



(11)

EP 2 376 673 B1

(12)

FASCICULE DE BREVET EUROPEEN

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
07.12.2016 Bulletin 2016/49

(51) Int Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **10700046.5**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/EP2010/050022

(22) Date de dépôt: **05.01.2010**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2010/079154 (15.07.2010 Gazette 2010/28)

(54) **PROCEDE DE REALISATION D'UN DEPOT DE NANOPARTICULES A ADHERENCE AUGMENTEE
ET DISPOSITIF POUR LA MISE EN UVRE D'UN TEL PROCEDE**

**VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR ABLAGERUNG VON NANOPARTIKELN MIT HOHER
HAFTKRAFT**

METHOD AND APPARATUS FOR DEPOSITION OF HIGHLY ADHESIVE NANOPARTICLES

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL
PT RO SE SI SK SM TR**

- **GRUSS, Jean-Antoine**
F-38170 Seyssinet (FR)
- **PONCELET, Olivier**
F-38000 Grenoble (FR)

(30) Priorité: **06.01.2009 FR 0950036**

(74) Mandataire: **Ilgart, Jean-Christophe et al**
BREVALEX
95, rue d'Amsterdam
75378 Paris Cedex 8 (FR)

(43) Date de publication de la demande:
19.10.2011 Bulletin 2011/42

(73) Titulaire: **Commissariat à l'Énergie Atomique
et aux Énergies Alternatives**
75015 Paris (FR)

(56) Documents cités:
WO-A-2007/065446 US-A1- 2004 086 648
US-A1- 2006 093 746

(72) Inventeurs:
• **PHAN, Hai Trieu**
F-38000 Grenoble (FR)

EP 2 376 673 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

DOMAINE TECHNIQUE ET ART ANTÉRIEUR

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte à un procédé de dépôt de nanoparticules dont l'adhérence est améliorée, par exemple pour la réalisation de surfaces d'échanges thermiques à performances thermiques améliorées.
- [0002]** Les échangeurs thermiques permettent le transfert de chaleur entre une surface, dite surface d'échange thermique, et un fluide. Ceux-ci comportent souvent des structures d'échange thermique non ouvertes, telles que des tubes ou des plaques de forme complexe, de grande taille et dont les matériaux sont divers, tels que les métaux, les polymères
- 10 ou les céramiques.
- [0003]** Le fluide, en s'évaporant sur la surface, extrait la chaleur de la surface, le fluide est mis en mouvement pour évacuer la chaleur extraite.
- [0004]** Une caractéristique importante dans le choix d'une surface d'échange thermique est la résistance thermique de celle-ci. La résistance thermique est proportionnelle au rapport $1/hS$, h étant le coefficient d'échange thermique entre
- 15 la paroi d'échange et le fluide, et S étant l'aire de la surface d'échange. On cherche à réduire cette résistance thermique, or la surface S étant généralement imposée, on cherche donc à augmenter h . L'augmentation de h peut être obtenue par structuration de la surface. Dans le cas d'applications à forts flux de chaleur, on cherche à retarder l'apparition du flux critique d'ébullition, qui correspond à l'apparition d'un film de vapeur sur la surface, et au-delà duquel l'échange thermique se dégrade considérablement. Il y a alors surchauffe de la surface qui peut mener à sa destruction.
- 20 **[0005]** Or, il a été constaté que des surfaces ayant des propriétés de grande mouillabilité, offraient des très bonnes performances de transfert thermiques en ébullition. Cette constatation a été exposée dans le document : Y. Takata, S. Hidaka, JM Cao, T. Nakamura, H. Yamamoto, M. Masuda, T. Ito, "Effect of Surface Wettability on boiling and evaporation", in Energy 30 (2005) 209-220, le document : S. Ujereh, T. Fisher, I. Mudawar, "Effects of Carbon Nanotube Arrays on Nucleate Pool Boiling" in Int.J. of Heat and Mass Transfer 50(2007) 4023-4038 et dans le document S. Kim, H. Kim
- 25 H.D., Kim, S. Ahn, M.H. Kim, J. Kim and G. C. Park, "Experimental Investigation of Critical Heat Flux Enhancement by Micro/Nanoscale Surface Modification in Pool Boiling", ICNMM2008, June 23-25, 2008, Darmstadt, Germany. En effet il a été constaté que, lorsque l'angle de contact des gouttes de liquide sur une surface était proche de 0° , le coefficient d'échange thermique était nettement amélioré.
- [0006]** La réalisation de surfaces offrant une bonne mouillabilité peut être obtenue par le dépôt de petites particules sur ladite surface, par exemple des particules nanométriques, appelées également nanoparticules, ces particules offrant de bonnes propriétés de mouillabilité vis-à-vis du fluide mis en oeuvre dans l'échangeur thermique.
- 30 **[0007]** Le dépôt de telles particules sur une surface peut être obtenu par différentes méthodes.
- [0008]** Un premier type de méthode consiste à déposer un film mince de particules sur la surface.
- [0009]** Une première méthode consiste à déposer un film dit de LANGMUIR-BLODGETT sur la surface, ce film est
- 35 composé d'une monocouche ou d'une pluralité de couches de molécules amphiphiles, i.e. offrant une extrémité hydrophile et une extrémité hydrophobe. Une goutte d'un solvant contenant de telles molécules est introduite dans un bac rempli d'eau ultra-pure. Les molécules se répartissent sous la forme d'un film à la surface de l'eau. Après évaporation du solvant, l'extrémité hydrophile des molécules est orientée vers l'eau et l'extrémité hydrophobe des molécules est orientée en éloignement de la surface d'eau.
- 40 **[0010]** Les molécules se rassemblent de sorte à réduire l'espace entre elles et on immerge le substrat à recouvrir perpendiculairement à la surface de l'eau. Le film de molécule adhère au substrat du fait de la pression capillaire. Il est alors possible d'empiler plusieurs dizaines de films. Cette technique est relativement complexe et longue à mettre en oeuvre. Par ailleurs, elle ne s'applique qu'aux substrats offrant une surface plane, ou pour le moins aux surfaces offrant une configuration relativement simple.
- 45 vapeur d'organo-métalliques, ou le PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) le dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Ces procédés s'appliquent à des substrats dont les surfaces à recouvrir sont ouvertes et de taille limitée.
- [0011]** Par exemple, le MOCVD et le PECVD ne s'appliquent qu'aux substrats dont le diamètre est inférieur à 25 cm. En effet, il est difficile de contrôler l'homogénéité du dépôt sur des surfaces de taille importante.
- 50 **[0012]** Par ailleurs ces procédés nécessitent des températures de dépôt très élevées, comprises entre 300°C et 800°C , ce qui les rend inapplicables aux dépôts de particules sur des substrats polymères.
- [0013]** Il existe également un autre procédé pour déposer des particules sur une surface, par lequel Le dépôt est obtenu par ébullition d'une solution contenant des nanoparticules, appelée également nanofluide, à pression atmosphérique.
- 55 **[0014]** Le dépôt de nanoparticules à la surface du substrat est expliqué par l'évaporation du microfilm liquide développé en dessous de chaque bulle de vapeur, ce nanofluide contenant des nanoparticules.
- [0015]** Ce procédé est décrit dans le document S. J. Kim, I.C. Bang, J. Buongiorno, L.W. Hu, "Surfaces Wettability Change during Pool Boiling of Nanofluides and its effect on Critical Heat Flux", Int. J. Heat and Mass Transfer 50 (2007)

4105-4116.

[0016] Ce procédé peut s'appliquer à des substrats de forme complexe, cependant le film de nanoparticules ainsi réalisé n'adhère pas de manière suffisante sur le substrat, le film pouvant être facilement détruit.

[0017] C'est par conséquent un but de la présente invention d'offrir un procédé de dépôt de particules de petites tailles, plus particulièrement de nanoparticules, simple et pouvant s'appliquer à des surfaces de formes complexes.

[0018] C'est également un but de la présente invention d'offrir des échangeurs thermiques d'efficacité améliorée.

[0019] US2004086648 décrit un procédé de dépôt de particules nanométriques ayant lieu sous conditions de pression supérieures à la pression atmosphérique et à température élevée. A différence de l'invention, le dépôt s'effectue par réaction chimique entre la solution et la surface.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0020] Les buts précédemment énoncés sont atteints par la nanostructuration de la surface d'un substrat obtenue par le dépôt de nanoparticules en mettant en contact la surface à recouvrir avec un nanofluide, la surface à recouvrir étant également chauffée, le nanofluide étant maintenu sous une pression supérieure à la pression atmosphérique, de sorte que le dépôt s'effectue par ébullition.

[0021] La mise sous pression du nanofluide a pour effet d'augmenter la température d'ébullition, ce qui permet d'augmenter la température à laquelle le nanofluide peut être chauffé, améliorant ainsi l'adhérence du dépôt sur la surface.

[0022] En d'autres termes, les conditions du dépôt sont telles qu'elles permettent un dépôt sous une température d'ébullition élevée supérieure à la température d'ébullition standard. Ces températures permettent cependant d'effectuer des dépôts sur des substrats en polymère.

[0023] En agissant sur la température d'ébullition du nanofluide, la tenue du dépôt de nanoparticules est nettement améliorée. La température d'ébullition correspond à la température de saturation, cette température dépend de la pression.

[0024] Par exemple, on applique une pression au nanofluide de sorte que sa température d'ébullition soit comprise entre 150°C et 200°C.

[0025] De manière avantageuse, la durée de la phase de dépôt est supérieure à 10 mn, améliorant de manière considérable l'homogénéité du dépôt de nanoparticules.

[0026] Dans une variante de réalisation, des zones discrètes du substrat sont chauffées afin d'effectuer des structurations localisées et non une structuration totale de la surface du substrat.

[0027] La présente invention a alors principalement pour objet un procédé de dépôt de particules nanométriques sur au moins une partie de la surface d'un substrat comportant les étapes :

- a) chauffage d'un liquide contenant lesdites particules de taille nanométrique à une température proche de sa température d'ébullition,
- b) chauffage de ladite au moins une partie de la surface du substrat à une température sensiblement égale à ladite température d'ébullition,
- c) mise en contact du liquide avec la surface,
- d) ébullition du liquide sur ladite surface à une température supérieure à sa température d'ébullition standard, provoquant le dépôt des dites nanoparticules sur la surface,

dans lequel lesdites étapes a), b) et c) ont lieu sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

- c) mise en contact du liquide avec la surface,
 - d) ébullition du liquide sur ladite surface à une température supérieure à sa température d'ébullition standard, provoquant le dépôt des dites nanoparticules sur la surface,
- dans lequel lesdites étapes a), b) et c) ont lieu sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

[0028] De manière avantageuse, l'étape c) est réalisée par écoulement du liquide le long de la surface, l'écoulement du liquide le long de la surface ayant lieu à une vitesse faible, par exemple inférieure ou égale à 0,1 m/s

[0029] Par exemple, la pression appliquée est comprise entre 5 bars et 10 bars, de sorte à avoir une température d'ébullition du fluide comprise entre 150°C et 200°C.

[0030] La concentration de particules dans le liquide est, par exemple comprise entre 0,01 % et 1% en masse.

[0031] Les particules déposées peuvent être du TiO₂, du SiO₂, du alpha-Al₂O₃, du gamma-Al₂O₃, de la boehmite AlO(OH), de la gibbsite, Al(OH)₃ du ZrO₂, du HfO₂, du SnO₂, du Sb₂O₅, du Ta₂O₅, du Nb₂O₅, du ZnO et/ou de l'argent, et le fluide est de l'eau ou de l'éthylène glycol.

[0032] Dans une variante de réalisation, la surface est chauffée au niveau de zones discrètes.

[0033] La présente invention a également pour objet un procédé de réalisation de surface d'échange thermique pour

un échangeur thermique mettant en oeuvre le procédé selon la présente invention, les particules déposées étant des particules offrant des propriétés de bonne mouillabilité vis-à-vis du fluide d'échange thermique destiné à être mis en oeuvre dans l'échangeur thermique.

[0034] Dans un exemple de réalisation, on effectue, préalablement au dépôt des particules présentant une bonne mouillabilité, une première phases comportant les étapes a), b) et c), les particules étant des particules présentant une faible mouillabilité vis-à-vis dudit fluide d'échange thermique, de sorte à former une couche de particules de faible mouillabilité entre le substrat et la couche de particules à bonne mouillabilité.

[0035] Un dispositif adapté pour réaliser le dépôt de particules de taille nanométrique sur au moins une partie de la surface d'un substrat, comporte une première enceinte destinée à contenir un liquide chargé avec lesdites particules de taille nanométrique à déposer, la première enceinte étant sous une pression supérieure à la pression atmosphérique et comportant des moyens de chauffage dudit liquide aptes à porter le liquide à sa température d'ébullition, une deuxième enceinte pressurisée à une pression sensiblement égale à celle de la première enceinte, à l'intérieur de laquelle a lieu le dépôt des dites nanoparticules, des moyens de chauffage étant prévus pour chauffer la au moins une partie de la surface du substrat à ladite température d'ébullition, la première enceinte étant connectée à la deuxième enceinte pour permettre l'alimentation de la deuxième enceinte avec le liquide porté sensiblement à sa température d'ébullition, de sorte que le liquide entre en ébullition lorsqu'il est en contact de ladite au moins une partie de la surface chauffée.

[0036] Dans un exemple avantageux, la deuxième enceinte est formée au moins partiellement directement par le substrat, ledit substrat délimitant un canal avec deux extrémités ouvertes, le dépôt ayant lieu sur au moins une partie de la surface du canal, et au moins l'une extrémité étant destinée à être connectée à la première enceinte.

[0037] Le dispositif peut comporter une deuxième connexion pour renvoyer le liquide dans la première enceinte après son passage dans la deuxième enceinte, de sorte à former un circuit fermé, l'ensemble du circuit étant pressurisé.

[0038] Dans un exemple de réalisation, la première et la deuxième enceinte sont confondues.

[0039] Avantageusement, le dispositif selon l'invention peut comporter des moyens pour faire circuler à faible vitesse le liquide le long de la surface du substrat, par exemple une pompe hydraulique

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0040] La présente invention sera mieux comprise à l'aide de la description qui va suivre et des dessins en annexe sur lesquels :

- la figure 3B est une vue agrandie de la figure 3A,
- les figures 4A à 4D sont des représentations schématiques de différents exemples de surfaces pouvant être structurées grâce au procédé selon la présente invention,
- la figure 5 est une représentation schématique d'une surface structurée, de manière discrète, grâce au procédé selon la présente invention,

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0041] Le procédé de dépôt de nanoparticules qui va être décrit ci-dessous peut être utilisé pour réaliser des dépôts sur tous types d'objets ayant des fonctions diverses. Une application avantageuse de telles surfaces est l'échange thermique, mais la présente invention n'est en aucun cas limitée à une telle application.

[0042] Sur les figures 1A à 1C, on peut voir les étapes du procédé selon la présente invention appliqué à un substrat 2 muni d'une surface 4 sur laquelle on souhaite déposer des particules 6 de taille nanométrique, désignées par la suite nanoparticules.

[0043] Selon la présente invention, on utilise une solution liquide contenant les nanoparticules 6, appelée par la suite nanofluide 8.

[0044] Cette solution est mise en contact avec la surface 4 du substrat 2. Le nanofluide 8 est porté à une température proche de sa température d'ébullition et avantageusement légèrement inférieure à sa température d'ébullition, le substrat 2 est également chauffé sensiblement au dessus de la température d'ébullition.

[0045] Selon la présente invention, on cherche à effectuer le dépôt sous une température d'ébullition la plus haute possible. Pour cela, d'une part on choisit un liquide dont la température d'ébullition standard est élevée, et d'autre part on met le nanofluide 8 sous pression, afin d'augmenter la température d'ébullition du nanofluide 8, de sorte qu'elle soit supérieure à sa température d'ébullition standard. L'expression « sous pression » signifie, dans la présente demande, sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

[0046] En effet, les inventeurs ont constaté que l'adhérence de la couche de nanoparticules déposée était augmentée en augmentant la température à laquelle le dépôt avait lieu. La température élevée modifie la structure du dépôt effectué en regard de l'art antérieur et améliore de manière sensible l'adhérence des nanoparticules sur la surface 4. En effet, selon les inventeurs, la température élevée permet une cristallisation in situ et augmente les forces de Van der Waals

entre le substrat et les nanoparticules.

[0047] Des bulles de vapeur 9 sont présentes dans le nanofluide 8, comme cela est schématisé sur la figure 1A. Le liquide, dans lequel les nanoparticules 6 sont dispersées, s'évapore comme cela est schématisé sur la figure 1B, les nanoparticules adhèrent alors à la surface 4 du substrat 2, et forment une couche de nanoparticules 10 (figure 1C).

[0048] L'épaisseur de la couche de nanoparticules 10 peut être calculée à partir de la relation suivante :

$$\delta = -\delta_0 \ln(1 - kt) / k \quad (I)$$

avec $\dot{\delta}_0$ la vitesse de dépôt initiale (en m/s) donnée par la relation (III) suivante, t le temps d'ébullition en seconde et k une constante définie par la relation (II) suivante :

$$k = \frac{Q_{eva}}{v_0 \rho_f H_{fg}} \quad (II)$$

avec Q_{eva} est le flux de chaleur servant à évaporer le liquide en W/m².

$$\dot{\delta} \approx \frac{3}{2} \frac{\delta_m \varphi Q}{D_b \rho_g H_{fg}} \quad (III)$$

avec φ la concentration volumique des nanoparticules dans le fluide, Q le flux de chaleur surfacique en W/m, ρ_g la masse volumique en phase gazeuse en kg/m³ et H_{fg} la chaleur latente pour passer de la phase liquide à la phase vapeur.

[0049] Le matériau des nanoparticules est par exemple du TiO₂, SiO₂ ou bien encore du alpha-Al₂O₃, du gamma-Al₂O₃, de la boehmite AlO(OH), de la gibbsite Al(OH)₃, du ZrO₂, du HfO₂, du SnO₂, du Sb₂O₅, du Ta₂O₅, du Nb₂O₅, du ZnO et/ou de l'argent, et le liquide les contenant peut être, par exemple de l'eau ou de l'éthylène glycol.

[0050] La pression du nanofluide est telle que la température d'ébullition du liquide est comprise entre 150°C et 200°C, la pression est alors comprise entre 5 bars et 10 bars.

[0051] Sur la figure 2, on peut voir un exemple d'un dispositif 12 de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention appliqué au dépôt de nanoparticules sur la surface intérieure 4 d'un tube 2.

[0052] Le dispositif 12 comporte une première enceinte 14 dans laquelle le nanofluide 8 est destiné à être porté à ébullition sous pression, la première enceinte 14 est donc équipée de moyens de chauffage représentés de manière schématique et désignés par la référence 16 et des moyens de pressurisation représentés de manière schématique et désignés par la référence 18.

[0053] De manière avantageuse, un système d'agitation 19 est prévu dans la première enceinte 14 pour garantir une concentration sensiblement homogène en particules du nanofluide qui sera injecté pour effectuer le dépôt.

[0054] Le dispositif comporte également une deuxième enceinte 20 dans laquelle a effectivement lieu le dépôt, un conduit 21 est prévu entre la première enceinte 14 et la deuxième enceinte 20 pour amener le nanofluide sensiblement à sa température d'ébullition sous pression à l'intérieur de la deuxième enceinte 20.

[0055] La solution comprenant les nanoparticules « prêtes à être déposées » est introduite dans la deuxième enceinte 20. Les nanoparticules ont été réalisées préalablement et ajoutées à une solution pour former le nanofluide.

[0056] Dans l'exemple représenté, la deuxième enceinte 20 est formée directement par le tube à traiter.

[0057] Une pompe 26 pour amener le nanofluide de la première enceinte 14 vers la deuxième enceinte 20 peut être prévue.

[0058] Par ailleurs, un conduit 22 est également prévu entre la deuxième enceinte 20 et la première enceinte 14 ramenant le fluide du tube à l'enceinte 14.

[0059] Le dispositif de dépôt comporte également des moyens de chauffage 24 du substrat dans la deuxième enceinte, dans le cas particulier représenté, les moyens de chauffage sont externes à la première enceinte formée directement par le tuyau à recouvrir.

[0060] Ces moyens de chauffage 24 peuvent être de tout type, par exemple ils peuvent être électriques, par couplage électromagnétique, indirect par un échangeur de chaleur au moyen d'un fluide. On peut même prévoir de disposer le tube, et plus généralement le substrat dans un four. Tout autre type de chauffage connu de l'homme du métier est applicable.

[0061] A titre d'exemple, la concentration en nanoparticules du fluide peut être comprise entre 0,01% et 1% en masse.

[0062] La pression au sein de la première enceinte 14 est comprise entre 5 bars et 10 bars et la température d'ébullition est comprise entre 150°C et 200°C.

[0063] Le flux de chaleur appliqué au tube est compris entre 0.1 W/cm^2 et 100 W/cm^2 .

[0064] Nous allons maintenant expliquer le dépôt de nanoparticules selon la présente invention.

[0065] Le nanofluide est chauffé à sa température d'ébullition T_e sous 5 à 10 bars dans l'enceinte 14

[0066] La pression au sein de la première enceinte 14 est comprise entre 5 bars et 10 bars et la température d'ébullition est comprise entre 150°C et 200°C .

[0067] Le flux de chaleur appliqué au tube est compris entre 0.1 W/cm^2 et 100 W/cm^2 .

[0068] Nous allons maintenant expliquer le dépôt de nanoparticules selon la présente invention.

[0069] Le nanofluide est chauffé à sa température d'ébullition T_e sous 5 à 10 bars dans l'enceinte 14

[0070] Le tube 2 est chauffé sensiblement à ladite température d'ébullition T_e .

[0071] Lorsque la nanofluide est à une température légèrement inférieure à sa température d'ébullition, il est envoyé dans le tube 2 chauffé, au moyen de la pompe 26.

[0072] De manière avantageuse, le nanofluide est injecté à très faible vitesse dans le tube pour assurer une concentration constante du fluide à l'intérieur du tube sur toute sa longueur et donc un dépôt plus homogène toute le long du tube. La vitesse d'écoulement du nanofluide est de l'ordre de $0,1 \text{ m/s}$. Cette circulation présente l'avantage d'assurer l'évacuation des bulles de vapeur générées au sein du nanofluide.

[0073] De manière avantageuse, on fait circuler du nanofluide pendant un temps prolongé, avantageusement au moins 10 min pour améliorer l'homogénéité de la couche déposée. En effet, il a été constaté que plus la durée du dépôt était longue, plus la couche déposée présentait une structure homogène.

[0074] Dans l'exemple représenté, le dispositif fonctionne en boucle fermée, le nanofluide après son passage dans le tube est renvoyé dans l'enceinte, pour être ensuite réinjecté dans le tube. Dans l'enceinte, le nanofluide est à nouveau chauffé. On peut prévoir de recharger le fluide en nanoparticules. Le fonctionnement en boucle fermée permet de réaliser une installation entièrement sous pression, ce qui simplifie sa réalisation, notamment au niveau des étanchéités. Mais il est bien entendu qu'un dispositif avec un circuit ouvert et utilisable.

[0075] Dans le cas où l'on souhaite réaliser des surfaces d'échange thermique pour des échangeurs thermiques, on peut réaliser des dépôts de nanoparticules offrant des bonnes propriétés de mouillabilité vis-à-vis du fluide qui sera mis en oeuvre dans l'échangeur thermique. Dans le cas où le fluide mis en oeuvre est l'eau, les nanoparticules présentent des propriétés hydrophile. L'expression « des nanoparticules offrant des bonnes propriétés de mouillabilité vis-à-vis d'un fluide » signifie que le matériau, dont sont composées les nanoparticules, formant une surface plane, offre lui-même des bonnes propriétés de mouillabilité vis-à-vis de fluide, i.e. l'angle de contact entre la bord extérieur d'une goutte de fluide et la surface plane est inférieur à 90° . Dans le cas de l'eau, la surface est dite hydrophile. La faible mouillabilité signifie que l'angle de contact entre une goutte de fluide et la surface plane est supérieur à 90° recouvrant la première couche 28 de nanoparticules très mouillantes.

[0076] On réalise donc, dans le cas où le fluide utilisé dans l'échangeur thermique est de l'eau ou une solution aqueuse, une première couche 28 hydrophobe déposée sur le substrat et une deuxième couche hydrophile 30 déposée sur la première couche 28. Comme cela est schématisé sur la figure 3B, les germes de vapeur 27 apparaissent avec une énergie moindre du fait de la couche hydrophobe 28, tout en offrant des propriétés excellentes des surfaces très mouillantes grâce à la couche hydrophile 30. En effet, la couche hydrophile 30 facilite le détachement des bulles de vapeur 9 et le remouillage de la surface.

[0077] Cette structuration permet donc d'avoir une énergie pour initier la nucléation plus faible que dans le cas d'une structuration obtenue uniquement à l'aide de nanoparticules mouillantes.

[0078] Les figures 4A à 4D sont des représentations schématiques de différentes formes de pièces dont une partie des surfaces peut être traitée grâce au procédé selon la présente invention. On peut voir que des surfaces de forme complexe, de type fermé, peuvent être structurées simplement par la présente invention.

[0079] Sur la figure 4A, il s'agit d'un substrat plan muni d'une surface plane 102.

[0080] Sur la figure 4B, il s'agit d'un tube, dont la structuration de la surface intérieure a été décrite en relation avec la figure 2.

[0081] Sur la figure 4C, le substrat 202 a la forme d'une pyramide tronquée à base carrée creuse.

[0082] Sur la figure 4D, le substrat 302 a la forme d'un contenant de type ballon muni d'un orifice.

[0083] Les flèches Q symbolisent le flux thermique auquel est soumis le substrat en vu du dépôt.

[0084] De manière avantageuse, les pièces délimitant un canal, dont la surface est destinée à être structurée, sont particulièrement adaptées au dépôt suivant le dispositif de la figure 1.

[0085] Le procédé décrit en relation avec la figure 2 permet avantageusement d'utiliser directement le tube comme enceinte pressurisée à l'intérieur de laquelle on effectue le dépôt, ce qui simplifie le dispositif et permet de s'affranchir, au moins partiellement, des problèmes de tailles des substrats à traiter.

[0086] Dans le cas d'un substrat de forme ouverte, le dispositif dispose d'une deuxième enceinte distincte du substrat, celui-ci étant disposé dans la deuxième enceinte. Dans ce cas, une structuration aura lieu sur toutes les surfaces du substrat accessibles au nanofluide.

[0087] Un dispositif de dépôt comportant une seule enceinte pressurisée dans laquelle le nanofluide est chauffé à sa

température d'ébullition et dans laquelle le substrat est plongé et chauffé est également envisageable. Dans ce cas, le dépôt de nanoparticules a lieu sur toutes les surfaces du substrat accessibles au nanofluide.

[0088] Le dispositif de la figure 2 est particulièrement adapté à la structuration de surfaces fermées et présente l'avantage de structurer des substrats de tailles quelconques, puisque celles-ci ne sont pas limitées par la taille d'une installation dans laquelle le substrat devrait être introduit.

[0089] En outre, il est possible d'effectuer le dépôt sur différents types de matériaux puisque la température d'ébullition du nanofluide est ajustable en modifiant la pression régnant dans le dispositif, et ceci en fonction du matériau. On peut donc envisager d'effectuer des dépôts sur des polymères, par exemple du PC (polycarbonate) ou du PEEK (Polyetheretherketone), du PEI (Polyetherimide), du PSU (Polysulfone), du PPSU (Polyphénylsulfone), du PA (Polyamide), du POM (Polyoxyméthylène), du PBI (Polybenzimidazole), du PPS (Sulfure de polyphénylène) sur des matériaux métalliques.

[0090] En outre, le procédé selon l'invention permet d'effectuer des dépôts plus rapides et plus homogènes que dans le cas de dépôt à pression atmosphérique.

[0091] Par ailleurs, le dépôt obtenu grâce à l'invention est poreux, ce qui a pour effet d'augmenter la surface spécifique, qui est favorable au remouillage dans le cas d'un échangeur thermique.

[0092] La porosité du dépôt est comprise entre 25% et 80%, et avantageusement de l'ordre de 40%.

[0093] La porosité du dépôt obtenu selon l'invention est également favorable dans le cas, par exemple de nanoparticules utilisées en tant que catalyseur. On peut utiliser des nanoparticules ayant le rôle de catalyseur comme Pd, Pt, Ni, CeO ou réaliser le support sous forme nanoporeuse pour y déposer des particules de catalyseur.

[0094] Dans les exemples décrits précédemment, on cherche à réaliser un dépôt uniforme et continu sur une surface d'un substrat. Mais, grâce à l'invention, il est également possible de réaliser, de manière très simple, une structuration discrète d'une surface, comme cela est représenté sur la figure 5. La surface du substrat comporte des zones 32 que l'on souhaite recouvrir d'une couche de nanoparticules et des zones 34 que l'on souhaite ne pas recouvrir de nanoparticules. Pour cela, il suffit de ne chauffer que les zones 32 où l'on souhaite effectuer un dépôt de nanoparticules. On applique alors des flux de chaleur Q dans des zones 32, tout en faisant circuler le nanofluide bouillant à la fois sur les zones chauffées 32 et les zones non chauffées 34. Le dépôt s'effectue alors de manière locale au niveau des zones chauffées 32.

[0095] Des essais ont été effectués pour montrer l'efficacité du procédé selon la présente invention sur l'adhérence des particules sur le substrat.

[0096] Les essais ont consisté à effectuer des dépôts de nanoparticules sur une surface chauffée à partir d'une goutte de nanofluide. Dans le cas présent, il s'agit de SiO₂ dans de l'eau. Le substrat est en aluminium. Des dépôts à trois températures de chauffage du substrat et du nanofluide ont été effectués, 80°C, 110°C et 175°C.

[0097] Les nanoparticules se déposent sur la surface du substrat. Une abrasion d'une partie de la surface est ensuite effectuée au moyen d'un appareil appelé le « Taber 5750® ».

[0098] Visuellement il a été observé que plus la température est élevée, plus le dépôt est homogène.

[0099] L'adhérence des particules déposées a été mesurée par mesure du profil des surfaces abrasées et non abrasées au moyen d'un profilomètre, le pourcentage de particules enlevées par l'abrasion pour chaque température est rassemblé dans le tableau ci-dessous :

Température de dépôt	Pourcentages de particules enlevées par abrasion
80°C	75%
110°C	50%
175°C	33%

[0100] On constate donc que, plus la température de dépôt est élevée plus l'adhérence des nanoparticules sur le substrat est bonne.

[0101] Le procédé de dépôt selon la présente invention est particulièrement adapté à la réalisation d'échangeurs thermiques diphasiques, de thermosiphons diphasiques, de caloducs et pour effectuer des traitements hydrophile ou hydrophobe de surfaces.

Revendications

1. Procédé de dépôt de particules nanométriques sur au moins une partie de la surface d'un substrat comportant les étapes :

- a) chauffage d'un liquide contenant lesdites particules de taille nanométrique à une température proche de sa température d'ébullition,
- b) chauffage de ladite au moins une partie de la surface du substrat à une température sensiblement égale à ladite température d'ébullition,
- c) mise en contact du liquide avec la surface,
- d) ébullition du liquide sur ladite surface à une température supérieure à sa température d'ébullition standard, provoquant le dépôt des dites nanoparticules sur la surface,
- dans lequel lesdites étapes a), b) et c) ont lieu sous une pression supérieure à la pression atmosphérique.

2. Procédé de dépôt selon la revendication 1, dans lequel l'étape c) est réalisée par écoulement du liquide le long de la surface.

3. Procédé de dépôt selon la revendication précédente, dans lequel l'écoulement du liquide le long de la surface a lieu à une vitesse inférieure ou égale à 0,1 m/s

4. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel la pression appliquée est comprise entre 5 bars et 10 bars, de sorte à avoir une température d'ébullition du liquide comprise entre 150°C et 200°C.

5. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel la concentration de particules dans le liquide est comprise entre 0,01 % et 1% en masse.

6. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 1 à 4, dans lequel les particules sont du TiO_2 , du SiO_2 , du $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, du $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de la boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, du ZrO_2 , du HfO_2 , du SnO_2 , du Sb_2O_5 , du Ta_2O_5 , du Nb_2O_5 , du ZnO et/ou de l'argent, et le liquide est de l'eau ou de l'éthylène glycol.

7. Procédé de dépôt selon l'une des revendications 1 à 6, dans lequel la surface est chauffée au niveau de zones discrètes.

8. Procédé de réalisation de surface d'échange thermique pour un échangeur thermique mettant en oeuvre le procédé selon l'une des revendications précédentes, les particules déposées étant des particules offrant des propriétés de bonne mouillabilité vis-à-vis du fluide d'échange thermique destiné à être mis en oeuvre dans l'échangeur thermique.

9. Procédé de réalisation de surface d'échange thermique pour un échangeur thermique selon la revendication précédente, dans lequel on effectue, préalablement au dépôt des particules présentant une bonne mouillabilité, une première phases comportant les étapes a), b) et c), les particules étant des particules présentant une faible mouillabilité vis-à-vis dudit fluide d'échange thermique, de sorte à former une couche de particules de faible mouillabilité entre le substrat et la couche de particules à bonne mouillabilité.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Ablagern von Nanopartikeln auf zumindest einem Teil der Oberfläche eines Substrats, umfassend die nachfolgenden Schritte:

- a) Erhitzen einer Flüssigkeit, die die Partikel mit nanometrischer Größe enthält, auf eine Temperatur nahe ihrer Siedetemperatur,
- b) Erhitzen des zumindest einen Teils der Oberfläche des Substrats auf eine Temperatur, die im Wesentlichen gleich der Siedetemperatur ist,
- b) Inkontaktbringen der Flüssigkeit mit der Oberfläche,
- d) Sieden der Flüssigkeit auf der Oberfläche bei einer Temperatur höher als ihre Siede-Standardtemperatur, wodurch das Ablagern der Nanopartikel auf der Oberfläche hervorgerufen wird,

wobei die Schritte a), b) und c) unter einem Druck erfolgen, der höher als der Atmosphärendruck ist.

2. Ablagerungsverfahren nach Anspruch 1, wobei der Schritt c) durch Abfließen der Flüssigkeit entlang der Oberfläche erfolgt.

3. Ablagerungsverfahren nach dem vorangehenden Anspruch, wobei das Abfließen der Flüssigkeit entlang der Ober-

fläche mit einer Geschwindigkeit kleiner oder gleich 0,1 m/s erfolgt.

4. Ablagerungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der aufgebrachte Druck zwischen 5 bar und 10 bar liegt, so dass eine Siedetemperatur der Flüssigkeit zwischen 150 °C und 200 °C vorliegt.
5. Ablagerungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Konzentration der Partikel in der Flüssigkeit zwischen 0,01 Masse-% und 1 Masse-% liegt.
6. Ablagerungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Partikel TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$, Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZnO und/oder Silber ist und die Flüssigkeit Wasser oder Ethylenglykol ist.
7. Ablagerungsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Oberfläche im Bereich diskreter Zonen erhitzt wird.
8. Verfahren zum Herstellen einer Wärmeaustauschfläche für einen Wärmetauscher zum Durchführen des Verfahrens nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die abgelagerten Partikel Partikel sind, die eine gute Benetzbarkeit gegenüber dem Wärmetauschmedium bieten, das dazu bestimmt ist, in dem Wärmetauscher Anwendung zu finden.
9. Verfahren zum Herstellen einer Wärmeaustauschfläche für einen Wärmetauscher nach dem vorangehenden Anspruch, wobei vor dem Ablagern der Partikel mit guter Benetzbarkeit eine erste Phase mit den Schritten a), b) und c) durchgeführt wird, wobei die Partikel Partikel sind, die eine geringe Benetzbarkeit gegenüber dem Wärmetauschmedium bieten, so dass eine Schicht von Partikeln mit geringer Benetzbarkeit zwischen dem Substrat und der Schicht aus Partikeln mit guter Benetzbarkeit gebildet wird.

Claims

1. A method of deposition of nanometric particles on at least one part of the surface of a substrate including the following steps:
 - a) heating of a liquid containing the said particles of nanometric size to a temperature close to its boiling temperature,
 - b) heating of the said at least part of the surface of the substrate to a temperature roughly equal to the said boiling temperature,
 - c) bringing the liquid into contact with the surface,
 - d) boiling of the liquid on the said surface at a temperature higher than its standard boiling temperature, causing the deposition of the said nanoparticles on the surface,
 in which the said steps a), b) and c) occur at a pressure higher than atmospheric pressure.
2. A method of deposition according to claim 1, in which step c) is accomplished by flowing the liquid along the surface.
3. A method of deposition according to the previous claim, in which the flowing of the liquid along the surface takes place at a speed of less than or equal to 0.1 m/s
4. A method of deposition according to one of the claims 1 to 3, in which the applied pressure is between 5 bar and 10 bar, so as to have a boiling temperature of the liquid of between 150°C and 200°C.
5. A method of deposition according to one of the claims 1 to 4, in which the concentration of particles in the liquid is between 0.01% and 1% by mass.
6. A method of deposition according to one of the claims 1 to 4, in which the particles are TiO_2 , SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, boehmite $\text{AlO}(\text{OH})$, gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$, ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , Sb_2O_5 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZnO and/or silver, and the liquid is water or ethylene glycol.
7. A method of deposition according to one of the claims 1 to 6, in which the surface is heated in discrete zones.
8. A method for producing a thermal exchange surface for a thermal exchanger implementing the method according

to one of the previous claims, in which the deposited particles are particles with properties of good wettability for the thermal exchange fluid intended to be used in the thermal exchanger.

- 5 9. A method of production of a thermal exchange surface for a thermal exchanger according to the previous claim, in which, prior to the deposition of the particles having good wettability, a first phase is accomplished including steps a), b) and c), in which the particles are particles having low wettability for the said thermal exchange fluid, so as to form a layer of particles of low wettability between the substrate and the layer of particles with good wettability.

10

15

20

25

30

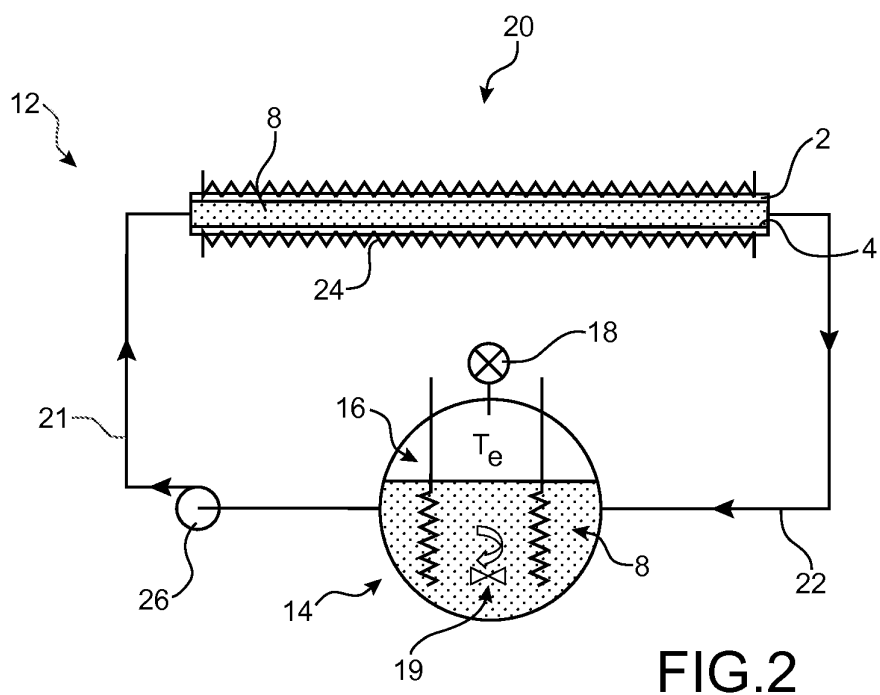
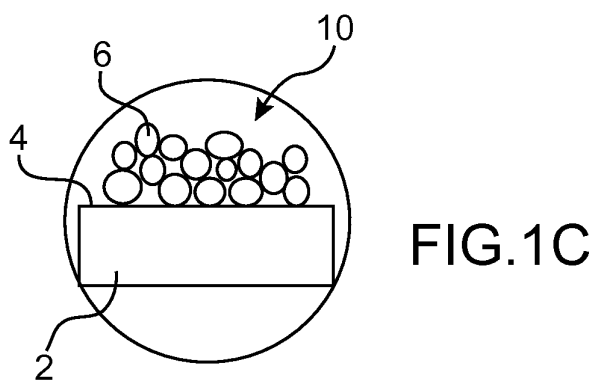
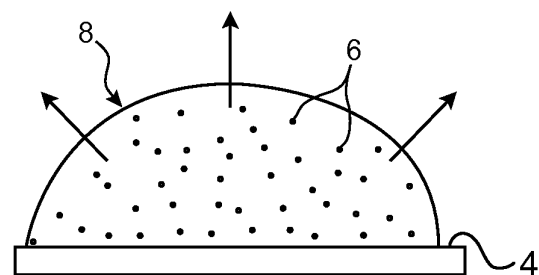
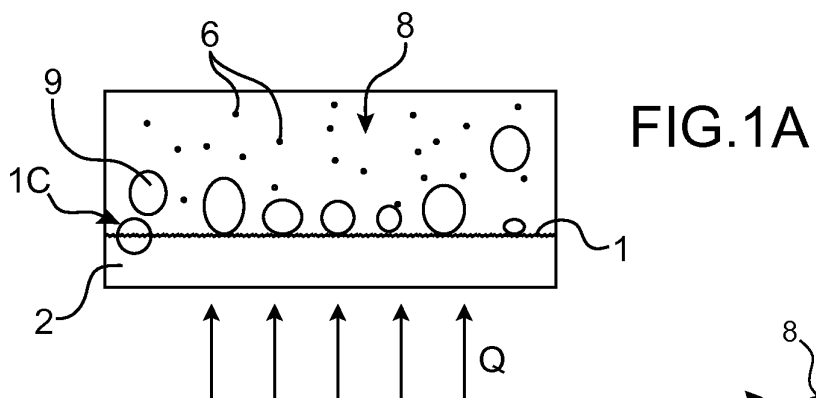
35

40

45

50

55



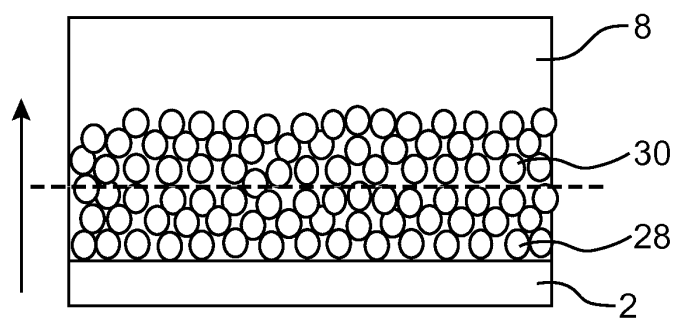


FIG. 3A

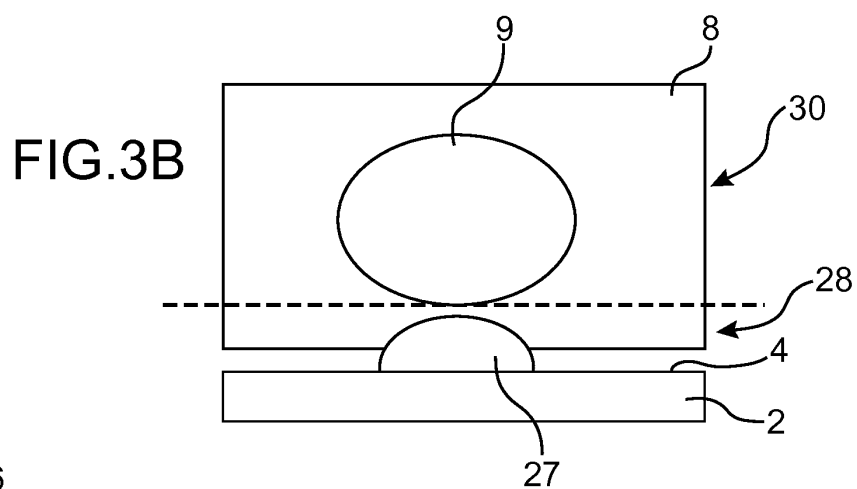


FIG. 3B

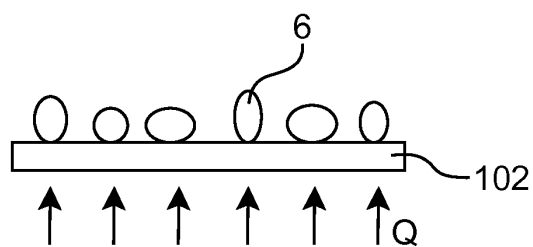


FIG. 4A

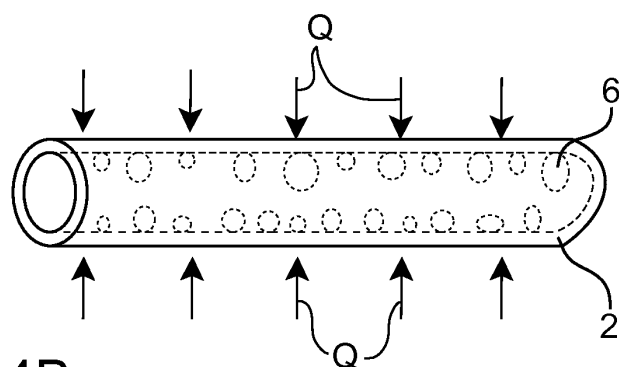


FIG. 4B

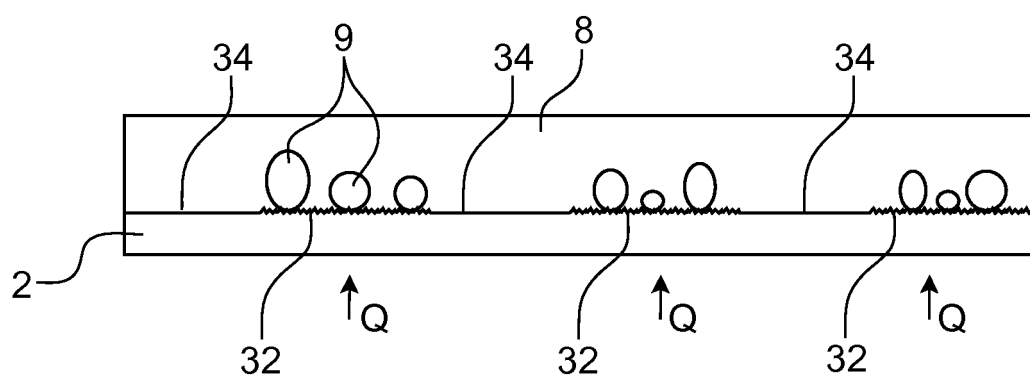
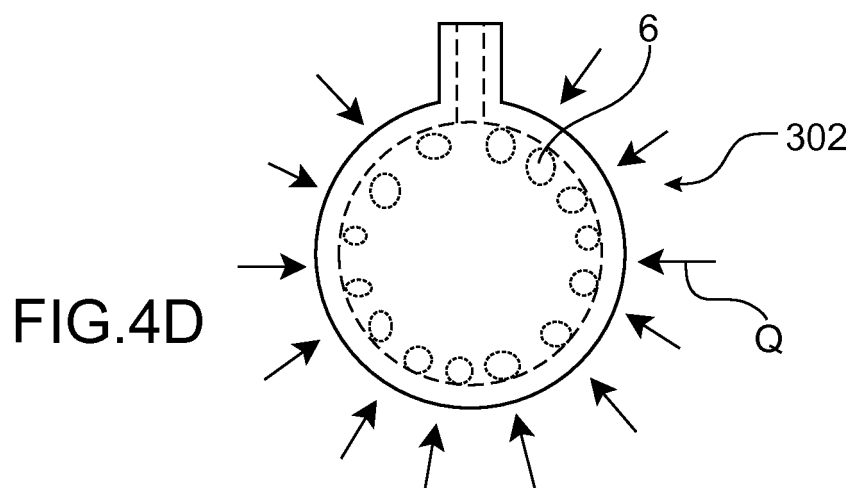
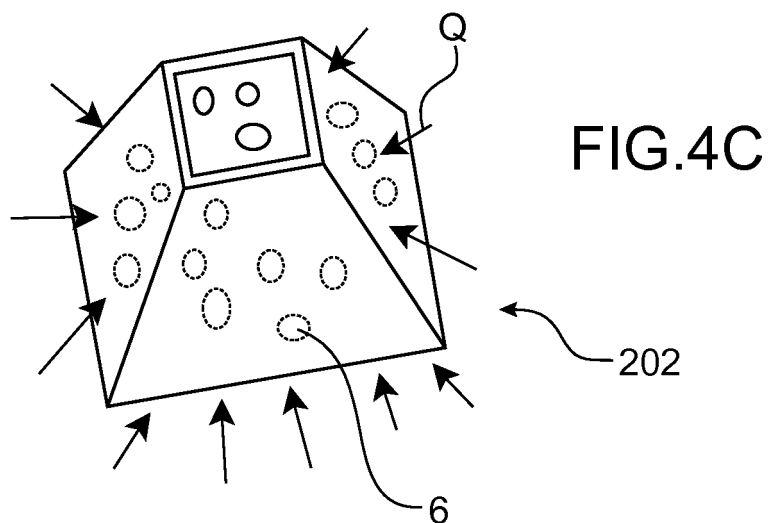


FIG.5

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 2004086648 A [0019]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **Y. TAKATA ; S. HIDAKA ; JM CAO ; T. NAKAMURA ; H. YAMAMOTO ; M. MASUDA ; T. ITO.** Effect of Surface Wettability on boiling and evaporation. *Energy*, 2005, vol. 30, 209-220 [0005]
- **S. UJEREH ; T. FISHER ; I. MUDAWAR.** Effects of Carbon Nanotube Arrays on Nucleate Pool Boiling. *Int.J. of Heat and Mass Transfer*, 2007, vol. 50, 4023-4038 [0005]
- **S. KIM ; H. KIM H.D. ; KIM, S. AHN ; M.H. KIM ; J. KIM ; G.C. PARK.** Experimental Investigation of Critical Heat Flux Enhancement by Micro/Nanoscale Surface Modification in Pool Boiling. *ICNMM2008*, 23 Juin 2008 [0005]
- **S.J. KIM ; I.C. BANG ; J. BUONGIORNO ; L.W. HU.,** Surfaces Wettability Change during Pool Boiling of Nanofluides and its effect on Critical Heat Flux. *Int. J. Heat and Mass Transfer*, 2007, vol. 50, 4105-4116 [0015]