-ci se forme lorsque la température d'une surface atteint la température de rosée pour laquelle la pression partielle de l'eau est équivalente à la pression de saturation pour une pression donnée.

Une surface donnée est sujette à trois types de rayons infrarouges : rayon incident, réfléchi et émis. Comme la Figure 14 le représente, le rayon incident provient de l'environnement et se dirige vers la surface alors que les rayons réfléchis et émis trouvent leur origine sur la surface et sont dirigés vers l'environnement. Par conséquent, lorsque le rayon incident est inférieur à la somme des rayons réfléchis et émis, la surface refroidit. Il s'agit du phénomène de climatisation passive (Clus, 2007).

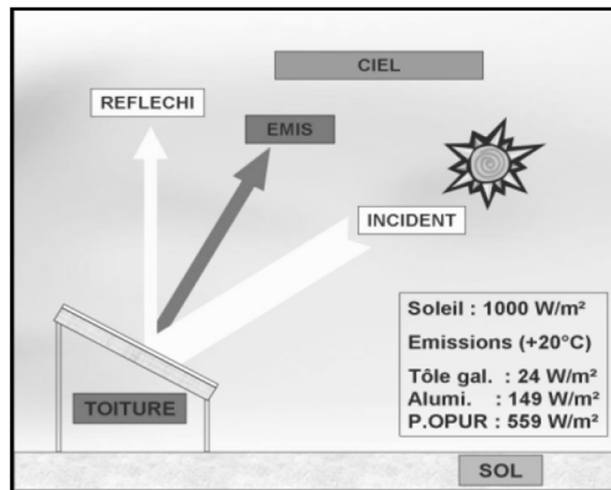


Figure 14 Représentation des différents rayonnements infrarouges permettant d'effectuer un bilan d'énergie par radiation d'une surface (Clus, 2007), © 2007 par Clus, O. Publication libre de droits

Dans le but de calculer la température de la surface (GMT) à partir de ces trois rayonnements, l'équation suivante est utilisée (Clus, 2007).

$$[1 - R_{vis}]I_0 = [h_c - h_{r,mat}]GMT + h_{r,s}(T_s) \quad (4)$$

Où : R_{vis} : Réflectance du spectre solaire

I_0 : Flux solaire incident (1000 W/m^2)

$h_{r,i}$: Coefficient de transfert de chaleur radiatif ($6.1(\epsilon_i) \text{ (W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C)}$)

ϵ_i : Émissivité sur le spectre thermique de l'élément considéré

i : Élément considéré (matériaux utilisés sur la surface : mat ou ciel : s estimé à T_s)

T_s : Température de l'atmosphère à proximité de la surface (Estimé à $T_a - 10^\circ\text{C}$)

T_a : Température atmosphérique

h_c : Coefficient de transfert de chaleur convectif ($12,4 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$)

En remplaçant toutes les variables connues, le GMT peut être évalué selon les propriétés de la surface et des conditions atmosphériques (Clus, 2007).

$$GMT(^{\circ}\text{C}) = \frac{(1 - R_{vis})1000 - 6.1(\epsilon_s)}{12.4 + 6.1(\epsilon_{mat})} \quad (5)$$

Le tableau suivant présente quelques valeurs obtenues pour des matériaux communs utilisés. On remarque une influence très importante du matériau utilisé (Clus, 2007).

Tableau 1 Exemples de valeur des paramètres de l'équation 3 et 4 pour certains matériaux de construction communs (Clus, 2007), © 2007 par Clus, O. Reproduit avec permission.

Description	Reflectance spectre solaire $0 < R_{vis} < 1$	Emissivité IR $0 < \varepsilon_f < 1$	GMT (°C)
Bardage asphalte «generic black»	0,05	0,91	52,6
Peint. rouge brique, 2 couches	0,16	0,91	46,5
ciment brut, fibrociment	0,25	0,90	41,6
Acier galvanisé neuf	0,61	0,04	30,4
Peint. Blanche, 0,203 mm	0,80	0,91	10,6
Peint. Blanche, 0,508 mm	0,85	0,91	8,1

Condensation active

Le système actif nécessite un apport d'énergie électrique ou autre source de puissance au système. Le volume de production d'eau est donc directement lié à cette énergie introduite. Typiquement, les éléments de ces systèmes utilisent des compresseurs électriques ou les pompes à vide.

Certains systèmes de condensation actifs utilisent le principe du cycle de Rankine inverse en opérant de la même façon qu'un déshumidificateur. L'air humide est en contact avec une spire refroidie par un réfrigérant causant la condensation de la vapeur d'eau contenue dans l'air entourant cette surface froide. La surface peut être refroidie par des Peltier (Joshi et al., 2017) ou par une spire refroidie par un réfrigérant. (Jarimi et al., 2020)

Un type de condensation active est d'utiliser une membrane sélective permettant d'isoler les molécules d'eau sous forme vapeur avec l'aide d'une pompe à vide (Figure 15) (Bergmair, D, 2015; Bergmair, D., Metz, de Lange, & van Steenhoven, 2015). Ainsi, l'énergie nécessaire afin de refroidir l'autre gaz atmosphérique est économisée. Cette technologie permet ainsi de produire 9,19 m³/j avec une puissance de 62 kW (Bergmair, D., Metz, de Lange, & van Steenhoven, 2014).

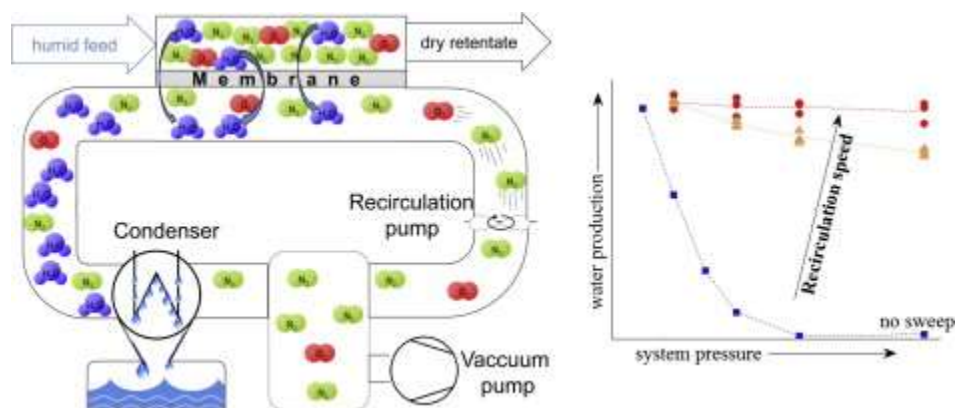


Figure 15 Principe de condensation active avec l'aide d'une membrane (Bergmair, D. et al., 2015),
© 2015 par Elsevier B.V. Reproduit avec permission

2.1.3.2 Collecte d'eau par dessiccation

L'air humide peut aussi être collecté avec un lit de dessiccation. Cette technologie fonctionne en 3 étapes. La première étape se déroule la nuit lorsque le lit de dessiccation adsorbe l'humidité dans l'air. Les dessiccants classiques utilisés sont le gel de silice, de la zéolite et du chlorure de calcium (CaCl_2), de la bentonite, du carbone et des liquides dessiccants. Les propriétés de certains de ces matériaux adsorbant sont présent dans le Tableau 2. Les températures de désorption de l'eau varient souvent en fonction du niveau de séchage désiré (Kim, H., 2018). La seconde étape est la désorption de l'eau durant la journée en utilisant la radiation solaire qui régénère le dessiccant en envoyant l'eau vers la prochaine étape du système. La troisième étape est lorsque la vapeur d'eau concentrée, venant du lit de dessiccation, est condensée sous forme de gouttelettes d'eau et collectée dans un réservoir. (Jarimi et al., 2020)

Tableau 2 Exemple de matériaux dessiccant avec leurs propriétés (Abulfateh, 2015), © 2015 par Abufateh, A. Distribution libre de droits

Dessiccant	Phase	Adsorbe	%RH d'opération	Température de désorption de l'eau (°C)
Gel de silice	Solide	Humidité	>60 %	66 – 149
CaCl ₂	Solide	Humidité	35 – 55 %	66 – 149
Bentonite	Solide	Humidité	Absorption lente entre 35 – 55 %	66 – 149
Carbone	Solide	Odeur/Gaz	>40 %	66 – 149
Liquide dessiccant	Liquide	Humidité	59 – 62 %	63

2.1.4 Collecte de brouillard

Un brouillard est une masse de gouttelettes d'eau liquide d'un diamètre allant de 1 à 50 µm en suspension dans l'air (Qadir, Manzoor, Jiménez, Farnum, Dodson, & Smakhtin, 2018).

Des recherches archéologiques ont laissé croire que les habitants originaux des îles Canaries, un archipel espagnol au large des côtes nord-ouest de l'Afrique, creusaient des trous en dessous des arbres afin de collecter l'eau des brouillards avec les feuilles. La capture de brouillard, comme on la connaît aujourd'hui, a été introduite au milieu du 20^e siècle (Qadir, Manzoor et al., 2018)

Les méthodes de capture de brouillards sont divisées en deux familles : (1) un obstacle physique dans le trajet d'un brouillard ; (2) le biomimétisme. (Jarimi et al., 2020)

2.1.4.1 Méthodes utilisant un obstacle physique

Le principe de capture de brouillard traditionnel est l'installation de filet exposé aux régions sujette à des brouillards fréquents. Si les filets sont stratégiquement installés, les courants d'air naturel dirigeront les masses d'air humides vers ceux-ci. Les gouttelettes présentes dans cet air sont captées par les mailles des filets. L'accumulation de l'eau génère alors une coalescence des gouttes qui tombent lorsque leur masse permet aux forces gravitationnelles de surpasser les forces de cohésion

avec le matériel des filets. Un système de collecte d'eau permet de récupérer et diriger cette eau vers les systèmes de distribution ou de stockage. (Jarimi et al., 2020)

Les filets les plus utilisés pour cette technologie sont faits de fils en polypropylène et ont une géométrie de mailles communément nommée Raschel (Figure 8). Ces filets sont offerts sur le marché en deux formats : standard et large. Le format standard, aussi nommé Collecteur de brouillard standard (CBS) est généralement trouvé dans une taille de 1 m sur 1 m formant ainsi une surface de 1 m². Le format large, aussi nommé Collecteur de brouillard large (CBL) peut être trouvé en deux formats très similaires : 4 m sur 10 m formant une surface de 40 m² et 4 m sur 12 m formant une surface de 48 m².

L'optimisation de la géométrie des filets maillés classiques est régulée par deux problématiques. Des mailles trop larges diminuent les probabilités que les microgouttelettes entrent en collision avec les fils diminuant ainsi la collecte d'eau. Dans le cas contraire, lorsque les mailles trop petites la coalescence des gouttes obstrue les mailles limitant la capture d'eau.

Une approche permettant de résoudre cette problématique part du principe qu'une surface donnée possède une quantité fixe de sites de nucléation. Lorsque la surface est hydrophile, les gouttes auront tendance à adhérer sur ces sites diminuant ainsi la surface disponible pour la formation d'autres gouttes. Dans le cas contraire d'une surface hydrophobe, les gouttes auront tendance à libérer les sites plus rapidement permettant la formation de nouvelles gouttes permettant ainsi une plus grande production d'eau (Cho, Preston, Zhu, & Wang, 2016). Cependant, les méthodes actuelles de recouvrement hydrophobe (par une méthode chimique aqueuse (Torresin, Tiwari, Del Col, & Poulikakos, 2013), par DCV initié (Paxson, Yagüe, Gleason, & Varanasi, 2014) et imbiber la surface de lubrifiant huileux (Lalia, Anand, Varanasi, & Hashaikh, 2013; Smith et al., 2013)) ne sont pas durables particulièrement dans les conditions humides qu'implique cette application (Shi et al., 2018). Une portion du recouvrement passe dans l'eau collectée, ce qui nécessite des traitements supplémentaires pour qu'elle soit consommable.

Shi et al proposaient en 2018 une géométrie de harpe pour éviter l'obstruction des pores (Shi et al., 2018). Cette géométrie est caractérisée par des fils verticaux parallèles à la direction de drainage des gouttes formées. Les gouttelettes peuvent donc tomber sans causer d'obstruction sur les intersections absentes de cette géométrie. On observe dans la Figure 16 une comparaison de l'efficacité entre des grilles et harpes équivalentes.

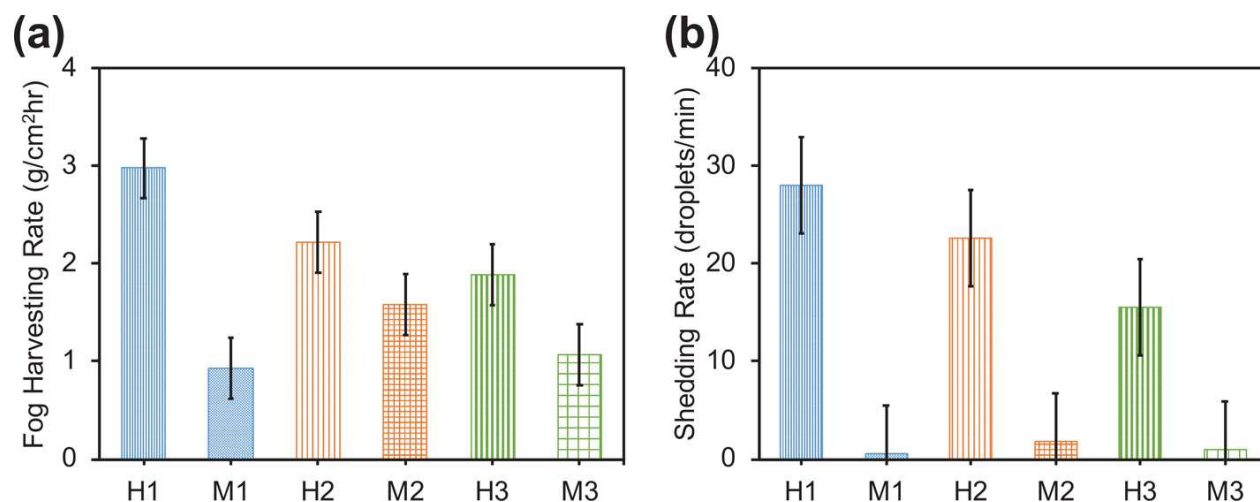


Figure 16 Comparaison des performances des harpes (H) par rapport à des grilles (M) d'un même diamètre de fils (mêmes numéros et couleur) pour différentes proportions. Représenté par (a) le taux de collecte des brouillards et (b) le rythme de chute des gouttes. (Shi et al., 2018), © 2018 par American Chemical Society. Reproduit avec permission

Les paramètres des harpes et grilles présentées dans la Figure 16 sont présentés dans le Tableau 3. Le matériel, le diamètre des fils (D), le rapport entre l'espace entre les fils et le diamètre de ceux-ci (P/D), le coefficient d'ombre (SC) et le nombre de Stokes (St) sont les caractéristiques de chacun des dispositifs de capture de brouillard analysé par Shi et al (Shi et al., 2018). Le coefficient d'ombre représente la fraction de la surface capable de collecter l'eau (Rivera, 2011). Le nombre de Stokes permet de comparer la capacité des gouttes en suspension dans l'air à suivre l'écoulement de l'air autour des fils composant les harpes et grilles. Une valeur St élevée signifie une inertie des gouttelettes élevées donc un plus grand taux de collision des gouttes d'eau sur le filet résultant un plus grand volume d'eau collecté (Jiang, Savarirayan, Yao, & Park, 2019).

Tableau 3 Résumé des tailles des grilles (M) et harpes (H) comparées dans la Figure 16 (Shi et al., 2018), © 2018 par American Chemical Society. Reproduit avec permission

Échantillon	Matériel	D (mm)	P/D	SC	St
H1	Acier	0,25	2,0	0,5	0,73
M1	Acier	0,23	2,2	0,7	0,79
H2	Aluminium	0,51	2,0	0,5	0,36
M2	Acier	0,71	2,2	0,69	0,26
H3	Aluminium	1,30	2,0	0,5	0,14
M3	Acier	1,60	2,0	0,75	0,11

2.1.4.2 Méthodes d'inspiration biomimétique

Le domaine d'étude nommée biomimétisme étudie la manière dont certains défis ont été résolus par la nature. (Pawlyn, 2019) Le nom de ce domaine est dérivé du mot grec *bios* qui signifie la vie et *mimesis* qui signifie imitation. Ainsi les méthodes, designs et procédés étudiés dans ce domaine sont fortement inspirés de la nature. (Bar-Cohen, 2005) Dans les déserts, les animaux et les plantes ont évolué afin de survivre dans des conditions d'extrême sécheresse. Ces organismes vivants sont les principaux exemples utilisés dans le domaine de capture d'eau.

La combinaison de surface hydrophobe et de surface hydrophile observée sur la surface du dos d'un scarabée du désert du Namib, le réseau hydrophilique permettant de collecter et amener l'eau à la bouche d'un *Moloch horridus*, la structure des toiles d'araignée où les fils n'ont pas toujours le même diamètre, l'hydrophilicité et la structure des feuilles d'un *Stipagrostis sabulicola* sont des exemples de vie s'étant adapté au désert en collectant l'humidité de l'air et qui ont inspirés les technologies modernes. (Jarimi et al., 2020)

Garrod et al (Garrod et al., 2007) se sont inspiré du scarabée du désert du Namib afin de créer une surface bosseuse avec un motif hydrophile sur une surface super-hydrophobique par modification

plasma chimique (Figure 17). Cette technique leur a permis d'obtenir 50 % plus de collecte d'eau qu'une surface non traitée.

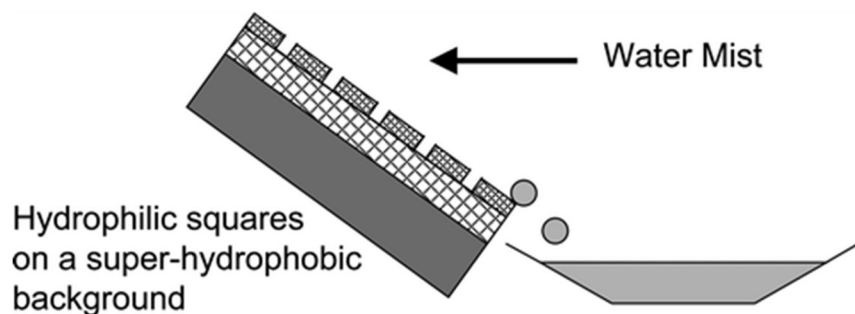


Figure 17 Principe du dispositif de capture de brouillard conçu par Garrod et al en 2007 (Garrod et al., 2007), © 2007 par American Chemical Society. Reproduit avec permission

Cao et al (Cao et al., 2014) se sont inspirées du cactus *Opuntia microdasys* dans le but de créer un collecteur de brouillard composé d'un filet hydrophobe en coton en forme de sphère où des aiguilles coniques hydrophobiques sont installées (Figure 18).

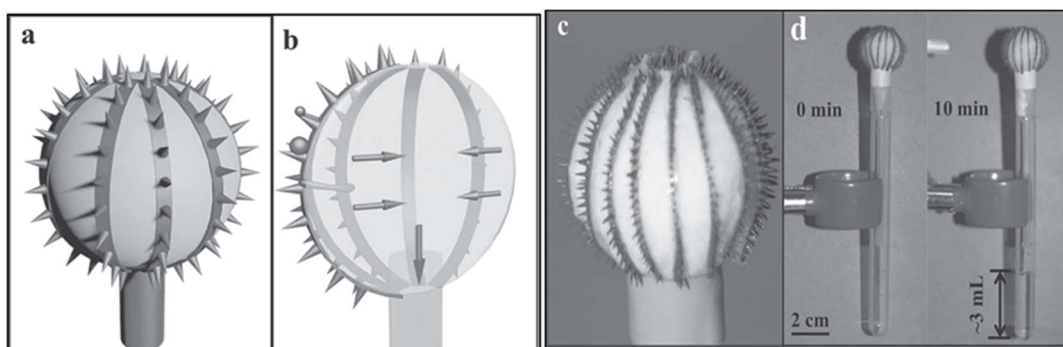


Figure 18 Concept du collecteur de brouillard conçu par Cao et al en 2014 (Cao et al., 2014), © 2014 par WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduit avec permission

Gursoy et al (Garrod et al., 2007; Gürsoy, Harris, Carletto, et al., 2017) se sont inspiré des feuilles d'*Eremopyrum orientale* pour créer une surface asymétrique et anisotropique, où l'écoulement des gouttes est dirigé (Figure 19). La combinaison de la géométrie de surface, des crevasses macrométriques et des cônes penchés à l'échelle micrométrique, et un recouvrement hydrophobe ont permis à cette équipe de collecter $136.8 \pm 8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{h}$ d'eau. Cette même équipe a aussi ajouté du matériel fibreux de coton et non laineux dans le but d'imiter les poils de *salsola cassia* (Figure 20) ce qui leur a permis d'augmenter l'efficacité de capture (Gürsoy, Harris, Downing, et al., 2017).

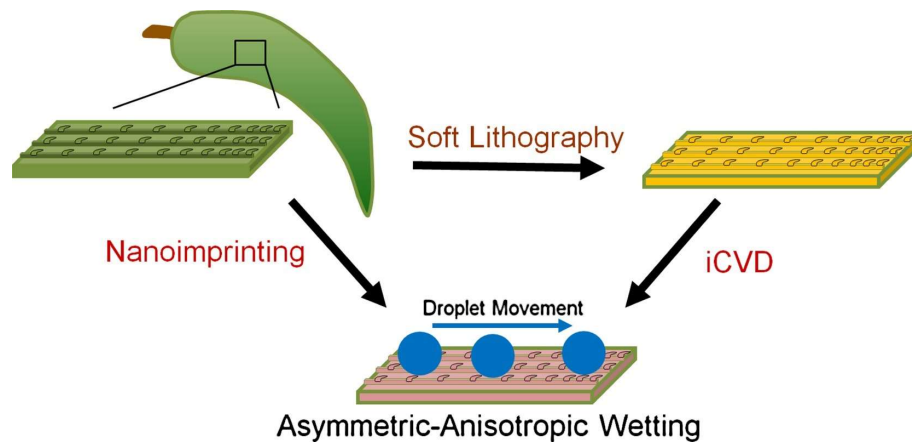


Figure 19 Principe à l'échelle nanométrique permettant de collecter l'eau des brouillards proposés par Gursoy et al en 2017 (Gürsoy, Harris, Carletto, et al., 2017). Licence CC

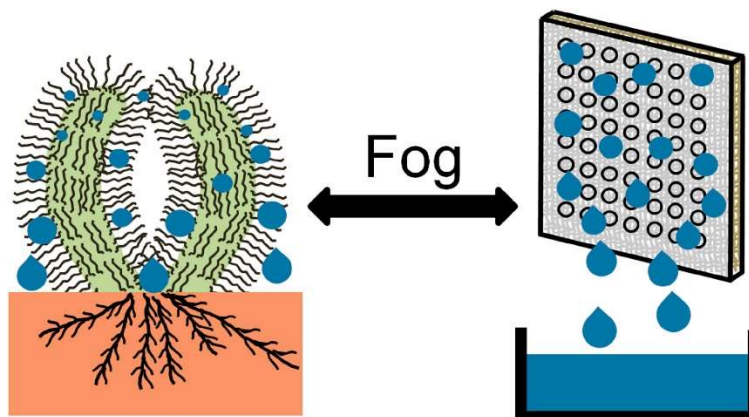


Figure 20 Principe de l'ajout d'un matériel fibreux proposé dans un autre projet de Gursoy et al en 2017 (Gürsoy, Harris, Downing, et al., 2017), © 2017 par Elsevier. Reproduit avec permission

Park et al (Park et al., 2016) ont combiné les bosses macroscopiques du scarabée du désert du Namib avec la géométrie des aiguilles de cactus et la surface lubrifiante de la plante pichet (Figure 21). Ils ont ainsi créé des structures millimétriques sur une surface qui a par la suite été traitée dans le but de la rendre lubrifiante.

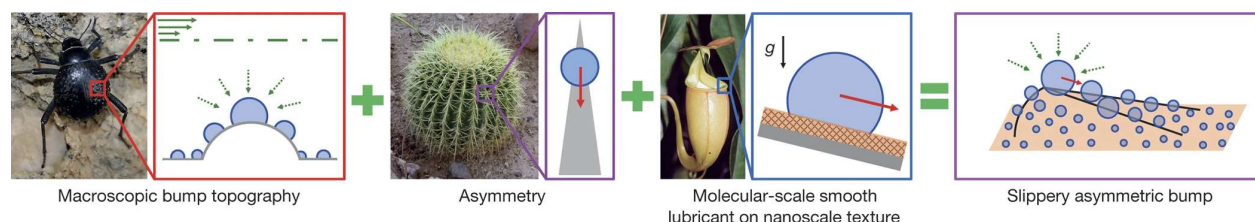


Figure 21 Modèle proposé par Park et al en 2016 combinant les particularités du scarabée du Namib, du cactus et de la plante pichet permettant de collecter un maximum d'eau (Park et al., 2016), © 2016 par Nature Publishing Group, a division of Macmillan Publishers Limited. Reproduit avec permission

Shang et al (Shang et al., 2017) ont étudié l'ajout de bosses sur des fils sous la forme d'une augmentation du diamètre imitant les toiles d'araignée (Figure 22). Cette modification permet une meilleure collecte d'eau.

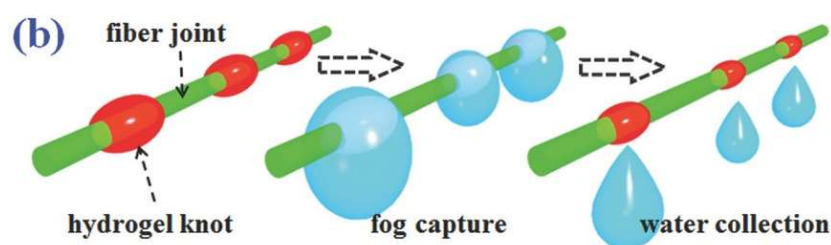


Figure 22 Structure des fils proposé par Shang et al en 2017 et principe de collecte d'eau sur ceux-ci (Shang et al., 2017), © par WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Reproduit avec permission

2.1.5 Analyse économique des méthodes

Le Tableau 4 présente les paramètres économiques permettant de choisir la technologie de production d'eau alternative. Le prix unitaire de l'eau est calculé en fonction des coûts en capital étendu sur toute la durée de vie et des dépenses d'entretiens et d'opérations. La consommation énergétique et la capacité sont évaluées en fonction de l'unité de grandeur de l'élément permettant la collecte d'eau. Les technologies de harpes et d'inspiration biomimétiques sont encore en développement donc l'analyse économique n'est pas effectuée dans le tableau suivant.

Tableau 4 Comparaison économique des différentes technologies de capture d'eau (Clus, 2007; Elashmawy & Alshammari, 2020; Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2006; Jarimi et al., 2020; Mendoza-Escamilla et al., 2019; Qadir, Manzoor et al., 2018; Wade, 2001)

Technologie de capture d'eau	Unité de grandeur	Consommation énergétique (kWh/m ³)	Capacité (m ³ /j)	Prix unitaire de l'eau (\$CAN/m ³)	Vie utile (années)
Distillation (DDE)	---	3,5	5 000 – 60 000	1,45 – 1,65	25
Distillation (DME)	---	1,5	100 – 20 000	0,99 – 1,12	25
Osmose inverse	---	4 – 7	100 – 100 000	0,90 – 1,21	25
Condensation passive	1 m ² de surface	0	0,00007 – 0,00239	190	15
Condensation active avec réfrigérant	1000 kg de réfrigérants	1,141	0,00089 – 0,018	12 – 50	
Dessiccation	1 kg d'adsorbant	0	0,00051	198 – 383	15
Filet Rashel (CBL)	1 m ² de filet	0	0,0045	1,8 – 21,9	5 – 10

Pour reprendre l'exemple de la région d'Ifni au Maroc (Marzol, 2008), le besoin total en eau de la population des vallées entourant le mont Boutmezguida, représente seulement 20 % de la capacité minimale qu'une usine de désalinisation des eaux. Pour les autres technologies, le tableau suivant présente la taille nécessaire de l'unité pour cette même population de plus que le pourcentage hypothétique du salaire du fermier local (140 \$CAD/mois) qui serait destiné à l'achat de l'eau obtenu par chacune des technologies pour subvenir aux besoins de sa famille et son élevage (15 m³).

Selon le Tableau 5, la technologie de capture de brouillard par les filets Raschel est la plus économique et compacte, mais représente néanmoins près de 20 % du salaire du fermier typique retenu. Donc augmenter la productivité de ces collecteurs de brouillard en utilisant des matériaux

économiques serait compétitif sachant que le taux de collecte d'eau des harpes en acier inoxydable est 100 fois plus grand que celui des filets Raschel (Aufoujal, 2020; Knapczyk-Korczak, Szewczyk, Ura, Berent, & Stachewicz, 2020), pendant que le prix de la surface de collecte est 3 à 5 fois plus élevé pour les harpes (McMaster-Carr, 2020; Qadir, Manzoor et al., 2018).

Tableau 5 Comparaison des technologies de capture d'eau atmosphérique au niveau de la taille nécessaire des unités pour subvenir aux besoins de la population de la vallée entourant de Mont Boutmezguida dans la région d'Ifni au Maroc et au niveau de la fraction du salaire d'un fermier local attribué à l'achat d'eau potable (Clus, 2007; Elashmawy & Alshammari, 2020; Jarimi et al., 2020; Marzol, 2008; Mendoza-Escamilla et al., 2019; Qadir, Manzoor et al., 2018)

Technologie de capture d'eau atmosphérique	Taille de l'unité	Fraction du salaire d'un fermier destiné à l'achat d'eau potable (%)
Condensation passive	37352 m ²	2 036
Condensation active	2 304 000 kg	129
Dessiccation	42667 kg	2 121
Filets Raschel	4836 m ²	19

2.2 Nanotubes de carbones (NTC)

2.2.1 Structures des NTC

Les nanotubes de carbones sont une forme de nanomatériaux composés de feuilles de graphène enroulées pour former des nanotubes. Les rapports longueurs/diamètre des tubes étant extrêmement élevés, les NTC forment essentiellement des éléments unidimensionnels. Les feuillets de graphène correspondent à une couche de carbone avec une structure cristalline hexagonale en nid d'abeille. Le type d'orbital du carbone est sp^2 . La quantité de couches concentriques de graphène sur un nanotube détermine le type de ceux-ci. Il existe des nanotubes de carbone monocouche (NTC-1), bicouche (NTC-2) et multicouche (NTC-M). (Ren, Lan, & Wang, 2013)

La structure en nid d'abeille peut se développer selon une infinité d'orientations. La Figure 23 montre deux cas spécifiques (armchair et zigzag) et le cas général de tubes chiraux. L'orientation « armchair » donne des propriétés de conduction électrique élevées (propriété métallique), alors que les NTC « zigzag » sont semiconducteurs. Les NTC chiraux ont des propriétés électriques spécifiques qui dépendent du vecteur d'enroulement C_h et de l'indice d'enroulement (n, m) présenté dans la Figure 24. Les NTC générés dans ce projet sont en très grande majorité des multiparois (NTC-M) avec une chiralité aléatoire. Étant donné l'aspect aléatoire des NTC générés, une fraction de ces tubes a donc un comportement métallique, ce qui fait que les forêts de NTC générés sur la surface des fils métalliques est considérée avoir une bonne conductivité électrique et thermique.

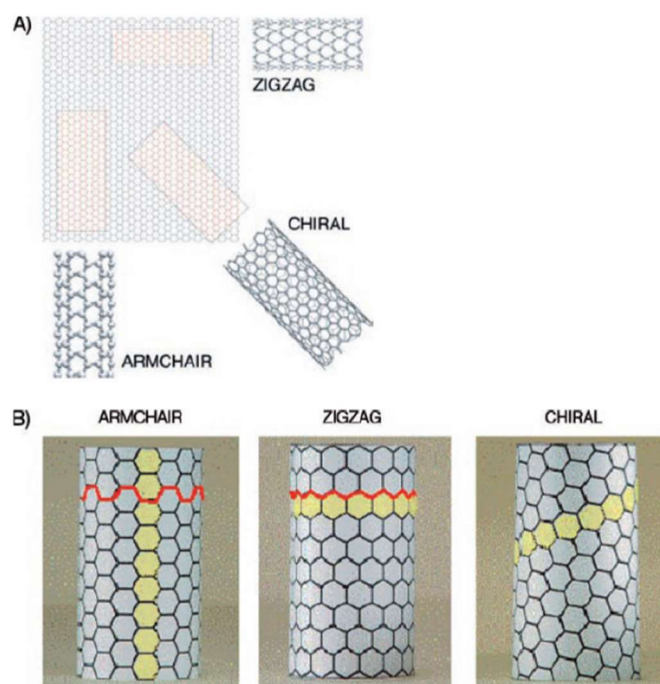


Figure 23 Variation de l'orientation des feuilles de graphènes dans les NTC (Cadek, Vostrowsky, & Hirsch, 2010), © 2010 par Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduit avec permission

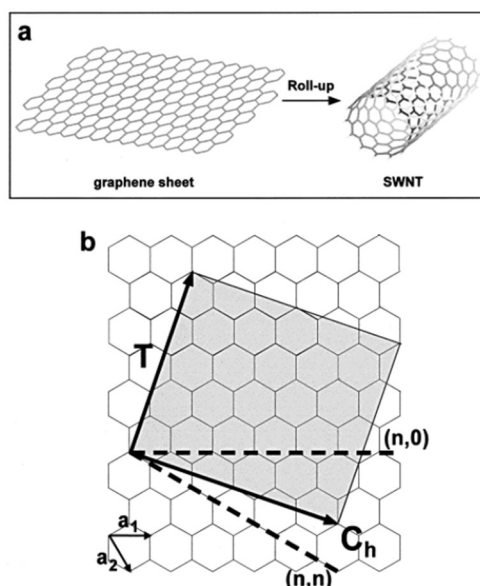


Figure 24 Principe d'enroulement des feuilles de graphènes (a) avec les vecteurs correspondants (b) (Odom, Huang, Kim, & Lieber, 2000), © 2000 par American Chemical Society. Reproduit avec permission

Certaines études démontrent que les couches de graphène ne sont pas organisées de façon aléatoire lorsqu'elles sont superposées sur plusieurs couches. Naturellement, les feuilles planes de graphène s'empilent en trois configurations : AA, AB et ABC (Figure 25) (Charlier, Michenaud, Gonze, & Vigneron, 1991). Dans les NTC – M, on observe une configuration AA (Lee et al., 2013).

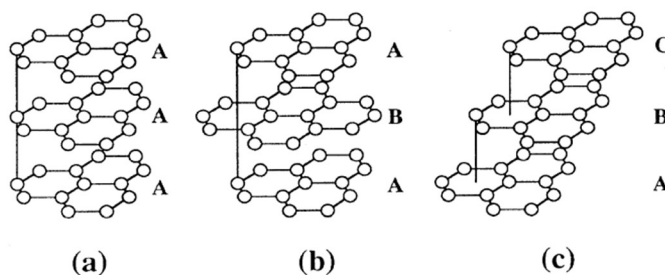


Figure 25 Schéma des trois configurations possibles d'empilement des couches de graphènes (Charlier et al., 1991), © 1991 par American Physical Society. Reproduit avec permission

2.2.2 Histoire des NTC

En 1985, la découverte des cages fermées de carbone C₆₀ (Buckminsterfullerene) et C₇₀ par Kroto et al (Kroto, Heath, O'Brien, Curl, & Smalley, 1985) a généré énormément d'intérêt en chimie et

en physique, cette famille de molécules fermées étant nommée Fullerenes en l'honneur de l'architecte américain de structures géodésiques. La stabilité chimique et la résistance mécanique de ce type de molécules est exceptionnelle (Mao et al., 2003). Par la suite, un procédé par arc électrique a mis en évidence des structures filamenteuses d'abord observées dans le dépôt de croissance du matériau carboné déposé sur l'anode. Iijima observa sous microscope électronique ces structures de croissance et mit en évidence les nanotubes de carbone en 1991.

Il est soupçonné que les premières observations de NTC ont été synthétisées en 1890 (Paul & Shutzenberger, 1890). À cette époque, personne n'était capable de les observer. Cependant en étudiant des méthodologies d'expériences, il est très probable qu'ils en aient obtenu, malgré le manque de preuve. Les premières preuves de structures cylindriques sont apparues en 1952 par Radushkevich (Radushkevich & Lukyanovich, 1952). Ce fut au moment de l'invention du microscope à balayage électronique par Ernst Ruska et Max Knoll qui a permis de faire les premières observations de microstructures en 1931 avant la découverte officielle en 1991 par Iijima. (Ren et al., 2013)(Monthioux & Kuznetsov, 2006)

2.2.3 Propriétés et applications des NTC

Les différentes structures possibles de NTC présentées précédemment (2.3.1) peuvent expliquer une variation des propriétés. Les propriétés dépendent fortement de la direction des mesures par rapport à l'axe des nanotubes. La différence de force intermoléculaire entre les directions permet de varier de nombreuses catégories de propriétés (électrique, mécanique, thermique). Dans le sens de l'axe des nanotubes, le lien entre les atomes de carbone est très fort. La liaison intermoléculaire qui lie le carbone est un lien covalent (liens courts de 0,142 nm). Cependant, dans le sens perpendiculaire à l'axe, la force liant les atomes est beaucoup plus faible. Il s'agit des forces de Van der Waals (liens longs de 0,34 nm) (Monthioux et al., 2010).

Dans cette section, les propriétés des NTC sont discutées avec des exemples spécifiques d'applications. Puisque dans ce projet nous avons des NTC-M, les propriétés et applications des autres types de NTC ne sont pas explorées. Les propriétés les plus recherchées des NTC sont leurs propriétés électriques, mécaniques, chimiques, thermiques et structurelles. L'effet de la différence de force intermoléculaire mentionné dans le paragraphe précédent est discuté plus en profondeur pour chacune de ces catégories.

2.2.3.1 Propriétés électriques

L'une des distinctions qui rendent les NTC uniques est leurs propriétés électriques variables. En effet, la direction de l'enroulement des feuilles de graphène, la chiralité et le diamètre des nanotubes sont tous des facteurs qui peuvent modifier la conductivité de ce nano matériel. (Kang, 2008)

Les nanotubes sont plus conducteurs dans le sens de l'axe des NTC que dans le sens perpendiculaire à celui-ci. En effet, pour voyager dans le sens perpendiculaire à l'axe, un électron doit traverser chacune des couches de graphite, ce qui signifie traverser la barrière de potentiel séparant chacune des couches. (Ren et al., 2013)

Étant donné le diamètre nanométrique des NTC et la bonne conductivité électrique, ceux-ci permettent une très forte concentration du champ électrique par effet de pointe à l'extrémité du tube. Une application importante est donc d'exploiter ces structures sous forme d'émetteurs par effet de champs pour l'émission électronique. (Ren et al., 2013; Dionne, Coulombe, & Meunier, 2008; Dionne, Coulombe, & Meunier, 2009).

2.2.3.2 Propriétés mécaniques

La force des liaisons atomique sp^2 des NTC est plus élevée que les liaisons sp^3 trouvées dans du diamant. Ceci rend les NTC particulièrement stables face aux déformations. En effet, le module de Young des NTC multi parois est de l'ordre de 1.28 ± 0.59 TPa et sa résistance à la traction est de l'ordre de 150 GPa, soit des valeurs 6 x, respectivement 355 x plus élevées que l'acier. (Sinnott, Susan B. & Andrews, 2001)

Il est souvent nécessaire de renforcer mécaniquement un matériel donné. L'une des méthodes simples pour renforcer un matériel est d'y ajouter des fibres pour former des matériaux composites. Les propriétés mécaniques des NTC en font un candidat idéal pour de telles applications. (Dahman, Bayan, Volynets, & Ghaffari, 2017) À ce jour cependant, une bonne dispersion des NTC dans la matrice du matériau reste une difficulté majeure (Hordy, 2011). Un avantage important des NTC au niveau des composites est leur structure unidimensionnelle avec un rapport d'aspect très élevé. Ceci permet entre autres une forte diminution du seuil de percolation nécessaire à l'augmentation des propriétés mécaniques, thermiques et électriques du composite. Un exemple est l'augmentation

des propriétés mécaniques à très faible concentration de NTC démontré sur un composite PVA-NTC par Hordy (Hordy, 2011).

En 1996, Dai & al. ont testé et proposé d'utiliser les NTC – M comme capteur de force dans un microscope à sonde locale (Scanning probe microscopy) (Dai et al., 1996). Dans ces sondes, les NTC sont situés à l'extrémité comme il est représenté dans la Figure 26. En 2001, Hafner et al. ont étendu cette application pour les NTC – 1 (Hafner, Cheung, Woolley, & Lieber, 2001). Les sondes de force conventionnelle en céramique ont une faible résolution latérale. Au contraire, les sondes utilisant des NTC ont une haute résolution latérale et une grande durabilité. (Monthieux et al., 2010)

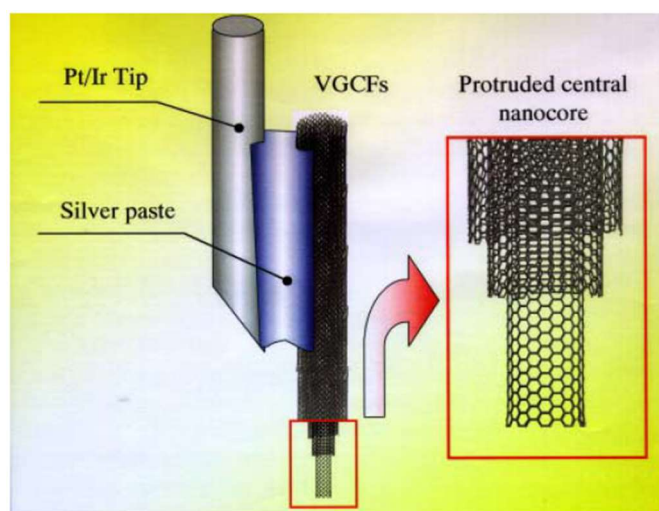


Figure 26 Utilisation des NTC - M comme un sommet d'un microscope de force atomique. Au centre de la fibre de carbone formé par vapeur (VGCF) il y a un NTC – M qui forme le sommet (Ajayan & Zhou, 2001), © 2001 par Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Reproduit avec permission.

Ces sondes peuvent également être fonctionnalisées, ce qui permet d'obtenir des images selon les affinités chimiques des échantillons mesurés. (Monthieux et al., 2010)

2.2.3.3 Propriétés chimiques

En raison de l'absence ou de la faible quantité de défauts cristallins, les NTC sont connus pour être chimiquement stables (Kang, 2008). En effet, les structures hexagonales des feuilles de graphène qui sont la base des NTC sont formées de liens covalents très stables. Des imperfections dans cette structure sont donc généralement nécessaires pour permettre de modifier chimiquement la surface.

Ces imperfections sont observées sous la forme de défaut dans la structure cristalline ou par un sectionnement du sommet de celui-ci. La quantité de ces imperfections dépend de la méthode de synthèse utilisée et du rayon des nanotubes. Le niveau d'imperfection des NTC selon la méthode de synthèse est présenté dans la section 2.2.4.

Grâce à ces imperfections, il existe une relation linéaire liant la concentration de certains gaz adsorbés et le changement dans les propriétés électriques. Cette relation rend les NTC particulièrement utiles dans l'application des capteurs chimiques. (Monthieux et al., 2010)

2.2.3.4 Propriétés thermiques

Dans le sens de l'axe, les NTC sont de bons conducteurs thermiques, alors que dans le sens perpendiculaire, ils ont des propriétés isolantes. La diffusivité thermique en fonction de la température dans le sens de l'axe est présentée à la Figure 27, celle-ci montre un maximum entre 3000 et 6 600 W/m.K à température ambiante (Berber, Kwon, & Tománek, 2000; Kim, Shi, Majumdar, & McEuen, 2001), soit un facteur 10 x plus élevés par rapport au cuivre. Dans la direction normale à l'axe, cette conductibilité est basse et de l'ordre de 1,51 W/m.K à la température de la pièce (Sinha, Barjami, Iannacchione, Schwab, & Muench, 2005). De plus, il est possible d'observer dans la Figure 27b que plus la température augmente, plus la conductivité des NTC s'approche de celle du graphène.

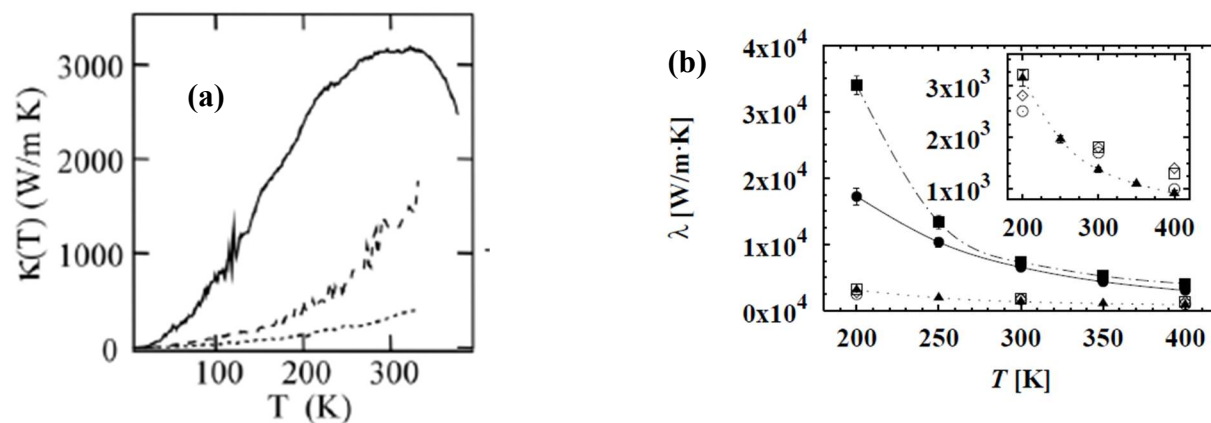


Figure 27 Conductivité thermique (a) entre 3 et 300 K, La ligne pleine représente des NTC seuls ($d = 14$ nm), les lignes brisées et pointillées représente des petit ($d = 80$ nm) et des larges ($d = 200$ nm) agglomérations de NTC – M (Kim et al., 2001) et (b) entre 200 et 400K pour des NTC (Ligne solide) comparées à une couche de graphite (Ligne tiret pointillé) et un plan de graphite AA (Ligne pointillée). Des résultats expérimentaux (formes vides) sont comparés aux résultats calculés (triangles pleins) (Berber et al., 2000), © 2000 par American Physical Society. Reproduit avec permission

La forte conductivité thermique des NTC dans le sens de l'axe du tube est importante dans le présent projet. La croissance des forêts de NTC sur la surface des fils d'acier inoxydable dépend fortement de la température et de la morphologie de la surface. Une forte conductivité thermique des NTC permet de considérer que le gradient de température est faible entre la canopée de la forêt de NTC et la surface d'acier inoxydable où la croissance se produit.

2.2.3.5 Propriété structurelle

La structure nanométrique unidimensionnelle des NTC permet une surface spécifique très élevée, en particulier dans le cadre de ce mémoire où les NTC sont générés sous forme de forêts “poussant” depuis la surface métallique. Théoriquement, cette valeur peut varier dans les extrêmes de 50 à 1 315 m²/g. Les facteurs qui font varier cette valeur sont le nombre de parois, le diamètre et surtout la concentration des NTC. Pour les NTC – M, on observe deux types de pores : intrinsèques et générées par l'entrelacement de la forêt. Les pores intrinsèques sont les espaces situés au centre des couches de graphène et qui ont un diamètre allant de 3 à 10 nm. Lorsque les NTC ne sont pas ordonnés, on observe aussi des pores d'un plus grand diamètre (20 à 40 nm) dans l'entrelacement

des nanotubes. Cet ensemble de pores forme une surface spécifique typique entre 200 et 400 m²/g. Ces surfaces spécifiques permettent une série d'applications nécessitant de l'adsorption de composés chimiques. (Monthieux et al., 2010)

En 2005, Nuriel et al ont fait des tests permettant de comparer les énergies de surface de nombreuses structures cristalline à base graphène (Nuriel, Liu, Barber, & Wagner, 2005). Dans les résultats présentés dans le Tableau 6, on observe qu'en utilisant le même protocole de mesure, les tensions de surface totale entre les NTC – M, les nanofibres de carbone (NFC) et les fibres de carbone (FC) varient minimalement. La technique employée impliquait observer les angles de contact après la solidification de deux polymères différents sur les fibres de carbone. Cependant, la différence de températures de cristallisation entre les deux polymères (45 et 125 °C) a généré une augmentation de la différence d'angle de contact ce qui augmente par conséquent l'énergie de surface polaire. Ceci explique la différence entre les résultats de Nuriel et Barber, ce dernier ayant obtenu les résultats effectués avec la méthode usuelle de Wilhemy et seront utilisés plus tard dans ce mémoire. Li et al ont été capables de calculer un angle de contact d'environ ($158,5 \pm 1,5$) ° (Li, H. et al., 2001).

Tableau 6 Énergie de surface de certaines structures cristallines à base de carbone (Nuriel et al., 2005), © 2005 par Elsevier B.V.. Reproduit avec permission

	NTC – M	NFC	FC	Barber NTC – M
Énergie de surface polaire (mJ/m ²)	26.9	21.8	27.5	10.2
Énergie de surface dispersive (mJ/m ²)	18.4	18.4	18.3	17.6
Énergie de surface totale (mJ/m ²)	45.3	40.3	45.9	27.8

2.2.4 Méthode de synthèse

Il existe plusieurs façons de produire des NTC. En effet, en fonction de la structure finale recherchée, la pureté désirée, l'échelle de production, différentes méthodes peuvent être utilisées.

Ces méthodes sont décrites dans cette section et résumé dans le Tableau 7 en ordre chronologique de leur découverte : par arc électrique ou torche à plasma, par évaporation au laser et par dépôt chimique en phase vapeur utilisant du plasma (DCV – P) et utilisant de la chaleur (DCV – Th) comme source d'énergie.

Tableau 7 Estimation grossière des paramètres de synthèse des NTC selon différentes méthodes utilisées, où PECVD signifie DCV – P; CVD signifie DCV et CNT signifie NTC (Ren, Lan, & Wang, 2013), © 2013 par Springer Nature. Reproduit avec permission

Method	Reaction Temperature (°C)	CNT Growth Rate (µm/s)	CNT Purity
Arc discharge and plasma torch	4 000	Up to 10^7	<70 %
Laser ablation	RT – 1000	0,1	<90 %
PECVD	100 – 800	0,01 - 1	Med
Thermal CVD	500 – 1 200	0,1 – 10	Med – high

2.2.4.1 Arc électrique

En utilisant deux électrodes en graphites positionnées à une distance de 1 à 4 mm, un arc électrique est produit. Une portion de l'anode s'évapore et se dépose du côté de la cathode sous la forme de nanotubes de carbones. C'est avec ce protocole que Iijima a découvert les NTC en 1991. Cette méthode permet de produire des NTC purs à moins de 70 % sous la forme de NTC sans substrat. (Kang, 2008) Malgré cette faible valeur, l'installation simple et la bonne cristallinité présentant peu de défauts sur la structure font en sorte que cette technique est encore très utilisée aujourd'hui pour la production de NTC. (Ren et al., 2013) Une évolution notable de cette technique a permis d'augmenter de façon considérable la quantité et la qualité des NTC produits, soit l'ajout de catalyseurs métalliques tels le nickel et le cobalt dans l'anode. (Bernier et al., 1998; Journet et al.,

1999; Journet et al., 1997) Ces catalyseurs ont un effet essentiel qui sera par la suite utilisé dans toutes les autres méthodes de production des NTC. Les vapeurs métalliques créés par l'évaporation de l'anode génèrent, lorsque les gradients thermiques radiaux dans l'arc électrique sont suffisamment élevés, une nucléation de nanoparticules métalliques. Des nanoparticules métalliques liquides sont en présence de vapeurs de carbone atomique en périphérie de l'arc électrique. Les particules métalliques se chargent alors d'une certaine quantité de carbone. Les "bons" catalyseurs sont généralement des métaux possédant une transformation eutectique avec le carbone (Larouche, Smiljanic, Sun, & Stansfield, 2005). Il a d'ailleurs été démontré que la température de croissance des NTC correspondait à la température eutectique du catalyseur utilisé. Le refroidissement et la solidification des particules passent alors par une transformation eutectique qui sépare le métal et le carbone en deux phases distinctes. La dimension nanométrique et la courbure de la surface de la nanoparticule contribuent à générer une couche de carbone en surface qui, avec le flux de carbone sortant de la particule, évolue en une croissance du NTC à partir de la particule. Il a été observé que des particules plus grosses de l'ordre de 50-80 nm et plus menaient à une structure en nano-oignon plutôt qu'en NTC. En d'autres mots, la courbure de la surface nanométrique joue un rôle important pour détacher la couche de graphène avec l'apport de nouveau carbone sortant de la particule. Cet aspect est très important, il est à la base de la technique de croissance directe sur surface métallique utilisée dans ce mémoire, et de différents traitements de surface pour cibler un régime de croissance des NTC.

2.2.4.2 Évaporation au laser

La méthode d'évaporation au laser est très similaire à celle des arcs électriques. La seule différence est qu'un laser est utilisé afin d'évaporer la cible de graphite contenant généralement une certaine proportion de métal servant de catalyseur. Les particules de carbones sont soit dirigées vers une surface froide permettant de réagir pour former des NTC, ou diffuse dans la phase gazeuse vers les nanoparticules métalliques formées afin de démarrer un processus similaire à la synthèse par arc électrique. Cette méthode permet de produire des NTC purs à moins de 90 % sous la forme de NTC sans substrat. (Kang, 2008)

2.2.4.3 DCV

Cette méthode permet le dépôt d'une fine couche de nanotubes sur la surface d'un catalyseur. Il est ainsi possible d'obtenir des NTC d'une grande pureté et sur une grande surface. (Kang, 2008)

L'origine de cette méthode liée au départ à la production de carbone avec une bonne cristallinité date de 1959 (Walker Jr, Rakszawski, & Imperial, 1959). Suite à la découverte des NTC, la méthode fut utilisée en 1993 afin de produire des NTC. L'acétylène fut alors utilisé comme source de carbone, et des particules de fer en tant que catalyseur (José-Yacamán, Miki-Yoshida, Rendón, & Santiesteban, 1993). (Ren et al., 2013)

La méthode standard de ce procédé est tout d'abord de recouvrir la surface du substrat de nanoparticules catalytique. Le substrat est par la suite mis dans un réacteur dans un mélange de gaz : un gaz de remplissage comme l'ammoniaque, l'azote ou l'argon et un gaz source de carbone comme l'acétylène, l'éthylène, l'éthanol ou le méthane. Une source d'énergie, thermique ou plasma, dissocie les molécules de carbones de la source de carbone. Les nanotubes se forment sur les nanoparticules catalytiques de différentes façons. Ces méthodes de croissances seront discutées plus longuement dans les sections suivantes. (Ren et al., 2013)

Plasma (DCV – P)

Le plasma permet de dissocier les liaisons des molécules du précurseur à des températures plus basses qu'avec le procédé thermique présenté dans la prochaine section. Cette méthode permet de synthétiser des NTC alignés parallèlement au champ électrique. Le plasma peut être produit de différentes façons : par courant continu, micro-ondes, par des fréquences radio avec couplage capacitif ou inductif. (Kang, 2008)

Thermique (DCV – Th)

Cette méthode utilise de hautes températures (550-750 °C) comme source d'énergie contribuant à une certaine dissolution de la source de carbone dans les particules catalytiques. Cette température correspond en fait à la température de changement de phase de la nanoparticule, température qui est largement influencée par la taille de la nanoparticule. Un site catalytique, un métal de transition (les plus communs étant le fer, nickel ou cobalt) ou une nanostructure à même le substrat (détaillée dans la section 2.2.6). Ces nanoparticules ont en fait deux fonctions, d'abord permettre une dissolution du carbone pour ensuite l'extraire lors d'un changement de phase, et servir de modèle géométrique ("template") pour forcer la cristallisation du carbone en NTC. Les NTC sont donc générés par un changement de phase de la nanoparticule chargée en carbone. Ceci produit des NTC entrelacés de façon aléatoire. (Kang, 2008) Un micrographe SEM et une représentation

schématique des NTC produits par la méthode DCV – P et DCV – Th sont représentés dans la Figure 28.

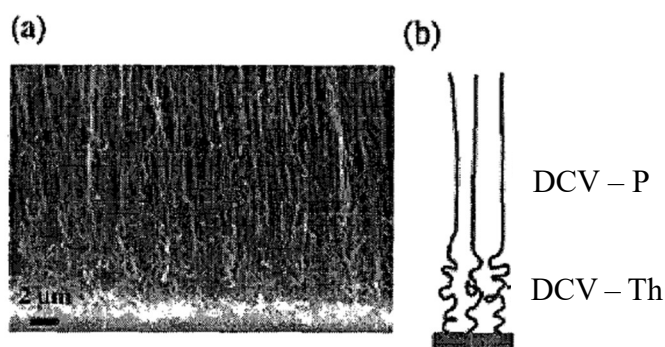


Figure 28 (a) Micrographe SEM et (b) représentation schématique de la différence structure des NTC produits par DCV - P comparé à DCV – Th (Bower, Zhu, Jin, & Zhou, 2000), © 2000 par AIP Publishing. Reproduit avec permission

2.2.5 Mécanisme de croissance

Le mécanisme menant à la formation de NTC par la méthode de DCV sont présentées dans cette section.

2.2.5.1 Croissances classiques

En fonction de la force du lien entre la particule de catalyseur et le substrat, différents mécanismes de croissance existent. Tout d'abord, les premières étapes sont les mêmes pour les deux mécanismes, la source de carbone se décompose et le carbone se dissout dans la particule de catalyseur qui est en général un métal de transition comme le Fe, Ni ou Co (Hordy, 2014). Puis, quand la concentration de carbone atteint la limite de solubilité du catalyseur, le carbone vient se loger sur la surface de la particule. Ce qui différencie les méthodes est le comportement de la particule quand le carbone recouvre toute la surface de celle-ci. Quand le lien entre la particule et le substrat est fort, la particule reste collée à la surface du catalyseur et un nanotube de carbone se forme au-dessus de celui-ci (Croissance à la base, Figure 29a). Dans le cas contraire, la particule est soulevée par la croissance du nanotube de carbone en dessous (Croissance au sommet, Figure 29b). (Kang, 2008)

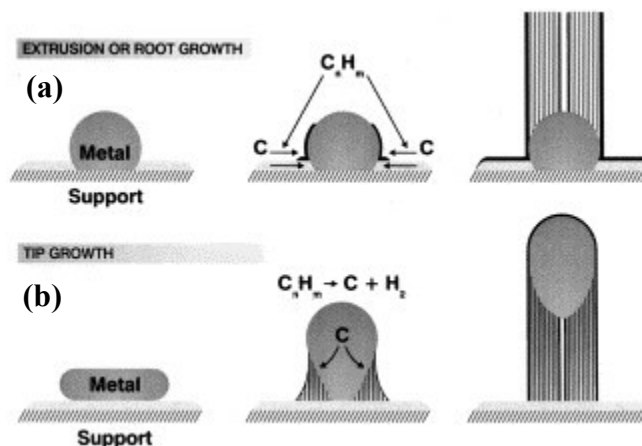


Figure 29 Mécanismes généraux de croissance de NTC: (a) Croissance à la base et (b) croissance au sommet. (Sinnott, S. B. et al., 1999) © 1999 Elsevier Science B.V.. Reproduit avec permission

2.2.5.2 Croissance sur une surface plane

Le type de croissance observé dans ce projet est nommé “croissance directe” et a été développé par Baddour en 2009 (Baddour et al., 2009). Dans la croissance directe, les particules de catalyseurs sont remplacées par des structures nanométriques à même la surface du substrat. Le mécanisme est très similaire au scénario d’un catalyseur fortement lié à la surface discuté dans le paragraphe précédent (Baddour, 2010). Cependant, la diffusion du carbone est plus difficile dans l’acier inoxydable, cela étant principalement lié à la mince couche d’oxyde de chrome présent à la surface. Par contre, celle-ci permet un certain contrôle sur la fabrication d’îlot de croissance à l’échelle nanométrique ce qui motive le choix de l’utilisation de l’acier inoxydable. Des prétraitements de la surface des échantillons sont utilisés afin d’améliorer la diffusivité et la morphologie de la surface: Réduction dans une atmosphère d’hydrogène (Vander Wal & Hall, 2003), une attaque de la surface avec un acide fort et un traitement thermique (Baddour et al., 2009).

2.2.6 Synthèse directe par DCV – th

La méthode utilisée dans ce projet est celle basée sur ce procédé développé par C. Baddour (Baddour et al., 2009) et modifiée par N. Hordy (Hordy, Mendoza-Gonzalez, Coulombe, & Meunier, 2013) pour des grilles d’acier inoxydable, soit le procédé de “synthèse directe” où le substrat métallique sert lui-même de catalyseur. Toutes les méthodes de synthèse des NTC discutées précédemment nécessitent la présence de catalyseurs métalliques sous forme de nanoparticules. La méthode de synthèse directe élimine les nanoparticules indépendantes de la

surface et utilise à la place des défauts nanométriques, observée sur les micrographes de la Figure 30, avec des courbures de la surface du même ordre de grandeur, soit moins d'environ 60 nm.

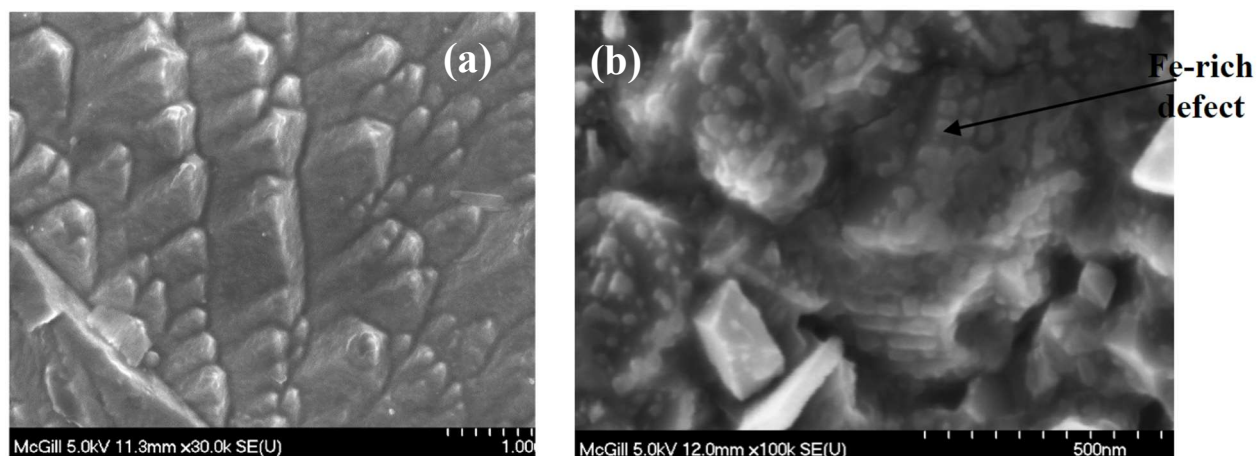


Figure 30 Micrographes des nanostructures observées lors des prétraitements de la synthèse directe permettant la croissance de NTC sans catalyseur externe (a) après l'attaque à l'acide (HCl) de 5 min et (b) en ajoutant un traitement thermique de 30 min à 850°C à (a) (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission

La méthode de synthèse directe consiste donc à synthétiser les NTC directement sur la surface des échantillons en appliquant des prétraitements à la surface de ceux-ci. Les prétraitements sont typiquement une attaque douce à l'acide et possiblement une phase de recristallisation du métal afin de former de nouveaux grains à l'échelle nanométrique. Comme représenté dans la Figure 31, la procédure simple consiste à nettoyer et traiter les échantillons dans un bain d'acide chlorhydrique concentré (HCl à 35 – 38 %). Puis les échantillons sont positionnés dans le centre du four sur un support en céramique comme indiqué à la Figure 32. Cette dernière étape de prétraitement correspond à un traitement thermique à 850 °C, soit la température de recristallisation de l'acier inoxydable utilisé. Puis, la synthèse des NTC est initiée, suivie d'une étape de croissance des NTC dans l'argon.

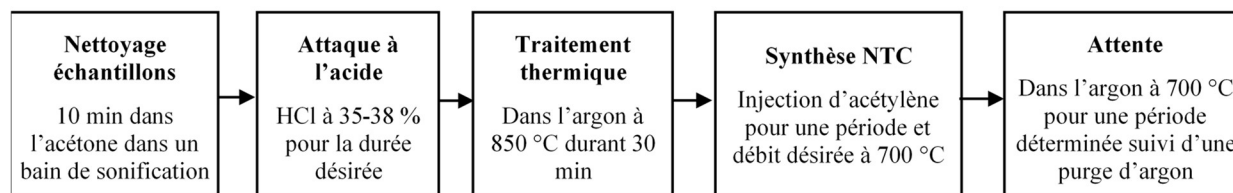


Figure 31 Procédure développée par Baddour et al pour la croissance des NTC sur des substrats d'acier inoxydable SS 304 (Baddour et al., 2009), © 2009 par Elsevier Ltd. Reproduit avec permission

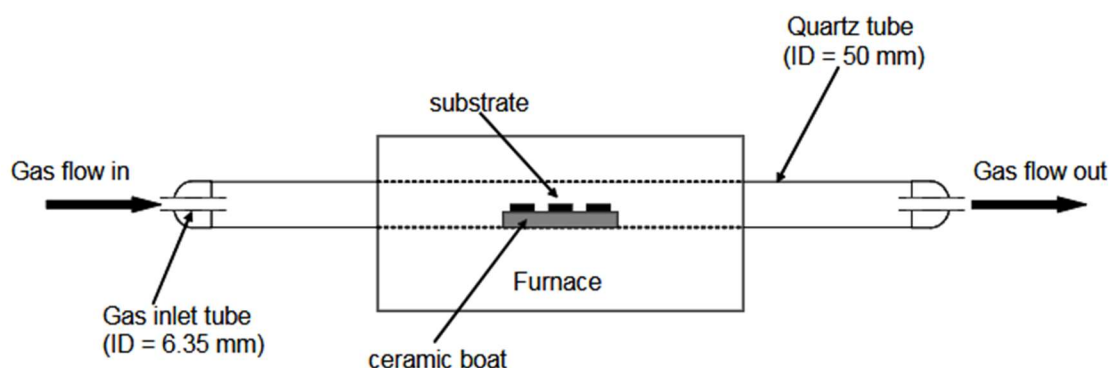


Figure 32 Schéma de l'installation de DCV (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission

Un point important à noter dans le cadre du présent projet est que la croissance directe implique que la base des NTC est attachée solidement à la surface métallique, et non à une nanoparticule déposée sur la surface. Hordy et al (Hordy, 2011) ont d'ailleurs démontré, en utilisant les ultrasons pour "récolter" la forêt de NTC et en faire des nanofluides, que ceux-ci n'étaient pas arrachés de la surface, mais bien coupés au-dessus de la surface de croissance. Les "troncs" de NTC restaient visibles et bien solidaires de la surface après cette récolte. Des liens primaires existent entre les NTC et la surface d'acier inoxydable, agissant comme des racines pour solidifier le lien NTC-surface. Ce lien solide est recherché dans le cadre du recouvrement de NTC des fils pour la fabrication des harpes de collection d'eau; les NTC doivent avoir une très grande adhérence au fil d'acier inoxydable pour une bonne longévité des dispositifs.

N. Hordy a modifié le protocole de croissance directe pour devenir la procédure présentée dans la Figure 33 pour une application à des grilles d'acier inoxydable composées de fils d'un diamètre de 25 μm . Ce changement d'une surface plane vers un fil très fin fabriqué par un processus d'extrusion

implique une structure de grains très différente et typiquement beaucoup plus fine, donc un traitement de surface modifié pour générer les structures nanométriques. Comme on peut voir à la figure 33, les étapes d'attaque à l'acide et le traitement thermique sont remplacés par une oxydation à 700 °C. À cette température, l'oxygène génère des dislocations dans la structure cristalline ce qui produit des structures nanométriques (Vander Wal & Hall, 2003) similaires à celles obtenues avec la combinaison d'une attaque à l'acide et d'un traitement thermique. Ce phénomène sera détaillé dans la section 2.2.6.4.

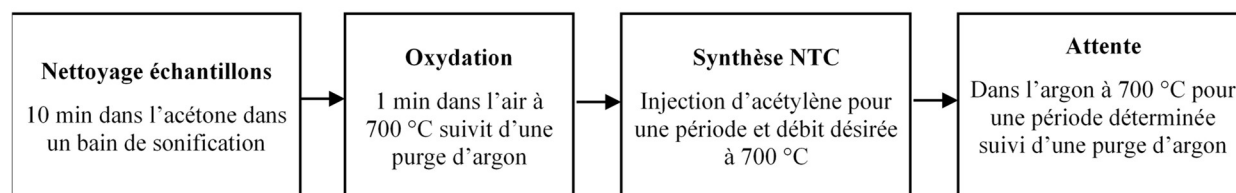


Figure 33 Procédure simple pour la croissance des NTC sur les grilles d'acier inoxydable utilisé lors des expériences de cette section

Hordy a également amélioré le montage DCV en ajoutant des éléments périphériques comme une chambre séparée pour l'accès aux échantillons (Figure 34). Ce montage a servi de référence pour l'ajout des chambres sur le nouveau montage utilisé dans le présent projet.

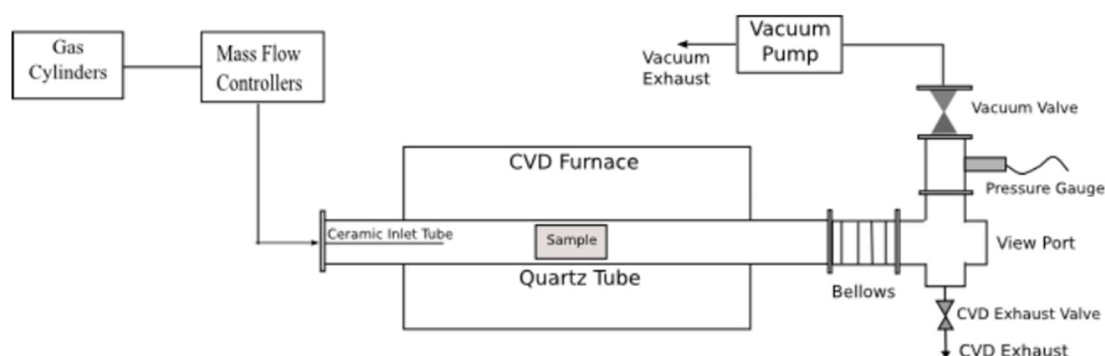


Figure 34 Montage modifié par Hordy et al en 2011 (Hordy, 2011), © 2011 par Hordy, N. Reproduit avec permission

Chacune des étapes présentées dans les procédures de Baddour et Hordy est discutée plus en détail dans les sections suivantes.

2.2.6.1 Nettoyage des échantillons

La première étape de toutes les procédures utilisées est une étape de nettoyage des échantillons avec de l'acétone et plongé dans un bain de sonication. Cette étape est essentielle afin d'éviter que des îlots de NTC détachés de la surface des grilles soient observés (Hordy, 2011). Ce phénomène est expliqué par la présence de fines particules d'acier inoxydable observé par Hordy sur des images MEB des échantillons sans traitement ultrasonique, alors que celles-ci sont absentes des échantillons traités. Ces particules possèdent des structures nanométriques formant des sites catalytiques permettant la formation de NTC.

2.2.6.2 Attaque à l'acide

L'attaque à l'acide permet de dissoudre en partie la couche passive d'oxydes de chrome présent sur les échantillons à géométrie plane d'acier inoxydable. Cette dissolution crée des structures grossières, pour les tailles de structure désirée, sur la surface des échantillons. La quantité de NTC produite augmente avec le temps d'attaque à l'acide. Une durée trop longue peut cependant former une structure de double couche de NTC. La couche située à proximité de la surface du substrat est dense en NTC à faible diamètre. La couche externe est composée de NTC plus large et plus long observé en îlots. Comme il est possible d'observer sur la Figure 35, le taux de couverture de NTC atteint un plateau à une certaine durée variant selon le type de substrats. Pour une surface plane, cette durée optimale est de 5 minutes. (Baddour, 2010)

Dans le cas de fils d'acier inoxydable, le procédé de formation de ces fils par étirement plastique induit un allongement des grains de départ et une réduction importante des dimensions transversales de ces grains. Cette réduction est d'autant plus forte que le diamètre final du fil est faible. En plus de dissoudre la couche d'oxyde, l'attaque à l'acide permet une gravure des joints de grains pour créer une rugosité de surface à la base des sites de croissance des NTC. Le niveau de l'attaque à l'acide nécessaire à une bonne croissance des NTC dépend donc de la taille des joints de grains du matériau d'acier inoxydable de base qui est influencé par le diamètre des fils.

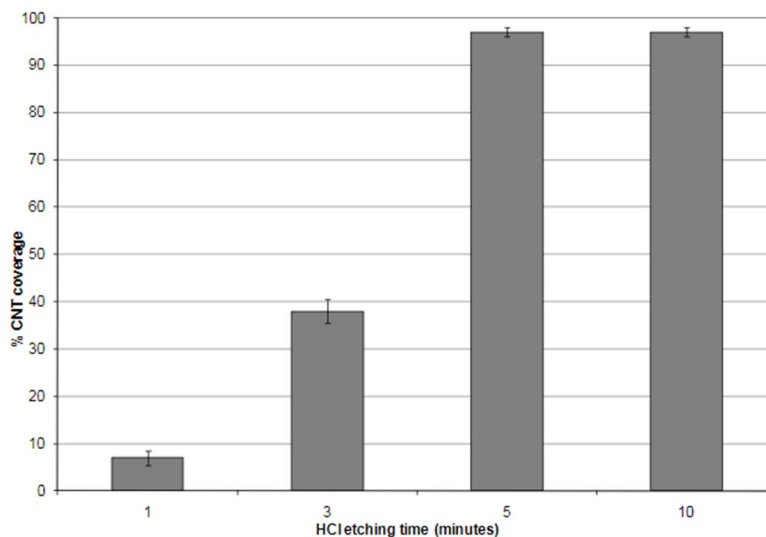


Figure 35 Taux de couverture de NTC synthétisé sur la surface des substrats plats d'acier inoxydable (Baddour, 2010), © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec permission

2.2.6.3 Traitement thermique

Ce traitement permet d'entrer dans la zone de recristallisation de l'acier inoxydable située vers une température de 850 °C. (Baddour, 2010). La recristallisation étant un réarrangement cristallin transformant les hautes densités de dislocations en nouveaux joints de grains, elle permet de former de nouveaux grains extrêmement fins. Des sites nanométriques sont ainsi formés. Ces nouveaux grains peuvent alors agir comme sites catalytiques et points de départ pour la croissance de NTC. L'évolution temporelle de la température au travers des expériences faites par Baddour est présentée à la Figure 36.

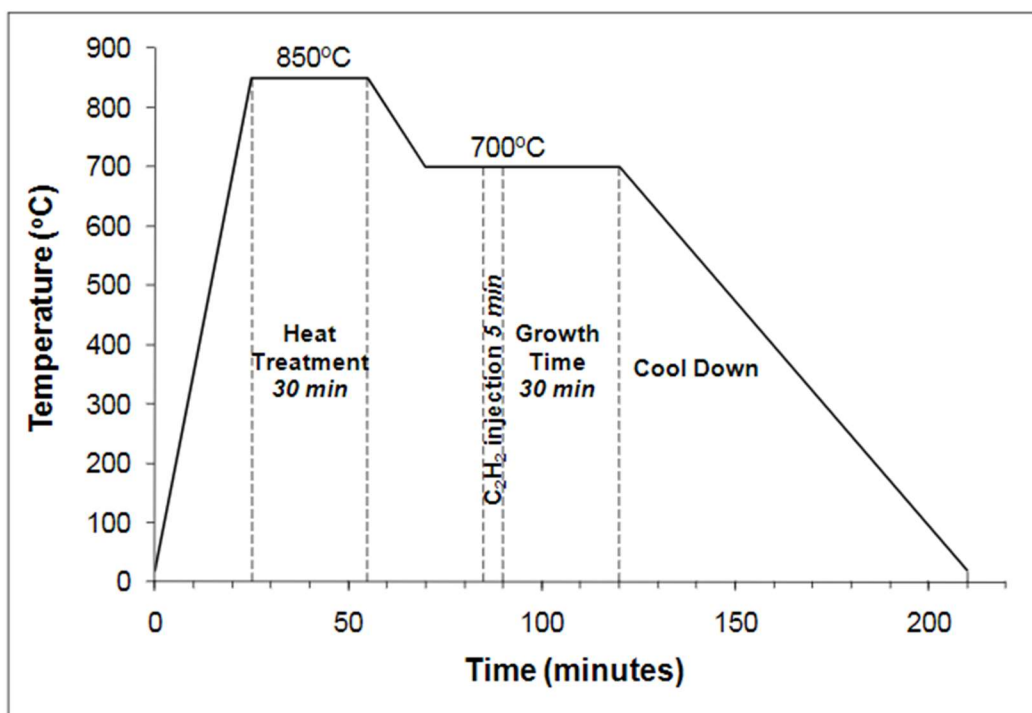


Figure 36 Température en fonction du temps lors des expériences de synthèse des NTC de Carole Baddour (Baddour, 2010) © 2010 par Baddour, C. E. Reproduit avec autorisation

Une absence de traitement thermique produit une couverture minimale. Une température de traitement thermique plus élevée à 930 °C génère une structure double de NTC où certains sont synthétisés sur d'autres NTC. Ce phénomène est causé par le fer évaporé et nucléé en nanoparticules sur les NTC, créant ainsi des sites secondaires de croissance. Cette structure n'est pas recherchée pour notre application.

2.2.6.4 Oxydation

Vander Wal a découvert en 2003 qu'avec un substrat de grilles en acier inoxydable, une oxydation de la surface avant la synthèse améliore la densité de NTC et diminue leur diamètre. (Vander Wal & Hall, 2003) La contrainte entre les oxydes et les métaux réduits génèrent des ruptures sur la surface formant des dislocations du réseau, des fossés, des crevasses, des aspérités et possiblement des particules détachées. La rugosité ainsi formée possède les sites catalytiques nécessaires pour la formation de NTC. Hordy a permis de prouver que cette étape permet de remplacer les deux étapes de prétraitements mentionnées précédemment (Attaque à l'acide et traitement thermique) (Hordy, 2011).

2.2.6.5 Gaz source de carbone

Le gaz source de carbone doit diffuser vers la surface et être dissous dans la structure métallique. Les régions catalytiques ont une faible solubilité avec le carbone. Une fois cette limite de solubilité dépassée, le carbone va précipiter sur la surface et former des structures de carbone (Baddour, 2010). Lorsque la quantité de carbone, définie par le débit de la source de carbone, est optimale, des NTC sont produits. Si ce débit est trop élevé, du carbone amorphe est produit inhibant ainsi la réaction de croissance des nanotubes. À l'opposé, s'il n'y en a pas assez, la forêt de NTC sera moins dense. Il est donc nécessaire de contrôler la concentration de ce gaz afin d'optimiser la qualité et la quantité des NTC. (Ren et al., 2013)

Dans les tests de Hordy en 2013 (Hordy et al., 2013), présenter dans la Figure 37, plus il y a d'acétylène dans le réacteur, en augmentant le débit ou la durée d'injection, plus les nanotubes auront un diamètre large.

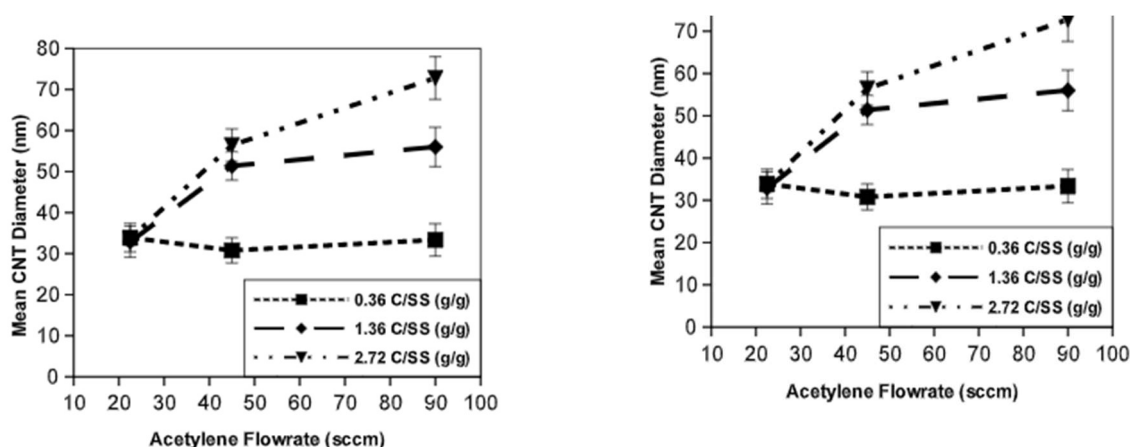


Figure 37 Effet du débit (Gauche) et de la durée (Droite) d'acétylène sur le diamètre des NTC produits (Hordy et al., 2013) © 2013 par Elsevier Ltd. Reproduit avec autorisation

2.2.6.6 Gaz de remplissage

L'ajout d'un gaz de remplissage permet de fournir une atmosphère absente d'oxygène à la réaction de synthèse. Une trace d'oxygène peut modifier de façon significative la cinétique au moment de la croissance des NTC. (Ren et al., 2013) De plus, l'acétylène dans l'air possède une température d'auto-ignition de 305 °C qui est plus bas que la température utilisée lors de ces expériences (700 °C) (Commission des normes, 2008).

Dans la procédure optimale de Baddour en 2009, une attente de 30 minutes est ajoutée après l'étape d'acétylène à une température de 700 °C. Hordy a fait des tests en 2013 afin de justifier cette étape (Hordy et al., 2013). Dans ses résultats (Figure 38), on observe que cette étape n'a pas d'impact significatif sur la croissance des NTC.

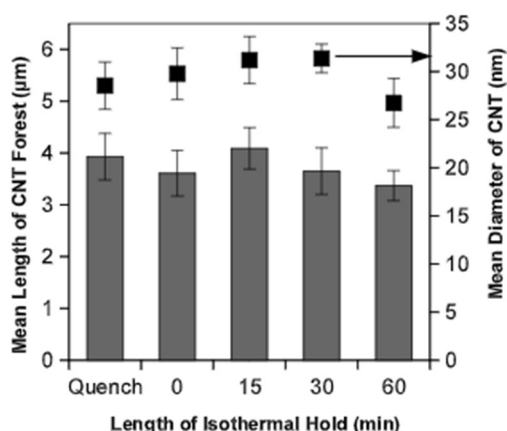


Figure 38 Moyenne de la longueur de la forêt (Axe principal) et la moyenne du diamètre des NTC (Axe secondaire) en fonction de l'étape d'attente dans l'argon à 700 °C (Hordy et al., 2013) © 2013 par Elsevier Ltd. Reproduit avec autorisation

2.2.6.7 Température et pression

Ces deux conditions sont liées. Comme il est possible d'observer dans la Figure 39, quand nous avons des conditions de basse température (700 °C) et pression (0,08 kPa), les nanotubes forment effectivement des tubes vides d'obstacles au niveau de l'axe central de la structure. Cependant, si l'une des deux conditions est élevée (>750 °C ou 101 kPa), des nanotubes ayant une structure similaire à du bambou sera observé. Cette structure de bambou est caractérisée par la présence de parois créant des obstacles dans l'axe des NTC.

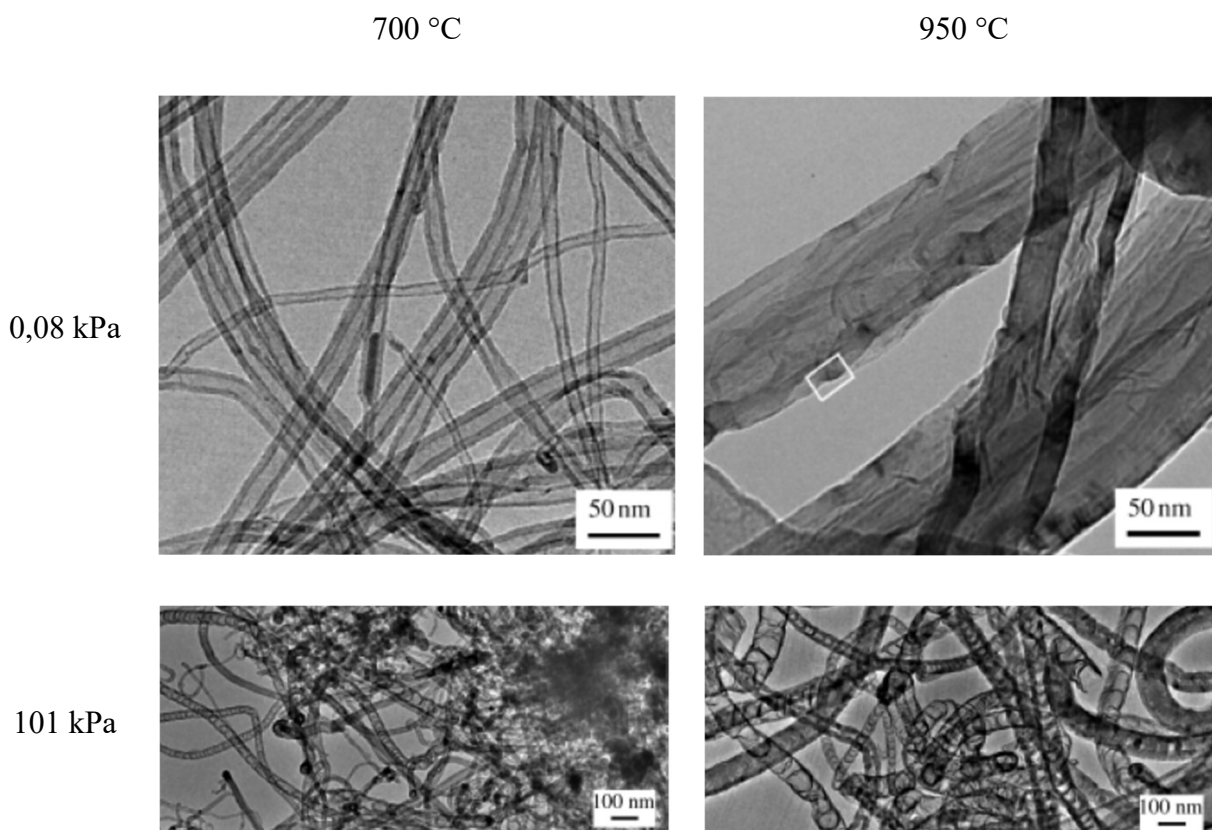


Figure 39 Micrographes représentant l'effet de la température et de la pression sur la structure des NTC produit par DCV - Th (Li, W. Z., Wen, & Ren, 2002) © 2002 par Springer Nature. Reproduit avec autorisation

Baddour (Baddour, 2010) a observé la tendance au niveau de la température à une pression atmosphérique. Aucune structure de bambou n'a été observée dans les NTC générés. Il a été observé dans ces tests que lorsque la température était trop faible, la forêt de NTC produite était plus dispersée, donc à densité plus faible. Lorsque la température était trop élevée, les NTC étaient cependant regroupés en ilots séparés par des régions où aucun NTC n'était observé.

2.2.7 Synthèse de NTC en continu

Dans cette section, des exemples de procédure de synthèses en continu effectuées par différentes équipes de recherches sont présentés. Puisque ce projet vise obtenir des NTC attachés à une surface en utilisant un protocole de DCV – Th, les solutions présentées vont dans cette direction, les autres méthodes de synthèses ont été considérées comme étant hors contexte.

L'idée d'un système rouleau à rouleau (Roll to Roll, ou R2R en anglais) pour une croissance en continu sur de grandes surfaces a été étudié par Arcila-Velez et al en 2014 pour des NTC alignés verticalement avec l'utilisation d'un catalyseur. (Arcila-Velez et al., 2014) Leur substrat est installé sur un rouleau à l'une des extrémités du réacteur. Il entre dans le réacteur par une fente sur le bouchon du tube de quartz. Il passe dans la zone chaude dans une atmosphère contenant des nano gouttelettes de catalyseur, de l'acétylène et de l'hydrogène. Il ressort du réacteur de la même façon qu'il est entré et s'enroule sur un second rouleau. Dans ce projet, ce procédé sera converti en un procédé sans catalyseur avec les échantillons ne sortant pas la région isolée du réacteur.

Un système de transport des échantillons permettant d'utiliser des substrats ayant une plus grande gamme de géométries 2D ou 3D a été présentée par l'équipe de Guzman de Villoria et al en 2011 (Guzmán de Villoria, Hart, & Wardle, 2011). Leur réacteur, représenté dans la Figure 40, utilise un système de transport des échantillons permettant de déplacer les échantillons au travers de la zone chaude.

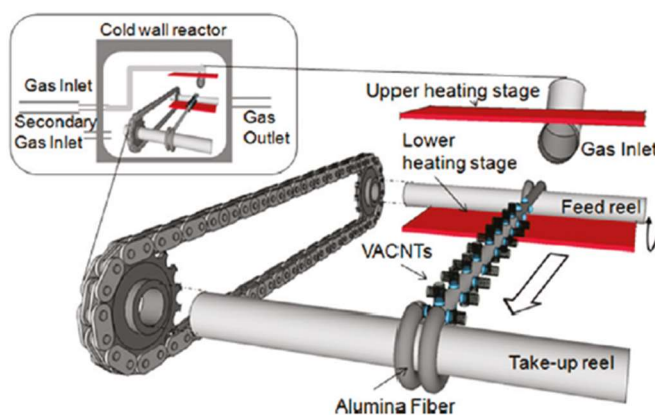


Figure 40 Schéma du réacteur de production de NTC continus par DCV – Th développé par Guzman de Villoria et al en 2011 (Guzmán de Villoria et al., 2011) © 2011 par American Chemical Society. Reproduit avec autorisation

L'équipe d'Arkhipov (Arkhipov, 2018) utilise un jet de gaz activé au laser afin de produire des NTC de façon continue. Dans cette technologie, le gaz précurseur est l'éthylène. Ces gaz sont envoyés vers le substrat en cuivre. Le rayonnement laser est envoyé vers le substrat au travers d'une lentille. La température au point focal forme un plasma qui décompose un volume du précurseur de carbone. Le montage n'est pas fermé, mais la pression d'argon est 15,2 kPa plus élevés que la

pression atmosphérique ce qui retire l'oxygène de la région de croissance et permet le déplacement des échantillons. La Figure 41 montre une représentation du montage.

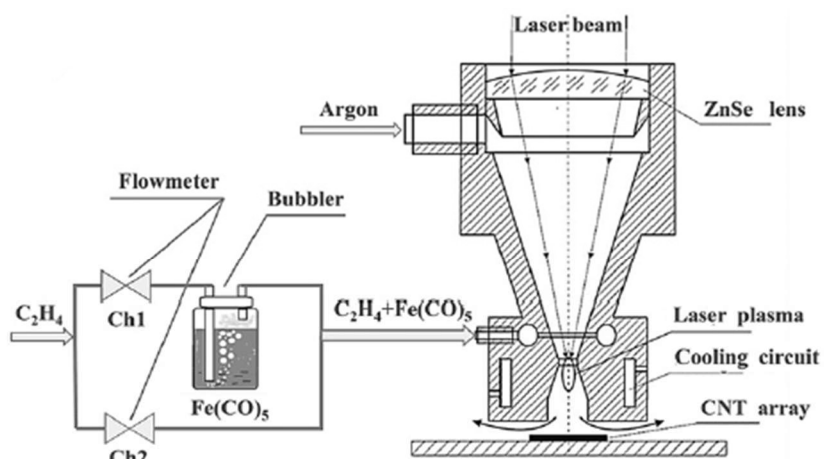


Figure 41 Schéma du montage de DCV activé par laser utilisé afin de produire des NTC par Arkhipov en 2018. (Arkhipov, 2018) © 2018 par AIP Publishing.. Reproduit avec autorisation

CHAPITRE 3 OBJECTIFS ET MÉTHODOLOGIE

Au Chapitre 2, de nombreuses méthodes de génération d'eau potable à partir de ressource alternative ont été présentées dont la capture de brouillard est la méthode à petite échelle la plus économique pour les régions où la météo le permet. Un dispositif en forme de harpe et une surface hydrophobe sont des stratégies permettant une meilleure efficacité de collecte d'eau. La combinaison de ces deux stratégies de manière durable n'a pas encore donné de résultats. Il existe une méthode discontinue permettant de produire une couche nanométrique de NTC solidement ancrée sur une surface d'acier inoxydable : la synthèse directe par DCV – Th. Il existe une méthode continue de synthèse indirecte par DCV – Th en utilisant un catalyseur déposé sur la surface, soit la méthode R2R. Cette méthode n'a pas été testée avec la procédure de croissance directe qui permet d'ancrer solidement les NTC sur la surface de croissance. Une couche produite en croissance directe sous R2R sera en principe hydrophobe et stable dans le temps. Cette option forme une stratégie de recouvrement qui n'a pas encore été testée pour la géométrie proposée de capture de brouillard. Un objectif principal et trois sous-objectifs sont formulés ci-dessous dans le cadre de ce projet.

3.1 Objectifs

Comme mentionnés dans le chapitre 1, l'objectif de ce projet est de produire des fils recouverts de NTC de manière continue afin d'améliorer la performance des harpes en acier inoxydable. Cet ajout est dans le but d'augmenter la surface spécifique de collection des fils avec un matériau typiquement hydrophobe, mais qui peut également recevoir une fonctionnalité chimique. Ce projet est donc divisé en trois objectifs spécifiques :

- (1) Adapter le procédé de synthèse directe de NTC existant statique pour le rendre compatible avec les fils d'acier inoxydable aptes à former des harpes de capture de brouillard
- (2) Transposer le procédé adapté dans l'objectif spécifique 1 pour les conditions de croissance continue dynamique
- (3) Caractériser la capture d'eau des harpes contenant des fils avec des NTCs et comparaison avec des fils d'acier inoxydable standard

3.1.1 Objectif spécifique 1 : Synthèse de NTC sur un fil

Cet objectif spécifique vise à simplifier le procédé statique de synthèse directe de NTC dans le but de le rendre compatible (i) avec un procédé continu, et (ii) avec la structure de départ des fils d'acier inoxydable et l'objectif de générer des structures nanométriques. Le protocole utilisé précédemment comprenait 3 atmosphères différentes de gaz dont l'une remplace les prétraitements proposés par Baddour en 2009 (Baddour et al., 2009) : Attaque à l'acide et traitement thermique. Cet objectif spécifique consiste donc à produire les structures nanométriques nécessaires tout en éliminant ces étapes de gaz en modifiant les paramètres de chacune des étapes du procédé : Étape d'oxydation, temps d'attaque à l'acide, présence d'un traitement thermique avant la synthèse et les conditions de mélange des gaz de synthèses.

3.1.2 Objectif spécifique 2 : Synthèse des NTC en continu

Cet objectif spécifique vise à appliquer le protocole optimal obtenu lors de l'accomplissement de l'objectif spécifique 1 en modifiant les conditions de croissances : la vitesse des échantillons et les conditions de mélange des gaz de synthèses. L'impact de chacune de ces transformations est étudié dans cette étape du projet. Le protocole et le montage ont été modifiés afin d'éliminer tous les facteurs inhibant la croissance des NTC : le transfert de chaleur et la présence de contamination.

3.1.3 Objectif spécifique 3 : Capture d'eau sur un prototype

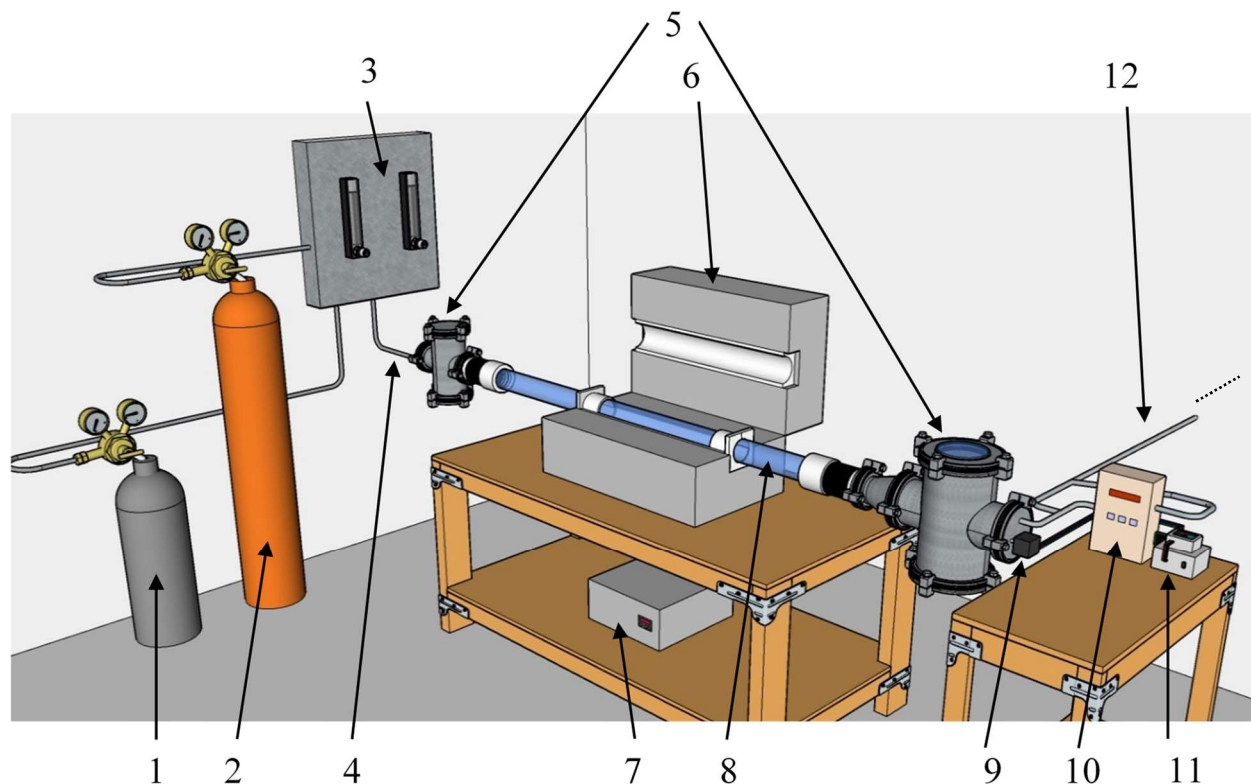
Les échantillons obtenus lors des tests effectués dans les objectifs spécifiques sont par la suite mis à l'épreuve dans l'application des harpes pour la capture de brouillards. Le comportement des gouttelettes et l'efficacité de capture d'eau sont analysés avec un tensiomètre et un montage à petite échelle de harpes face à un brouillard généré par un humidificateur à ultrasons.

3.2 Méthodologie expérimentale

La méthodologie est divisée en trois sections. Tout d'abord, le montage de synthèse des NTC est présenté. Par la suite, la procédure permettant de produire les NTC est détaillée. Pour finir, les méthodes de caractérisations des NTC ayant été effectuées dans le cadre de ce projet sont présentées.

3.2.1 Montage expérimental

La Figure 42 présente le montage général de DCV utilisé dans ce projet. En commençant par le cœur du réacteur, le tube de quartz (Diamètre externe = 58 mm; Épaisseur = 3 mm; Longueur = 1,2 m) est introduit dans un four tubulaire [Lindberg/Blue M, ThermoScientific]. La régulation du four est effectuée avec l'aide d'un contrôleur [Lindberg/Blue, ThermoScientific] situé en dessous de celui-ci. Aux deux extrémités du tube de quartz des chambres de manipulations, composé de pièces en acier inoxydable acheté chez MDC Vacuum, sont ajouté avec l'aide de pièces en téflon fait sur mesures. Les deux extrémités opposées dans l'axe du tube de quartz de cet assemblage sont des pièces faites sur mesure en polyéthylène permettant des ports de gaz et de transmission du mouvement. Ces pièces et la structure permettant le soutien des chambres de manipulations sont présentées dans l'Annexe A. Les tests permettant la sécurité des pièces de plastiques ont été effectués et présentés dans l'Annexe B.



- | | | |
|-------------------------|------------------------------|--------------------------|
| 1. Cylindre de C_2H_2 | 5. Chambres de manipulation | 9. Moteur pas-à-pas |
| 2. Cylindre d'Ar | 6. Four tubulaire | 10. Analyseur d' O_2 |
| 3. Débitmètre des gaz | 7. Contrôleur de température | 11. Contrôleur du moteur |
| 4. Entrée des gaz | 8. Tube de quartz | 12. Sortie des gaz |

Figure 42 Vue générale simplifiée du montage de DCV-Th permettant de produire des NTC

3.2.2 Protocole de synthèse de NTC

Il y a deux étapes principales du protocole de synthèse des NTC. La première consiste à préparer les échantillons, soit nettoyer les impuretés et générer des nanostructures permettant la croissance des NTC sur la surface des échantillons. La seconde étape est principalement destinée à produire les nanotubes. Cette étape est effectuée de deux manières différentes en fonction des résultats désirés par les manipulations. La première méthode utilisée est le protocole standard statique déjà mis en place par les précédents chercheurs de McGill (Baddour et al., 2009; Hordy et al., 2013). L'objectif de ces expériences consiste à adapter les étapes de prétraitement et de synthèse. La seconde méthodologie consiste à utiliser les meilleurs paramètres des expériences statiques dans des conditions dynamiques.

3.2.2.1 Préparation des échantillons

Les substrats utilisés dans ce projet sont des fils d'acier inoxydable (SS304, $D = 0,18$ mm). D'autres possibilités de géométries sont présentées dans l'Annexe F. Les fils sont coupés à la taille désirée (section 4.1.2 : $L_f \approx 10 - 50$ cm; section 4.1.3 : $L_f \approx 400$ cm; section 4.3 : $L_f \approx 600$ cm), puis nettoyée de toute présence de gras ou contaminant dans de l'acétone (Fisher Chemical), avec l'aide d'un bain de sonication (Branson 2510) durant 10 minutes. Les échantillons sont par la suite plongés dans un bain d'acide chlorhydrique (Sigma-Aldrich) d'une concentration de 37 %, pendant une période variant de 0 à 5 minutes permettant de former des structures grossières sur la surface des fils. Les échantillons sont par la suite nettoyés avec de l'eau désionisée obtenue par osmose inverse à l'aide d'un bain de sonication pendant 10 minutes pour retirer toute trace d'acide sur les fils. La dernière étape de préparation des échantillons se produit dans le four. Cette étape est une étape de traitement thermique. Les échantillons subissent une recristallisation à $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ¹ pendant 30 minutes dans une atmosphère inerte d'argon permettant de produire les défauts nécessaires pour la croissance des NTC.

3.2.2.2 Croissance des NTC

La Figure 43 présente les paramètres manipulés lors de chacune des étapes d'expériences permettant d'atteindre l'objectif de croissance des NTC en continu. Chacune des étapes est détaillée dans les sections suivantes. Le facteur permettant de déterminer le succès d'une étape était pour l'étape d'expérience statique, une couverture complète de NTC sur toute la surface. Pour les deux autres étapes, la présence de NTC similaire à ce qui avait été observé dans l'étape statique a permis de déterminer le succès.

¹ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

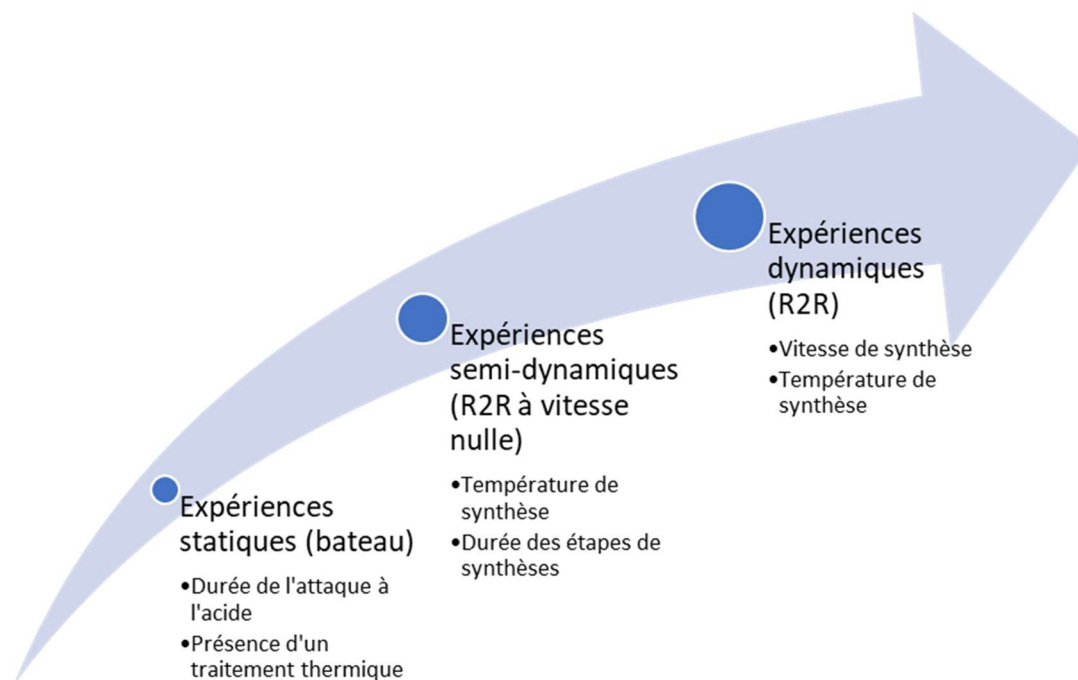


Figure 43 Schéma représentant chacune des étapes d'expériences avec les paramètres manipulés permettant de progresser vers l'objectif d'obtention de NTC en continu (dynamique)

Expérience statique

Chaque géométrie d'échantillons possède une procédure de prétraitement différente. Des tests statiques sont donc nécessaires afin de trouver les prétraitements optimaux pour les fils d'acier inoxydable.

Les échantillons sont positionnés dans le four de deux différentes façons lors des expériences. Pour les expériences purement statiques servant à déterminer les prétraitements optimaux de croissance des NTC, les échantillons ont été déposés dans un réceptacle (ci-après nommé "bateau") en quartz (Figure 44) puis positionné à l'intérieur de la zone réactive du réacteur avec un fil de nickel traversant les ports de transmission de mouvements. Pour les expériences semi-dynamiques, les fils d'acier inoxydable étaient suspendus avec une tension moyenne permettant au fils d'être approximativement aligné sur l'axe du tube de quartz tout en gardant la mobilité des échantillons afin de s'approcher d'une configuration dynamique.



Figure 44 Bateau de quartz permettant de supporter les échantillons lors des expériences

La Figure 45 présente les manipulations effectuées dans le réacteur après l'attaque à l'acide. Après l'installation des échantillons, le montage est scellé et de l'argon est introduit à 2500 sccm (sccm = Centimètre cube standard par minute [à 0 °C et 100 kPa]) et 68,9 kPa durant 1 h afin d'éliminer toute trace d'oxygène dans le réacteur. Cette étape préliminaire est essentielle, car l'oxygène inhibe la réaction de croissance des NTC et peut être dangereux combiné avec l'acétylène. Par la suite, le débit d'argon est réduit à 600 sccm avec la même pression et le four est allumé et réglé à 800 °C. Après la stabilisation de la température, 15 min, les conditions de température et de gaz sont maintenues durant 30 min pour l'étape de traitement thermique permettant la recristallisation des échantillons. Le four est par la suite refroidi à 700 °C. Lorsque la température est stable, de l'acétylène est introduit dans le réacteur à 45 sccm et 68,9 kPa durant 5 min pour l'étape de synthèse des NTC. Par la suite, une étape d'attente isothermique est effectuée où la température reste stable dans une atmosphère inerte d'argon permettant aux NTC de terminer leurs croissances. Les échantillons sont ensuite retirés du centre du réacteur. Afin de permettre une réouverture du montage sécuritaire, une purge des traces d'acétylènes restants est effectuée avec de l'argon à 2500 sccm durant 45 min alors que le four se refroidit. Tous les gaz sont introduits au travers d'un tube en céramique de 6,35 mm de diamètre composant les ports de gaz et évacués par un port identique à l'opposé du montage. Les débits sont ajustés grâce à des débitmètres corrélés (Cole Parmer).

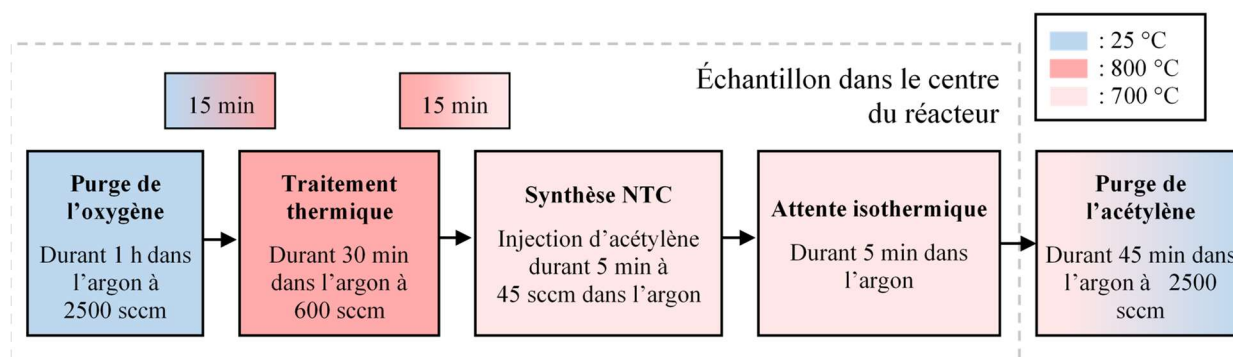


Figure 45 Schéma simple des manipulations dans le réacteur avec les valeurs de base tirées des résultats de Baddour et Hordy où sccm signifie Centimètre cube standard par minute [à 0 °C et 100 kPa]

Une modélisation de la purge d'oxygène a été effectuée avec l'aide du logiciel COMSOL (Détails du modèle dans l'Annexe D). Le résultat du modèle (Figure 46) indique que cette étape doit durer au moins 40 minutes pour retirer toute trace d'O₂. En pratique, la purge à l'argon dure de 45 à 60 min en se basant sur le détecteur d'oxygène (alpha oméga), installée sur la ligne de sortie des gaz, qui permet de déterminer une fin de cette étape lorsque 0,0 % d'oxygène est affiché. Lorsqu'une étape d'oxydation est incluse dans le protocole, notamment avec les grilles d'acier inoxydable, les échantillons sont intégrés dans le réacteur déjà à 700 °C², 1 minute avant la purge.

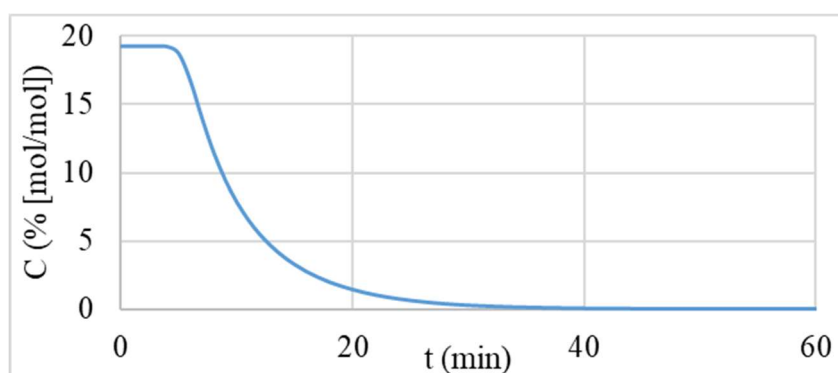


Figure 46 Résultats du modèle de la concentration d'oxygène à la sortie du réacteur lors des purges en fonction de la durée d'injection d'argon à 2500 sccm

² Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

Les valeurs optimisées du débit d'acétylène, la durée et la température des étapes de synthèse de NTC et d'attente isothermique sont données au Chapitre 4.

Expérience dynamique

Les expériences dynamiques consistent à introduire un déplacement constant des échantillons. Les manipulations dans le réacteur sont divisées en deux étapes : Préparation des échantillons et croissance dynamique des NTC. Le montage ne contient qu'un seul moteur (Pièce 9 dans la Figure 42), contrôlé par un montage électronique composé d'un Arduino, d'un contrôleur de vitesse Tic de Pololu et d'une source de puissance (Localisé dans la Pièce 11 dans la Figure 42), situé à l'une des extrémités du montage. Les détails de connexions électroniques et programmation de cette partie du montage sont détaillés dans l'Annexe C) Par conséquent, les échantillons ne peuvent bouger que dans une seule direction. Le traitement thermique des échantillons doit donc être effectué séparément. Il est possible de faire ce prétraitement en mode dynamique, cependant, la vitesse nécessaire pour ce faire doit être de 0,93 cm/min (30 min dans 28 cm) résultant une consommation de temps énorme. Pour les manipulations, le traitement thermique est effectué de façon statique avec toute la longueur du fil rassemblé dans le bateau. Après refroidissement du four, l'échantillon est suspendu au travers du four et soutenu par deux bobines situées dans chacune des deux chambres. Cette étape doit être effectuée dans un four froid afin d'éviter toute oxydation de la surface des échantillons. Voir dans la section 4.3.1 le tableau des paramètres de réaction testés lors de la croissance dans ces conditions dynamique. Les résultats des modélisations COMSOL (Annexe D) présentées dans la Figure 47 permettent d'observer que l'acétylène prend au moins 5 minutes avant d'atteindre le centre du réacteur et 20 minutes avant de se stabiliser. Dans le but de protéger les échantillons des incertitudes de ce modèle, l'acétylène est injecté dans le réacteur 2 minutes avant le départ du moteur permettant de s'assurer de la présence d'acétylène dans la région réactive. Pour finir, le four est refroidi à la température de la pièce avant d'exposer les échantillons à l'oxygène contenu dans l'air.

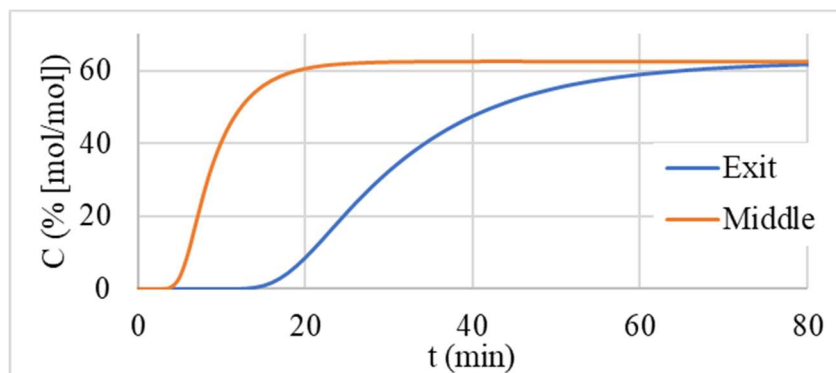


Figure 47 Modélisation COMSOL de la concentration d'acétylène en fonction du temps et de la position dans le réacteur à un débit d'acétylène de 45 sccm et d'argon à 600 sccm.

3.2.3 Caractérisation

Les méthodes de caractérisation utilisées dans ce mémoire sont l'absorption du carbone par les échantillons, la microscopie électronique à balayage, des mesures d'angle de contact statique et dynamique et des tests de capture de brouillard sur un montage à petite échelle.

3.2.3.1 Absorption de carbone

Une fois nettoyés, les échantillons sont pesés avec l'aide d'une balance (modèle : Adventurer Pro (Ohaus), $\pm 0,0003$ g) après l'attaque à l'acide avant d'être insérés dans le réacteur (m_1), et une nouvelle mesure de masse est faite après la synthèse des NTC (m_2). Ces valeurs permettent de déterminer l'absorption de carbone (%AC) dans les échantillons selon l'équation suivante :

$$\%AC = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100\% \quad (6)$$

Lors des expériences dynamiques, le même échantillon est utilisé pour tester plusieurs conditions différentes. Une évaluation approximative du poids par unité de longueur est effectuée dans le but de permettre l'isolation des sections étudiées.

Cette mesure nous permet de connaître la quantité de carbone absorbé, cependant, cela ne nous permet pas de savoir s'il s'agit de NTC ou du carbone amorphe.

3.2.3.2 Microscope à balayage électronique

La qualité de la forêt de NTC des échantillons produits a été analysée en utilisant un microscope à balayage (MEB). Les micrographes ont été enregistrés en utilisant un appareil FEI Quanta 450

équipé d'un canon à émission de champ (FEG). Les échantillons ont été installés sur un support à substrat en acier inoxydable en utilisant un ruban adhésif en carbone. Les images à hautes résolutions ont été prises dans une atmosphère de vide élevé à une tension d'accélération de 10 kV. Le mode de détection des électrons secondaires est utilisé avec un détecteur Everhardt Thornley SED pour obtenir des images avec différentes distances de travail et des grossissements allant de 500 x à 50 000 x.

3.2.3.3 Tensiomètre

Un tensiomètre optique du modèle Dataphysics a été utilisé afin d'effectuer les tests d'angle de contact statique et dynamique des NTC afin de les comparer aux fils n'ayant pas été recouvert de NTC. Les gouttes d'eau déionisées ont été déposées à la surface des échantillons avec l'aide d'une seringue dont l'aiguille a un diamètre de 0,52 mm. Les mesures ont été prises avec le logiciel OCA20U. Les angles de contacts statiques ont été mesurés sur les grilles avec une goutte de 4 μL . Les angles de contacts dynamiques ont été mesurés avec la méthode de la goutte posée schématisée dans la Figure 48 sur les fils. Une goutte de 2 μL est mise en contact avec la surface du fil. Le comportement dynamique, lorsque l'aiguille s'approche et se retire ou lorsque le volume de la goutte augmente et diminue, sont étudiés dans ce test. Les angles de contact dynamique sont également récoltés dans chacun de ces tests : l'angle de recul (recul de l'aiguille et/ou diminution du volume) et l'angle d'avancement (lorsque l'aiguille approche la surface et/ou lorsque le volume augmente).

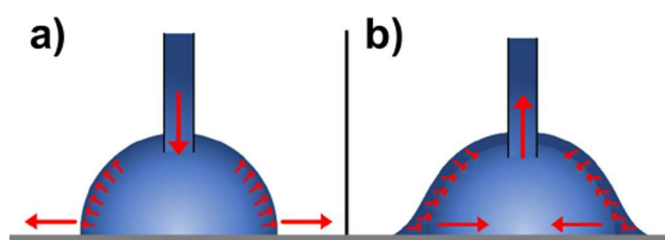


Figure 48 Méthode de la goutte posée permettant de mesurer (a) l'angle d'avancement et (b) l'angle de recul (Bruel et al., 2019) © 2019 par Canadian Society for Chemical Engineering. Reproduit avec permission

3.2.3.4 Test sur un prototype de harpe

Avec les fils produits, des harpes sont faites selon les schémas présentés dans la Figure 49.

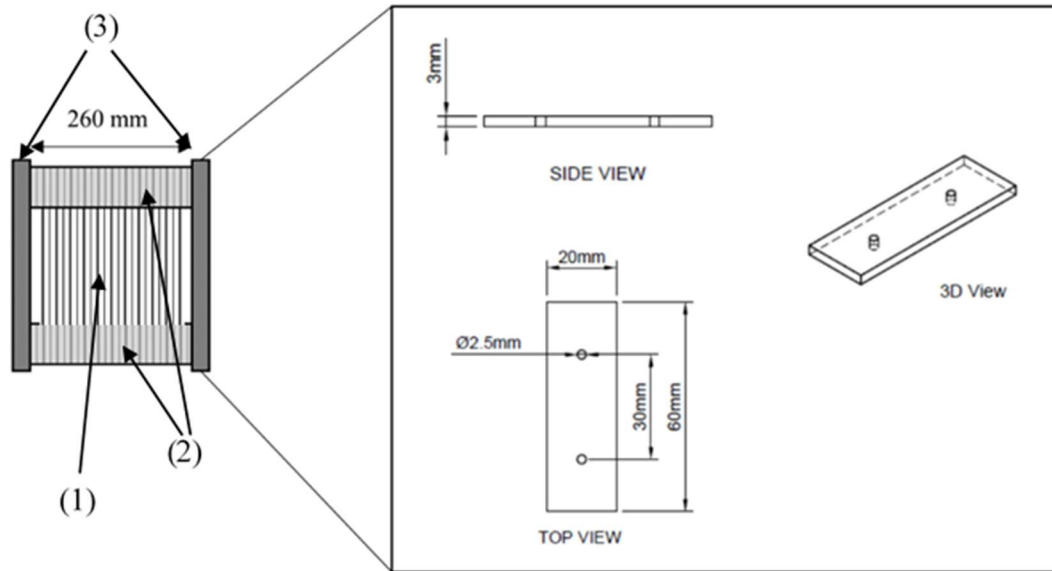


Figure 49 Modèle de conception des harpes où (1) substrat (Matériel : acier inoxydable nu ou couvert d'une couche nanométrique de NTC, $R_f = 8.9 * 10^{-5} \text{ m}$, $L_f \sim 3 \text{ m}$ et $e = 8 * 10^{-4} \text{ m}$), (2) Vis en acier inoxydable (Type : 10-32) et (3) Plaques en acier inoxydable. (Aufoujal, 2020) © 2020 par Aufoujal, A. Reproduit avec permission

Ces harpes sont montées sur une pince installée sur un support universel au-dessus d'un b cher permettant la collecte d'eau. Le brouillard est obtenu avec un humidificateur ultrasonique à un tube permettant de diriger l'air humide vers les harpes. Le b cher est pesé avant et après les expériences afin d'estimer d'eau collectée par les harpes. Le volume d'eau évaporé de l'humidificateur est mesuré afin de calculer la masse de brouillard produit. La proportion d'eau collectée est obtenue à l'aide de l'équation suivante :

$$\% \text{ eau}_{collecte} = \frac{\text{Masse d'eau collectée par la harpe}}{\text{Masse de brouillard généré}} * 100\% \quad (7)$$

Afin de permettre la comparaison avec les valeurs de la littérature, les performances ont été exprimées avec un rythme de collecte d'eau normalisé présenté dans l'équation suivante :

$$m_{collecte} \left(\frac{g}{cm^2 * h} \right) = \frac{\text{Masse d'eau après les expérience}}{(\text{Durée des expériences})(\text{Surface spécifique active})} \quad (8)$$

CHAPITRE 4 SYNTHÈSE DES NANOTUBES DE CARBONES

Dans ce chapitre, les résultats obtenus afin de produire les NTC en continu avec la méthode R2R sont présentés et analysés. La première partie de cette section est destinée aux tests statiques. Afin de mieux comprendre les tests dynamiques, le profil de température calculé en 2D et réel en 1D est présenté dans la deuxième section (4.2). Finalement, les tests dynamiques sont présentés dans la troisième section (4.3).

4.1 Expériences statiques

Dans la section 4.1.1, les tests effectués par Hordy en 2013 (Hordy et al., 2013), où les conditions des gaz de synthèse sont modifiées, reproduites et analysées sur des grilles. Par la suite, il a été nécessaire de revoir les prétraitements des échantillons en raison de la modification de leur géométrie vers les fils d'acier inoxydable utilisés pour les harpes, d'un diamètre supérieur à ceux composant les grilles, dans la section 4.1.2. La dernière catégorie de tests effectués en mode statique est celle où la position des échantillons a été modifiée (4.1.3) pour être similaire à des tests dynamiques ayant une vitesse nulle.

4.1.1 Conditions de réactions

Les premiers tests ont été effectués sur des grilles d'acier inoxydable ayant une différente géométrie que les fils des harpes, avec une procédure différente que celle présentée dans la méthodologie. Ces manipulations utilisaient la procédure de base proposée par Hordy qui incluait une oxydation des échantillons pendant 1 min à 700 °C (Hordy, 2011). De plus, ces tests ont été effectués avant la construction du réacteur présenté dans la section 3.2.1 dans un réacteur similaire à celui de Baddour schématisé dans la Figure 32 sans chambres de manipulations (Baddour et al., 2009). Une purge d'acétylène était effectuée pendant 15 minutes à 1500 sccm avec les échantillons dans la zone chaude. Les variables qui ont été analysées sont le temps (4.1.1.1) et le débit d'acétylène (4.1.1.2) lors de l'étape de synthèse des NTC, et la durée de l'attente dans l'argon avant la purge d'acétylène. Le plan expérimental est présenté au Tableau 8. Chaque série comporte deux expériences où une variable est modifiée pour être inférieure, puis supérieure à la valeur de l'échantillon témoin.

Tableau 8 Variation des conditions de synthèse des NTC utilisés lors des tests d'analyse de celles-ci sur les grilles

Gaz et conditions variés Nom des séries	Acétylène (C ₂ H ₂)		Argon (Ar)
	Débit (sccm)	Durée (min)	Durée (min)
Témoin (Hordy)	45	5	5
Débit C ₂ H ₂	22,5 ; 68	5	5
Temps C ₂ H ₂	45	2 ; 15	5
Temps Ar	45	5	0 ; 15

4.1.1.1 Variation du débit d'acétylène

En observant les micrographes présentés dans la Figure 50, nous observons une augmentation de la concentration et de la longueur de la forêt quand on augmente le débit de 22,5 à 45 sccm. Cet effet correspond aux résultats de N. Hordy et al (Hordy et al., 2013). Cependant, une absence de NTC ou une structure plus grossière formée de nanofibres de carbone ou de carbone amorphe est observée à 68 sccm. Ceci ne correspond pas aux résultats des tests effectués en 2013, mais cadre bien avec un apport de carbone trop élevé (Hordy et al., 2013). Étant donné qu'un seul échantillon a été effectué pour chacune des conditions, il est possible qu'une variation des paramètres de synthèse dans cette condition extrême ait causé la différence observée.

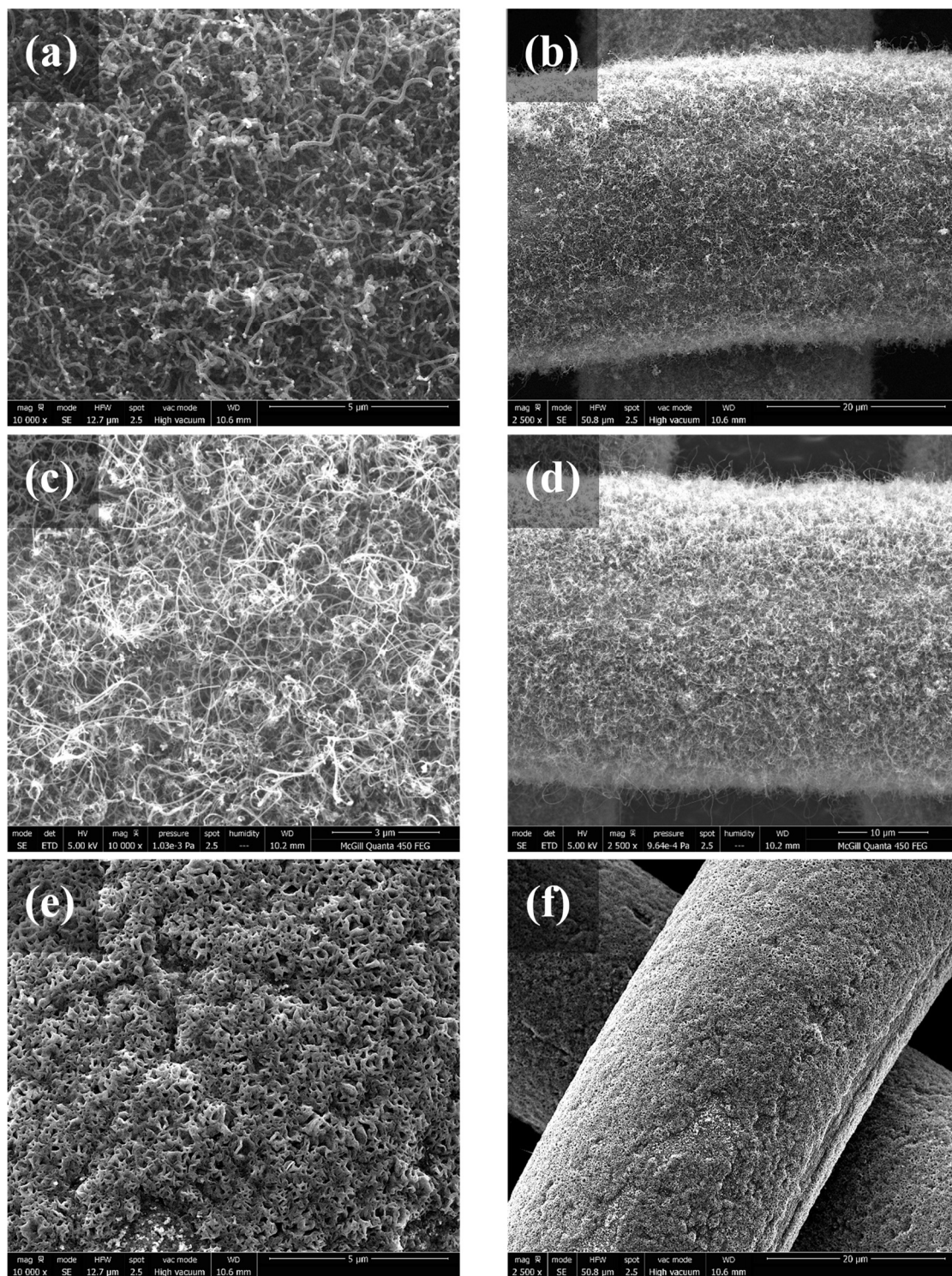


Figure 50 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction du débit d'acétylène de (a),(b) 22.5 sccm; (c),(d) 45 sccm; (e),(f) 68 sccm.

Les mesures d'absorption de carbone, présentées dans la Figure 51, corroborent les observations microscopiques : une absorption de carbone minimale lorsqu'aucun NTC n'est observé et l'augmentation de l'absorption de carbone lorsque les NTC sont plus longs et dense. L'absence de NTC au débit de 68 sccm est en accord avec un blocage des sites de croissance des NTC lorsqu'une quantité importante de carbone amorphe est déposée sur la surface.

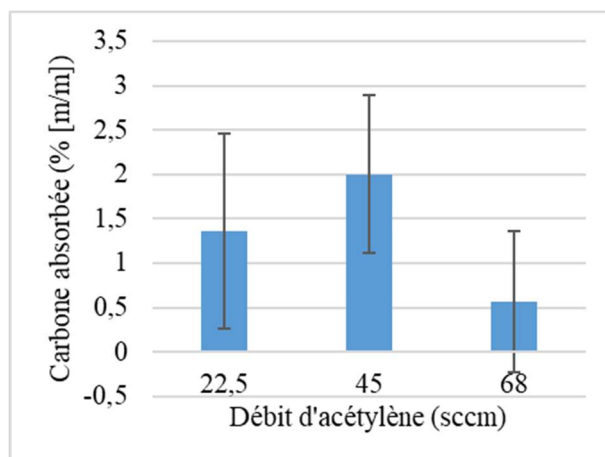


Figure 51 Comparaison de l'absorption de carbone en fonction du débit d'acétylène injecté dans le réacteur

4.1.1.2 Variation de la durée d'injection d'acétylène

Dans la Figure 52, on observe que plus la durée d'injection d'acétylène dans le réacteur est longue, plus la forêt de NTC semble constituée de NTC individuel plus long. Ceci se remarque en particulier sur les périphéries des fils d'acier inoxydable de la grille qui permet une certaine visualisation de la longueur des NTC. Cependant, il est possible d'observer que l'augmentation de la longueur diminue la densité de la forêt avec une durée d'acétylène trop élevée. Un ilot de NTC plus long a été observé (encadré en rouge dans la Figure 52) avec une durée d'acétylène plus longue, tel qu'observé par Baddour (Baddour, 2010).

Les travaux de Baddour indiquent une croissance rapide des NTC avec une échelle de temps de l'ordre de la minute, et que passé ce temps il n'y avait plus vraiment de modifications de la surface. Des tests de croissance ont été effectués dans le présent projet en variant la durée d'attente dans une atmosphère d'argon et ont confirmé dans la Figure 53 que la structure des NTC restait relativement constante pour différentes périodes d'attente dans l'argon.

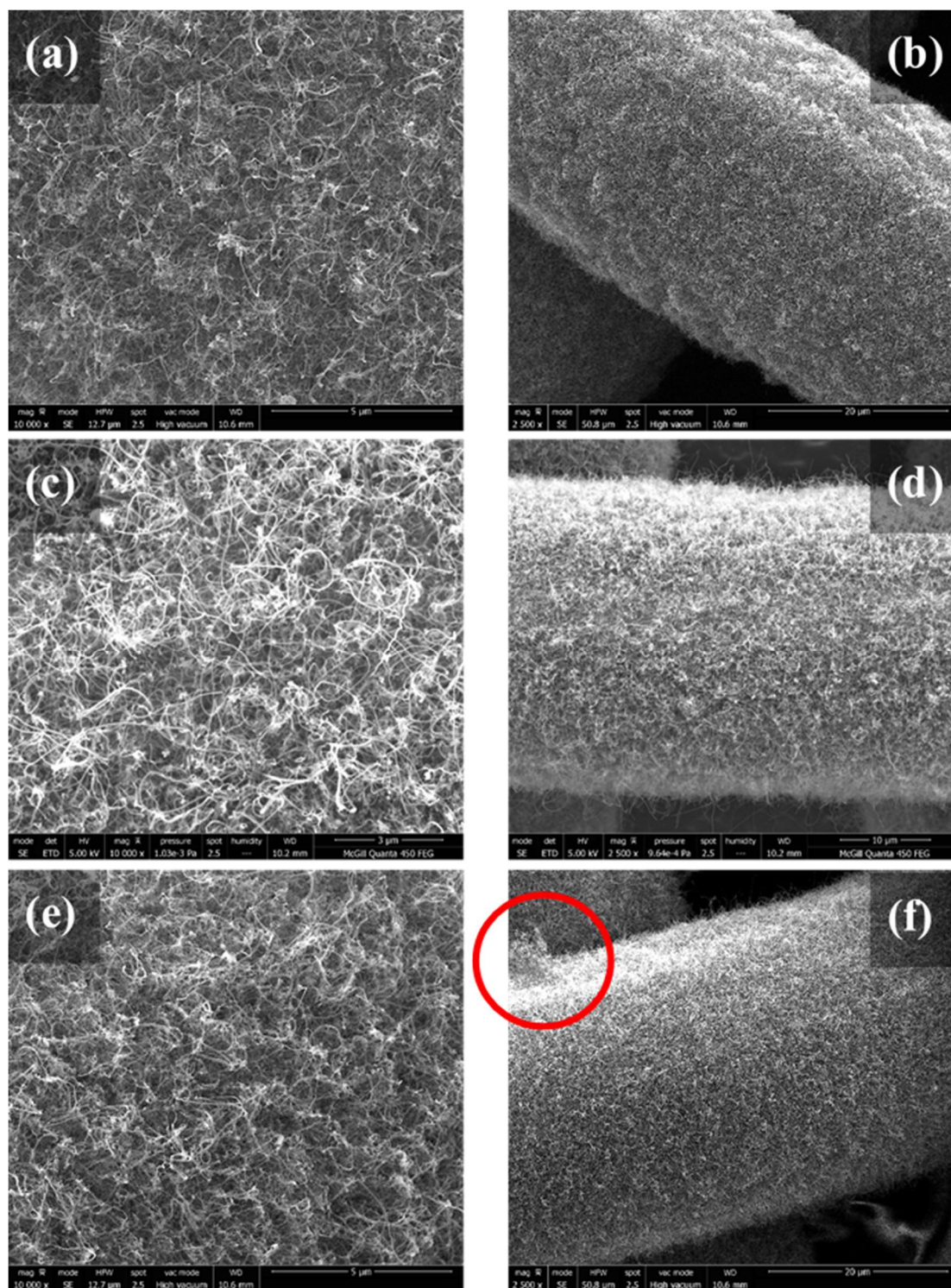


Figure 52 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction du temps d'injection d'acétylène. (a) et (b) 2 min; (c) et (d) 5 min; (e) et (f) 15 min

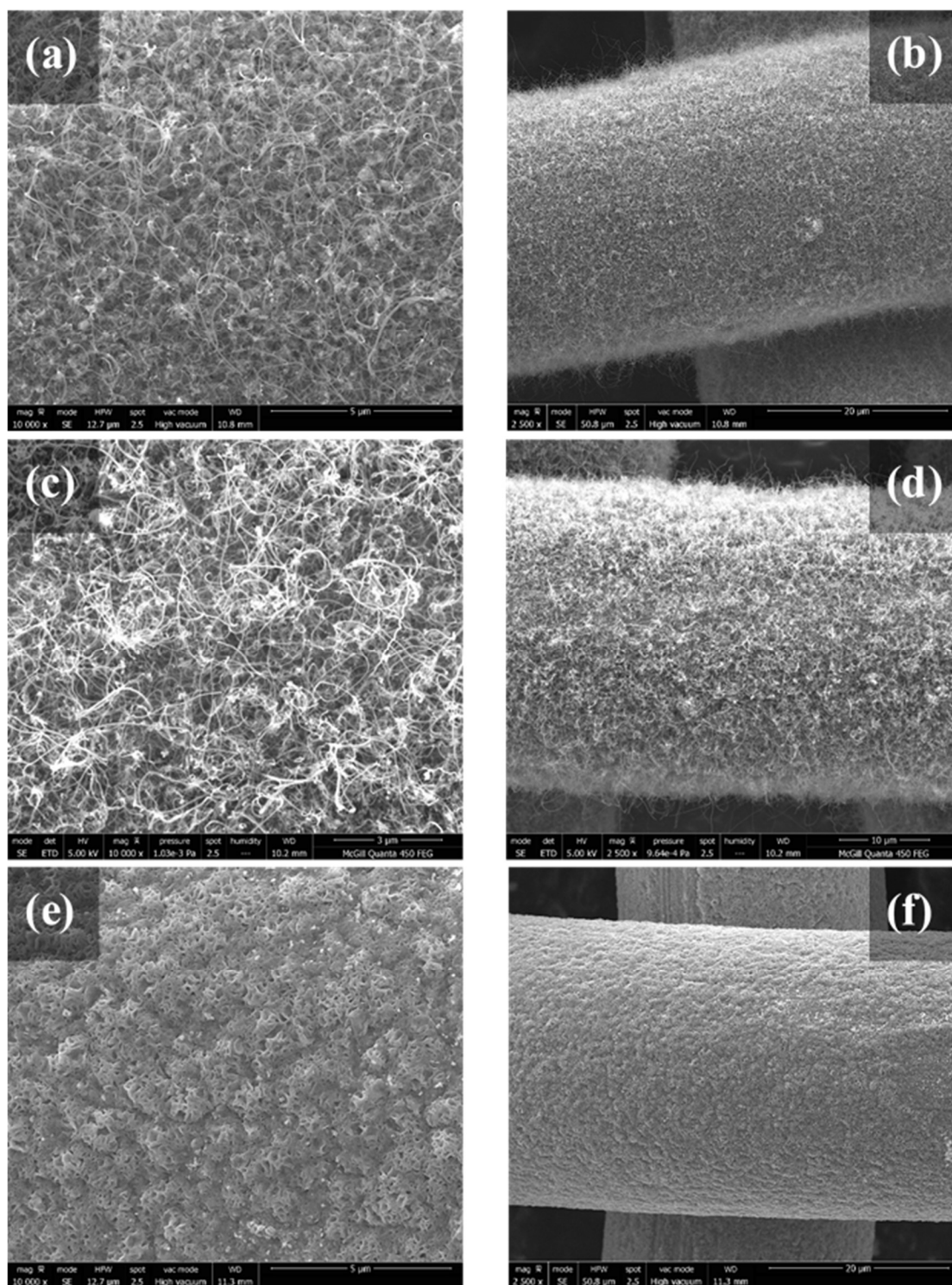


Figure 53 Comparaison des micrographes obtenus avec le MEB en fonction de la durée de l'attente dans l'argon (a) et (b) l'attente est de 0 min ; (c) et (d) l'attente est de 5 min Ar; (e) et (f) l'attente est de 15 min Ar

4.1.2 Prétraitements sur les fils d'acier inoxydables

Dans cette section, l'étape d'oxydation a été remplacée par les traitements utilisés par Baddour en 2009 en raison de l'incompatibilité de l'oxydation avec le procédé R2R final. Chaque géométrie d'échantillon résulte d'un traitement métallurgique différent qui influence la structure et l'échelle des grains à la surface de l'échantillon. Différentes conditions de prétraitements sont donc nécessaires lorsque l'on change la géométrie du substrat de croissance des NTC. Un prétraitement qui génère une rugosité nanométrique égale ou inférieure à environ 60 nm est nécessaire à la croissance des NTC (Baddour 2010). Cette étape avait été ajoutée au protocole de croissance par Hordy (Hordy et al, 2013) afin de mieux contrôler les structures obtenues. Le protocole de base de Baddour maintenait une faible quantité résiduelle d'oxygène (non mesurée) durant la période de croissance. L'influence de chacun des prétraitements possibles est étudiée dans cette section : Attaque à l'acide (4.1.2.1) et traitement thermique (4.1.2.2).

4.1.2.1 Attaque à l'acide

Des tests ont été effectués uniquement avec l'attaque à l'acide pour des durées de 0, 1, 2, 5, 7 min sur les fils d'acier inoxydable avec les conditions de mélange d'acétylène et d'argon *Témoin* dans le Tableau 8 et une température de synthèse de 700 °C. Les échantillons sont sortis du réacteur avec une absence visible à l'œil nu de NTC sur tous les échantillons indépendamment du temps d'attaque à l'acide comme observé sur la Figure 54.

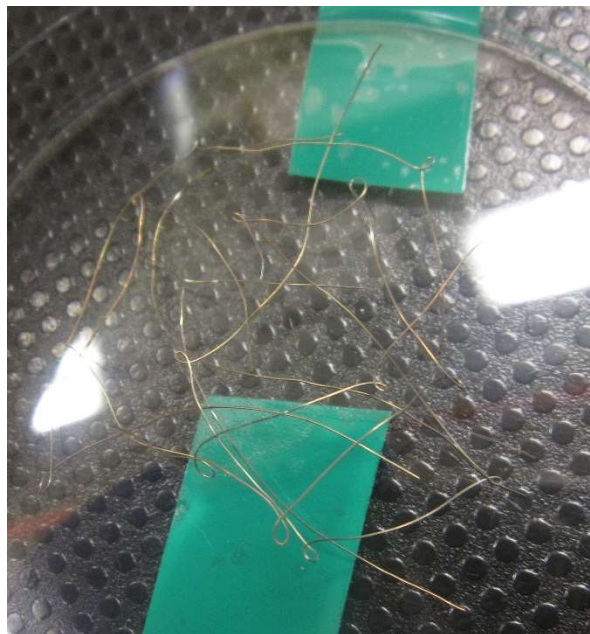


Figure 54 Apparence à l'échelle macroscopique des échantillons traités uniquement à l'attaque à l'acide. Aucune présence de NTC n'est observée, les NTC ou le carbone amorphe étant révélés par un revêtement noir sur les échantillons.

Cette observation est confirmée avec des valeurs d'absorption de carbone minimale présentée dans la Figure 55. Les variations de masses sont proches de l'incertitude de la balance utilisée, ce qui explique les valeurs négatives obtenues dans la Figure 55 rendant ces résultats non significatifs.

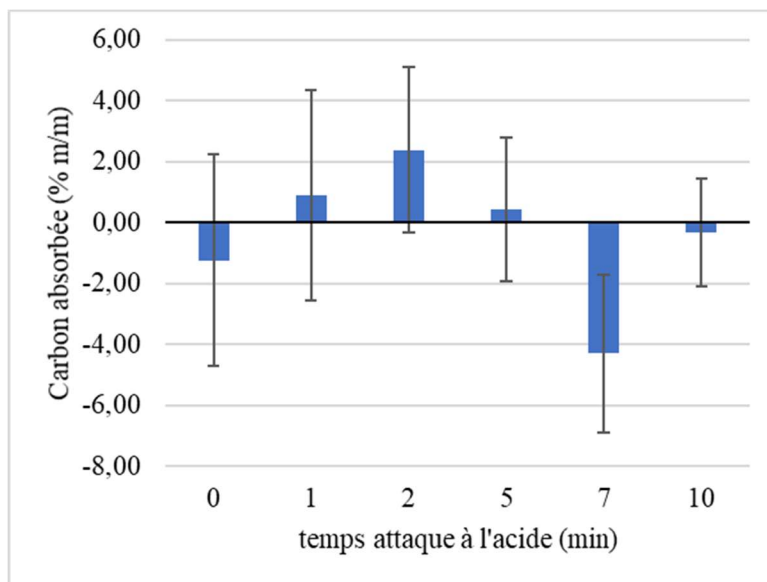


Figure 55 Absorption de carbone sur les échantillons obtenus lors des tests d'attaque à l'acide

L'hypothèse d'absence de NTC déterminé par les précédents tests a été confirmée par deux échantillons analysés au MEB présenté dans la Figure 56.

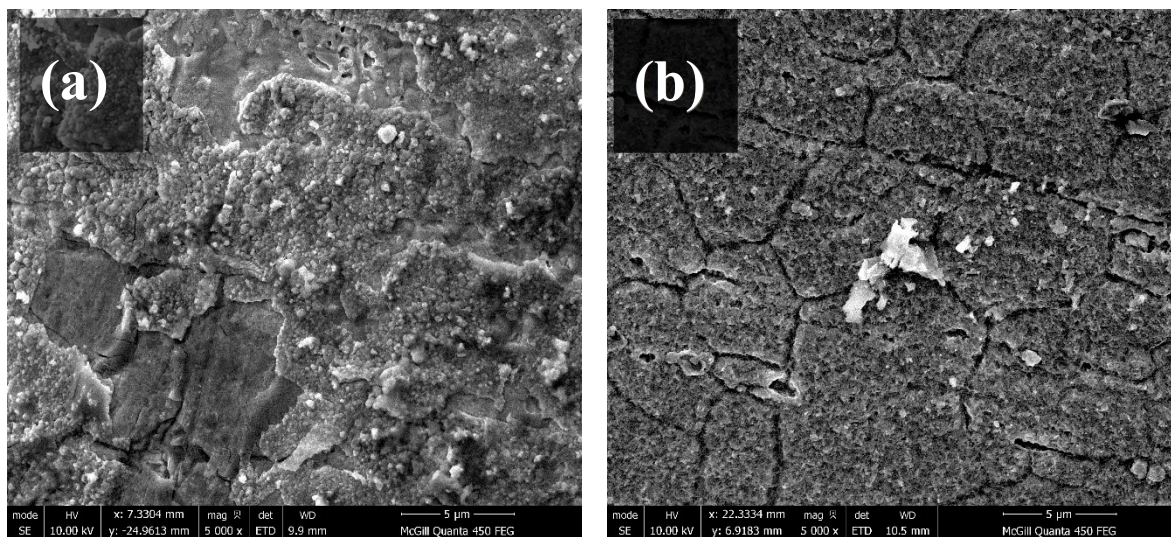


Figure 56 Micrographes obtenus sur les fils d'acier inoxydable pour différents traitements d'attaque à l'acide. (a) = 0min HCl et (b) = 2 min HCl

4.1.2.2 Traitement thermique

L'étape de traitement thermique pour recristallisation à 800 °C³ durant 30 min a été ajoutée au protocole. Cinq échantillons avec les mêmes temps d'attaque à l'acide que les précédents tests (0, 1, 2, 5, 7 min) ont été comparés. Afin d'éviter les erreurs de balance ayant provoqué les résultats non significatifs de la Figure 55, les échantillons ont été taillés 5 fois plus long pour avoir une longueur d'environ 45 cm. Comme mentionné au point 2.2.6.3, l'étape de traitement thermique permet d'augmenter la proportion de structures nanométriques en générant une recristallisation à la surface des grains des échantillons. Comme observé dans la Figure 57, la surface des fils à la sortie du four avait une apparence noire opaque typique d'une surface ayant des NTC.

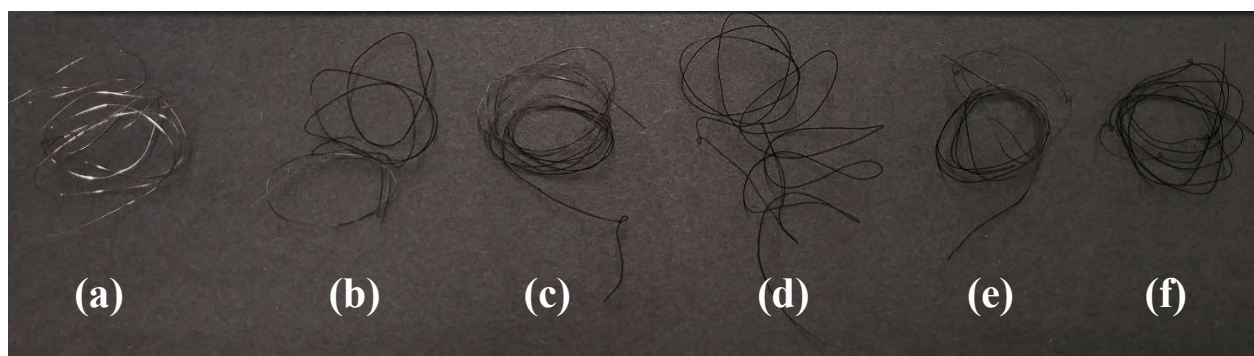


Figure 57 Allure des échantillons à la sortie du réacteur. (a) Témoin, (b) 0 min dans l'acide, (c) 1 min dans l'acide, (d) 2 min dans l'acide, (e) 5 min dans l'acide, (f) 7 min dans l'acide

En observant l'augmentation de la masse présentée dans la Figure 58, il est possible de déterminer qu'il y a du carbone absorbé. Cependant, l'incertitude de la balance reste trop grande pour déterminer la valeur optimale.

³ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

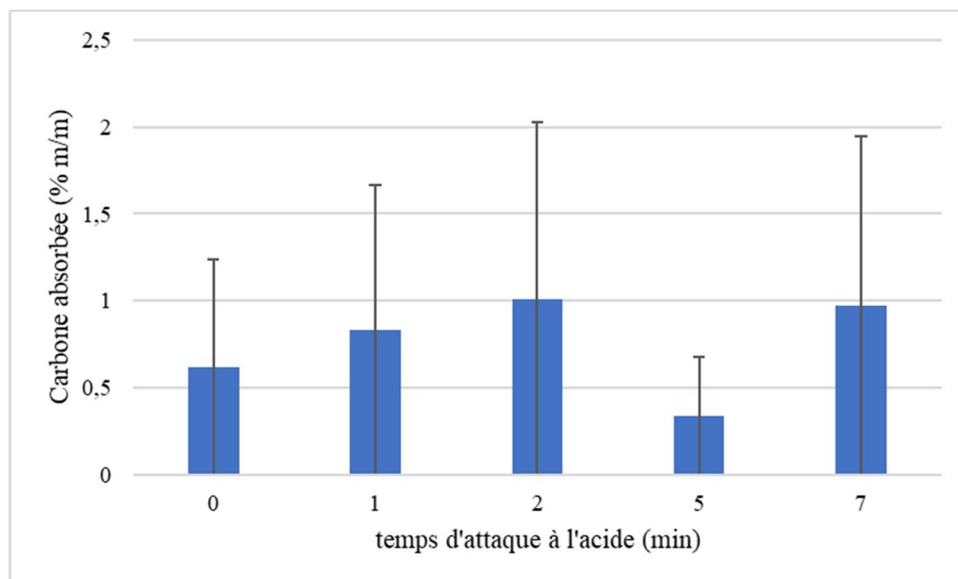


Figure 58 Comparaison de l'absorption de carbone lors des expériences avec le traitement thermique pour différentes périodes d'attaque à l'acide.

Dans le but de trouver celle-ci, des micrographes MEB ont été effectués et présentés dans les Figure 59 et Figure 60. Les micrographes présentés dans la Figure 59 permettent de confirmer la présence de NTC dans tous les échantillons. Cependant, lorsqu'on observe dans une vue d'ensemble les trois premiers échantillons, il est possible d'observer une couverture imparfaite de la surface lorsque les substrats ont un temps d'attaque à l'acide trop faible.

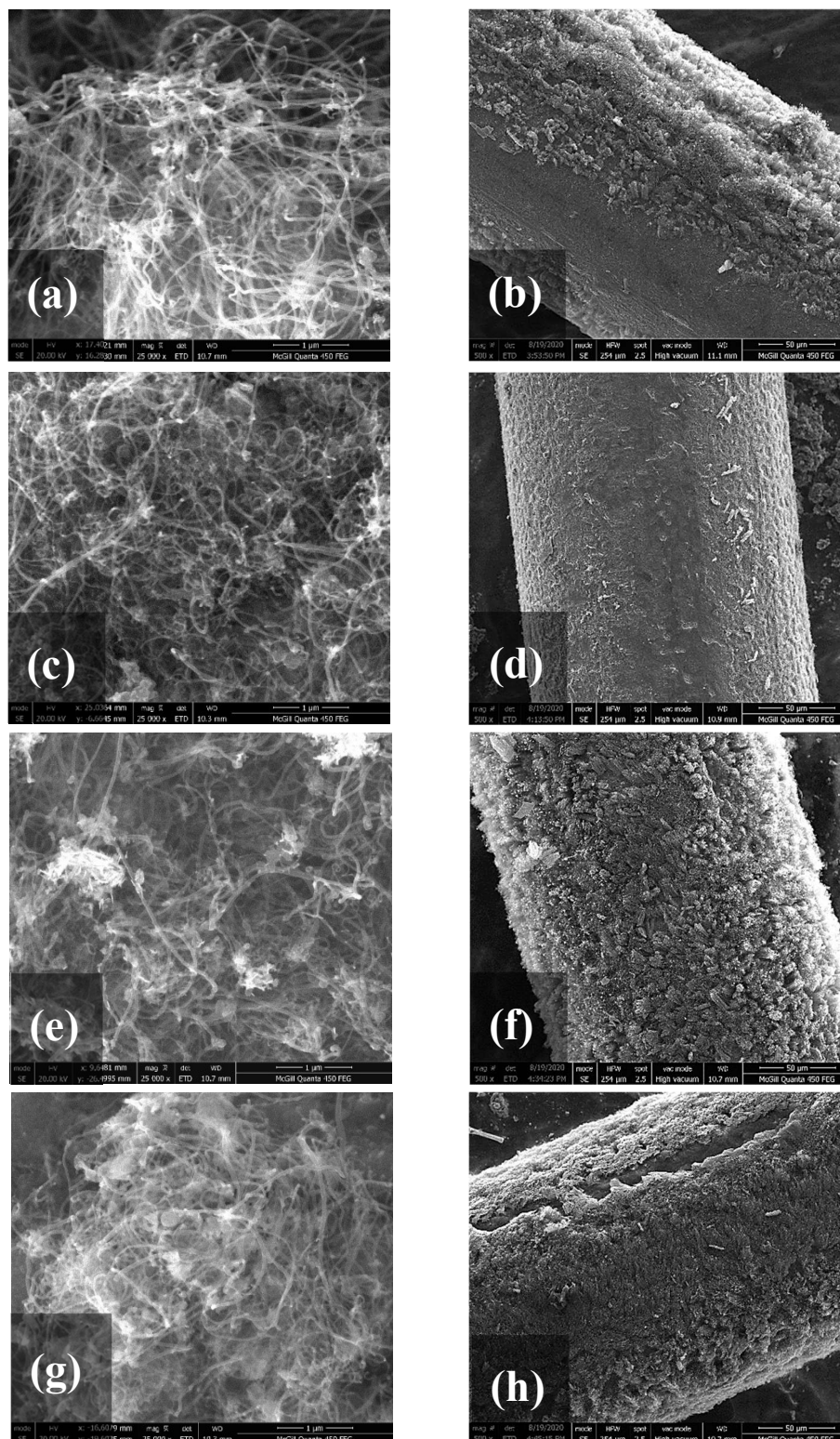


Figure 59 Micrographe des échantillons avec le traitement thermique. Temps dans l'acide : (a), (b) 0 min; (c), (d) 1 min; (e), (f) 2 min; (g), (h) 5 min

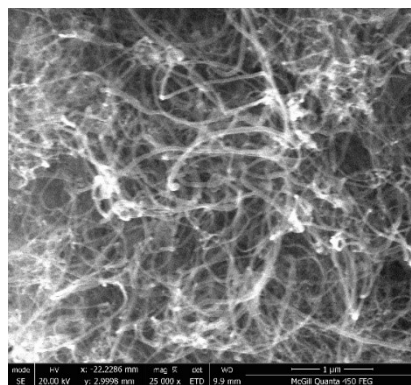


Figure 60 Micrographe pour l'échantillon à 7 minutes d'attaque à l'acide

L'influence de l'attaque à l'acide observé dans ces tests est similaire à ce qui a été observé par Baddour en 2010 (Baddour, 2010) et décrit dans la section 2.2.6.2 de ce mémoire.

4.1.3 Modification de la position des échantillons dans le réacteur

Des tests ont été accomplis en modifiant la position des échantillons vers une position s'approchant de la disposition R2R. Dans cette section, les tests accomplis ont deux objectifs. Le premier est de reproduire les meilleurs résultats obtenus dans la section 4.1.2, avec les prétraitements d'attaque à l'acide (HCl 35 – 38 %) de 2 min et un traitement thermique et le second est d'éliminer la dernière étape de la procédure de synthèse soit l'étape de croissance suivant l'injection d'acétylène avec uniquement de l'argon.

4.1.3.1 Température de réaction

En utilisant l'attaque à l'acide de 2 min et le traitement thermique à 800 °C durant 30 min, des tests ont été effectués en positionnant un fil en suspension le long de l'axe du réacteur et traversant la région réactive. Le test utilisant la température de synthèse utilisé précédemment (700 °C⁴) présente une faible forêt de nanotubes de carbone et/ou de nanofibres, de même que des zones probables de carbone amorphe (Figure 61a). Cette différence de résultats peut être expliquée par une perte de chaleur axiale dans le fil. Comme l'acier inoxydable est métallique et conducteur de chaleur, la chaleur de la zone réactive est donc en partie transmise aux zones froides diminuant ainsi la température du fil. Afin de tester cette hypothèse, des tests ont été effectués en augmentant

⁴ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

de 25 °C la température du four b). Les résultats de croissance NTC obtenus sont très similaires aux meilleurs micrographes obtenus dans la section précédente (Figure 50).

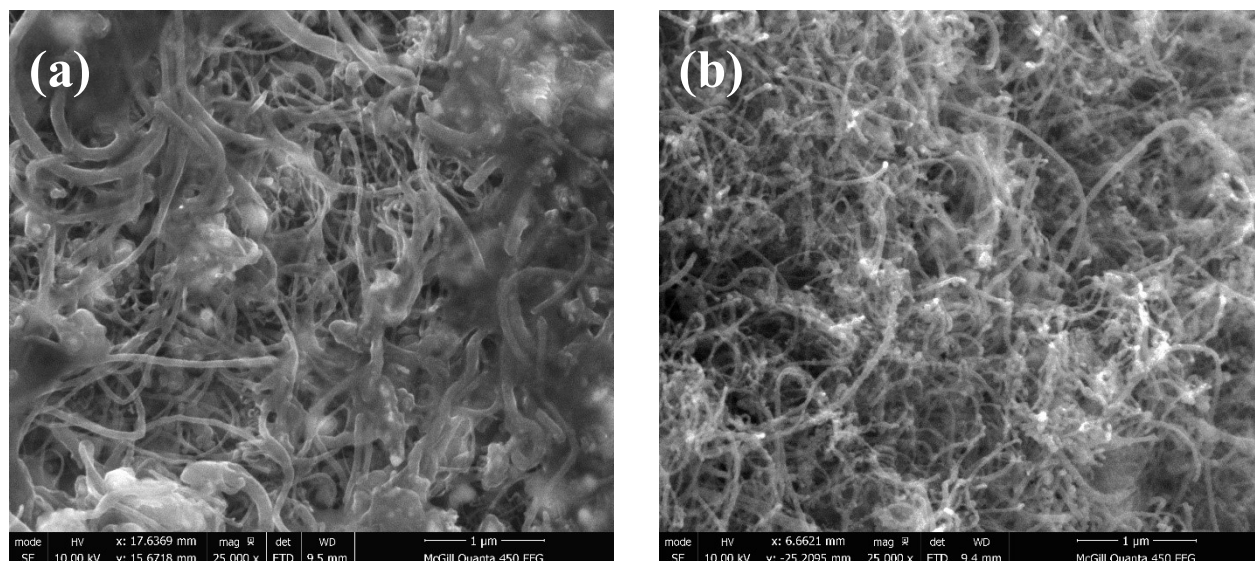


Figure 61 Comparaison des micrographes des échantillons obtenus lors des synthèses statiques en position R2R pour différentes températures de synthèse. Les températures de synthèse sont (a) 700 °C⁵ et (b) 725 °C⁵

4.1.3.2 Élimination de l'étape d'argon

Afin de s'approcher des conditions qui auront cours lorsque le fil d'acier inoxydable sera en mouvement, un test a été effectué en remplaçant l'attente isothermique dans l'argon par une seconde étape d'acétylène. Une forêt de NTC d'un diamètre plus large typique d'un temps d'acétylène plus long a été observée, cette forêt montrant une densité plus faible (Figure 62).

⁵ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

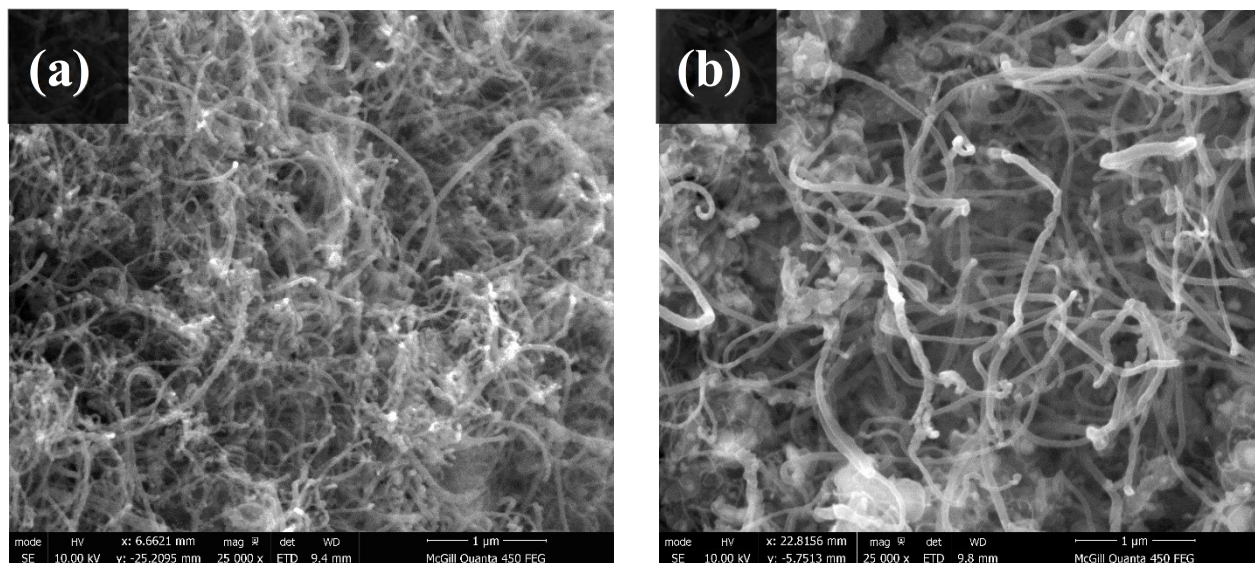


Figure 62 Comparaison des micrographes des échantillons obtenus lors des synthèses statiques en position R2R pour différentes conditions de gaz (a) 5 min C_2H_2 et 10 min Ar et (b) 10 min C_2H_2 et 0 min Ar

Ce résultat prouve que des NTC peuvent être synthétisés sans l'étape d'attente dans l'argon après l'injection d'acétylène (Figure 62b). Les tests permettant de varier le temps d'acétylène permettant d'obtenir une forêt similaire à ce qui est observé dans la Figure 62a ont été effectués dans les conditions dynamiques à la section 4.3.

4.2 Profil de température

Dans le but de préparer les analyses des résultats dynamiques, des mesures du profil de températures théoriques et réelles ont été effectuées.

4.2.1 Théorique

Le profil de température en 2D sur la surface du plan de symétrie des extrémités la zone chaude du réacteur avec un fil a été modélisée avec l'aide du logiciel COMSOL (Annexe D). La convection générée par le courant gazeux de l'argon et la différence de conductivité entre le fil d'acier inoxydable et l'atmosphère gazeuse ont été prises en considération. Dans le modèle, le fil se déplace à une vitesse de 5,58 cm/min soit la vitesse de base utilisée expérimentalement.

Dans la Figure 63, un ruban de grille d'acier inoxydable est utilisé comme référence au lieu du fil puisqu'il est difficile d'observer le diamètre du fil en comparaison avec le diamètre du réacteur

dans une telle figure. Un objet qui se déplace entre deux régions de température différentes ne change pas de température instantanément. Un certain délai est nécessaire ce qui pourrait déstabiliser le profil de température. Or, la figure suivante montre un profil de température stable au niveau du ruban ce qui permet d'affirmer que la vitesse du substrat n'est pas assez élevée pour affecter le profil de température radiale.

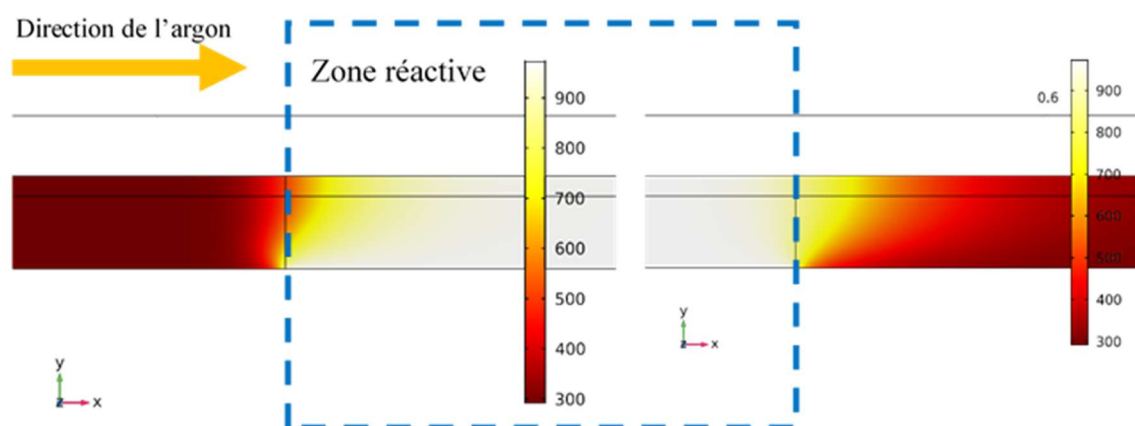


Figure 63 Profil de température (K) obtenu avec un ruban avec l'aide de COMSOL à l'entrée de la zone chaude (gauche) et à la sortie (droite) de cette même région de longueur de 27,94 cm

Afin de visualiser les températures résultats avec le fil au travers du réacteur, un graphique du profil de température radial est présenté dans la Figure 64. Dans la vue du profil complet (Figure 64a), l'échantillon est trop petit pour permettre d'émettre une conclusion. Une vue agrandie de l'une des courbes au niveau du fil (Figure 64b) permet d'observer le même phénomène que celui de la Figure 63 : il n'y a pas de différence significative entre le profil dans l'argon et le profil à l'intérieur du fil d'acier inoxydable mobile (5cm/min).

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que le four atteint instantanément 700 °C au moment où il commence à chauffer. En pratique, les éléments chauffants augmentent graduellement la température sur une période de moins de 15 minutes afin d'éviter tout choc thermique sur le tube de quartz situé dans le four.

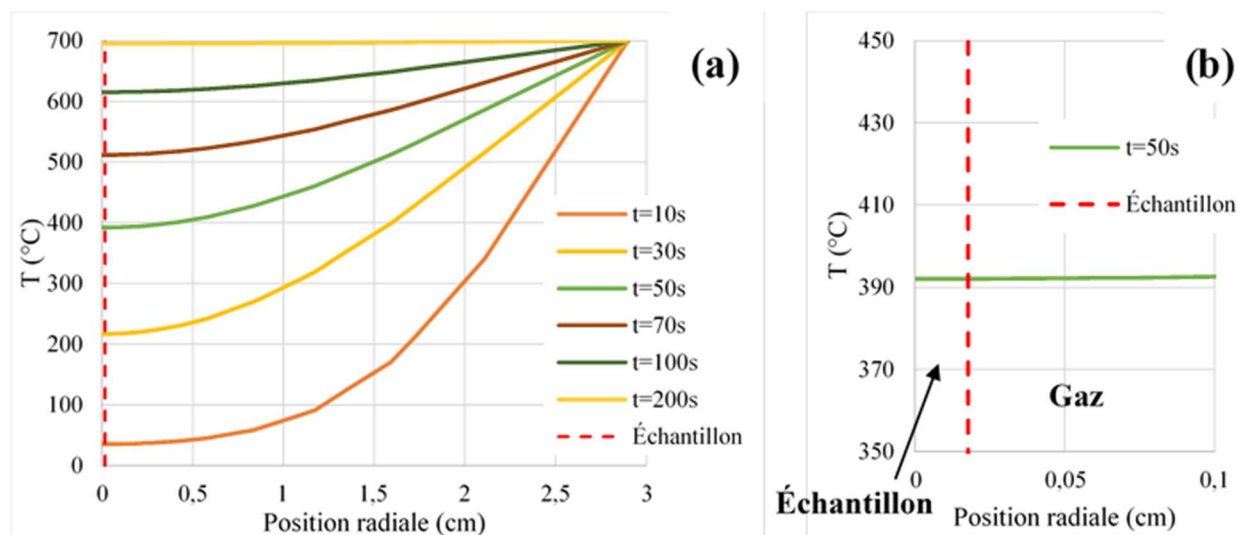


Figure 64 Profil de températures radiales à au centre de la zone réactive en fonction du temps après la mise en tension du four. À gauche sur l'ensemble du rayon et à droite sur une zone très restreinte incluant le fil et permettant de voir la limite entre l'échantillon et l'atmosphère d'argon.

4.2.2 Profil réel de température dans l'axe du réacteur

Une mesure de température a été effectuée à l'aide d'un thermocouple dans l'axe du tube tout au long du réacteur. La sonde de type K a été introduite dans le réacteur par le port d'entrée du fil de nickel. Les mesures ont été prises avec un débit d'argon de 600 sccm, le débit utilisé lors de la croissance des NTC. Deux expériences ont été effectuées, l'une pour la température de synthèse des NTC proposées par C. Baddour et N. Hordy (Baddour et al., 2009; Hordy et al., 2013) et l'autre pour celle du traitement thermique.

Ces mesures permettent d'obtenir un profil réel de température tout au long du réacteur qui sera utile afin de comprendre les résultats des expériences dynamiques où les échantillons se déplacent au travers du réacteur. Les mesures ont été prises à partir du centre du réacteur en déplaçant la sonde le long de l'axe du tube jusqu'à l'obtention d'une température stable en dessous de 100 °C. Les températures en dessous de cette valeur peuvent être extrapolées en raison de l'absence de sources de chaleur après la zone réactive. La Figure 65 présente les résultats de ces mesures, où la position 0 cm dans le réacteur est situé à l'entrée des gaz sur la première chambre.

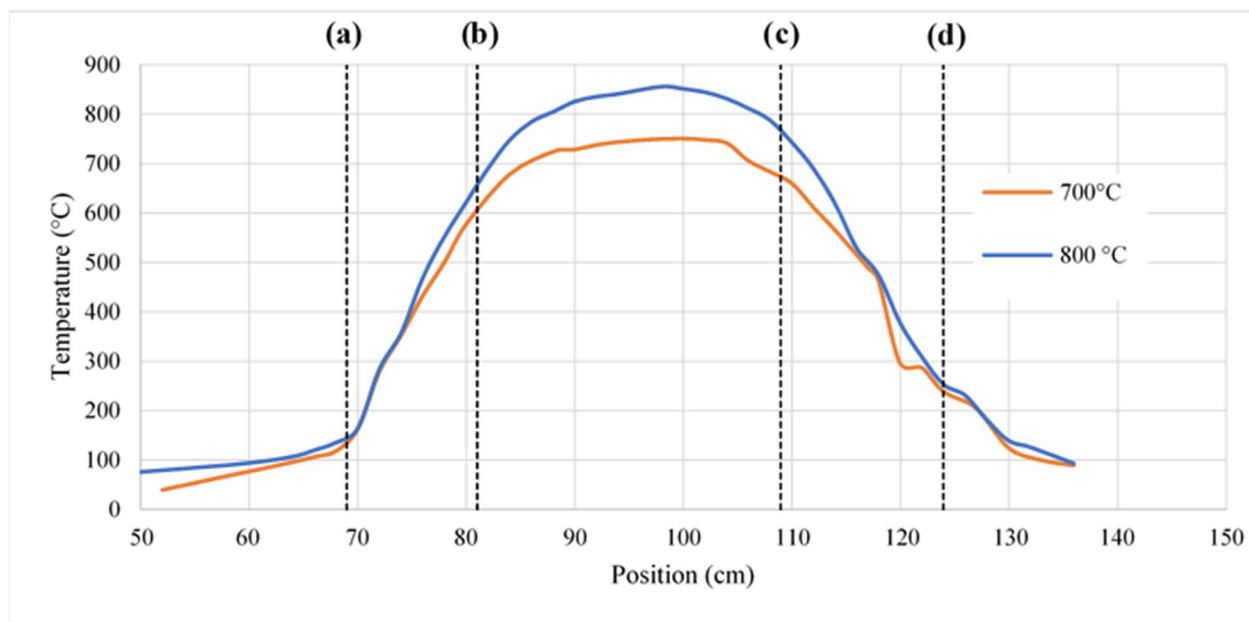


Figure 65 Profil de température dans le réacteur en fonction de la commande de température imposée au contrôleur du four. Les lignes pointillées (a) et (d) représentent les extrémités du boîtier du four tubulaire et les lignes (b) et (c) représentent les extrémités des éléments chauffants du four.

On observe que bien que le contrôleur du four affiche 700 °C, en réalité la température atteinte au centre de la zone réactive est 751 °C. Le même phénomène se produit à la température du traitement thermique à 800 °C, où la température réelle est 856 °C. Pour cette raison, ces valeurs doivent être ajustées dans ce mémoire.

On observe un décalage mineur du profil pouvant être attribuable au transfert thermique par convection induit par le débit d'argon.

4.3 Expériences dynamiques

Cette section rassemble toutes les expériences permettant la croissance des NTC en continu. L'effet des conditions de synthèse a tout d'abord été présenté. Par la suite, les effets secondaires sur le montage de ces expériences sont examinés.

4.3.1 Effet des conditions de synthèse

Dans cette section, la vitesse des échantillons, la température de synthèse et les conditions de gaz ont été comparées avec les scénarios présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 Conditions de réaction des expériences dynamiques

Série	Vitesse (cm/min)	Débit C ₂ H ₂ (sccm)	Débit Ar (sccm)	Température (°C) ⁶
Témoin	5,59	45	600	725
Vitesse	2,79	45	600	725
Température	5,58	45	600	740

Dans les conditions correspondant au témoin dans le Tableau 9, on observe la formation de NTC (Figure 66). Ceci prouve qu'il est possible de produire des NTC avec des conditions de synthèses dynamiques lorsque la vitesse des échantillons est de 5,58 cm/min à 725 °C malgré le recouvrement imparfait. Il s'agit des seules conditions expérimentales en mode dynamique R2R où des NTC ont été observées. En effet, on n'observe dans les MEB de la Figure 67 aucun NTC visible des manipulations utilisant d'autres conditions expérimentales.

⁶ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

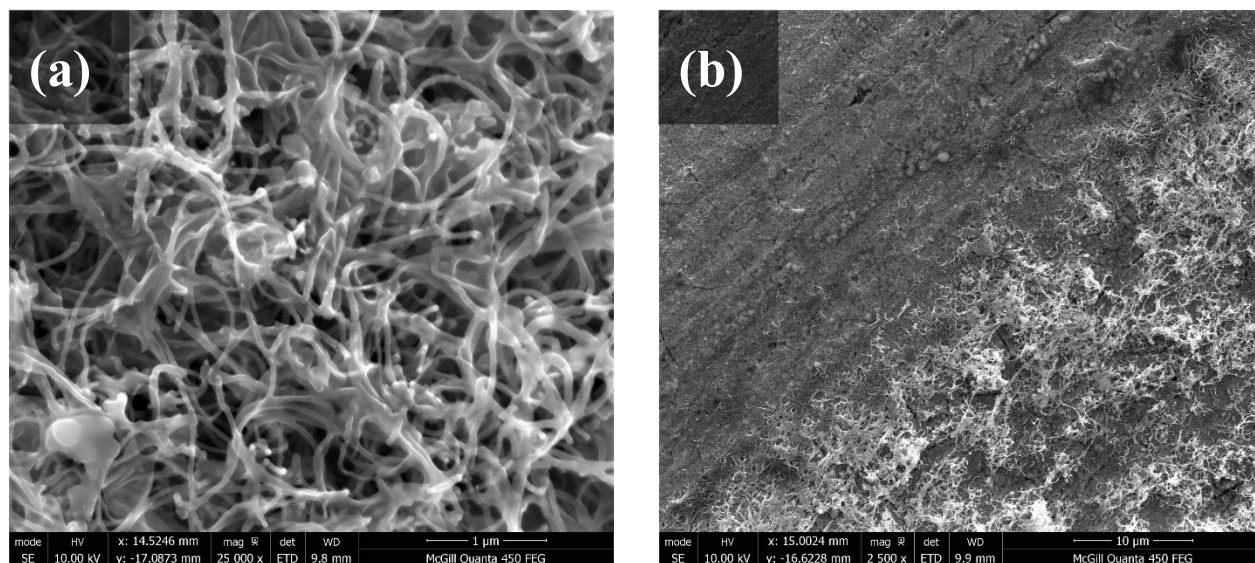


Figure 66 Micrographes présentant des NTC dans des conditions dynamiques d'une vitesse de 5,59 cm/min à 725 °C⁷

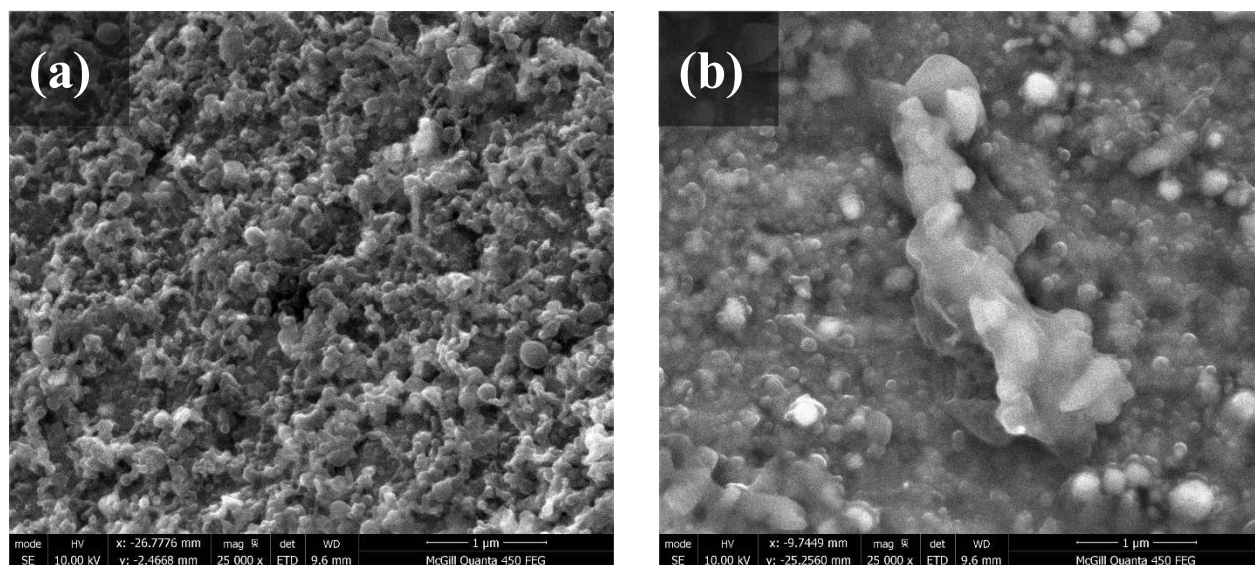


Figure 67 Micrographe d'autres conditions de croissances dynamiques de NTC (a) à 725 °C⁷ et une vitesse de 2,79 cm/min (b) 740 °C⁷ avec une vitesse de 5.58 cm/min

⁷ Valeur affichée sur le contrôleur, voir dans la section 4.2.2 une discussion sur son écart par rapport à la température réelle

4.3.2 Effet secondaire sur le montage

Toutes les conditions présentées dans la section précédente ont été effectuées sur différente section du même fil durant la même manipulation. Ainsi l'acétylène a été introduit continuellement dans le réacteur durant une période d'environ 1 heure. Ceci implique qu'une accumulation de contamination, comme celle observée dans la Figure 68, peut progressivement inhiber la croissance de NTC. Cette possibilité est l'hypothèse expliquant que seul l'échantillon témoin, la première condition effectuée, présente des NTC.

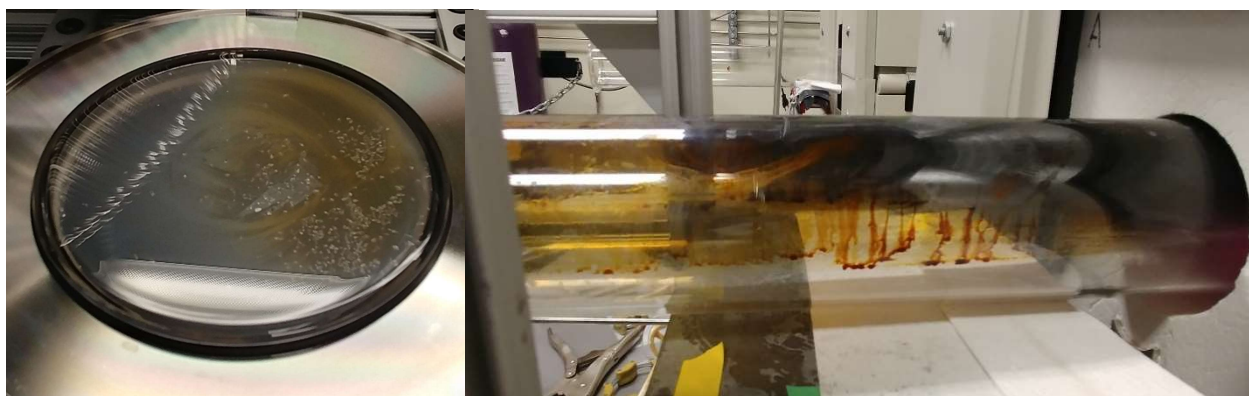


Figure 68 Contamination du réacteur observé après une seule expérience à gauche sur la vitre de la chambre en aval du four et à droite sur le tube de quartz à en amont du four en suivant le débit des gaz.

Il a été soupçonné que ces contaminations soient causées par la durée d'injection plus longue de l'acétylène dans le réacteur et une sortie des gaz du réacteur trop faible générant un temps de résidence des gaz plus long à l'intérieur du réacteur. La combinaison de ces deux facteurs produit une concentration plus élevée d'acétylène dans le réacteur.

CHAPITRE 5 COLLECTE D'EAU

5.1 Application du principe pour les harpes

5.1.1 Test d'angle de contact

Les tests d'angles de contacts sont divisés en deux portions. En raison des difficultés à déposer une goutte sur un fil hydrophobe, les tests d'angle de contact statiques ont été effectués sur les échantillons de grilles en acier inoxydable recouvertes de NTC. Puis, des tests dynamiques ont été effectués sur les fils destinés aux harpes.

5.1.1.1 Angles de contact statique sur les grilles d'acier inoxydable

Les grilles utilisées sont les témoins effectués dans la section 4.1.1 (1 min d'oxydation, 5 min acétylène et 5 min d'attente isothermique). La surface des grilles recouverte de NTC est tellement hydrophobe que la goutte de la taille standard utilisée était incapable d'adhérer à la surface. Le volume de 2 μL a été doublé à 4 μL afin d'utiliser la gravité afin que la goutte se pose sur la surface. La valeur d'angle de contact moyenne obtenue lors de ce test est de $129,7^\circ$ ce qui est caractéristique des surfaces hydrophobes. Cette valeur est proche de la valeur fournie par la littérature de $158,5^\circ$ pour des NTC alignés (Sun, Feng, Gao, & Jiang, 2005). La différence de 20° peut être attribuée à la différence entre les structures de NTC où les mesures ont été prises.

5.1.1.2 Angles de contact dynamiques des échantillons des fils

Lors des expériences avec les fils recouverts de NTC, les gouttes glissaient aux côtés du fil au lieu de s'y adhérer comme il est possible d'observer dans la Figure 69. Par conséquent, la forme de la goutte était fortement dépendante de la position de la seringue ce qui rend impossible la stabilisation de l'angle de contact pour l'angle d'approche. Ce comportement est typique des surfaces hydrophobes.



Figure 69 (a) Phénomène observé lors des tests d'angle de contact sur les fils recouverts de NTC et (b) effet sur la prise de mesure perpendiculaire au fil.

Cependant, vu la géométrie du fil, où son diamètre est bien inférieur à celui de la goutte, les mesures seraient aussi difficiles pour des fils hydrophiles. En effet, lorsqu'une goutte, de rayon R_g , est posée sur la surface d'un fil, de rayon R_f , deux forces majeures sont en opposition : la force d'adhésion entre le solide et le liquide (F_{ls}) et la force gravitationnelle terrestre (F_g). La Figure 70 présente le bilan des forces dans le contexte actuel où $R_f \ll R_g$.

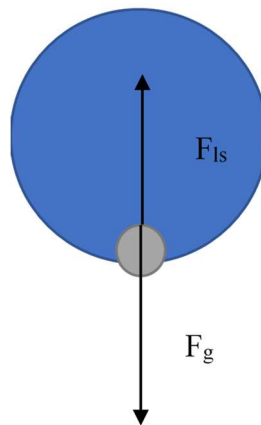


Figure 70 Bilan de forces majeures dans le système de la goutte sur un fil

Par définition, F_g est mesuré selon la masse de la goutte (m_g) et l'accélération gravitationnelle (a_g).

$$F_g = m_g * a_g \quad (9)$$

La force d'interaction entre le solide et le liquide est définie selon l'équation suivante.

$$F_{ls} = \frac{dW_s}{dR_g} \quad (10)$$

Où W_s est le travail résultant sur l'interface entre les phases liquide et solide où le travail entre le solide et le gaz (W_{sg}) est remplacé par le travail entre le liquide et le solide (W_{ls}) sur un même élément de surface S_f .

$$W_s = W_{sg} - W_{ls} = S_f * \gamma_{sg} - S_f * \gamma_{ls} = L_x * L_y * (\gamma_{sg} - \gamma_{ls}) \quad (11)$$

Où l'élément de surface est supposé comme un cylindre partiel ayant comme base l'arc de cercle L_x , d'un rayon R_f et sous-tendant un angle φ_f , et la hauteur L_y présentée dans la Figure 71.

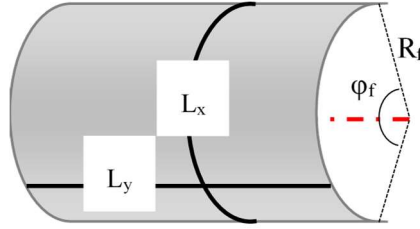


Figure 71 Hypothèse de la géométrie de la surface de contact entre le liquide et le solide

Selon les calculs présentés dans l'annexe E, L_x et L_y sont définis par les équations suivantes.

$$L_y = 2 * R_g * \sin(90 - |\theta - 90|) \quad (12)$$

$$\begin{cases} L_x = \frac{\varphi_f}{180} * \pi * R_f, & \theta > 90^\circ \\ L_x = \frac{360 - \varphi_f}{180} * \pi * R_f, & \theta < 90^\circ \end{cases} \quad (13)$$

Il est donc possible de définir le travail et la force résultante par les équations suivantes :

$$\begin{cases} W_s = \frac{\varphi_f}{180} * \pi * R_f * 2 * R_g * \sin(90 - |\theta - 90|) * (\gamma_{sg} - \gamma_{ls}), & \theta > 90^\circ \\ W_s = \frac{360 - \varphi_f}{180} * \pi * R_f * 2 * R_g * \sin(90 - |\theta - 90|) * (\gamma_{sg} - \gamma_{ls}), & \theta < 90^\circ \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{cases} F_s = \frac{dW_s}{dR_g} = \frac{\varphi_f}{180} * \pi * R_f * 2 * \sin(90 - |\theta - 90|) * (\gamma_{sg} - \gamma_{ls}), & \theta > 90^\circ \\ F_s = \frac{dW_s}{dR_g} = \frac{360 - \varphi_f}{180} * \pi * R_f * 2 * \sin(90 - |\theta - 90|) * (\gamma_{sg} - \gamma_{ls}), & \theta < 90^\circ \end{cases} \quad (15)$$

Avec l'équation de Young, il est possible de trouver γ_{sl} en fonction de l'angle de contact en sachant γ_{lg} et γ_{sg} . En utilisant l'eau comme liquide et une surface couverte de NTC comme solide, il est possible de calculer le bilan des forces sur la goutte (Figure 72).

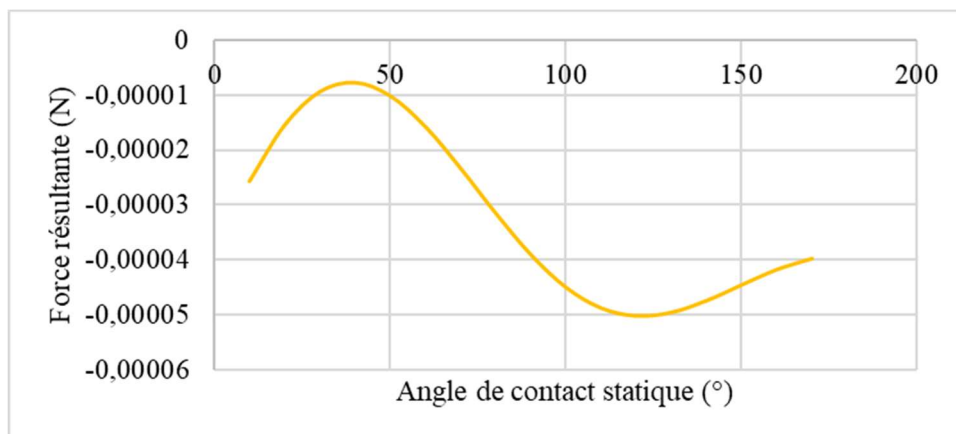


Figure 72 Résultat calculée du bilan des forces sur la goutte d'eau sur un fil recouvert de NTC

Nous obtenons ainsi une force négative, peu importe l'angle de contact. Il est donc évident que peu importe l'angle de contact, la goutte tombera. Ce qui démontre qu'un équilibre dans ce système trois phases, où une goutte est déposée sur cette taille de fil, est impossible.

Échantillons des expériences statiques

Les angles de contact de recul ont été pris au moment où la goutte se détachait de la surface des fils et sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau 10 Angle de recul pour chacun des échantillons recouverts de NTC

Temps d'attaque à l'acide utilisé avant la synthèse des NTC (min)	Angle de recul (°)
Témoin (Acier inoxydable sans NTC)	63,2
0	173
1	54,5
2	169
5	169

Il est possible d'observer que toutes les surfaces ont un angle de contact typique des surfaces de NTC excepté pour l'échantillon de 1 minute. Cette valeur s'explique par une couverture incomplète en NTC sur la surface testée entraînant des propriétés s'approchant de l'acier inoxydable.

Échantillons des expériences dynamiques

Les angles de contacts obtenus avec les échantillons témoin des tests dynamiques (5 minutes de temps de résidence dans le réacteur) sont aussi représentatifs d'une surface partiellement recouverte de NTC. L'angle de recul obtenu est de $65,3^\circ$ ce qui est très similaire à l'échantillon d'acier inoxydable et l'échantillon à 1 minute d'attaque à l'acide. Dans ce test, plusieurs échantillons du même fil ont été analysés à plusieurs reprises et toutes présentaient le même comportement. Ces résultats permettent de conclure qu'une couverture partielle de NTC sur les fils génère des angles de contact similaire à ceux de l'acier inoxydable. Par conséquent, la tension de surface sera très similaire.

5.1.2 Test de capture de brouillard

5.1.2.1 Test sur un fil

Des tests de capture de brouillard sur un fil isolé ont été effectués dans le but de mesurer le temps nécessaire pour la chute des gouttes coalescées sur un fil couvert de NTC en comparaison avec un fil d'acier inoxydable. Dans un même flux d'air humide, les gouttes coalescées sur le fil d'acier inoxydable ont chuté après 5 min 40 secondes alors que celles coalescées sur le fil recouvert de NTC ont chuté après 2 min 31 sec. Il a été présenté précédemment (Revue de littérature) qu'une chute rapide des gouttes est avantageuse pour une capture de brouillard optimale. Ceci encourage des tests supplémentaires sur des prototypes de harpes dans la prochaine section.

5.1.2.2 Test sur les harpes

Des tests sur des prototypes de harpes ont été effectués. Les fils ont été traités à l'acide chlorhydrique pendant 0 et 2 minutes et ont subi un traitement thermique avant la synthèse des NTC à 725°C et 5 min d'acétylène à 45 sccm et 5 min d'argon. Les fils obtenus en absence d'attaque à l'acide (Gradient dans la Figure 73) présentaient des régions manquant visiblement à l'œil nu de NTC. Cependant, les fils obtenus avec un traitement de 2 minutes d'attaque à l'acide (Hydrophobic dans la Figure 73) montraient une croissance de NTC complète, selon l'analyse à

l'œil nu. Les prototypes contenant ces fils ont été exposés à un brouillard artificiel et comparé à des fils recouvert d'un recouvrement hydrophobe commercial. Des valeurs du taux de collecte d'eau ont été par la suite collectées et présentées dans la Figure 73. Dans cette figure, il est possible d'observer que plus le recouvrement en NTC est grand, plus le taux de capture d'eau est élevé. Une couverture complète permet d'obtenir de meilleurs résultats qu'en utilisant un recouvrement hydrophobe commercial.

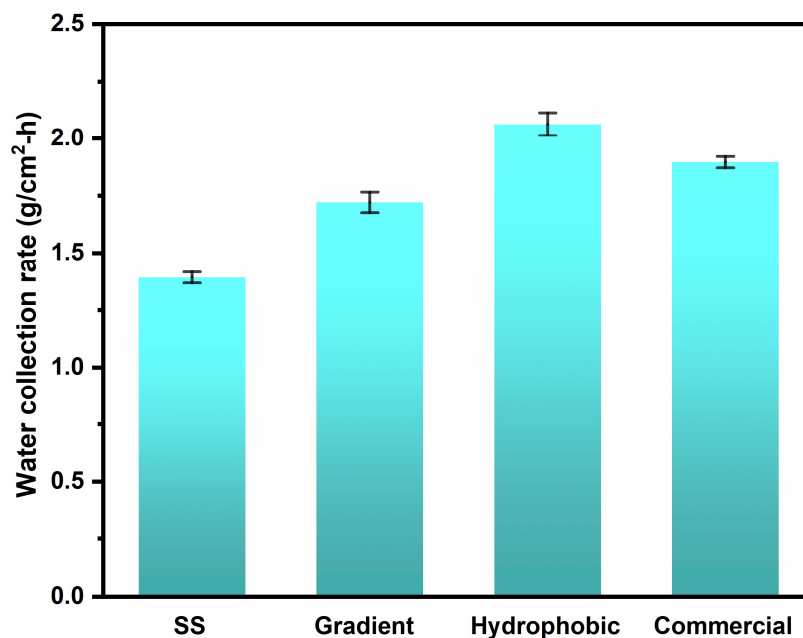


Figure 73 Taux de collecte d'eau en fonction de la durée du prétraitement d'attaque à l'acide effectué avant la synthèse de NTC

Dans la Figure 74, on observe les résultats pour des harpes constituées de fils en acier inoxydable obtenus par A. Aufoujal. En prenant en compte que les harpes témoins (SS dans la Figure 73) avaient la même géométrie que celle ayant un espacement de 0,8 mm. Il est donc possible de déterminer que nos valeurs approchent ceux obtenus précédemment.

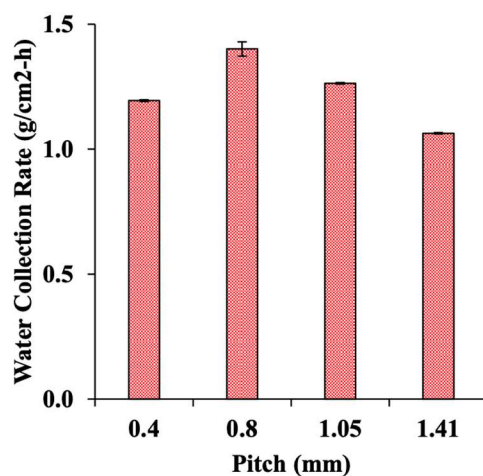


Figure 74 Résultats de test de harpes avec des fils d'acier inoxydable effectué par A. Aufoujal (Aufoujal, 2020) © 2020 par Aufoujal, A. Reproduit avec autorisation

En comparant nos résultats avec la littérature dans la Figure 75, il est possible de déterminer que l'utilisation de recouvrement de NTC sur les fils composant des harpes est une solution compétitive par rapport aux autres technologies existante.

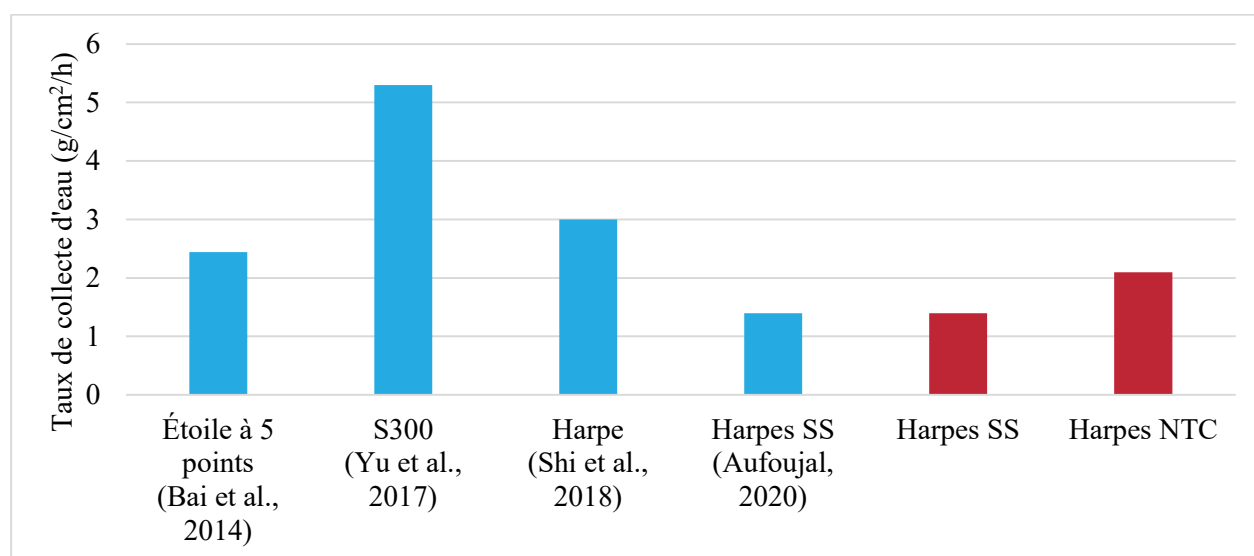


Figure 75 Comparaison des résultats obtenus par la littérature (Bleu) en comparaison avec les résultats obtenus dans ce projet (Rouge) (Bai et al., 2014; Jiang, Savarirayan, Yao, & Park, 2019; Shi, Anderson, Tulkoff, Kennedy, & Boreyko, 2018; Yu et al., 2017)

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Pour conclure ce mémoire, un nouveau design de collecteur de brouillard a été produit et étudié. Ce design est constitué de fils d'acier inoxydable parallèle verticaux qui ont été traités pour être recouverts de NTC solidement ancré à la surface.

Premièrement, le procédé discontinu de synthèse directe de NTC développé par Baddour a été modifié dans le but de synthétiser des NTC en continu en mode R2R sur une nouvelle géométrie d'échantillon. Les paramètres de prétraitement modifié permettant de synthétiser les NTC sur la surface des fils sont 2 minutes d'attaque dans du HCl concentré à 35-38 % puis un traitement thermique à 850 °C durant 30 min dans l'argon. La température optimale de synthèse pour la position R2R est de 775 °C. Les conditions optimales en mode dynamique R2R sont 5,58 cm/min avec un débit de C₂H₂ de 45 sccm et un débit d'Ar de 600 sccm.

Deuxièmement, des tests ont été effectués dans le but d'étudier l'interaction de la surface avec l'eau. Sur une surface couverte de NTC, un angle de contact statique de 129,7 ° a été mesuré. L'angle de contact de recul pour les fils était en moyenne 170 ° lorsque le fil était totalement couvert de NTC. Lorsqu'ils étaient partiellement couverts, l'angle était 60 °. Sur un fil seul, il a été démontré que l'eau chutait 2,3 fois plus rapidement qu'avec un fil d'acier inoxydable. Pour les prototypes de harpes, les harpes ayant une plus grande couverture de NTC ont permis de collecter 5,6 fois plus d'eau que les harpes ayant des fils sans NTC. Cette augmentation prouve que les harpes ont le potentiel de surpasser les valeurs de la littérature en modifiant l'installation des tests de capture d'eau.

La procédure de NTC en continu a besoin d'être travaillée. La contamination dans le réacteur est l'un des facteurs inhibant la réaction de synthèse des NTC. La concentration d'acétylène trop élevée dans le réacteur pour une durée prolongée d'injection est l'une des causes soupçonnées de cette contamination. La modification des proportions des gaz de mélange, augmenter le débit d'argon et diminuer celui d'acétylène, permettrait de diluer l'acétylène. L'autre cause probable de la contamination est le temps de résidence trop long dans le réacteur des hydrocarbures. Augmenter le diamètre de la sortie des gaz est une solution permettant de libérer le trajet des gaz.

Un autre facteur pouvant inhiber la réaction de synthèse des NTC serait un réacteur trop propre en oxygène au moment d'atteindre la première température de la réaction (800 °C). Diminuer la

rigidité de la purge d'oxygène de 0,0 % à 0,5 % pourrait permettre d'améliorer la couverture de la forêt de NTC.

Dans le but d'améliorer notre connaissance sur les prototypes de harpes, il serait intéressant de mesurer la fraction de la surface couverte de NTC et lier cette valeur à celles des angles de contacts dynamiques et le taux de collecte de l'eau sur les harpes.

Dans cette même optique, l'étude du comportement réel des harpes serait à effectuer pour connaître l'effet de facteurs externes. L'effet de la météo et de la pollution n'ont pas été étudiés sur les harpes. Le facteur vent pourrait avoir un impact sur l'écoulement de l'air humide autour des fils et modifier ainsi le taux de capture d'eau. De plus, les NTC sont capables d'adsorber certains des polluants atmosphériques. L'effet de la présence de ces polluants sur le taux de capture d'eau des harpes est à étudier.

Pour finir, il serait intéressant d'étudier le comportement à long terme des NTC. La méthode de synthèse utilisée dans ce projet permet de produire des NTC solidement ancrés à la surface des substrats. Outre cette information, le comportement des NTC sur le long terme est inconnu. Une étude sur le vieillissement des fils serait nécessaire. En effet, en raison de la couleur et des propriétés thermiques des NTC le rayonnement solaire pourrait avoir un impact sur la structure des NTC sur le long terme. En général, une surface noire a tendance à absorber les rayonnements solaires ce qui augmente sa température. Le niveau de cette augmentation sur les NTC est inconnu. De plus, les cycles de températures entre le jour et la nuit risquent de générer des contraintes supplémentaires sur le système.

RÉFÉRENCES

- Abulfateh, A. (2015). *Analysis and Operational Feasibility of Potable Water Production*. (Master's Thesis, Naval Postgraduate School Monterey United States). Tiré de <https://apps.dtic.mil/sti/citations/AD1008831>
- Ajayan, P. M., & Zhou, O. Z. (2001). Applications of Carbon Nanotubes. Dans M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, & P. Avouris (édit.), *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications* (p. 391-425). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Arcila-Velez, M. R., Zhu, J., Childress, A., Karakaya, M., Podila, R., Rao, A. M., & Roberts, M. E. (2014). Roll-to-roll synthesis of vertically aligned carbon nanotube electrodes for electrical double layer capacitors. *Nano Energy*, 8, 9-16. doi:<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.05.004>
- Arkhipov, V. E. (2018). Continuous synthesis of aligned carbon nanotube arrays on copper substrates using laser-activated gas jet. *Applied Physics Letters*, 113(22), 223102-223102.
- Aufoujal, A. (2020). *Physical and Chemical Approaches for Water Micro-Droplet Capture*. (Mémoire de Maîtrise, Polytechnique Montréal).
- Baddour, C. E. (2010). *Direct Growth of carbon nanotubes on metal surfaces without an external catalyst and nanocomposite production*. (Doctor's Thesis, McGill University, Montreal).
- Baddour, C. E., Fadlallah, F., Nasuhoglu, D., Mitra, R., Vandsburger, L., & Meunier, J.-L. (2009). A simple thermal CVD method for carbon nanotube synthesis on stainless steel 304 without the addition of an external catalyst. *Carbon*, 47(1), 313-318. doi:10.1016/j.carbon.2008.10.038
- Bai, H., Wang, L., Ju, J., Sun, R., Zheng, Y., & Jiang, L. (2014). Efficient Water Collection on Integrative Bioinspired Surfaces with Star-Shaped Wettability Patterns. *Advanced Materials*, 26(29), 5025-5030. doi:10.1002/adma.201400262
- Berber, S., Kwon, Y.-K., & Tománek, D. (2000). Unusually High Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 84(20), 4613-4616. doi:10.1103/PhysRevLett.84.4613
- Bernier, P., Maser, W., Journet, C., Loiseau, A., de la Chapelle, M. L., Lefrant, S., . . . Fischer, J. E. (1998). Carbon single wall nanotubes elaboration and properties. *Carbon*, 36(5), 675-680. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00045-1](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00045-1)
- Bower, C., Zhu, W., Jin, S., & Zhou, O. (2000). Plasma-induced alignment of carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 77(6), 830-832. doi:10.1063/1.1306658
- Bruel, C., Queffeuilou, S., Darlow, T., Virgilio, N., Tavares, J. R., & Patience, G. S. (2019). Experimental methods in chemical engineering: Contact angles. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 97(4), 832-842. doi:10.1002/cjce.23408
- Commission des normes, d. l. é., de la santé et de la sécurité du travail (CNESST),. (2008). Fiche complète : Acétylène. *Répertoire toxicologique*. Tiré de https://www.csst.qc.ca/prevention/reptox/Pages/fiche-complete.aspx?no_produit=497
- Dahman, Y., Bayan, A., Volynets, B., & Ghaffari, N. (2017). Nanotubes. Dans *Nanotechnology and Functional Materials for Engineers* (p. 145-173): Elsevier.

- Dai, H., Rinzler, A. G., Nikolaev, P., Thess, A., Colbert, D. T., & Smalley, R. E. J. C. p. 1. (1996). Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *260*(3-4), 471-475.
- Guzmán de Villoria, R., Hart, A. J., & Wardle, B. L. (2011). Continuous High-Yield Production of Vertically Aligned Carbon Nanotubes on 2D and 3D Substrates. *ACS Nano*, *5*(6), 4850-4857. doi:10.1021/nn2008645
- Hafner, J. H., Cheung, C. L., Woolley, A. T., & Lieber, C. M. (2001). Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, *77*(1), 73-110. doi:[https://doi.org/10.1016/S0079-6107\(01\)00011-6](https://doi.org/10.1016/S0079-6107(01)00011-6)
- Hordy, N. (2011). *Direct growth of Carbon Nanotubes from Stainless Steel Grids and Plasma Functionalization for Poly(Vinyl Alcohol) Composite Production*. (McGill University, Montreal).
- Hordy, N. (2014). *Plasma Functionalized Carbon Nanotubes Suspensions for High Temperature Direct Absorption Solar Thermal Energy Harvesting*. (McGill University, Montreal).
- Hordy, N., Mendoza-Gonzalez, N.-Y., Coulombe, S., & Meunier, J.-L. (2013). The effect of carbon input on the morphology and attachment of carbon nanotubes grown directly from stainless steel. *Carbon*, *63*, 348-357. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.06.089>
- Jiang, Y., Savarirayan, S., Yao, Y., & Park, K.-C. (2019). Fog collection on a superhydrophilic wire. *Applied Physics Letters*, *114*(8), 083701. doi:10.1063/1.5087144
- José-Yacamán, M., Miki-Yoshida, M., Rendón, L., & Santiesteban, J. G. (1993). Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Applied Physics Letters*, *62*(6), 657-659. doi:10.1063/1.108857
- Journet, C., Alvarez, L., Micholet, V., Guillard, T., de la Chapelle, M. L., Anglaret, E., . . . Loiseau, A. (1999). Single wall carbon nanotubes: Two ways of production. *Synthetic Metals*, *103*(1), 2488-2489. doi:[https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01074-1](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01074-1)
- Journet, C., Maser, W. K., Bernier, P., Loiseau, A., de la Chapelle, M. L., Lefrant, S., . . . Fischer, J. E. (1997). Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, *388*(6644), 756-758. doi:10.1038/41972
- Kang, S. J. (2008). *Studies of plasma diagnostics for carbon nanotube growth with plasma enhanced chemical vapor deposition*. (Ph.D., University of Houston, Ann Arbor). Accessible par ProQuest Dissertations & Theses Global. (3416834). Tiré de <https://search.proquest.com/docview/739379665?accountid=40695>
- Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., & McEuen, P. L. (2001). Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes. *Physical Review Letters*, *87*(21), 215502. doi:10.1103/PhysRevLett.87.215502
- Larouche, F., Smiljanic, O., Sun, X., & Stansfield, B. L. (2005). Solutal Bénard–Marangoni instability as a growth mechanism for single-walled carbon nanotubes. *Carbon*, *43*(5), 986-993. doi:<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.11.029>
- Li, H., Wang, X., Song, Y., Liu, Y., Li, Q., Jiang, L., & Zhu, D. (2001). Super-“Amphiphobic” Aligned Carbon Nanotube Films. *Angewandte Chemie International Edition*, *40*(9), 1743-1746. Tiré de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/1521-3773%2820010504%2940%3A9%3C1743%3A%3AAID-ANIE17430%3E3.0.CO%3B2->

[%23?casa_token=hnGdWtTc2sQAAAAA%3AFHEyq2JyJjnE8DHlclaHNlyInYjP0a85JfZ5vnbd105ooQtUTcGULOCiwYsEOTunSbuDrCmSYkO_7VFK](#)

Li, W. Z., Wen, J. G., & Ren, Z. F. (2002). Effect of temperature on growth and structure of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(3), 397-402. doi:<https://doi.org/10.1007/s003390201284>

Monthieux, M., Serp, P., Flahaut, E., Razafinimanana, M., Laurent, C., Peigney, A., . . . Broto, J.-M. (2010). Introduction to Carbon Nanotubes. Dans B. Bhushan (édit.), *Springer Handbook of Nanotechnology* (p. 47-118). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Nuriel, S., Liu, L., Barber, A. H., & Wagner, H. D. (2005). Direct measurement of multiwall nanotube surface tension. *Chemical Physics Letters*, 404(4), 263-266. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.01.072>

Ren, Z., Lan, Y., & Wang, Y. (2013). *Aligned Carbon Nanotubes*. Berlin, Heidelberg: Springer.

Shi, W., Anderson, M. J., Tulkoff, J. B., Kennedy, B. S., & Boreyko, J. B. (2018). Fog Harvesting with Harps. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(14), 11979-11986. doi:10.1021/acsami.7b17488

Sinha, S., Barjami, S., Iannacchione, G., Schwab, A., & Muench, G. (2005). Off-axis Thermal Properties of Carbon Nanotube Films. *Journal of Nanoparticle Research*, 7(6), 651-657. doi:10.1007/s11051-005-8382-9

Sinnott, S. B., & Andrews, R. (2001). Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 26(3), 145-249. doi:10.1080/20014091104189

Sinnott, S. B., Andrews, R., Qian, D., Rao, A. M., Mao, Z., Dickey, E. C., & Derbyshire, F. (1999). Model of carbon nanotube growth through chemical vapor deposition. *Chemical Physics Letters*, 315(1), 25-30. doi:[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01216-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01216-6)

Sun, T., Feng, L., Gao, X., & Jiang, L. (2005). Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Accounts of Chemical Research*, 38(8), 644-652. doi:10.1021/ar040224c

Vander Wal, R. L., & Hall, L. J. (2003). Carbon nanotube synthesis upon stainless steel meshes. *Carbon*, 41(4), 659-672. doi:[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00369-X](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00369-X)

Walker Jr, P., Rakaszewski, J., & Imperial, G. (1959). Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts. I. Properties of carbon formed. *The Journal of Physical Chemistry B*, 63(2), 133-140.

Yu, Z., Yun, F. F., Wang, Y., Yao, L., Dou, S., Liu, K., . . . Wang, X. (2017). Desert Beetle-Inspired Superwetable Patterned Surfaces for Water Harvesting. *Small*, 13(36), 1701403. doi:10.1002/smll.201701403

ANNEXE A REPRÉSENTATION DES PIÈCES SUR MESURE DU MONTAGE

Cette annexe présente les pièces qui ont été conçues spécialement pour le montage. Les pièces en polyéthylène situées aux deux extrémités du réacteur sont présentées dans la Figure A 1.

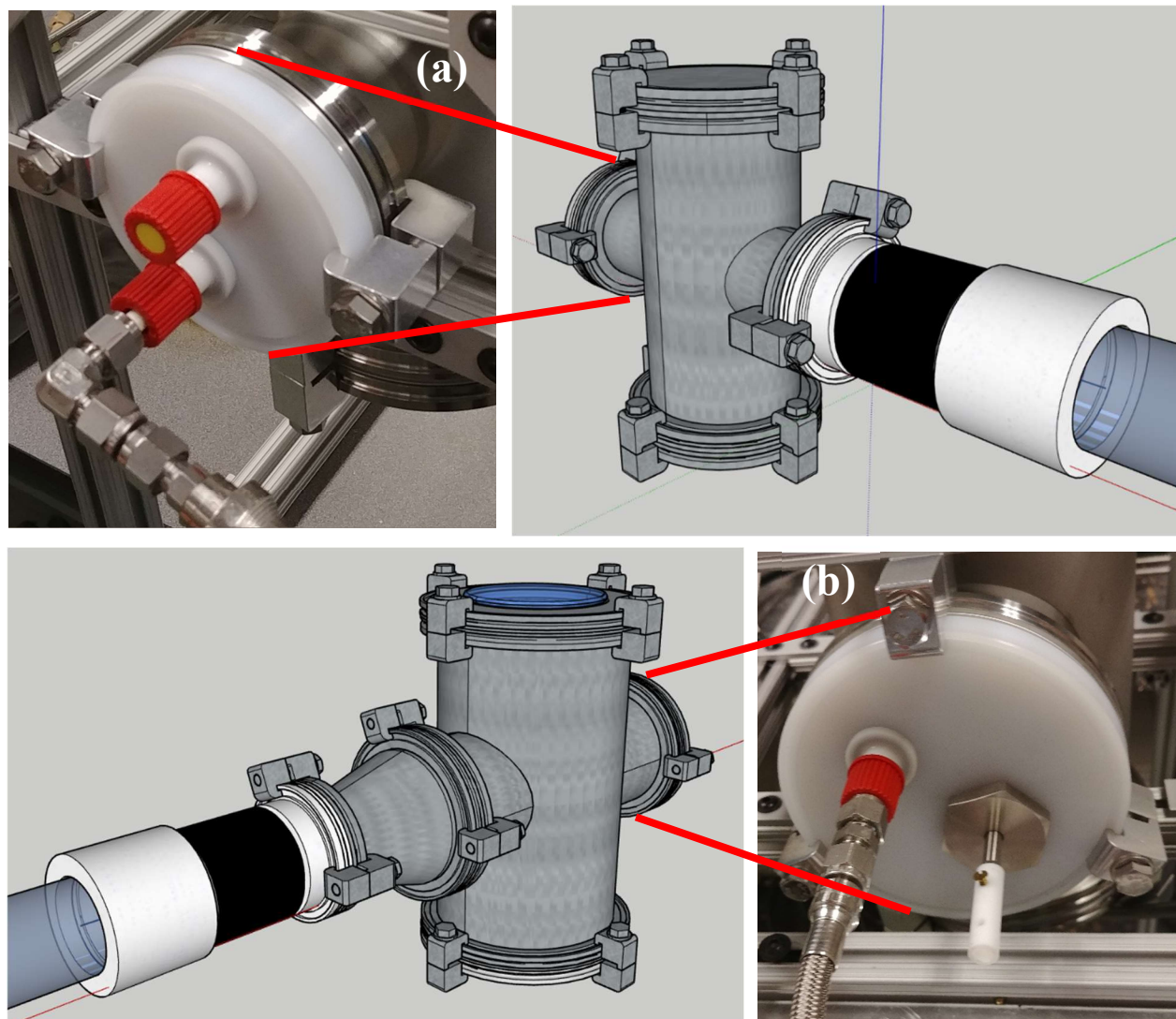


Figure A 1 Pièce de polyéthylène de (a) l'entrée et de (b) la sortie du réacteur

Les structures permettant de supporter les chambres sont des rails achetés chez McMaster-carr et montés comme présentés dans la Figure A 2 .

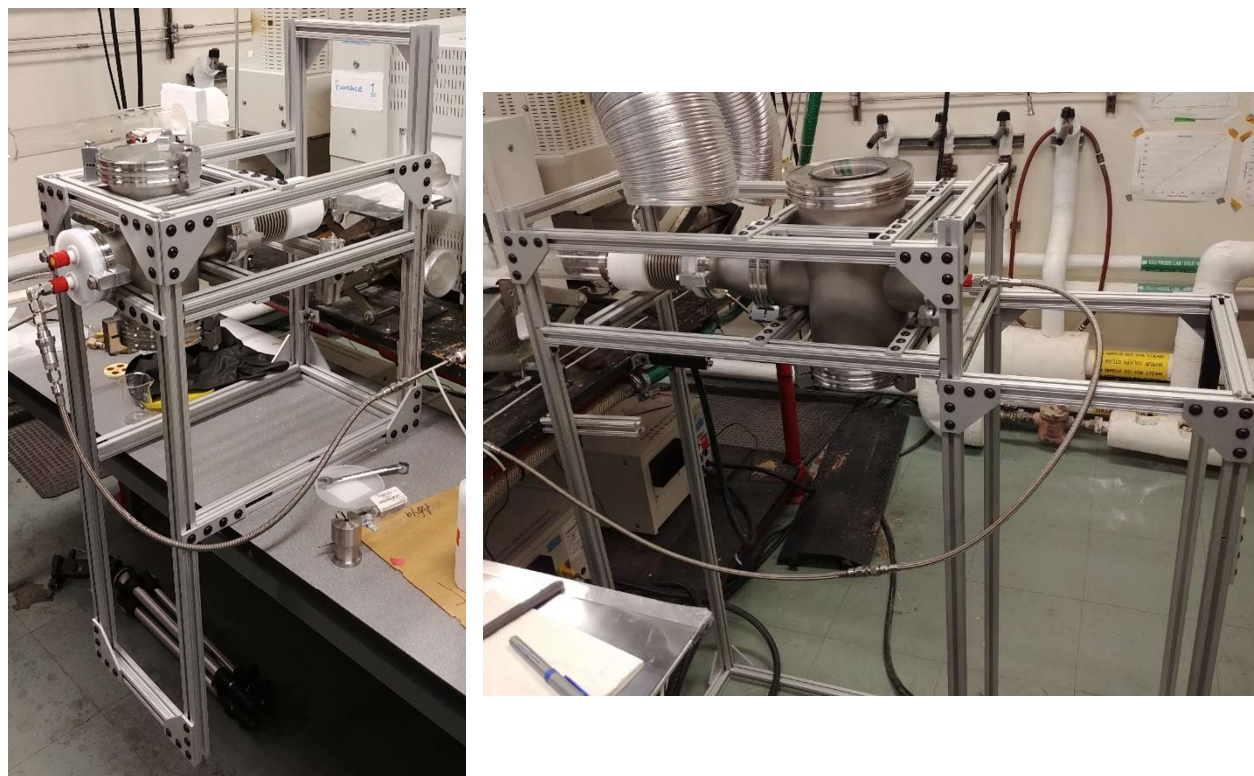


Figure A 2 Structures supportant les chambres à l'entrée (gauche) et à la sortie (droite) du four dans le montage expérimental de DCV – Th

ANNEXE B TEST D'INTÉGRITÉ DES PIÈCES DE PLASTIQUES

Le montage a été conçu avec des joints en plastiques localisés dans la Figure B 1. Des mesures de températures ont été effectuées afin de vérifier la sécurité et l'intégrité de telles pièces. Les tests sont effectués sous un flux de 2 500 sccm d'Ar à 68,9 kPa à l'intérieur du réacteur, et la région réactive allant jusqu'à une température de 850 °C. Ce sont les conditions de température la plus haute lors des expériences de croissances de NTC. Les transferts de chaleur et niveaux de température à surveiller sont la conduction sur le tube de quartz formant une liaison directe entre la région chaude et les pièces de téflon (Figure B 1b) et la convection générée par le flux d'argon traversant la zone chaude avant de percuter la pièce de polyéthylène formant la sortie du réacteur (Figure B 1d). Si toutes ces pièces sont sécuritaires, il sera approprié de conclure que la pièce de polyéthylène formant l'entrée du réacteur (Figure B 1a) et les pièces liant l'accordéon aux chambres (Figure B 1c) le seront aussi. Les mesures ont été effectuées durant toute la période de chauffage du four, avec un facteur de sécurité de 20 % de la température maximale supporté par la pièce qui est en place sur le montage lors de ces expériences. Puisque l'objectif final du montage est pour un procédé continu, la température a été mesurée jusqu'à la stabilité de celle-ci sans prendre en compte la durée habituelle des expériences.

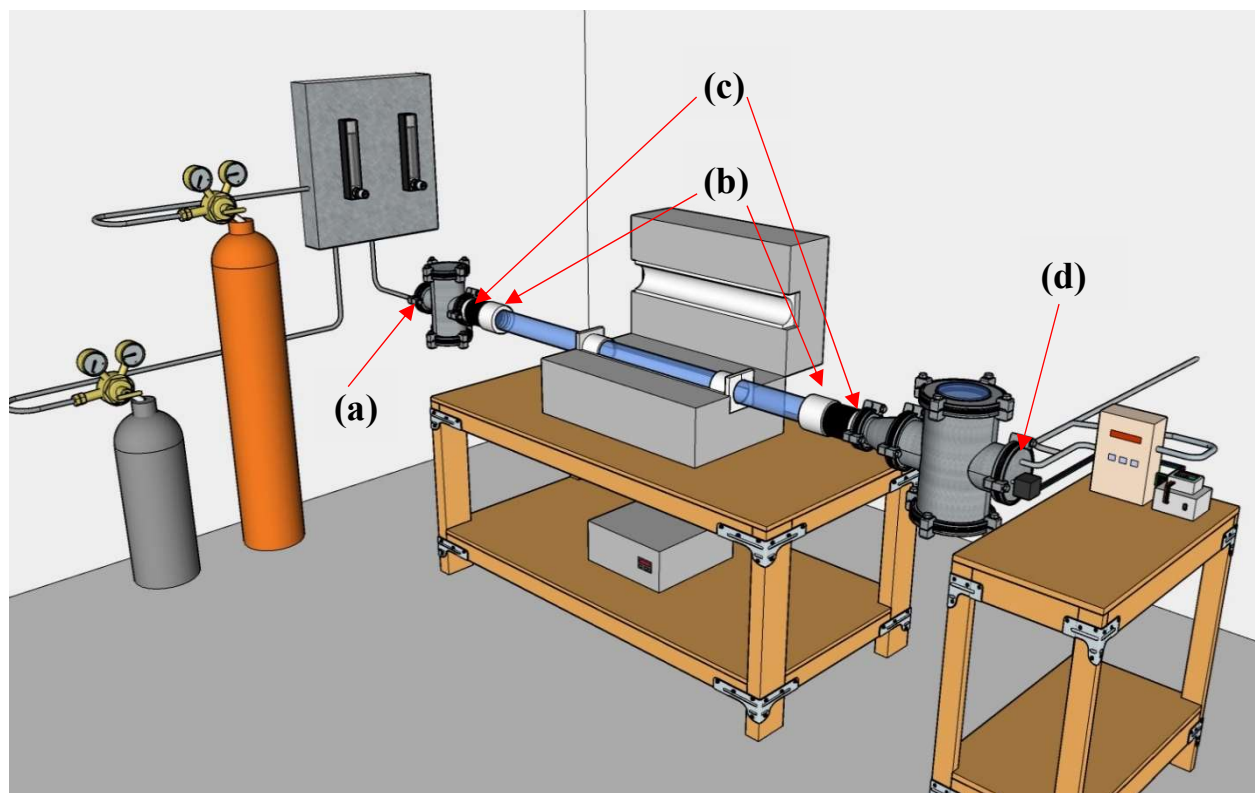


Figure B 1 Localisation des pièces de plastiques sur le montage où (a), (d) sont en polyéthylène et (b), (c) sont en PTFE.

Pièces de PTFE

Le PTFE utilisé dans ce montage (Figure B 1(c) et (d)) peut résister à une température allant jusqu'à 260 °C. En dépassant cette température, ce plastique peut brûler et émettre des vapeurs toxiques, incluant de l'acide fluorhydrique (HF). L'arrêt d'urgence est donc déterminé à une température de 200°C. La Figure B 2 présente les résultats obtenus à l'entrée et à la sortie du four. La température maximale obtenue est significativement inférieure à la température maximale du téflon.

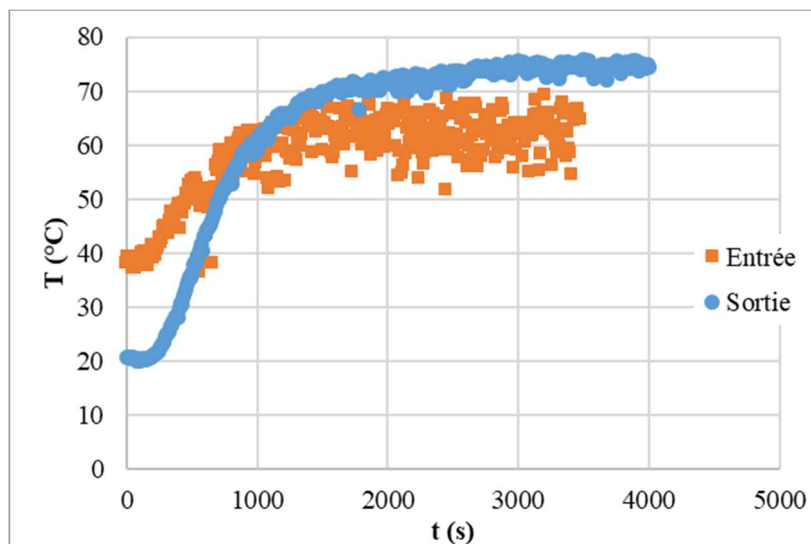


Figure B 2 Mesures de température de la surface du tube de quartz à proximité des pièces de téflon du côté de l'entrée des gaz et de la sortie avec un thermocouple de type K.

Pièce de polyéthylène

Le polyéthylène, situé aux extrémités du montage (Figure B 1(a) et (d)), résiste à une température allant jusqu'à 82 °C, où le plastique commence à être flexible. La température des gaz à la sortie du réacteur est mesurée lors de ces tests. Le thermocouple est introduit à l'intérieur de la ligne de sortie des gaz à proximité de la sortie du réacteur. La température présentée à la Figure B 3 démontre que la température des gaz à la sortie (Figure B 1d) est significativement inférieure à la température critique pour le polyéthylène.

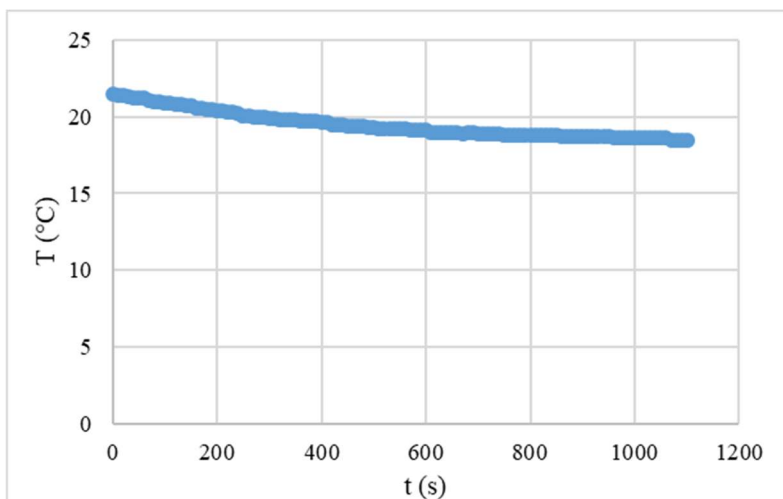


Figure B 3 Température des gaz à la sortie du réacteur proche de la pièce de polyéthylène mesuré avec un thermocouple de type K.

ANNEXE C PROGRAMMATION ARDUINO

Le montage électronique permettant le contrôle du moteur rassemble un contrôleur de moteur pas à pas Tic T834, un microcontrôleur Arduino, une source de courant et une carte d'extension pour circuit imprimé Arduino (bouclier) contenant un écran à cristaux liquides (LCD) et des boutons. Les connexions entre chacune de ces composantes et la localisation de ceux-ci sur me montage est présenté dans la Figure C 1. Les connexions entre le bouclier et le Arduino ne sont pas détaillés.

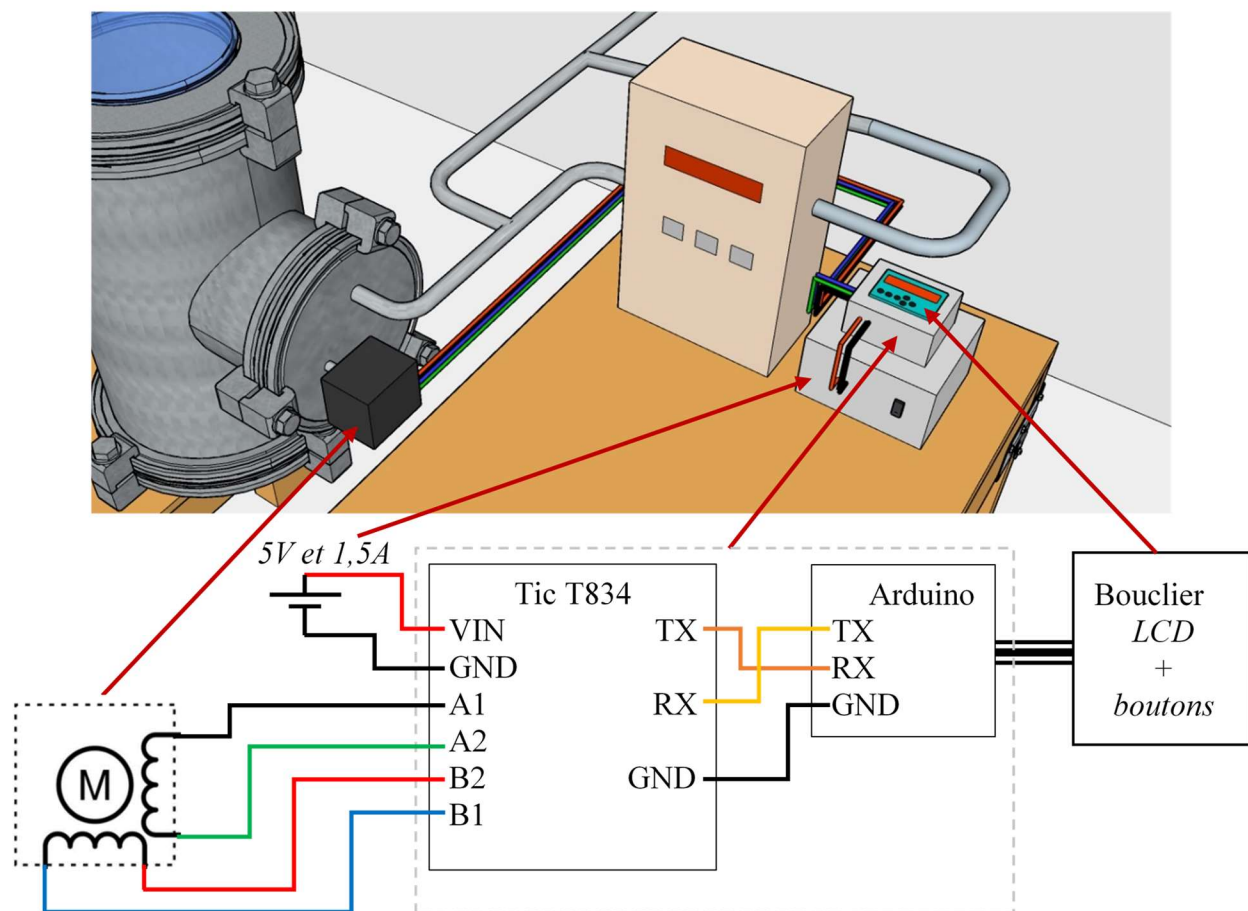


Figure C 1 Représentation des connexions électroniques du montage du moteur (M) avec leur position dans le montage.

Le Arduino a été programmé afin de convertir et transmettre l'information entrée manuellement dans le bouclier vers le contrôleur Tic qui dirige le moteur. Les calculs inclus dans l'Arduino permettent d'entrer la vitesse linéaire du fil sur le bouclier et le programme convertit cette valeur vers la vitesse de rotation du moteur dans l'unité du contrôleur. Cette conversion inclut chacune

des étapes du montage variant la valeur finale : le fil, la bobine, l'engrenage 2:1 et finalement les unités du contrôleur.

1- Vitesse du fil

La vitesse du fil est calculée manuellement à partir du temps de résidence visé pour une région réactive de 27,94 cm. Cette valeur correspond à la longueur de la région entourée des éléments chauffants du four.

$$v_{fil} = \frac{L_{zone\ réactive}}{t_{résidence}} = \frac{27,94\ cm}{t_{résidence}} \quad (16)$$

2- Vitesse angulaire de la bobine

La vitesse angulaire de la bobine est calculée dans l'Arduino à partir de la valeur entrée qui a été calculée manuellement auparavant en utilisant un diamètre de 3,05 cm pour la région où le fil est enroulé.

$$v_{bobine} = \frac{v_{fil}}{D_{bobine} * \pi} = \frac{v_{fil}}{9,58} \text{ rpm} \quad (17)$$

3- Vitesse du deuxième engrenage

La vitesse du deuxième engrenage est calculée à partir du ratio des engrenages 2:1 où le pinion (Petit engrenage) est dans l'axe du moteur.

$$v_{m,rpm} = v_{bobine} * \frac{2}{1} = \frac{v_{fil}}{4,79} \text{ rpm} \quad (18)$$

4- Conversion vers l'unité du contrôleur

Les signaux envoyés vers un moteur pas à pas, comme celui utilisé dans ce montage, doivent être rapportés au nombre de pas qu'il doit effectuer. Pour ce moteur en particulier, un pas équivaut à une rotation de 0.9 °, il en faut donc 400 pour faire un tour complet. Le contrôleur a besoin d'une valeur en pas par 10 000 secondes.

$$v_{m, \frac{pas}{10\ 000\ sec}} = v_{m,rpm} * \frac{400\ pas}{1\ rotation} * \frac{1\ min}{60\ sec} * 10\ 000 = v_{fil} * 13\ 924,3 \frac{pas}{10\ 000\ sec} \quad (19)$$

ANNEXE D MODÉLISATION COMSOL

Le logiciel de modélisation est COMSOL Multiphysics 5.6.

Modélisation des gaz

Les modélisations permettant d'évaluer le temps des purges de gaz ont été effectuées avec les informations suivantes

Les paramètres de la géométrie sont présentés dans le tableau suivant.

Tableau D 1 Paramètre de la géométrie de la modélisation des gaz

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
Petit diamètre Croix 1	6,35	cm	Petit diamètre Croix 2	10,16	cm
Longueur Croix 1	32,28	cm	Longueur Croix 2	26,30	cm
Grand diamètre Croix 1	10,16	cm	Grand diamètre Croix 2	15,24	cm
Hauteur Croix 1	21,50	cm	Hauteur Croix 2	27,30	cm
Position horizontale du grand cylindre 1	10,45	cm	Longueur réduction accordéon/croix 2	11,20	cm
Longueur réduction accordéon/tube de quartz	1,00	cm	Longueur ouverture de gaz	4,52	cm
Diamètre tube de quartz	5,50	cm	Diamètre ouverture de gaz	0,50	cm
Longueur tube de quartz	121,92	cm	Hauteur de l'entrée	0,67	cm
Longueur accordéon	13,28	cm	Hauteur de la sortie	1,94	cm

Ces mesures permettent de former la géométrie présentée dans la Figure D 1.

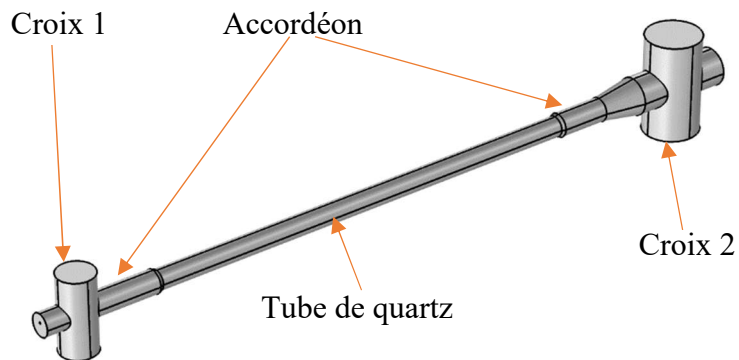


Figure D 1 Géométrie des modélisations des gaz

Hypothèses :

Les coefficients de diffusion de l'air (D_{air}) et de l'argon (D_{Ar}) sont isotropiques et constants

Les fluides sont considérés comme incompressibles ce qui signifie que les masses volumiques sont des constantes.

La pression est suffisamment faible afin d'affirmer que les gaz sont parfaits.

Équations :

Le transport des différentes composantes du système a été évalué avec la physique « Transport de solution dilué » qui est calculée avec les équations suivantes :

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} + \nabla \cdot J_j + u \cdot \nabla c_j = R_j \quad (20)$$

$$J_j = -D_j \cdot \nabla c_j \quad (21)$$

Ou c_j : Concentration du gaz j (mol/m^3)

D_j : Coefficient de diffusion du gaz j (m^2/s)

R_j : Taux de réaction du gaz j ($\text{mol/m}^3.\text{s}$)

u : Vecteur de vitesse (m/s)

J_j : Vecteur du flux diffusif massif du composant j ($\text{mol/m}^2.\text{s}$)

L'écoulement des gaz est modélisé avec la physique « Flux laminaire » utilisant les équations suivantes

$$\rho_j \frac{\partial u}{\partial t} + \rho_j * (u * \nabla)u = \nabla * \sigma + F_V \quad (22)$$

$$\rho_j \nabla * (u) = 0 \quad (23)$$

Où : ρ_j : masse volumique (kg/m³)

F_V : Vecteur de densité de force (N/m³)

σ : Tenseur des contraintes visqueuses

Conditions initiales

Lorsque la purge d'oxygène est modélisée, au temps $t=0$ le réacteur est à une concentration d'oxygène (C_{O_2}) uniforme au travers du réacteur.

Lorsque la purge d'acétylène est modélisée, au temps $t = 0$, le réacteur est à une concentration d'acétylène ($C_{C_2H_2}$) et l'argon (C_{Ar}).

Constantes du système

Pour déterminer les concentrations molaires des gaz (c_j), la loi, des gaz parfaits est utilisée

$$p_j V_g = n_j R_{parf} T \quad (24)$$

$$c_j = \frac{n_j}{V_g} = \frac{p_j}{R_{parf} T} \quad (25)$$

Où p_j : Pression partielle du gaz j (kPa)

V_g : Volume du gaz (m³)

n_j : Nombre de moles du gaz j (mol)

R_{parf} : Constante des gaz parfaits

T : Température (K)

Tableau D 2 Constantes du système de purge des gaz

Surface d'entrée des gaz	S_{in}	0,20 cm ²
Coefficient de diffusion de l'air	D_{air}	0,86 cm ² /s
Coefficient de diffusion de l'argon	D_{Ar}	0,18 cm ² /s
Pression de l'air	P_{air}	101,33 kPa
Pression de l'Argon	P_{Ar}	137,86 kPa
Constante des gaz parfaits	R	8,31 J/mol.K
Température de l'environnement	T_r	25,00 °C

Modélisation de la température

Les modélisations permettant d'évaluer le profil de température dans le réacteur et l'échantillon ont été calculées avec les informations suivantes

Tableau D 3 Composantes géométriques de la modélisation de transfert de chaleur

Longueur de l'échantillon	76,2 cm
Largeur de l'échantillon	1,27 cm
Hauteur de l'échantillon	0,00508 cm
Rayon du tube de quartz	2,9 cm
Longueur de la région chaude	27,94 cm
Rayon du fil	0,00889 cm

La géométrie utilisée est présentée dans la figure suivante

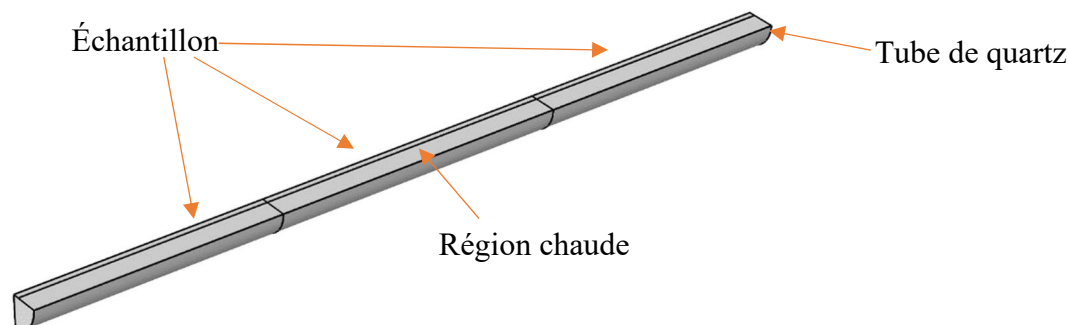


Figure D 2 Géométrie utilisée lors des modèles de transfert de chaleur

Hypothèses :

Les coefficients k_{ss} , ρ_{ss} , $C_{p_{ss}}$, ρ_{Ar} , $C_{p_{Ar}}$ et γ_{Ar} sont des constantes et sont définies dans le tableau suivant.

Tableau D 4 Constantes utilisées dans les calculs du modèle de transfert thermique

Masse volumique de l'acier inoxydable	ρ_{ss}	8000 kg/m ³
Masse volumique de l'argon	ρ_{Ar}	1,785 kg/m ³
Chaleur spécifique de l'acier inoxydable	$C_{p_{ss}}$	480 J/kg.K
Chaleur spécifique de l'argon	$C_{p_{Ar}}$	523 J/kg.K
Viscosité de l'argon	μ_{Ar}	2,27E-05 Pa*s
Vitesse de l'échantillon	V_{sample}	5 cm/min
Débit d'argon	Q_{gaz}	600 sccm

La longueur des régions à l'extérieur du four est suffisamment longue pour négliger les transferts de chaleurs aux extrémités du tube.

Équations :

Le transfert de chaleur dans cette géométrie a été modélisé avec la physique « Transfert thermique par conduction dans des solides et liquides » dirigée par les équations suivantes.

$$\rho_n * Cp_n * \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_n * Cp_n * u * \nabla T + \nabla * q = Q \quad (26)$$

$$q = -k_n * \nabla T \quad (27)$$

Où : ρ_n : Masse volumique de l'élément n (kg/m^3)

Cp_n : Capacité thermique de l'élément n (J/kg.K)

k_n : Conductivité thermique de l'élément n (W/m.K)

q : Vecteur de flux thermique (W/m^2)

Q : Source de chaleur (W/m^3)

Conditions frontière :

Au temps $t = 0$, le domaine est à la température de la pièce. Par la suite, la figure suivante présente les flux de chaleurs sur les frontières de la géométrie.

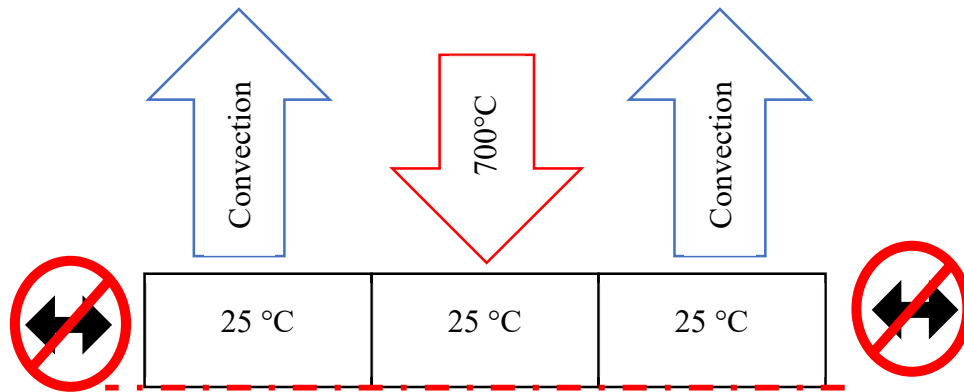


Figure D 3 Échange de chaleur aux frontières du système de transfert de chaleur.

La convection présentée dans la Figure D 3 est définie selon les équations suivantes.

$$-n * q = q_0 \quad (28)$$

$$q_0 = h * (T_{ext} - T_s) \quad (29)$$

Où q_0 : Vecteur de flux thermique sur la surface

T_{ext} : Température du milieu extérieur

T_s : Température de la surface

L'hypothèse permettant d'estimer le coefficient de convection (h) est que la surface est un cylindre d'un diamètre (D) et infiniment longue perpendiculaire au flux externe de convection. L'équation suivante répond à ce scénario en utilisant le nombre de Rayleigh sur l'élément de longueur D (Ra_D) et le nombre de Prantl (Pr).

$$h = \frac{k}{D} * \left(0.6 + \frac{0.387 * Ra_D^{\frac{1}{6}}}{\left(1 + \left(\frac{0.559}{Pr} \right)^{\frac{9}{16}} \right)^{\frac{8}{27}}} \right)^2 \quad (30)$$

ANNEXE E MÉTHODE DE CALCUL DES ÉLÉMENTS DE SURFACE DU SYSTÈME DE LA GOUTTE SUR LE FIL

Cette annexe présente la démarche utilisée pour définir les éléments de surface dans les calculs de la section 5.1.1.2. Dans le but de simplifier ce calcul, la surface a été définie comme un cylindre partiel ayant comme base un arc de cercle L_x et une hauteur L_y présentée dans la Figure E 1.

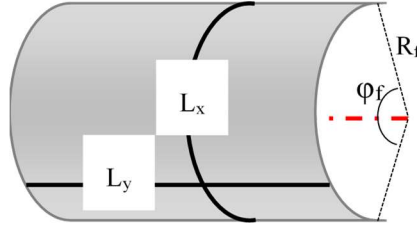


Figure E 1 Hypothèse de la géométrie de la surface de contact entre le liquide et le solide

Donc la surface est définie par l'équation suivante :

$$S_f = L_x * L_y \quad (E 1)$$

La hauteur L_y est définie par la longueur (L) d'une sécante traversant un cercle sans passer par le centre. Cette sécante peut être calculé avec l'angle sous-tendant (φ) et le rayon du cercle (R) présenté dans la Figure E 2 avec l'équation E2.

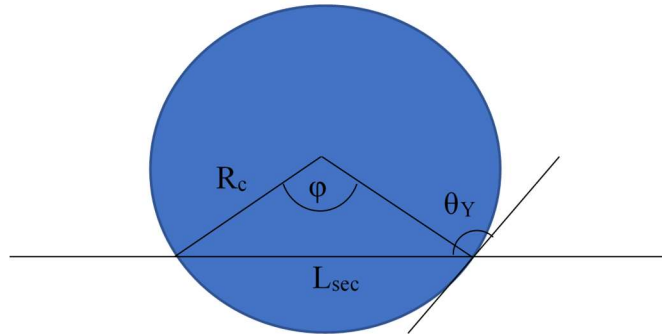


Figure E 2 Représentation du système d'une sécante traversant un cercle

$$L_{sec} = 2 * R_c * \sin\left(\frac{\varphi}{2}\right) \quad (E 2)$$

L'angle φ peut être déduit à partir de l'angle de contact en utilisant les définitions des tangentes et des triangles. En simplifiant le système avec l'hypothèse que la goutte reste sphérique, la longueur

de cette droite n'est pas dépendante de la nature hydrophobe ou hydrophile de la surface qui est annulée par la valeur absolue dans l'équation E3.

$$\varphi = 180 - 2 * |\theta_Y - 90| \quad (E 3)$$

Il est ainsi possible de rassembler les équations E2 et E3 pour former l'équation E4.

$$L_{sec} = 2 * R_c * \sin\left(\frac{180 - 2 * |\theta_Y - 90|}{2}\right) = 2 * R_c * \sin(90 - |\theta_Y - 90|) \quad (E 4)$$

Avec cette équation, il est possible de déterminer L_y en sachant le rayon de la goutte et l'angle de contact.

$$L_y = 2 * R_g * \sin(90 - |\theta_Y - 90|) \quad (E 5)$$

Dans le plan équivalent à L_x , la surface traversante a goutte a la forme d'un arc d'un rayon équivalent à celui de la coupe transversale du fil, R_f , et d'un angle sous-tendant φ_f . En positionnant une sécante théorique liant les deux extrémités de la surface de contact, le système peut être divisé en deux scénarios similaires à celle observée dans le calcul de L_y : La goutte (g) et le fil (f).

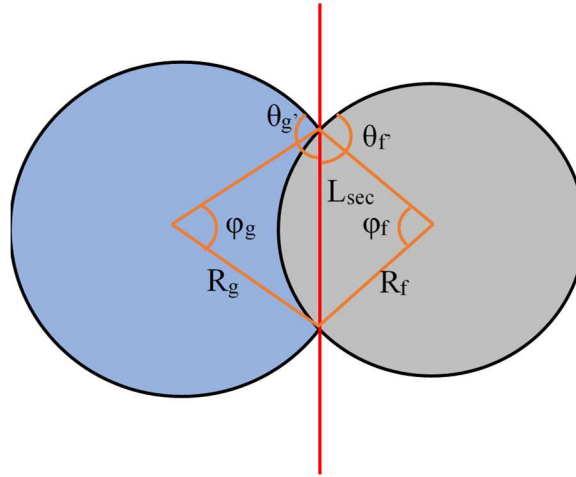


Figure E 3 Représentation du système dans le plan L_x .

En sachant que les deux angles de contacts hypothétiques peuvent être liés à l'angle de contact réel connu, il est possible de définir le système d'équations E6.

$$\begin{cases} L_{sec} = 2 * R_g * \sin(90 - |\theta_{g'} - 90|) \\ L_{sec} = 2 * R_f * \sin(90 - |\theta_{f'} - 90|) \\ \theta + 180 = \theta_{g'} + \theta_{f'} \end{cases} \quad (E 6)$$

Ce système permet de trouver θ_f qui permet de calculer φ_f avec l'équation E3. Lorsque la surface est hydrophile, l'angle entre sous-tendant de l'arc L_x dépasse 180° , une correction de cet angle calculé en E6 doit être effectuée lors du calcul de la longueur du périmètre de l'arc, présenté dans l'équation E7.

$$\begin{cases} L_x = \frac{\varphi_f}{180} * \pi * R_f, & \theta > 90^\circ \\ L_x = \frac{360 - \varphi_f}{180} * \pi * R_f, & \theta < 90^\circ \end{cases} \quad (\text{E } 7)$$

ANNEXE F AUTRES STRATÉGIES DE COLLECTE D'EAU

Au début du projet, l'hypothèse de collecte d'eau était l'utilisation d'une membrane poreuse couverte de NTC partiellement fonctionnalisé permettant de collecter d'humidité de l'air. Le principe était que le côté de la membrane exposée à l'air humide était fonctionnalisé pour avoir une surface super-hydrophile. Cette surface attirerait l'eau, cette eau traverserait la membrane et serait expulsé par le caractère super-hydrophobe des NTC n'étant pas fonctionnalisé de l'autre côté. Cette hypothèse a été réfutée en cours de route par Alessio Aufoujal, un autre étudiant de l'équipe. Des études sur des échantillons permettant de synthétiser des NTC sur une géométrie optimale pour le système de départ ont été étudiées dans les sections suivantes : Gaines et tubes poreux en acier inoxydable. Par la suite, l'installation d'un Peltier sur les tubes poreux a été étudiée avec l'aide de modélisation COMSOL.

Gaines en acier inoxydable

Des gaines en acier inoxydable ont été un substrat étudié afin d'obtenir des membranes en NTC. Ces gaines sont plus économiques que les grilles proposées par Nathan Hordy. Cependant, une autre géométrie de substrat implique des tests afin d'obtenir la procédure permettant la meilleure forêt de NTC. L'étape d'oxygène était encore utilisée lors des tests de cette section. Quatre protocoles ont été comparés, deux échantillons avec 0 et 5 min d'attaque à l'acide respectivement ont été soumis aux conditions de synthèse de 5 min à 45 sccm et de 2 min à 68 sccm pour l'acétylène et une étape de 5 minutes d'argon.

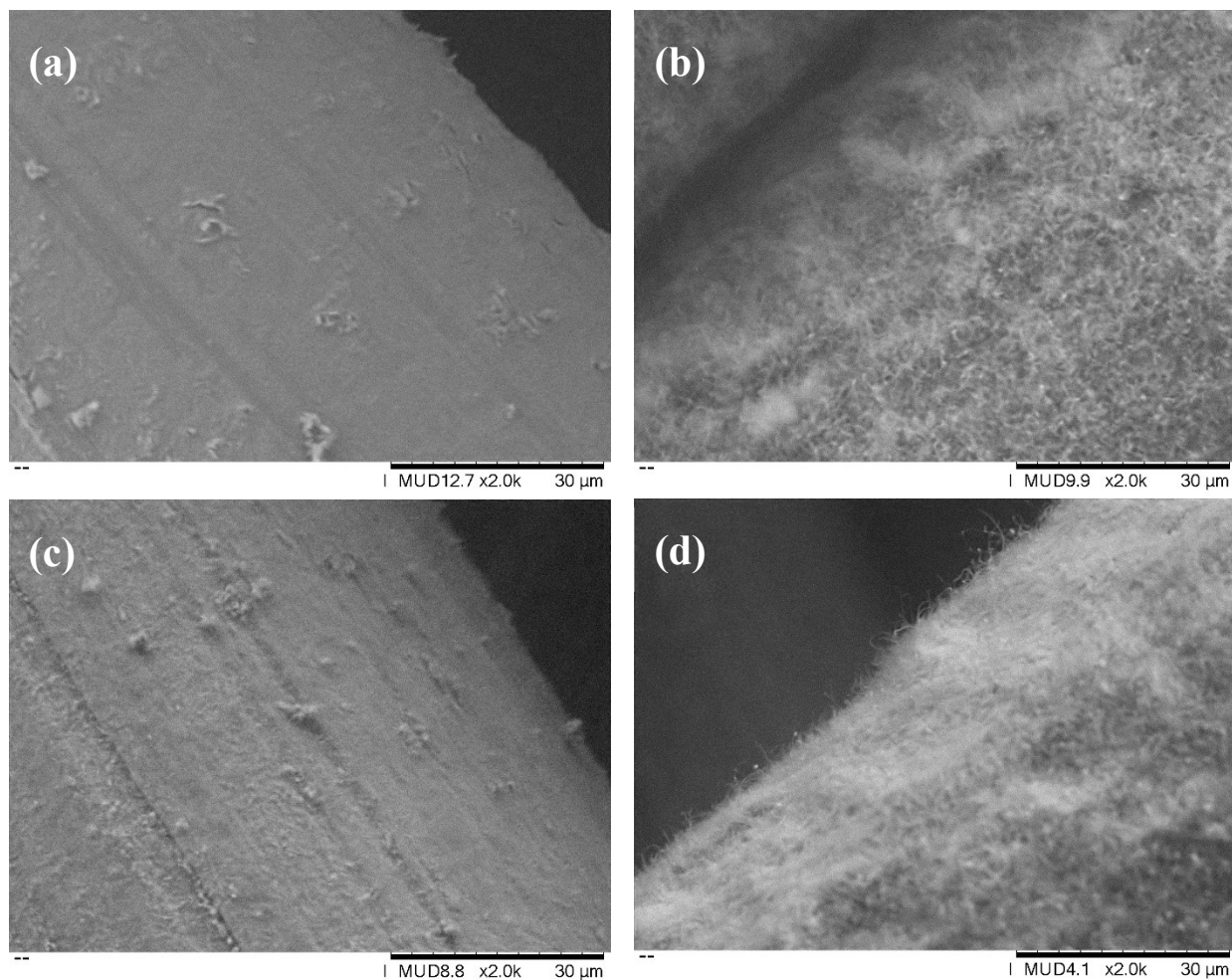


Figure F 1 Micrographes obtenus avec le MEB de table pour les gaines en fonction des conditions d'attaque à l'acide (HCl) et d'acétylène (C₂H₂). (a) HCl : 0 min ; C₂H₂ : 5 min à 45 sccm, (b) HCl : 5 min ; C₂H₂ : 5 min à 45 sccm, (c) HCl : 0 min ; C₂H₂ : 2 min à 68 sccm, (d) HCl : 5 min ; C₂H₂ : 2 min à 68 sccm

Comme il est possible d'observer sur la Figure F 1, le protocole de 2 min à 68 sccm d'acétylène avec 5 min d'attaque à l'acide comme prétraitement est le protocole optimal pour les gaines d'acier inoxydable. Shan Gao, une autre étudiante ayant travaillé sur ces substrats a effectivement obtenu de bons résultats de MEB plus puissant présenté dans la Figure F 2.

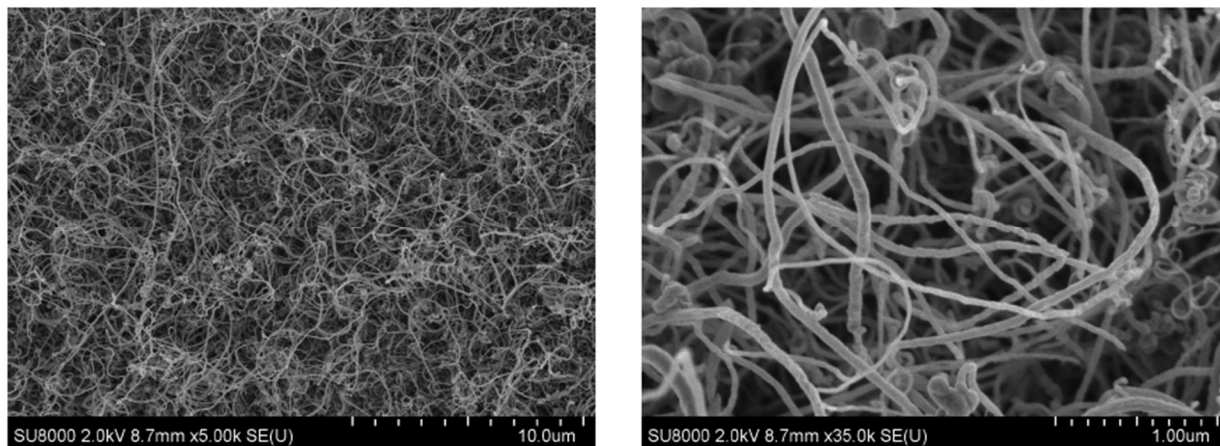


Figure F 2 Micrographes des manipulations de Shan Gao pour les gaines d'acier inoxydable utilisant la procédure 5 min d' HCl , 3 min de C_2H_2 à 68 sccm.

Tube poreux

Les tubes poreux sont aussi un autre substrat potentiel étudié. Shan Gao a aussi été capable de synthétiser des NTC sur cette surface comme il est possible de l'observer dans la Figure F 3.

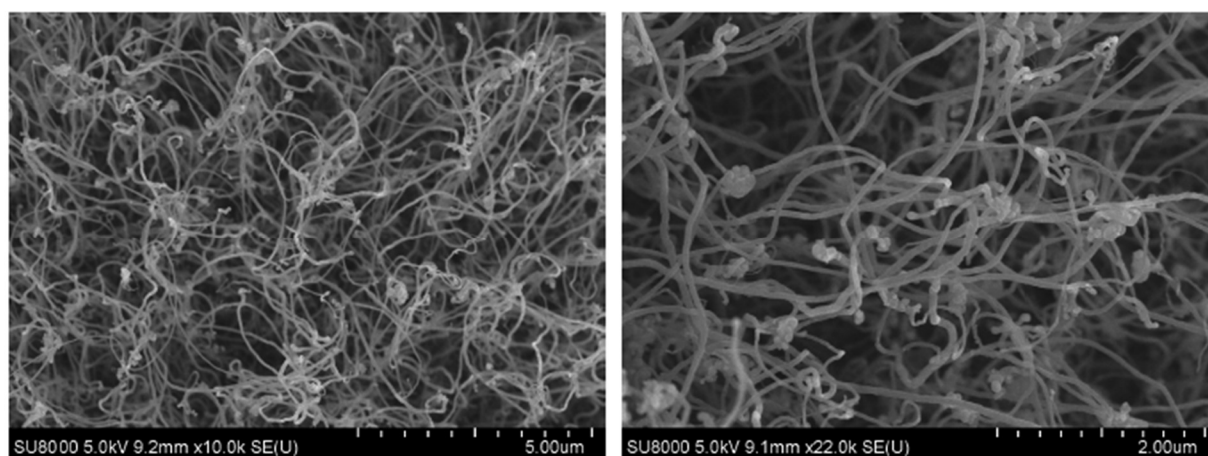


Figure F 3 : Micrographes des manipulations de Shan Gao pour les tubes poreux d'acier inoxydable utilisant la procédure 5 min d' HCl , 3 min de C_2H_2 à 68 sccm