



HAL
open science

Synthèse de bâtonnets inorganiques piézoélectriques et mise en forme de fibres composites piézoélectriques

Sarah Scheffler

► To cite this version:

Sarah Scheffler. Synthèse de bâtonnets inorganiques piézoélectriques et mise en forme de fibres composites piézoélectriques. Polymères. Université de Bordeaux, 2022. Français. NNT : 2022BORD0146 . tel-03881091

HAL Id: tel-03881091

<https://theses.hal.science/tel-03881091>

Submitted on 1 Dec 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX**

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Spécialité : Polymères

Par Sarah Scheffler

**Synthèse de bâtonnets inorganiques piézoélectriques et
mise en forme de fibres composites piézoélectriques**

Sous la direction de Philippe Poulin

Soutenue le 13 Avril 2022

Devant la commission d'examen formée de :

Mme. Sophie Barrau	Maitresse de conférence – Université de Lille	Rapportrice
M. Eric Dantras	Maitre de conférence – CIRIMAT Université Toulouse 3	Rapporteur
Mme. Marie-Hélène Delville	Directrice de recherche – ICMCB Université Bordeaux	Examinatrice
M. Philippe Poulin	Directeur de recherche – CRPP Université de Bordeaux	Directeur de thèse
M. Rénal Backov	Professeur – CRPP Université de Bordeaux	Invité

*« La vie, ce n'est pas d'attendre que l'orage passe,
c'est d'apprendre à danser sous la pluie. »*

Sénèque

Remerciements

Le bon déroulement de mes travaux de thèse n'aurait pas pu être réalisé avec succès sans de nombreux acteurs que je me dois de remercier.

Je remercie tout d'abord l'ensemble des partenaires du projet POETICS, qui ont contribué aussi bien techniquement que pour le partage des connaissances pour ce projet aux multiples disciplines.

J'adresse mes remerciements aux membres du jury : Mme Sophie Barrau, M Eric Dantras, Mme Marie-Hélène Delville d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je vous remercie pour les riches discussions et questionnements lors de la soutenance.

Je remercie sincèrement mon directeur de thèse, Philippe Poulin, qui m'a permis de mener à bien ces travaux de thèse. Tu as su grandement m'aider à améliorer ma rigueur scientifique. Merci de pas n'avoir hésité à « salir la blouse » au laboratoire avec moi lorsque les choses n'avançaient pas. Merci aussi pour tout le travail sur la review, qui fut très longue à terminer. Enfin je te remercie pour la relecture et corrections du manuscrit, qui m'auraient sûrement achevée pour cette dernière année si elles avaient été plus détaillées. C'était un réel plaisir de faire partie de l'équipe NTG, bien dommage qu'il n'ai pas pu y avoir plus de retraite à Le Tech.

Je remercie aussi Rénal Backov, qui a su me transmettre son enthousiasme pour la science. Je te remercie de m'avoir rappelé pourquoi j'avais choisi de faire de la recherche. Merci d'avoir été présent sur la partie scientifique des poudres. Tu t'es toujours rendu disponible et tu as toujours été patient pour répondre à chaque fois aux mêmes questions. Je te remercie aussi de m'avoir fait prendre du recul sur les conditions de vie face à la crise du Covid et la thèse.

Je remercie aussi Cécile Zakri, directrice de mon laboratoire d'accueil, le CRPP, pendant ces 3 années et demie. Merci pour la gestion de la crise Covid, qui a été menée d'une main de maître. Je remercie aussi tout le personnel du CRPP qui nous aide tous les jours au niveau administratif et techniques. Je remercie tout particulièrement Ahmed, Isabelle, Sandra, Nathalie pour leur aide et leur soutien.

Un grand merci à toutes les personnes qui ont fait partie de l'équipe NTG. Je pense tout d'abord à Wildfrid Neri, l'ingénieur d'étude de l'équipe, qui répond toujours présent pour nous. Merci de m'avoir donné le meilleur du matériel et aussi de m'avoir montré les bons plans du CRPP. Merci pour ta bonne humeur et pour avoir transmis la mentalité de l'équipe. Même avec des particules blanches, j'ai su (assez facilement) « faire du sale ». Je remercie aussi les autres permanents de l'équipe, particulièrement Alain Pénicaud pour le Raman et les discussions, scientifiques ou non ; ainsi que Christèle Jaillot pour les discussions scientifiques, et surtout leur bonne humeur. Enfin, j'aimerais remercier l'ensemble des non-permanents de l'équipe NTG, passé et présent, pour la superbe ambiance du quotidien et l'aide collective. Je remercie Julien Roman (le patron), pour m'avoir bien intégré dans l'équipe. Je remercie aussi Junjin Che (alias Bon Garçon), pour m'avoir fait découvrir la culture et les repas asiatiques. C'était un réel plaisir de partager culturellement

avec toi ! Un énorme merci à Minh-Thanh Do, qui a participé à ces travaux en tant que post-doctorant sur le projet. Merci pour les nombreuses discussions scientifiques qui ont été très riches ! C'était un plaisir de t'initier aux pratiques techniques du laboratoire. Je remercie aussi David Tilve (alias Mauvais Garçon) pour ta bonne humeur, tous les moments partagés dans et au dehors du laboratoire. Merci de m'avoir supporté pendant cette dernière année de rédaction dans le bureau ! Un grand merci pour Luna Boulbet, qui a partagé le bureau avec David pour presque 2 ans. Merci d'avoir été ma lumière pour la dernière année. Pour tous les cafés, les discussions dans le bureau, les sorties en ville... un immense plaisir ! Je remercie aussi tous les autres, notamment Massi et Sara pour les moments partagés.

Je tiens aussi à grandement remercier tous les non-permanents du CRPP. Pour tous ces moments passés ensemble, pour les encouragements mutuels, la bonne humeur, pour ces presque 4 années que je n'oublierai jamais :

Ale, pour qui tu es ; Arantza, pour ton calme et ta présence d'esprit ; Etienne, pour ta personnalité et aussi pour tout le reste ; Sharvina, tu es le sang de la veine ; Flavia, pour ta gentillesse et tes gâteaux à la carotte ; Hanaé et Valentin, pour votre calme, les discussions qui ont permis de sortir du CRPP ; Maeva et Rajam, pour avoir partagé le bureau au début de ma thèse, les discussions sans fin et la bonne humeur ; Manu, pour ta folie et ta passion pour la science ; Ludmilla, pour la bonté de ton être ; Lucas, pour les trajets en voiture quand j'étais en béquille ; et aussi tous les autres, Romain, Fred, Andréa, Clément, Luc, Victoria, Nathan, Tatjana, Rawan, David, Florian et tous les autres...

Je remercie aussi mes amis de toujours, qui ont été présents pour moi à Bordeaux, Alex et Vaïana. Ceux qui étaient aussi là mais plus loin, Paul, Maelle et tous les autres.

Pour finir, j'aimerais remercier du fond du cœur les membres de ma famille, qui ont toujours été présents pour moi au long de cette thèse et plus particulièrement la dernière année. Maman, Papa, sans vous, je ne l'aurai pas finie...

TABLE DES MATIERES

Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : Introduction aux fibres piézoélectriques.....	5
I.1 Fibres piézoélectriques inorganiques.....	7
I.1.1 Fibres piézocéramiques.....	7
I.1.1.1 Procédés de fabrication de fibres céramiques.....	7
I.1.1.1.1 <i>Extrusion thermoplastique.....</i>	<i>7</i>
I.1.1.1.2 <i>Filage de solution visqueuse (VSSP).....</i>	<i>9</i>
I.1.1.1.3 <i>Extrusion sol-gel.....</i>	<i>10</i>
I.1.1.2 Propriétés piézoélectriques des fibres céramiques.....	12
I.1.1.2.1 <i>Activefiber composites (AFC).....</i>	<i>12</i>
I.1.1.2.2 <i>Propriétés piézoélectriques.....</i>	<i>14</i>
I.1.2 Fibres piézocéramiques coaxiales.....	16
I.1.2.1 Synthèse de fibres coaxiales piézoélectriques inorganiques.....	18
I.1.2.1.1 <i>Cocextrusion.....</i>	<i>18</i>
I.1.2.1.2 <i>Synthèse Hydrothermale.....</i>	<i>19</i>
I.1.2.1.3 <i>Techniques d'électrodéposition : déposition par électrophorèse et déposition électrolytique.....</i>	<i>20</i>
I.1.2.2 Revêtement de fibre piézoélectriques par des nano-bâtonnets.....	21
I.2 Fibres organiques piézoélectriques.....	22
I.2.1 Piézoélectricité dans les polymères et le PVDF.....	23
I.2.2 Procédés de filage de fibres polymères.....	24
I.2.2.1 Filage par voie fondue.....	24
I.2.2.2 Filage par voie humide.....	26
I.2.2 Fibres coaxiales.....	28
I.2.2.1 Filage des fibres coaxiales par extrusion bi-composants ou par extrusion-traction par voie fondue.....	28
I.2.2.2 Electromouillage combiné au filage à sec.....	29
I.3 Fibres piézoélectriques composites.....	30
I.3.1 Particularités du composite piézoélectrique : polarisation et transfert de contraintes mécaniques.....	31
I.3.2 Filage des fibres composites.....	32
I.4 Des fibres piézoélectriques aux textiles intelligents.....	33
I.4.1 Fibres monocomposant tissées, tressées ou tricotées.....	34
I.4.2 Fibres textile coaxiales.....	39
I.5 Conclusion.....	40

Chapitre 2 : Etude des films composites BaTiO₃ – Alcool polyvinylique.....43

II.1 Concepts généraux, objectifs et méthodes..... 46

II.1.1 Le BaTiO ₃	46
II.1.2 Polarisation des particules inorganiques ferroélectriques	49
II.1.3 Le Poly(vinyl alcool)	49
II.1.4 Objectifs.....	50
II.1.5 Méthodes.....	50
II.1.5.1 Formulation des suspensions.....	50
II.1.5.2 Fonctionnalisation du BaTiO ₃ par la dopamine et l'acide gallique.....	50
II.1.5.3 Etude de la morphologie des particules et mesure de la distribution en taille des suspensions	51
II.1.5.4 Mise en forme de films par étalement	51
II.1.5.5 Mesures diélectriques.....	52
II.1.5.6 Polarisation des films composites et mesures du coefficient piézoélectrique	52
II.1.5.7 Mesure des propriétés mécaniques.....	54
II.1.5.8 Mesure des spectres infrarouges	54

II.2 Etude de la formulation des suspension BaTiO₃-PVA 54

II.2.1 Formulation avec tensioactifs.....	55
II.2.2 Formulation avec le BaTiO ₃ fonctionnalisé par la dopamine et l'acide gallique	57
II.2.2.1 Fonctionnalisations des poudres de BaTiO ₃	57
II.2.2.2 Formulation du système avec le BaTiO ₃ fonctionnalisé.....	59

II.3 Etude de la morphologie des films..... 61

II.4 Propriétés diélectriques des films 62

II.4.1 Présentation du modèle électrique.....	62
II.4.2 Effet de l'humidité sur les propriétés diélectriques.....	64
II.4.3 Etude de l'effet de la charge.....	65
II.4.4 Etude de l'effet de la formulation	66

II.5 Polarisation..... 68

II.5.1 Effet de la température	69
II.5.2 Effet du champ électrique appliqué.....	70
II.5.3 Effet du temps	70
II.5.4 Effet de la fraction volumique du BaTiO ₃	71
II.5.5 Effet de la fonctionnalisation du BaTiO ₃	72

II.6 Propriétés mécaniques 73

II.7 Conclusion	74
------------------------------	-----------

Chapitre 3 : Synthèses de bâtonnets piézoélectriques d'oxyde de zinc dopés au lanthane ou au vanadium et niobate de sodium....77

III.1 Objectifs, matériels et méthodes	80
---	-----------

III.1.1 Objectifs	80
-------------------------	----

III.1.2 Méthode.....	80
----------------------	----

III.1.2.1 Microscopie	80
-----------------------------	----

III.1.2.2 Diffraction des rayons X.....	80
---	----

III.1.2.3 Spectroscopie UV-Vis.....	80
-------------------------------------	----

III.1.2.4 Spectroscopie Raman.....	80
------------------------------------	----

III.1.2.5 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	80
--	----

III.1.3 Matériel	81
------------------------	----

III.2 L'oxyde de zinc dopé au lanthane ou au vanadium	81
--	-----------

III.2.1 Synthèse de bâtonnets d'oxyde de zinc dopés au lanthane ou au vanadium.....	83
---	----

III.2.1.1 Synthèse hydrothermale de ZnO.....	83
--	----

III.2.1.2 Synthèse hydrothermale de ZnO-La.....	85
---	----

<i>III.2.1.2.1 Effet des précurseurs sur la morphologie des bâtonnets.....</i>	<i>85</i>
--	-----------

<i>III.2.1.2.2 Effet du dopage au lanthane sur la structure cristallographique du ZnO.....</i>	<i>87</i>
--	-----------

III.2.1.3 Synthèse hydrothermale du ZnO-V.....	88
--	----

<i>III.2.1.3.1 Effet du vanadium sur la morphologie des bâtonnets.....</i>	<i>88</i>
--	-----------

<i>III.2.1.3.2 Effet du vanadium sur la structure cristallographique.....</i>	<i>89</i>
---	-----------

III.2.2 Effet de la calcination sur la structure cristallographique du ZnO-La et ZnO-V	90
--	----

III.2.3 Propriétés physique des bâtonnets.....	91
--	----

III.2.3.1 Effet du dopage sur l'énergie de bande interdite	91
--	----

III.2.3.2 Etude de spectroscopie Raman des bâtonnets.....	93
---	----

III.2.3.3 Analyses XPS des composés	94
---	----

III.2.4 Propriétés des films composites ZnO dopés – PVA.....	96
--	----

III.2.4.1 Morphologie des films.....	97
--------------------------------------	----

III.2.4.2 Propriétés diélectriques et piézoélectriques.....	97
---	----

III.3 Le niobate de sodium	99
---	-----------

III.3.1 Synthèse par voie hydrothermale des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
--	-----

III.3.1.2 Effet du temps et de la température sur la forme des bâtonnets.....	100
---	-----

III.3.1.3 Effet de la calcination sur la structure cristalline des bâtonnets et obtention du NaNbO_3	101
---	-----

III.3.2 Propriétés des films composites NNO-PVA	102
---	-----

III.3.2.1 Fonctionnalisation des bâtonnets de NNO par l'acide gallique.....	102
---	-----

<i>III.3.2.2.1 Morphologie des films</i>	<i>103</i>
--	------------

<i>III.3.2.2.1 Propriétés piézoélectrique des films.....</i>	<i>103</i>
--	------------

III.4 Conclusion	104
-------------------------------	------------

Chapitre 4 : Mise en forme des fibres composites piézoélectriques	107
IV.1 Objectifs, matériel et méthodes	110
IV.1.1 Objectifs.....	110
IV.1.2 Matériel et méthodes	110
IV.1.2.1 Mesure du taux de cristallinité.....	110
IV.1.2.2 Mesures des propriétés mécaniques.....	111
IV.1.2.3 Microscopie.....	111
IV.2 Filage par voie humide du Poly(vinyl alcool)	111
IV.2.1 Présentation du procédé utilisé	111
IV.2.2 Etude de l'effet du temps de passage dans le bain de lavage sur la quantité de sel.....	113
IV.3 Filage par voie humide des composites à fort taux de charge	114
IV.3.1 Effet du facteur de forme des particules sur la morphologie des fibres composites	114
IV.3.1.1 Morphologie des fibres contenant des particules de BaTiO ₃	114
IV.3.1.2 Morphologie des fibres contenant des bâtonnets de niobate de sodium	115
IV.3.2 Effet des fonctionnalisations des particules sur la cristallinité au cours du procédé.....	117
IV.4 Propriétés électromécaniques des fibres	118
IV.4.1 Etude des propriétés mécaniques des fibres	118
IV.4.2 Comparaison des propriétés mécaniques des fibres composites avec les films composites correspondant et les fibres piézoélectriques de la littérature.....	120
IV.4.3 Mise en place des mesures piézoélectriques des fibres	121
IV.5 Conclusion	125
Conclusion générale et perspectives	127
Annexes	130
Bibliographie	134

Introduction générale

Les matériaux piézoélectriques peuvent convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et inversement. Commercialement, ces matériaux se trouvent sous forme de capteurs de force, actionneurs, microphones, briquets, etc... Récemment, ils ont aussi trouvé leur place pour des applications robotiques,¹⁻³ capteurs tactiles,^{4,5} internet of things (IoT),^{6,7} systèmes microélectromécaniques,⁸⁻¹⁰ systèmes de récupération d'énergie,¹¹⁻¹⁴ dans le but d'être utilisés dans l'électronique portable ou d'alimenter des microdispositifs électroniques.

Aujourd'hui, les matériaux piézoélectriques sont répartis en deux catégories : les matériaux inorganiques et les polymères. Ces matériaux sont généralement utilisés sous forme de films ou de cristaux. Leur morphologie finale est limitée et ne permet pas de les utiliser pour de nouvelles applications ou encore d'améliorer les anciennes utilisations. Par exemple, Les textiles intelligents¹⁵⁻¹⁷ permettent la transformation du mouvement humain en électricité et peuvent notamment être formés à partir de fibres piézoélectriques. Grâce à un diamètre fin, typiquement compris entre 1 et 100 μm , ces fibres peuvent être flexibles et incorporées dans différents équipements, allant du vêtement et accessoires aux textiles biomédicaux. Un petit diamètre permet aussi de limiter les fractures car cette forme réduit la probabilité d'avoir de larges défauts. De plus, il a été noté que dans d'autres études,¹⁸ les fibres ont des propriétés mécaniques et des performances plus importantes que sous une autre forme.

Les matériaux inorganiques piézoélectriques ont des structures cristallines non centrosymétriques. Les matériaux qui représentent majoritairement cette spécificité sont les pérovskites telles que le $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT)^{19,20} et le BaTiO_3 (BTO).²¹ Ces matériaux possèdent un coefficient piézoélectrique d_{33} important.²² Ce coefficient représente la quantité de charge générée en réponse à une force mécanique appliquée. L'efficacité de ces matériaux est aussi représentée par un haut coefficient de couplage k ,²² qui est le rapport de l'énergie électrique générée à l'énergie mécanique appliquée. Les particules inorganiques sont difficilement dissoutes dans des solvants classiques. Les procédés de mise en forme de fibre peuvent donc être complexes. La mise en forme est plus souvent réalisée par une approche sol-gel ou par des mélanges de

matériaux précurseurs et de polymères suivis par des traitements thermiques pouvant être délicats.^{23,24} Ces fibres formées sont rigides, fragiles et peuvent difficilement former un textile mais possèdent d'excellentes propriétés piézoélectriques.

Les matériaux piézoélectriques organiques sont majoritairement représentés par le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) et ses copolymères, le poly(vinylidènefluoride-trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE), le poly(vinylidènefluoride-trifluoroéthylène-chlorotrifluoroéthylène) (PVDF-TrFE-CFE) et le poly(vinylidène fluoride-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP). Les polymères piézoélectriques possèdent une phase cristalline polaire. Les coefficients piézoélectriques et coefficients de couplages des polymères sont plus faibles que ceux des matériaux inorganiques. Les fibres organiques piézoélectriques sont facilement formées par des procédés conventionnels de filage de polymères.^{25,26} Ces fibres sont flexibles et s'insèrent facilement dans un textile mais leurs propriétés piézoélectriques restent relativement faibles par rapport aux céramiques.

Dans ce contexte, l'approche composite est séduisante. En effet, utiliser des particules inorganiques ayant d'excellentes propriétés piézoélectriques et une matrice polymère permettant la flexibilité du matériau, permettrait d'avoir des fibres avec de bonnes propriétés piézoélectriques tout en étant insérable dans un textile.

L'objectif de ce travail de thèse est de former des fibres composites piézoélectriques. Elles devront tout d'abord posséder des propriétés mécaniques proche des polymères, afin de pouvoir être assemblées sous forme de textile. Pour cela, le poly(vinyl alcool) (PVA) est utilisé en tant que matrice isolante organique. De plus, les fibres devront idéalement avoir des propriétés piézoélectriques supérieures à celles des fibres organiques de PVDF. Pour cela, les particules inorganiques sont ajoutées en grande proportion et sont préférentiellement sous forme de bâtonnets. Le diamètre des fibres doit être compris entre 1 et 100 μm afin d'être utilisées dans une application textile. Ces fibres devront aussi être créées par un procédé de filage en continu pour mesurer plusieurs mètres de long.

Le poly(vinyl alcool) est un polymère ayant de très bonnes propriétés mécaniques. Au sein du laboratoire, ce polymère a déjà été étudié dans le but de faire des fibres composites avec des nanotubes de carbone^{27,28} et d'autres nanoparticules.^{29,30} Le filage en continu de ce polymère

peut notamment se faire par voie humide. Le filage par voie humide est un procédé en continu permettant l'ajout d'une grande quantité de particules inorganiques. De plus, le filage du PVA par voie humide n'utilise pas de solvants ou de composés nocifs.

Ce manuscrit de thèse détaille la synthèse de particules inorganiques piézoélectriques, la mise en forme de fibres composites à partir du PVA et la caractérisation de leurs propriétés électromécaniques. Il se compose de quatre chapitres. Ces travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet POETICS (Piezoelectric Composite Fibers), composé d'une équipe multidisciplinaire de chimistes, à l'ICMCB (Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux) et de physico-chimistes, au CRPP (Centre de Recherche Paul Pascal).

Le premier chapitre traite de l'état de l'art des fibres piézoélectriques inorganiques et organiques existantes. Il détaille et compare les différents procédés de filage. Les propriétés électromécaniques des fibres sont ensuite comparées en fonction des matériaux précurseurs et de leurs propriétés. Les difficultés principales ainsi que les particularités des composites piézoélectriques sont mentionnées. Quelques applications et les principaux défis sont détaillés et discutés à la fin du chapitre pour pleinement comprendre les difficultés associées à la création de textiles intelligents.

Le deuxième chapitre présente les résultats obtenus sur l'étude du système BTO-PVA. Ce système, dont les matériaux précurseurs sont commerciaux, sert de référence pour le reste des résultats expérimentaux de cette thèse. L'étude de la formulation est d'abord présentée et différentes fonctionnalisations de surface du BTO sont présentées. La mise en forme, l'étude de la polarisation ainsi que la caractérisation des propriétés électromécaniques de film BTO-PVA sont détaillées.

Le troisième chapitre détaille la synthèse de bâtonnets d'oxyde piézoélectriques. Il se compose de deux parties distinctes. La première traite de la synthèse hydrothermale d'oxyde de zinc dopé au vanadium et au lanthane. Les propriétés physiques et chimiques de ces bâtonnets sont étudiées. La seconde présente la synthèse hydrothermale de niobate de sodium. La fonctionnalisation de surface de ces bâtonnets est montrée. La mise en forme de films composites à partir des différents bâtonnets synthétisés ainsi que leur caractérisation piézoélectrique sont réalisées.

Le quatrième et dernier chapitre traite de la mise en forme des fibres composites. Le procédé de filage par voie humide est présenté. Les effets du filage sur les fibres et ses limites sont expliqués. Une méthode de caractérisation piézoélectrique des fibres est proposée et les premiers résultats des propriétés électromécaniques des fibres composites sont exposés.

Chapitre 1 :

Introduction aux fibres
piézoélectriques

Introduction aux fibres piézoélectriques

Sommaire

I.1 Fibres piézoélectriques inorganiques.....	7
I.1.1 Fibres piézocéramiques	7
I.1.1.1 Procédés de fabrication de fibres céramiques.....	7
I.1.1.1.1 <i>Extrusion thermoplastique</i>	7
I.1.1.1.2 <i>Filage de solution visqueuse (VSSP)</i>	9
I.1.1.1.3 <i>Extrusion sol-gel</i>	10
I.1.1.2 Propriétés piézoélectriques des fibres céramiques.....	12
I.1.1.2.1 <i>Activefiber composites (AFC)</i>	12
I.1.1.2.2 <i>Propriétés piézoélectriques</i>	14
I.1.2 Fibres piézocéramiques coaxiales.....	16
I.1.2.1 Synthèse de fibres coaxiales piézoélectriques inorganiques	18
I.1.2.1.1 <i>Coextrusion</i>	18
I.1.2.1.2 <i>Synthèse Hydrothermale</i>	19
I.1.2.1.3 <i>Techniques d'électrodéposition : déposition par électrophorèse et déposition électrolytique</i>	20
I.1.2.2 Revêtement de fibre piézoélectriques par des nano-bâtonnets.....	21
I.2 Fibres organiques piézoélectriques.....	22
I.2.1 Piézoélectricité dans les polymères et le PVDF.....	23
I.2.2 Procédés de filage de fibres polymères.....	24
I.2.2.1 Filage par voie fondue.....	24
I.2.2.2 Filage par voie humide.....	26
I.2.2 Fibres coaxiales	28
I.2.2.1 Filage des fibres coaxiales par extrusion bi-composants ou par extrusion-traction par voie fondue	28
I.2.2.2 Electromouillage combiné au filage à sec.....	29
I.3 Fibres piézoélectriques composites.....	30
I.3.1 Particularités du composite piézoélectrique : polarisation et transfert de contraintes mécaniques.....	31
I.3.2 Filage des fibres composites.....	32
I.4 Des fibres piézoélectriques aux textiles intelligents.....	33
I.4.1 Fibres monocomposant tissées, tressées ou tricotées.....	34
I.4.2 Fibres textile coaxiales	39
I.5 Conclusion.....	40

I.1 Fibres piézoélectriques inorganiques

I.1.1 Fibres piézocéramiques

Les céramiques piézoélectriques inorganiques présentent d'excellentes propriétés piézoélectriques, avec des coefficients piézoélectriques généralement bien supérieurs à ceux des matériaux organiques.^{31,32} Certains matériaux inorganiques ont des coefficients piézoélectriques allant jusqu'à 650 pC/N.³¹ Le principal inconvénient de ces matériaux est qu'ils sont fragiles, surtout sous forme de fibres. Les conditions de traitement ont un fort impact sur la morphologie à l'échelle macro et microscopique et sont donc critiques pour l'optimisation des propriétés mécaniques. Les traitements post-synthèse sont également importants pour contrôler la composition chimique finale des fibres et leur homogénéité. L'objectif général est la réalisation de fibres de faible porosité qui sont suffisamment solides et flexibles pour être facilement manipulées et mises en œuvre dans des applications. En raison de ses hautes performances piézoélectriques, le PZT a été de loin le matériau le plus étudié dans ce domaine.

I.1.1.1 Procédés de fabrication de fibres céramiques

Il existe trois méthodes principales pour fabriquer des fibres céramiques piézoélectriques : l'extrusion thermoplastique, le procédé de filage en solution visqueuse (VSSP) et l'extrusion sol-gel. Comme détaillées ci-dessous, les deux premières méthodes sont plus polyvalentes en termes de composition chimique car les composés inorganiques, qui ne peuvent pas être filés, sont mélangés à des matériaux polymères qui jouent le rôle de matrice pour les fibres filées. Dans la dernière méthode, il n'y a pas besoin de composants supplémentaires pour former une matrice mais les précurseurs inorganiques doivent être directement filables.

I.1.1.1.1 Extrusion thermoplastique

Dans ce procédé, une poudre contenant des micro ou nanoparticules inorganiques piézoélectriques est directement mélangée à un polymère thermoplastique. Le mélange est ensuite extrudé au-dessus,^{33,34} ou juste en dessous³⁵ de la température de fusion du polymère, comme dans le filage à l'état fondu classique des fibres polymères.³⁶⁻³⁸ Les pré-fibres obtenues sont ensuite chauffées pour éliminer le polymère et les grains inorganiques sont ensuite frittés. La morphologie

typique de la fibre finale est illustrée Figure 1. Le principal défi de cette méthode est d'avoir une charge élevée de particule inorganique et de maintenir une viscosité suffisamment faible de la masse fondue pour que les fibres puissent être extrudées. En outre, les fibres finales doivent présenter une faible porosité, une densité élevée et aucun défaut macroscopique pour avoir les meilleures performances électromécaniques. Une taille de grain supérieure à $1\ \mu\text{m}$ est généralement utilisée pour réduire les interfaces entre les grains, la porosité et favoriser un couplage électromécanique élevé. L'extrusion thermoplastique a déjà été développée à l'échelle industrielle. CeraNova, par exemple, produit des fibres de PZT à grande échelle.^{39,40} Cette société utilise un mélange contenant jusqu'à 60%vol de PZT-5A. Ce procédé permet à la fibre finale d'avoir un diamètre de $80\ \mu\text{m}$ à $160\ \mu\text{m}$.

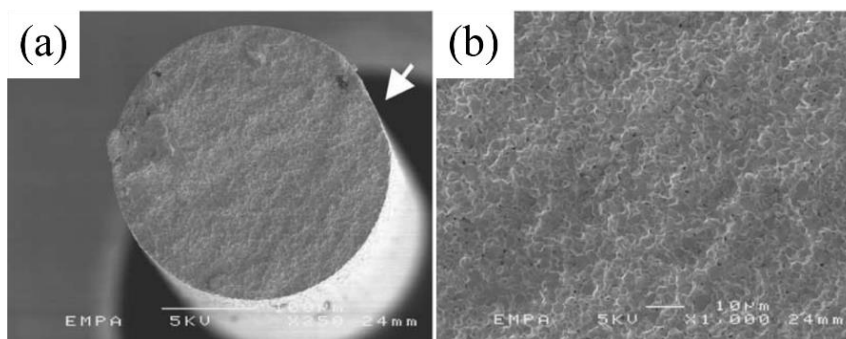


Figure 1. Images MEB des fibres commerciales de PZT-5A extrudées par le procédé d'extrusion. a) la section transversale de la fibre et b) l'agrandissement de cette section.⁴¹

Le polymère thermoplastique joue bien sûr un rôle clé sur la viscosité du mélange, surtout avec une taille de grain supérieure à $1\ \mu\text{m}$. En utilisant une résine copolymère éthylène-acétate de vinyle et un tensioactif, Sebastian *et al.*³⁵ n'ont pas réussi à extruder la pré-fibre PZT, même avec une grande filière de $500\ \mu\text{m}$. D'autre part, Bowen *et al.*⁴² ont réussi à extruder un mélange de butyral de polyvinyle et de PZT sans tensioactif, à travers une filière d'environ $250\ \mu\text{m}$. Ce procédé a permis l'obtention d'une faible porosité d'environ 1%.⁴²

Une bonne dispersion est essentielle pour pouvoir extruder le mélange et avoir un petit diamètre de fibre. Les agrégats peuvent en effet provoquer la rupture des fibres ou l'obstruction des filières. Heiber *et al.*³³ ont étudié l'effet de la composition du mélange et de sa préparation. Ils

ont montré que l'ajout d'acide stéarique à un mélange de polyéthylène et de PZT à 58% vol diminue la viscosité du mélange. En plus de faciliter l'extrusion, cette approche évite la formation d'agrégats de particules. Les auteurs ont réussi à extruder et à étirer des pré-fibres de 90 μm de diamètre.

I.1.1.1.2 Filage de solution visqueuse (VSSP)

Dans cette approche, la poudre piézoélectrique est mélangée à une solution de polymère filable. Les pré-fibres sont ensuite formées par un procédé de filage par voie humide, par opposition à un procédé de filage par voie fondue. Le polymère coagule dans un non-solvant pour former une fibre composite dans laquelle sont piégées des particules inorganiques (Figure 2). La solution de départ peut être constituée de viscose (cellulose xanthane dissoute dans de la soude caustique). Le mélange de céramique piézoélectrique et de viscose est filé dans un bain de coagulation d'acide sulfurique et de sulfate de sodium. Du sel de zinc peut être ajouté afin de réduire le taux de coagulation et d'avoir un meilleur contrôle sur la formation et la flexibilité des fibres. Le liant organique est ensuite éliminé et la densification de la fibre est réalisée par un traitement de frittage à haute température. Les fibres obtenues peuvent avoir un diamètre de 10 μm à plus de 200 μm .^{43,44} Une technique similaire basée sur la cellulose a été brevetée et appelée le procédé Alceru (ALternative CEllulose Rudolstadt), qui est une méthode de fabrication de Lyocell modifiée.⁴⁵ Ce procédé a été développé au niveau industriel par Advanced Cerametrics Inc. et Smart Material Corp. pour les fibres de viscose et d'Alceru respectivement.⁴⁶

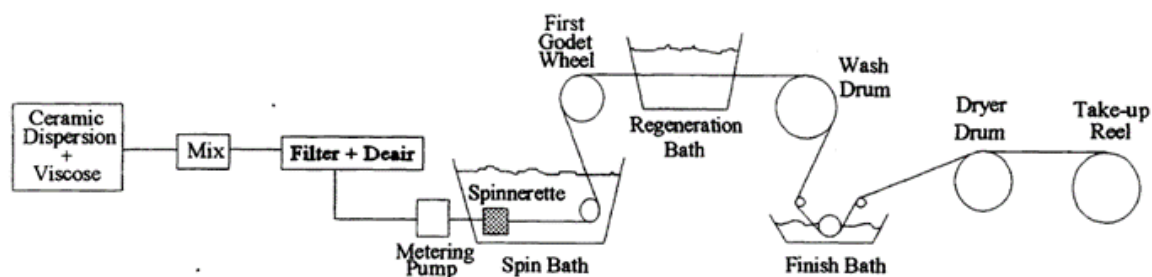


Figure 2. Schéma du procédé de VSSP.⁴³ La dispersion de particules inorganiques est filée dans un bain de coagulation pour créer des fibres. Les fibres sont ensuite lavées, séchées et enroulées sur un bobinoir.

Le principal avantage du VSSP et des procédés d'extrusion thermoplastique est leur polyvalence grâce à la création d'une fibre précurseur. Comme le polymère n'est pas retiré à ce stade, les pré-fibres peuvent être facilement manipulées. Après avoir été mises en œuvre dans la forme souhaitée, le polymère peut être retiré par un traitement thermique et le matériau inorganique fritté. Il faut toutefois veiller à éviter la fusion des fibres pendant le processus de frittage.

1.1.1.1.3 Extrusion sol-gel

Les fibres céramiques piézoélectriques peuvent également être formées par un procédé sol-gel à base d'alkoxyde en conditions acides.⁴⁷ Tout d'abord, un sol est synthétisé avec la quantité requise de précurseurs. La filabilité de ce sol est assurée en contrôlant sa viscosité et les taux d'hydrolyse et de condensation. Le sol doit être durci un certain temps pour atteindre la viscosité souhaitée. Ce temps de durcissement ne doit pas être trop long car le sol peut former un gel non filable avec le temps. Avoir un long temps de filabilité, qui est le temps avant la gélification, est un défi important pour la production à grande échelle.⁴⁸ Le sol liquide est extrudé à travers une filière et les fibres de gel formées sont séchées et collectées sur un tambour d'enroulement. Les fibres amorphes sont finalement cristallisées et frittées à des températures allant jusqu'à 1200°C⁴⁹ ou traitées par micro-ondes.⁵⁰ La cristallisation de la phase pérovskite du PZT commence à 530-550°C,^{47,48} cependant, plusieurs auteurs^{49,51} ont affirmé que des températures supérieures à 1000°C sont nécessaires pour supprimer complètement la phase pyrochlore et fabriquer des fibres de haute densité.

La méthode est délicate mais présente plusieurs avantages, notamment un contrôle parfait de la composition chimique, une bonne homogénéité avec peu de défauts structuraux et une large gamme de diamètres de fibres accessibles, typiquement de 20 à 300 μm .^{47,48,51} Un exemple de la morphologie finale de la fibre peut être vu dans la Figure 3. Dans le cas du PZT, l'acide acétique est ajouté pour augmenter le temps d'étirage de la fibre.⁵² Qiu *et al.*⁴⁸ ont étudié l'effet de l'acide acétique sur le filage d'un sol de PZT. L'ajout de la bonne quantité d'acide, et le durcissement à 80°C pendant 600 min, conduit à un sol ayant un long temps de filage. L'extrusion a également été facilitée par l'ajout de poudre de PZT. Les auteurs ont affirmé que ce mélange favorise la densification des fibres.

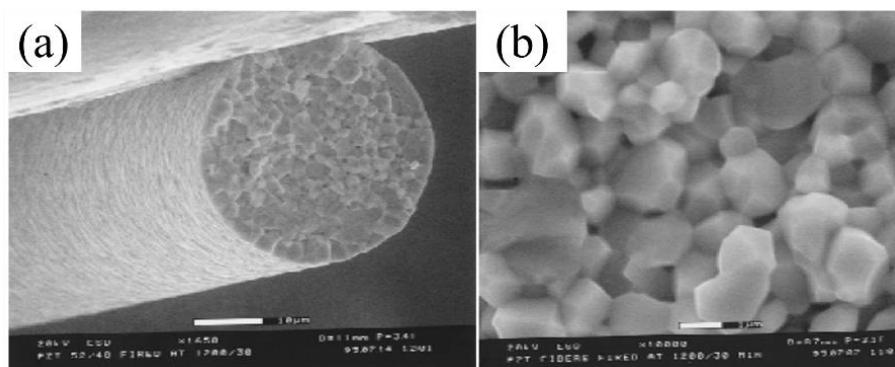


Figure 3. Images MEB des fibres PZT formées par le procédé sol-gel après un traitement thermique de 1200°C.⁵² a) section de la fibre et b) agrandissement de la section. La barre d'échelle est de 1 µm.

Les trois méthodes décrites ci-dessus peuvent toutes permettre la production de longues fibres. Den *et al.*⁵³ ont comparé des fibres de PZT formées par différentes techniques de fournisseurs industriels. Étonnamment, les fibres formées par le procédé sol-gel présentaient la densité la plus faible et la porosité la plus élevée de 16% vol. Kornmann *et al.*⁴¹ ont également comparé des fibres industrielles et mesuré leur module d'Young. Tous les résultats étaient proches avec un module d'Young d'environ 40 GPa. Cette valeur est légèrement inférieure à 50 GPa, le module d'Young d'une céramique PZT. La méthode VSSP est lente et techniquement difficile mais bénéficie d'une grande polyvalence et peut être utilisée pour fabriquer des fibres de petit diamètre. L'extrusion thermoplastique est un procédé simple et robuste qui permet de façonner une variété de matériaux inorganiques sous forme de fibres. Cependant, elle souffre de la nécessité de contrôler finement la viscosité du mélange de polymères en limitant la quantité de particules inorganiques. La quantité limitée de particules inorganiques rend la suppression du polymère et la densification plus difficiles. L'opération de frittage doit être réalisée avec soin pour obtenir la composition chimique et la porosité souhaitées. Le procédé sol-gel est plus approprié pour obtenir une composition chimique bien définie. Cependant, l'inconvénient majeur est la difficulté de trouver le bon taux d'hydrolyse afin d'avoir une longue durée de filabilité. Dans tous les cas, les

fibres céramiques sont fragiles et peuvent essentiellement être utilisées sous forme de matériaux composites. Les fibres piézoélectriques alignées et noyées dans une matrice polymère, appelées « ActiveFiber Composite » (AFC), sont généralement utilisées pour des applications.⁵⁴⁻⁵⁷

I.1.1.2 Propriétés piézoélectriques des fibres céramiques

Deux méthodes sont généralement employées pour mesurer les propriétés piézoélectriques des fibres céramiques. Les mesures sur une seule fibre peuvent être effectuées en appliquant une connexion électrique aux deux extrémités de la fibre (Figure 4), si elle est suffisamment grande pour être manipulée. Une autre méthode pour mesurer les propriétés électromécaniques est l'utilisation des AFC : les fibres céramiques sont alignées et intégrées dans une matrice souple.⁴²

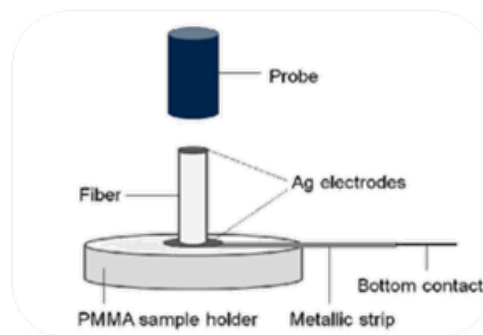


Figure 4. Représentation schématique du porte échantillon de Sebastian *et al.*³⁵ La fibre est coupée en morceau de 2,5 mm de long. De la pâte d'argent-epoxy est déposées sur les extrémités pour assurer une connexion électrique avec la sonde.

I.1.1.2.1 Activefiber composites (AFC)

La mesure des propriétés piézoélectriques au niveau des fibres individuelles est difficile en raison de leur fragilité. Une autre méthode, plus accessible, consiste à mesurer les propriétés au niveau des systèmes AFC (Figure 5a). Dans une telle structure, les fibres peuvent être polarisées perpendiculairement ou parallèlement à leur axe long, comme le montre la Figure 5b. Leurs propriétés piézoélectriques peuvent être exploitées et mesurées dans différents modes. Cependant, des champs électriques élevés doivent être utilisés pour réaliser la polarisation. En effet, la permittivité des fibres céramiques est beaucoup plus élevée que celle de la matrice polymère. Le champ électrique vu par la fibre est alors beaucoup plus faible que celui appliqué. L'application de champs électriques élevés nécessite une bonne adhésion entre les fibres et la matrice pour

éviter les ruptures électriques dues à des défauts morphologiques. Une bonne adhésion est également nécessaire pour assurer un transfert efficace des contraintes mécaniques. La réalisation de AFC est probablement aujourd'hui le moyen le plus efficace et le plus courant de mettre en œuvre des fibres piézoélectriques dans de nombreuses applications. Néanmoins, comme nous le verrons plus loin, les matériaux AFC sont des structures raides et rigides. Ils ne sont pas adaptés à l'exploitation des fibres piézoélectriques en tant que structures textiles ou câbles.

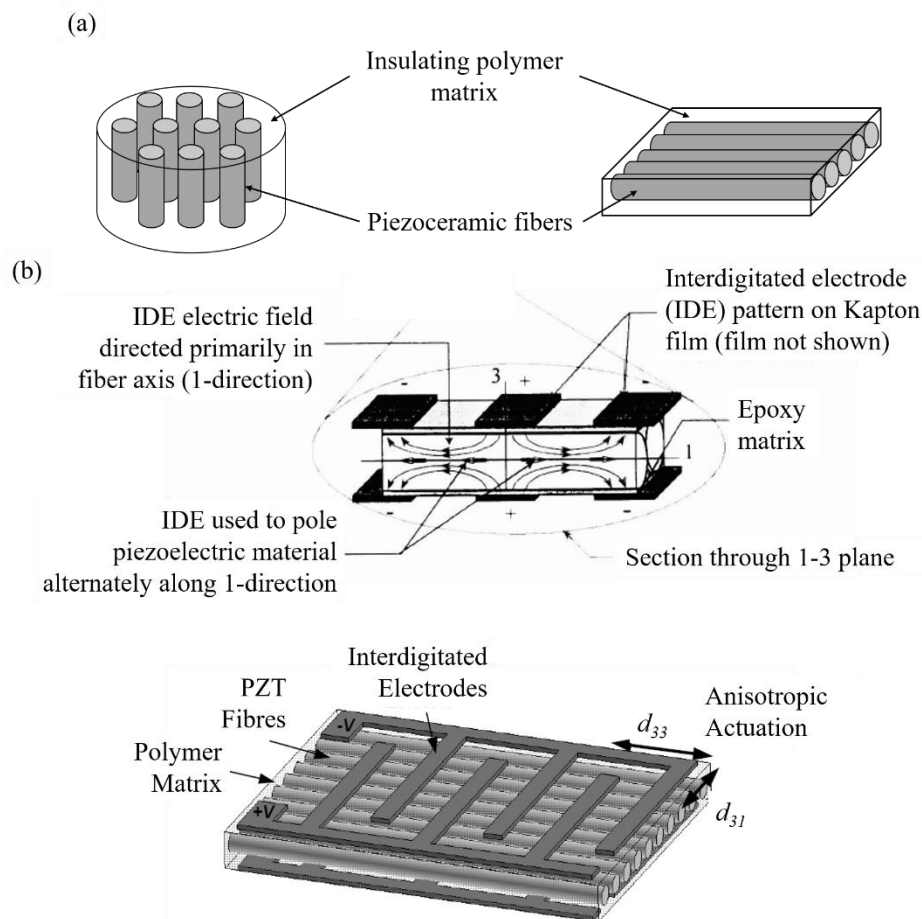


Figure 5. a) Schéma de AFC avec des fibres piézoélectriques actives dans une matrice polymère passive. b) Schéma des Composites de fibres actives (AFC) avec des électrodes interdigitées. Les fibres sont polarisées dans la direction de leur grand axe de telle sorte que le coefficient piézoélectrique mesuré soit le d_{33} .^{58,59}

Le lien entre les propriétés piézoélectriques des AFC à un niveau macroscopique et les propriétés piézoélectriques des fibres individuelles nécessite une certaine modélisation. À cette fin, le modèle du milieu homogène effectif⁶⁰ est généralement employé. Ce modèle analytique⁶¹ est

basé sur trois hypothèses principales : (i) l'échelle spatiale latérale du composite est suffisamment fine pour que les forces appliquées soient efficacement transférées aux fibres céramiques (ii) la réponse piézoélectrique du matériau est linéaire (iii) il existe un transfert parfait des contraintes mécaniques entre la fibre et la matrice. Connaissant la fraction volumique des fibres, les relations⁵⁹ entre les composites AFC et les fibres, sont les suivantes :

$$d_{33}^{composite} = d_{33}^{fiber} \frac{\nu s_{11}}{\nu s_{11} + (1 - \nu) s_{33}^E}$$

$$k_{33}^{composite} = d_{33}^{composite} (\epsilon_{33}^T s_{33}^E)^{-0.5}$$

avec ν la fraction volumique des fibres, d_{33} le coefficient piézoélectrique, s_{11} et s_{33}^E la compliance de la fibre et de la matrice (à champ constant) respectivement. k_{33} est le coefficient de couplage et ϵ_{33}^T est la permittivité à déformation constante du composite. Ces équations sont basées sur des règles simples de mélange. Une grande quantité de fibres dans le composite est nécessaire pour atteindre de bonnes propriétés piézoélectriques.

D'après Nelson *et al.*⁵⁹ le coefficient d_{33} du composite peut être inférieur à celui de la céramique mais le coefficient k_{33} peut encore être élevé en raison des propriétés mécaniques de la matrice souple. Cependant, une fraction volumique de 20% en fibres est nécessaire pour atteindre le coefficient piézoélectrique maximum. Ceci est en accord avec l'étude de Mohammadi *et al.*⁴⁴ Ils ont étudié l'effet du diamètre des fibres PZT et de l'épaisseur du AFC sur les propriétés électromécaniques des composites. Selon eux, avec la même fraction volumique de 40% vol de fibres, le coefficient d_{33} est resté presque constant à une épaisseur AFC donnée pour tous les diamètres de fibres et a augmenté linéairement avec l'épaisseur AFC.

1.1.1.2.2 Propriétés piézoélectriques

La piézoélectricité est caractérisée par plusieurs paramètres. Le Tableau 1 résume les valeurs de ces paramètres provenant de différentes études. La morphologie de la fibre (taille des grains et diamètre), la technique utilisée pour mesurer le coefficient piézoélectrique, le coefficient de couplage (k), le coefficient d_{33} et la déformation maximale sont présentés.

Tableau 1. Résumé des propriétés piézoélectriques des fibres céramiques. Les valeurs mesurées de la masse sont en gras et entre parenthèses.

Poudre	Procédé	Diamètre (µm)	Grains (µm)	Mesure	k	d_{33} (pC/N)	Contrainte maximum (%)	ref
PZT	sol-gel	10 to 30	2.1	AFC (70%vol)	0.53			62
PZT	sol-gel	10 and 50		AFC (<25%vol)	0.53	127 (270)		63
PZT	sol-gel	250	2 - 6	AFC			0.17 (0.18%)	48
PZT	thermoplastique extrusion	260		single fiber		284	0.45	35
PZT-EC65	VSSP	15		AFC (40%vol)	0.55	320		44
PZT-5A	thermoplastique extrusion	130		AFC		235		61
PZT - 5A	thermoplastique extrusion	130		AFC	0.60 (0.70)	278 (374)		59
PZT - 5A	sol-gel	125 and 250		AFC	0.70 and 0.61 (0.70)	315 and 263 (374)		59
PZT - 5A	VSSP	235		AFC	0.69 (0.70)	295 (374)		59
PZT-5A	thermoplastique extrusion	233	2.5	AFC	0.73 (0.7)	377 (374)		42
PLZT	thermoplastique extrusion	300	7.12	single fiber		443 (410)	0.63 (0.48)	64
BTO	sol-gel	20		single fiber		172		50
BTO	thermoplastique extrusion	320		single fiber		72	0.063	35
KNL-NTS	thermoplastique extrusion	400	1.30	Single fiber		139	0.13	65

Les coefficients piézoélectriques des fibres céramiques sont inférieurs aux coefficients du matériau brut, mais restent du même ordre de grandeur. Il apparaît que des propriétés comparables peuvent être obtenues par différents procédés, les principaux facteurs étant la composition chimique, la densité et la porosité.

I.1.2 Fibres piézocéramiques coaxiales

La fragilité des fibres céramiques piézoélectriques et la difficulté de les polariser efficacement avec des électrodes externes dans les AFCs ont motivé le développement de structures plus complexes. En effet, le champ électrique perçu par les fibres dans les AFCs est inférieur au champ appliqué macroscopiquement en raison de la différence de permittivité entre les fibres et la matrice. Parmi ces structures plus complexes, les fibres coaxiales suscitent un vif intérêt. L'âme des fibres coaxiales est constituée d'un matériau métallique ou de carbone. En plus de jouer le rôle d'électrode, le matériau de l'âme renforce mécaniquement la fibre. La présence d'une électrode conductrice au centre de la fibre permet de polariser les fibres radialement, le champ étant perpendiculaire à l'axe principal de la fibre. La fibre utilisée en tension ou en compression fonctionne donc en mode d_{31} . Le coefficient d_{31} des céramiques piézoélectriques est généralement inférieur au coefficient d_{33} .^{31,66} Pour les matériaux PZT, le coefficient d_{31} est environ deux fois inférieur au coefficient d_{33} . Néanmoins, ce rendement inférieur pourrait être largement compensé par une polarisation plus efficace.

Les fibres coaxiales présentent certaines caractéristiques particulières. En raison de leur géométrie spécifique, le champ appliqué pour la polarisation est plus important sur la paroi interne de la fibre que sur la paroi externe. Un faible facteur de forme de la fibre coaxiale entraîne une différence plus importante du champ électrique sur la paroi interne et externe et peut affecter la polarisation (Figure 6a). En outre, l'efficacité piézoélectrique dépend naturellement de la quantité de matériaux actifs dans un composite mais aussi du facteur de forme $\alpha = \frac{t}{r_0}$ avec t l'épaisseur de la couche piézoélectrique et r_0 le diamètre total de la fibre.^{67,68} Il faut tenir compte de la différence entre la densité de fibres et sa fraction volumique lorsqu'on travaille avec des

fibres coaxiales. Avec un facteur de forme élevé, le AFC peut avoir une forte densité de fibres (c'est-à-dire un nombre élevé de fibres) mais une faible fraction volumique de la phase active (Figure 6b).

Lorsqu'il est utilisé dans un composite et tel que modélisé dans la littérature,^{67,68} le rapport des modules d'Young de la fibre et du matériau de la matrice doit également être pris en compte. La modélisation prévoit que le coefficient d_{31} effectif augmente avec la fraction volumique et la densité des fibres.^{67,68} Le coefficient d_{31} effectif diminue avec l'augmentation du module de Young de la matrice (Figure 6c). Un facteur de forme optimal α est prédit pour obtenir le plus grand d_{31} effectif. Cet α optimal dépend du rapport des modules d'Young.^{67,68} Compte tenu des attentes ci-dessus, le contrôle de la synthèse des fibres piézoélectriques coaxiales est critique pour optimiser rationnellement leur utilisation dans les applications composites.

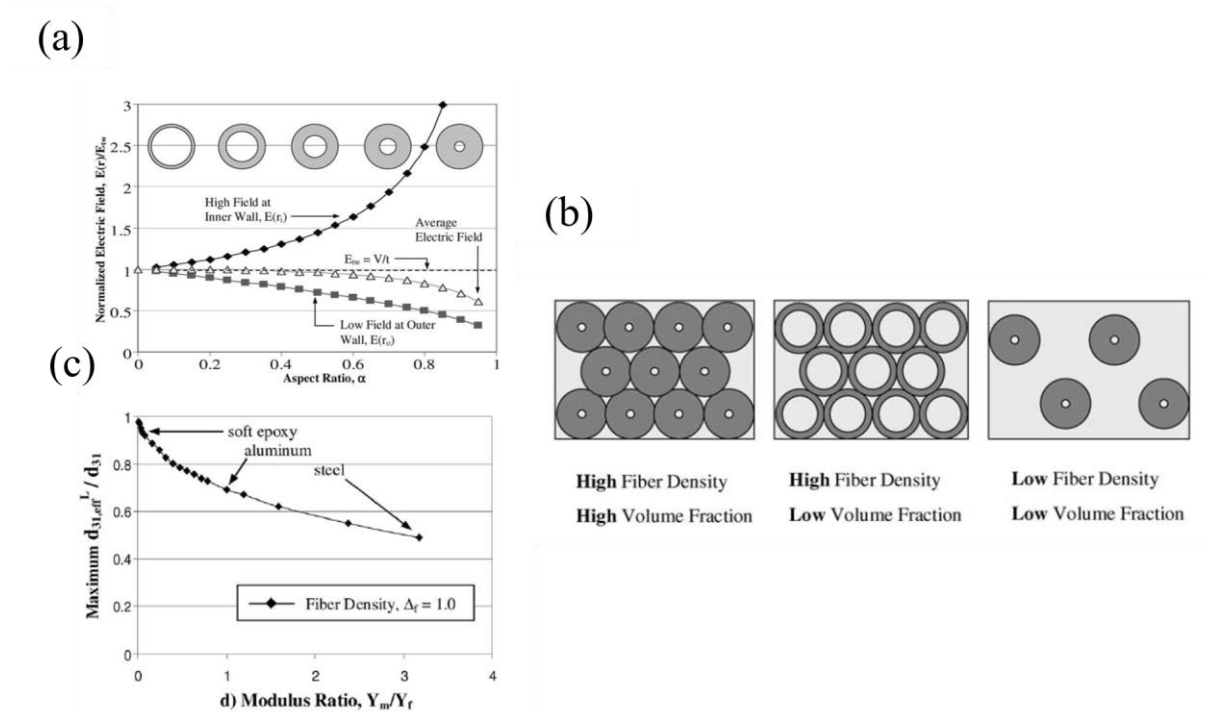


Figure 6. a) Champ électrique à différentes positions dans une fibre creuse en fonction du facteur de forme.

L'augmentation du facteur de forme augmente la différence de champ électrique entre les parois internes et externes.⁶⁷ b) Représentation schématique de AFCs avec différentes fractions volumiques et densité de fibres. La fraction volumique fait référence au volume occupé par la céramique. La densité des fibres est le nombre de fibres à l'intérieur du composite.⁶⁷ c) La valeur calculée du coefficient d_{31} normalisé du AFC en fonction du rapport entre le module d'Young de la matrice et celui de la fibre. La matrice époxy souple semble être le meilleur choix pour avoir le d_{31} effectif maximum.⁶⁷

I.1.2.1 Synthèse de fibres coaxiales piézoélectriques inorganiques

I.1.2.1.1 Coextrusion

Le procédé de coextrusion est basé sur l'extrusion de thermoplastiques, comme décrit dans la section I.1.1.1.1.1.1 Extrusion thermoplastique. En plus de cette technique de traitement, une fibre conductrice est guidée à travers un cylindre dans le cœur de la fibre, comme schématisé sur la Figure 7a. Cette extrusion est suivie de traitements d'élimination du polymère et de frittage. Typiquement, des fibres de plus de 200 μm de diamètre peuvent être formées par cette technique.^{69,70} L'âme métallique et la pré-fibre doivent être extrudés à la même vitesse linéaire pour éviter la formation de fissures, et pour garder la fibre interne bien centrée.⁷⁰ Une autre technique consiste à percer un trou dans une pré-fibre céramique extrudée et à remplir le trou avec une fibre conductrice. La fibre coaxiale est ensuite chauffée pour effectuer une étape d'élimination du polymère et de frittage.

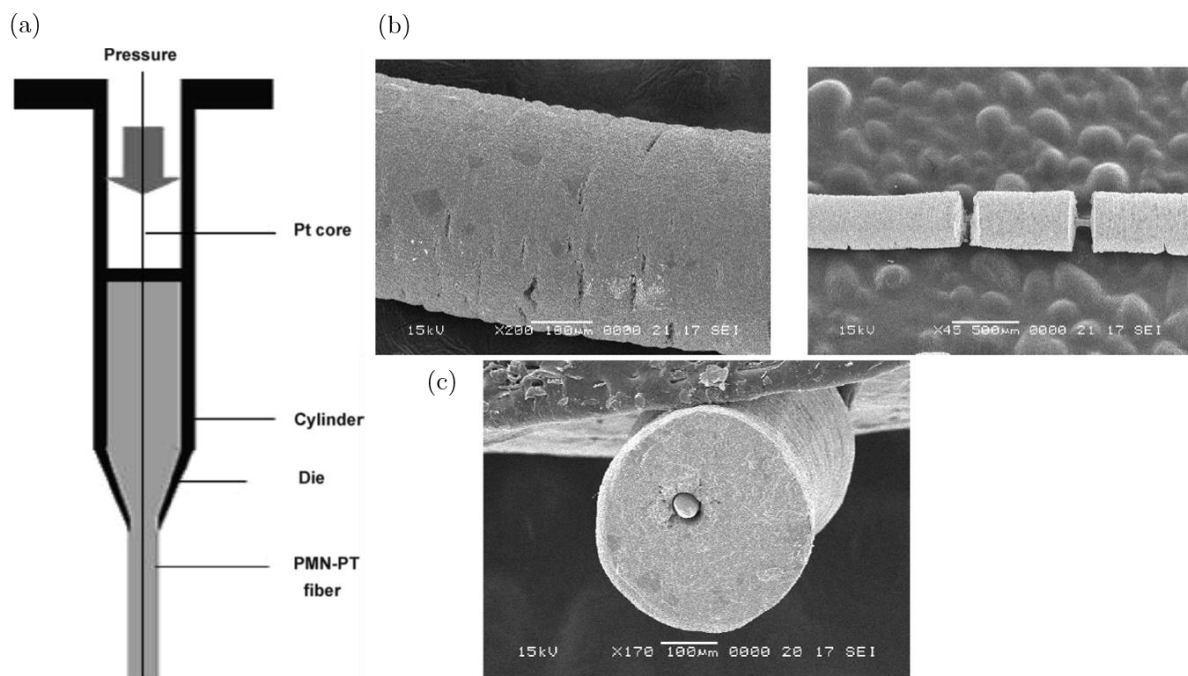


Figure 7. a) Représentation schématique du procédé de coextrusion.⁷⁰ L'âme métallique et le mélange piézoélectrique sont extrudés simultanément à travers deux cylindres concentriques.⁷⁰ b) Surface d'une fibre coaxiale crackée. c) section transversale d'une fibre coaxiale avec une âme décentrée.⁷⁰

Sebald *et al.*⁷¹ et Hajjaji *et al.*⁷² ont étudié la morphologie et les propriétés piézoélectriques de PNN-PZT et PMN-PT, respectivement, avec une âme en Pt. Ils ont obtenu une valeur de 0,17 et 0,20 pour le k_{31} et -112 pC/N et -130 pC/N pour le d_{31} respectivement. Ces valeurs sont inférieures à celles de la céramique brute. Ils se sont accordés sur la même hypothèse pour expliquer ce phénomène : (i) La pression appliquée pendant le processus n'est pas assez élevée pour obtenir un matériau dense. Une densité plus faible réduit la permittivité du matériau (ii) Le processus de polarisation n'est pas efficace en raison du faible facteur de forme de la fibre.

1.1.2.1.2 Synthèse Hydrothermale

Le principe de cette méthode est d'imprégner d'abord le noyau conducteur avec une solution de précurseur, puis d'effectuer une réaction hydrothermale pour induire la croissance du matériau piézoélectrique. Ce procédé peut être utilisé pour réaliser des fibres de très faible diamètre. En effet, le noyau conducteur peut avoir un diamètre de quelques microns et la réaction hydrothermale crée un film céramique de moins de 20 μm .^{73,74} Cependant, il est difficile de faire fonctionner le procédé en continu pour produire des fibres de longueur indéfinie.

Le processus nécessite également une certaine attention car l'âme peut subir des dommages chimiques ou physiques pendant la réaction hydrothermale, qui peut être réalisée avec des produits chimiques agressifs à haute température. La détérioration de l'âme conductrice peut diminuer le couplage électromécanique de la fibre coaxiale. Bowland *et al.*^{73,75} ont étudié l'influence de la réaction hydrothermale sur la résistance à la traction et les propriétés piézoélectriques des fibres coaxiales avec une âme en carbone. Pour créer leurs fibres coaxiales, ils ont fonctionnalisé des fibres de carbone avec des groupes hydroxyle et cétone. Ils ont ensuite ensemencé la fibre de carbone avec des précurseurs à base de titane. Enfin, une réaction hydrothermale en deux étapes a été réalisée pour synthétiser le TiO_2 et le convertir en BaTiO_3 . La Figure 8 présente les fibres coaxiales obtenues. Les auteurs ont montré que l'étape de conversion a un fort impact sur la résistance à la traction de la fibre. Le module d'Young des fibres coaxiales peut atteindre 300 GPa et la résistance à la traction peut dépasser 4 GPa. Ces excellentes propriétés dépassent celles du BaTiO_3 .⁷⁶ Elles sont dues au renforcement mécanique

efficace fourni par le noyau en fibre de carbone. Le maintien de l'intégrité physique de l'âme en fibre de carbone est également important pour obtenir de bonnes propriétés piézoélectriques. Le d_{31} maximum qu'ils ont pu mesurer était de $-12,9 \text{ pC/N}$, ce qui est inférieur au $-34,5 \text{ pC/N}^{77}$ du matériau brut. Mais cette mesure a été effectuée pour une fibre pas encore optimisée.^{73,75}

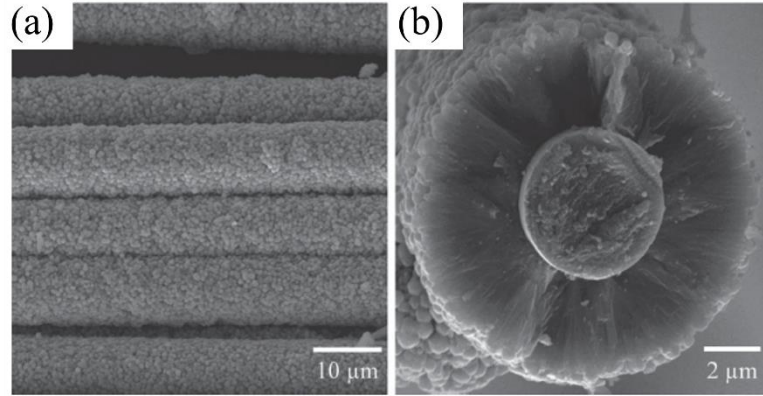


Figure 8. a) Surface extérieure et b) section de la fibre coaxiale de BTO et de fibre de carbone formée par réaction hydrothermale.⁷³

1.1.2.1.3 Techniques d'électrodéposition : déposition par électrophorèse et déposition électrolytique.

Deux techniques principales existent pour créer une couche de céramique sur une fibre conductrice par électrodéposition : le dépôt par électrophorèse (EPD) et le dépôt électrolytique cathodique (CELD).⁷⁸⁻⁸⁴ Les matériaux fabriqués par ces méthodes sont généralement poreux et doivent être densifiés. L'épaisseur de la couche déposée ne dépasse pas $200 \mu\text{m}$ en général.⁸⁵

La technique EPD repose sur le mouvement des particules colloïdales chargées vers une électrode de charge opposée sous un champ continu. La fibre centrale fait office d'électrode, et les particules colloïdales sont les particules piézoélectriques (Figure 9a). Pour un dépôt homogène, sans fissures ni trous, une suspension colloïdale diluée et stable est nécessaire. Kim *et al.*⁸⁶ ont créé une fibre de SiC revêtue de PZT par la technique EPD. Lin et Sodano⁸⁷ ont synthétisé des fibres de SiC revêtues de BTO de différents rapports d'aspect. Ils ont montré que le coefficient effectif d_{31} augmente avec l'augmentation du facteur de forme (Figure 9b). Le d_{31} maximum obtenu était d'environ 34 pC/N pour un facteur de forme de 0,67. Cette valeur est proche du coefficient du BTO massif rapporté dans la littérature.⁷⁷

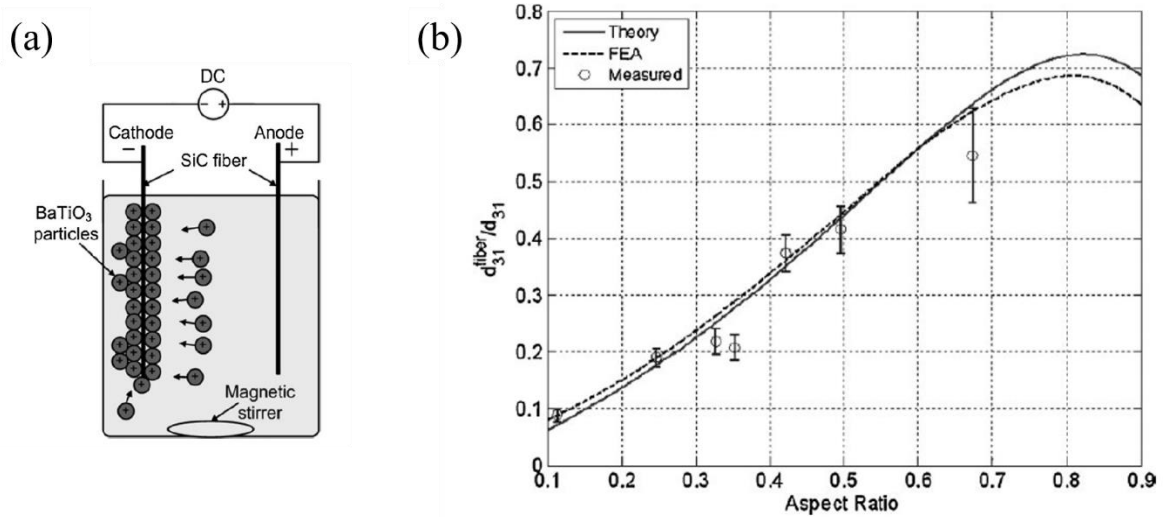


Figure 9 . a) Représentation schématique du procédé d'EPD b) Coefficient normalisé d_{31} en fonction du facteur de forme des fibres coaxiales de BTP obtenues par EPD.⁸⁷

Dans la technique CELD, des films céramiques sont formés à partir de sels métalliques en solution.^{84,88} Le pH à proximité de la fibre cathodique est augmenté par une base électrogénérée. Cela induit l'hydrolyse et le dépôt de matériaux inorganiques à la surface de la fibre centrale. Cette méthode permet une meilleure uniformité et une microstructure continue par rapport à la méthode EPD, mais les films créés sont plus fins.^{84,89}

I.1.2.2 Revêtement de fibre piézoélectriques par des nano-bâtonnets

Les fibres revêtues de nano-bâtonnets inorganiques peuvent toujours être considérées comme des fibres piézoélectriques coaxiales, même si leur fonctionnement est différent de celui des fibres décrites ci-dessus. Qin *et al.*⁹⁰ ont synthétisé des nano-bâtonnets de ZnO sur un noyau de fibre polyaramide par une méthode hydrothermale (Figure 10). La couche interne d'ensemencement de ZnO sert d'électrode interne. L'axe polaire des nano-bâtonnets est orienté perpendiculairement à la fibre centrale car ils sont développés dans cette direction. Les nano-bâtonnets sont pliés par friction entre la fibre et une autre fibre ou surface. Le courant est donc généré par ce mécanisme de friction. Ce principe ne devrait pas être très efficace en termes d'activité piézoélectrique compte tenu du faible coefficient piézoélectrique du ZnO⁹¹ et de la déformation non optimisée. Néanmoins, les fibres piézoélectriques recouvertes de nano-bâtonnets

peuvent être facilement synthétisées et mises en œuvre dans des applications prometteuses pour la récolte d'énergie^{90,92} ou la détection des dommages dans les composites.⁹³

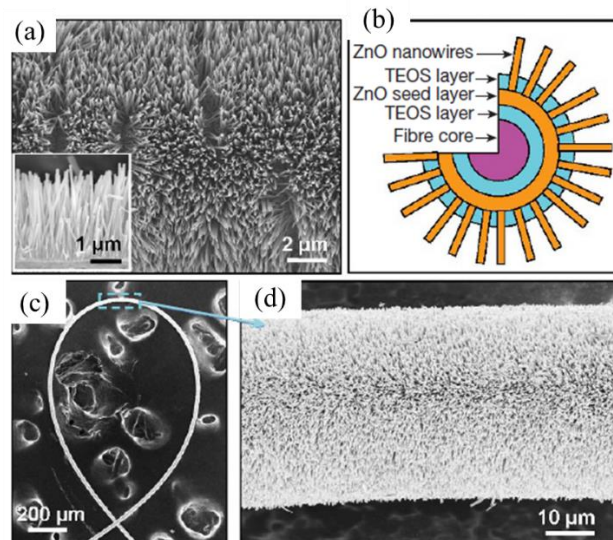


Figure 10. a) Image MEB des nano-bâtonnets de ZnO. b) représentation schématique de la fibre coaxiale. Le tétraéthoxysilane est lié à l'ame de kevlar et au ZnO. c) Image MEB de la fibre montrant la bonne flexibilité. d) Agrandissement de c).⁹⁰

Les fibres coaxiales peuvent être produites à partir de trois techniques différentes, conduisant à des épaisseurs inférieures à 200 μm pour les techniques d'électrodéposition et supérieures à 200 μm pour le procédé de coextrusion. Il existe assez peu d'études sur les fibres piézoélectriques coaxiales. Ces matériaux ont de faibles valeurs de d_{31} par rapport au d_{33} des fibres céramiques. De plus, ils nécessitent une bonne adhésion entre la fibre centrale et le revêtement piézoélectrique pour assurer une activité piézoélectrique efficace. Ce point est un problème critique. Néanmoins, les fibres coaxiales ont de meilleures propriétés mécaniques que les fibres céramiques et restent prometteuses compte tenu de leur facilité de polarisation et de leur mise en œuvre dans des applications et des dispositifs électroniques.

I.2 Fibres organiques piézoélectriques

Les fibres polymères piézoélectriques font l'objet de nombreuses recherches pour deux raisons principales. Premièrement, leur flexibilité les rend plus faciles à traiter et en fait de meilleurs candidats que les céramiques pour les technologies portables. Deuxièmement, elles peuvent être facilement filées à partir de techniques de filage de fibres fondues ou humides bien

établies. Plusieurs polymères, dont le poly(difluorure de vinyle) (PVDF), le polyamide (PA), le polyacrylonitrile (PAN), le poly(chlorure de vinyle) (PVC), l'acide polylactique (PLA) et d'autres, présentent des propriétés piézoélectriques.^{94,95} Le PVDF possède un d_{33} allant jusqu'à - 30 pC/N.⁹⁵ Cette valeur reste faible par rapport aux céramiques mais se classe parmi les meilleures dans les matériaux organiques.

I.2.1 Piézoélectricité dans les polymères et le PVDF

Les polymères piézoélectriques les plus couramment utilisés sont semi-cristallins. La présence d'une phase cristalline polaire est nécessaire pour induire la piézoélectricité. Dans le PVDF, la fraction cristalline totale varie typiquement de 35 à 70%.⁹⁶ L'orientation des dipôles peut être obtenue par recuit thermique, étirement mécanique et traitements à haute tension.

Le PVDF⁹⁷ et ses copolymères, notamment le poly(fluorure de vinylidène-co-trifluoroéthylène) (PVDF-TrFE), le poly(fluorure de vinylidène-co-chlorotrifluoroéthylène) (PVDF-CTFE) et le poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), présentent au moins trois phases polymorphes : α , β et γ , présentées dans la Figure 11. La phase α est la seule phase non polaire du PVDF et est la plus stable à température ambiante. Mais la phase β peut être obtenue par étirement mécanique des phases α et γ .⁹⁸ Le PVDF-TrFE, le PVDF-CTFE et le PVDF-HFP peuvent se solidifier spontanément dans la phase β après leur fusion.

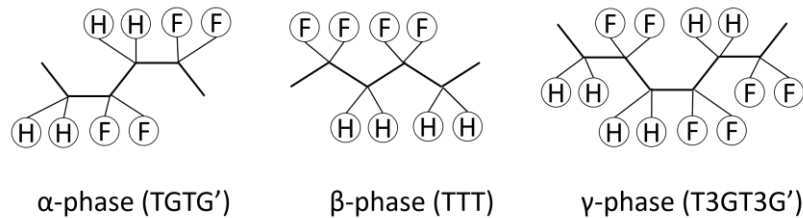


Figure 11. Représentation schématique des différentes phases du PVDF

La polarisation de la phase β est obtenue par traitement électrique à température ambiante ou élevée avec un champ de polarisation d'au moins 200 kV/cm.⁹⁸ La conversion de la phase α en β est également possible au moyen d'un champ électrique plus élevé de quelques MV/cm.^{98,99}

Le signe des coefficients piézoélectriques est une autre caractéristique distinctive des polymères piézoélectriques. En effet, le PVDF et ses copolymères possèdent un d_{33} négatif alors que la plupart des matériaux inorganiques ont un d_{33} positif. Les matériaux inorganiques se dilatent lorsqu'un champ est appliqué dans la direction de la polarisation. Cet effet peut être compris en considérant la structure du réseau ionique des matériaux piézoélectriques inorganiques.²² Cependant, les mécanismes sous-jacents pour expliquer un coefficient piézoélectrique longitudinal négatif des polymères ont été débattus au cours des dernières années. La contraction du matériau lors de l'application d'un champ électrique le long de la direction de polarisation a été attribuée à des réponses spécifiques des parties cristallines¹⁰⁰ ou à des changements de volume des parties amorphes des polymères semi-cristallins.^{101,102} Selon les progrès récents dans ce domaine,¹⁰³ les deux parties du polymère semi-cristallin doivent en fait être considérées pour décrire correctement la réponse des polymères piézoélectriques pour une large gamme de champs électriques appliqués.

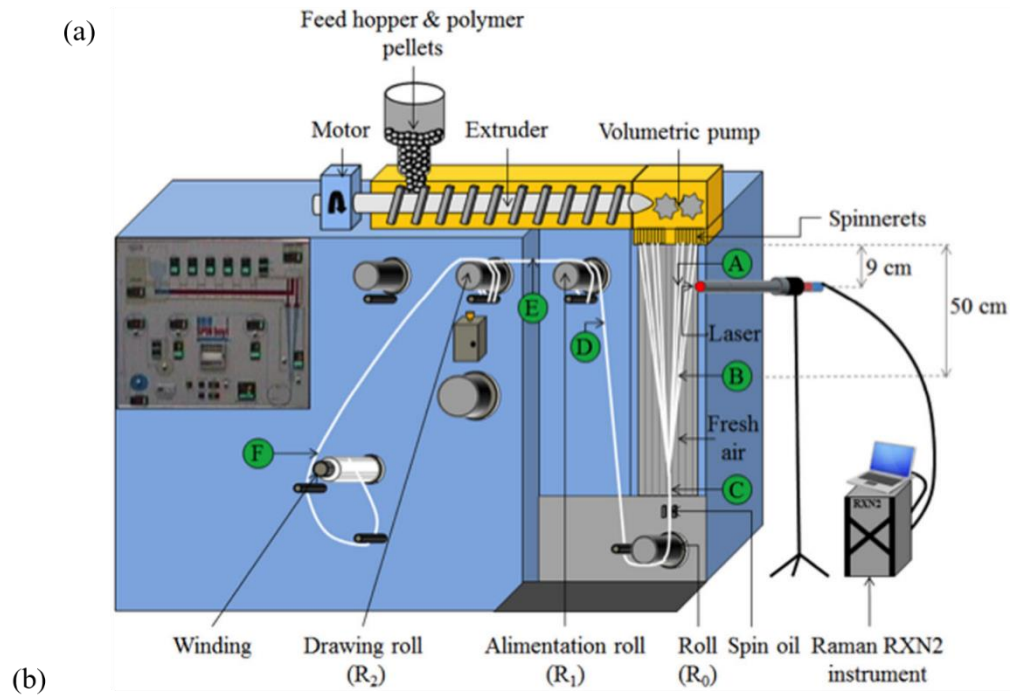
I.2.2 Procédés de filage de fibres polymères

I.2.2.1 Filage par voie fondue

Dans ce procédé, le PVDF ou les couches préformées multicomposants^{104,105} sont fondus au-dessus de leur température de fusion.^{106,107} Le polymère fondu est ensuite extrudé à travers une filière, trempé à l'air pour se solidifier et repris sur des tambours (Figure 12a). La cristallinité est contrôlée par le taux d'étirement de la matière fondue¹⁰⁶ qui est le rapport de vitesse entre l'extrudeuse et le premier rouleau d'enroulement. L'étirage à froid¹⁰⁶ ou à chaud¹⁰⁸ est finalement appliqué pour augmenter la fraction de phase électroactive. Le filage des fibres de PVDF fondu induit une orientation de la chaîne et produit principalement une phase α non polaire.^{106,109} Les étirements, la polarisation électrique ou l'incorporation de charges peuvent être utilisés pour induire la formation de la phase β piézoélectrique du PVDF. La cristallisation et l'augmentation de la teneur en phase β des films ont été largement étudiées dans le cas du PVDF.^{110,111}

Chapron *et al.*¹⁰⁸ ont suivi la cristallinité du PVDF pendant le processus de filage par voie fondue. La Figure 12b montre leurs principaux résultats : la conversion de la phase α en β augmente avec le taux d'étirement à chaud. Cette conversion peut être proche de 100%.¹¹² Yang

*et al.*¹¹³ ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques de la fibre de PVDF par étirement et ont obtenu un module d'Young de 1,6 GPa et une résistance à la traction de 119 MPa. La polarisation du PVDF avec un champ électrique élevé pendant l'étirement améliore la teneur en phase β et peut être incluse dans ce processus continu.¹¹⁴



Positions	$\lambda = 1.25$				$\lambda = 4$			
	$F_{am}(\%)$	$F_{cryst}(\%)$	In crystal phase		$F_{am}(\%)$	$F_{cryst}(\%)$	In crystal phase	
			$F_{\alpha}(\%)$	$F_{\beta}(\%)$			$F_{\alpha}(\%)$	$F_{\beta}(\%)$
A	100	0	—	—	100	0	—	—
B	91	9	100	0	89	11	100	0
C	67	33	100	0	64	36	98	2
D	65	35	100	0	68	32	97	3
E	63	37	100	0	42	58	30	70
F	54	46	100	0	45	55	33	67
Micro-Raman	52	48	99	1	40	60	29	71

Note: Micro-Raman measurements were done on samples after 2 months.

Figure 12. a) Montage de filage par voie fondue de Chapron *et al.*¹⁰⁸ b) Mesures Raman in-situ montrant l'évolution de la cristallinité et de la teneur en phases α et β . Les positions sont celles indiquées en a) λ est le rapport d'étirement entre $R1$ et $R2$ à 110°C et 90°C respectivement.¹⁰⁸

L'ajout de charges peut également augmenter la teneur en phase électroactive et améliorer la rigidité des fibres.¹¹³ Les charges sont utilisées comme agents de nucléation pour induire la cristallisation.^{107,115,116} Les charges à haut facteur de forme peuvent être favorisées en raison de

leur interaction interfaciale plus élevée.¹¹³ Panda *et al.*¹⁰⁷ ont étiré une fibre PVDF avec une fraction cristalline de 74% comprenant 90% de phase β en ajoutant 0,5% en poids de nano-bâtonnets d'oxyde de zinc. La charge de nano-bâtonnets est néanmoins limitée car l'extrusion devient difficile avec un mélange de haute viscosité à forte charge. De plus, les améliorations de la rigidité sont souvent associées à une augmentation de la fragilité. Les fibres chargées de particules peuvent se casser pendant l'étirement.^{107,115} Mais la phase β des fibres composites peut être créée avec un taux d'étirement inférieur à celui nécessaire pour le PVDF pur.¹¹⁶ Toutes les charges ne peuvent pas augmenter la conversion en phase β , mais les oxydes^{107,117} et les nanotubes de carbone (CNT)¹¹⁵ ont été utilisés avec succès. Les chaînes de PVDF enveloppent les CNT pendant le filage à l'état fondu. Ce phénomène est censé produire des complexes donneur-accepteur entre les CNT riches en électrons et les dipôles -CF₂ du PVDF.^{115,118} Ce mécanisme limite la mobilité de la chaîne pendant la cristallisation et stabilise la phase β moins favorable.

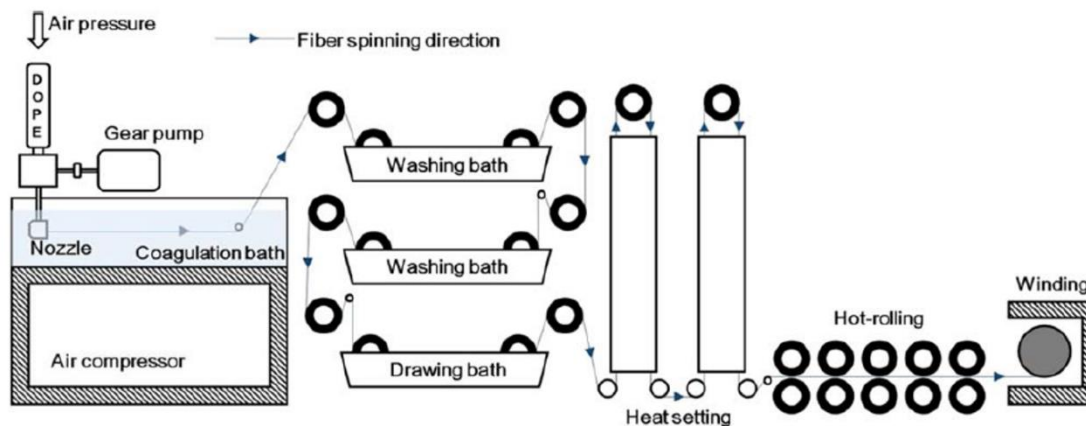
I.2.2.2 Filage par voie humide

Dans la technique de filage par voie humide, une solution de polymère est injectée dans un bain de coagulation contenant un mauvais solvant du polymère. Ce mauvais solvant doit être miscible avec le solvant de la solution. Après la coagulation, la fibre est guidée dans des bains de lavages pour éliminer les solvants (voir Figure 13a). La fibre est finalement séchée et enroulée. En fonction des processus de diffusion et de coagulation, différentes morphologies de fibres peuvent être obtenues. Comme présenté dans la Figure 13b, des trous sont générés pendant la coagulation du PVDF. Ce phénomène est utilisé pour fabriquer des membranes de fibres creuses.¹¹⁹ Les propriétés mécaniques des fibres finales sont affectées par la présence de trous. L'étirement pendant le processus de filage augmente les propriétés mécaniques.¹²⁰ Jeong *et al.*¹²¹ ont obtenu des fibres filées avec une résistance à la traction de 19 MPa. Après un post-traitement pour étirer et éliminer les trous, ils ont obtenu une résistance à la traction de près de 300 MPa. La fraction cristalline était de 73,7%, et la fraction β de 92,9%.

La coagulation dans des solvants polaires et l'étirement à chaud favorisent la formation de la phase β .¹²¹ L'augmentation du taux d'étirement pendant la coagulation augmente parfois la porosité.¹²² L'étirement dans le bain de lavage à plus de 40°C peut également augmenter la

porosité. En dessous de cette température, seule l'orientation moléculaire de la partie amorphe du PVDF est affectée.¹²²

(a)



(b)

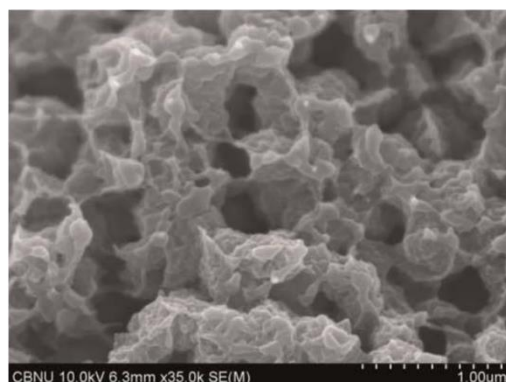


Figure 13. a) Montage de filage par voie humide utilisé par Jeong *et al.*¹²¹ La préparation initiale, constituée d'une solution de 30% en poids de PVDF dans du Diméthylacétamide (DMAc), est coagulée en une solution aqueuse de 35% en poids de DMAc à 50°C. La fibre PVDF est ensuite lavée dans plusieurs bains d'eau et étirée dans un bain d'eau à 80°C. Pour éliminer les trous créés pendant le processus de filage humide, les filaments de PVDF sont laminés à chaud à 130°C. b) Images MEB de la section transversale de la fibre PVDF filée. Sans post-traitement, la fibre PVDF est poreuse.¹²¹

En conclusion, le procédé de filage à chaud est une méthode simple et rapide pour produire des fibres de PVDF et de copolymères de PVDF. Mais des charges et un étirement à chaud ou à froid sont nécessaires pour augmenter la teneur en phase β . Le procédé de filage humide produit principalement des fibres poreuses qui sont mécaniquement faibles et qui nécessitent souvent des traitements post-synthèse pour réduire la porosité.

I.2.2 Fibres coaxiales

La valeur maximale théoriquement prédite et calculée de d_{33} pour le PVDF pur est de 44 pC/N,¹²³ ce qui est supérieur à celle mesurée expérimentalement. Cette différence est attribuée à un processus de polarisation insuffisant. Un noyau conducteur est implanté dans la fibre pour favoriser la polarisation du PVDF, comme expliqué dans la section I.1.2 pour les fibres céramiques coaxiales.

I.2.2.1 Filage des fibres coaxiales par extrusion bi-composants ou par extrusion-traction par voie fondue

Le procédé de filage coaxial par voie fondue (ou extrusion bi-composants) est basé sur l'extrusion d'un polymère thermoplastique contenant des particules conductrices comme âme et un polymère piézoélectrique comme gaine. L'avantage d'utiliser un cœur thermoplastique est la possibilité de l'étirer avec le PVDF pour augmenter la teneur en phase β , sans casser la fibre. Les charges doivent former un réseau percolant après étirement pour que l'âme reste conductrice. En étudiant une fibre de PVDF avec du polypropylène chargé de noir de carbone comme âme, Lund *et al.*¹²⁴ concluent que la résistivité de l'âme augmente avec l'élongation de la fibre coaxiale. Mais la quantité maximale de charge conductrice est limitée afin de maintenir la viscosité du mélange suffisamment basse pour permettre le filage de la fibre. Glauß *et al.*^{125,126} ont ajouté du stéarate de sodium comme tensioactif dans un mélange de polypropylène et de nanotubes de carbone afin de diminuer la viscosité tout en étant bien au-dessus du seuil de percolation.

L'extrusion-traction par voie fondue est l'extrusion d'un polymère fondu autour d'une âme conductrice solide qui est guidée à travers un cylindre. L'utilisation d'un métal comme âme améliore le module de Young de la fibre coaxiale.¹²⁷ Cependant, sans prétraitement, l'adhésion entre la gaine et l'âme métallique est faible¹²⁸ et un décollement pendant l'étirement mécanique peut se produire.¹²⁷ Comme pour les fibres coaxiales inorganiques, l'adhésion entre l'électrode centrale et la couche piézoélectrique est un problème critique.

Les fibres fabriquées par les deux méthodes ci-dessus sont présentées à la Figure 14. Ces méthodes produisent des fibres coaxiales avec une bonne répétabilité, sont faciles à former et

peuvent être adaptées à plus grande échelle. Les fibres coaxiales fabriquées par extrusion-traction par voie fondue ont une bonne conductivité de l'âme mais l'adhérence avec la gaine est difficile à contrôler. D'autre part, celles fabriquées par extrusion bi-composant ont une bonne adhésion mais souffrent d'une faible conductivité de l'électrode centrale.

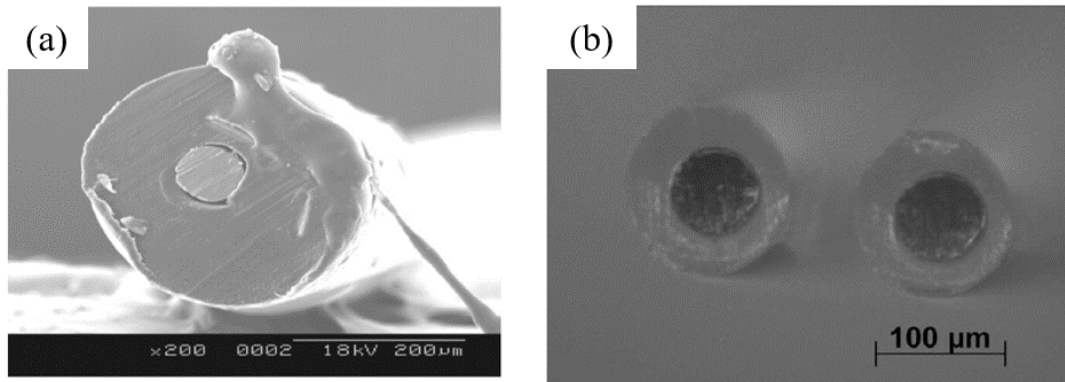


Figure 14. a) Coupe transversale d'une fibre coaxiale PVDF-TrFE/cuivre réalisée par extrusion-traction par voie fondue. b) Coupe transversale de fibres coaxiales étirées en PVDF/Polypropylène noir de carbone réalisées par extrusion coaxiale à l'état fondu.^{124,127}

I.2.2.2 Electromouillage combiné au filage à sec

Liu *et al.*¹²⁹ ont proposé un procédé combiné pour créer des fibres coaxiales en PVDF et PVDF-TrFE avec un noyau en cuivre. Des études sur l'électrofilage ont prouvé que l'application d'un champ électrique à une solution de PVDF favorise la formation de nanofibres en phase β .¹³⁰ De la même manière, l'électromouillage suivi du filage à sec a été utilisé pour créer des fibres coaxiales. Le processus est esquissé dans la Figure 15. Le noyau solide, composé de cuivre et d'une couche isolante, est mouillé par la solution chargée de PVDF en appliquant un champ électrique externe (E_1). La couche polymère créée s'allonge au cours du processus et se solidifie sous l'effet d'un champ électrique (E_2). Avec cette technique, l'épaisseur de la couche de polymère est inférieure à 10 μm . Des films avec une surface lisse, sans pores ni fractures ont été réalisés avec du PVDF-TrFE principalement composé de phase β .

D'une part, cette technique est attrayante car elle peut être utilisée pour produire de longues fibres coaxiales à haute teneur en phase β avec un cœur conducteur ayant une bonne

adhérence avec la gaine, sans post-traitement. En revanche, le procédé n'est pas facilement extensible pour la production de multifilaments.

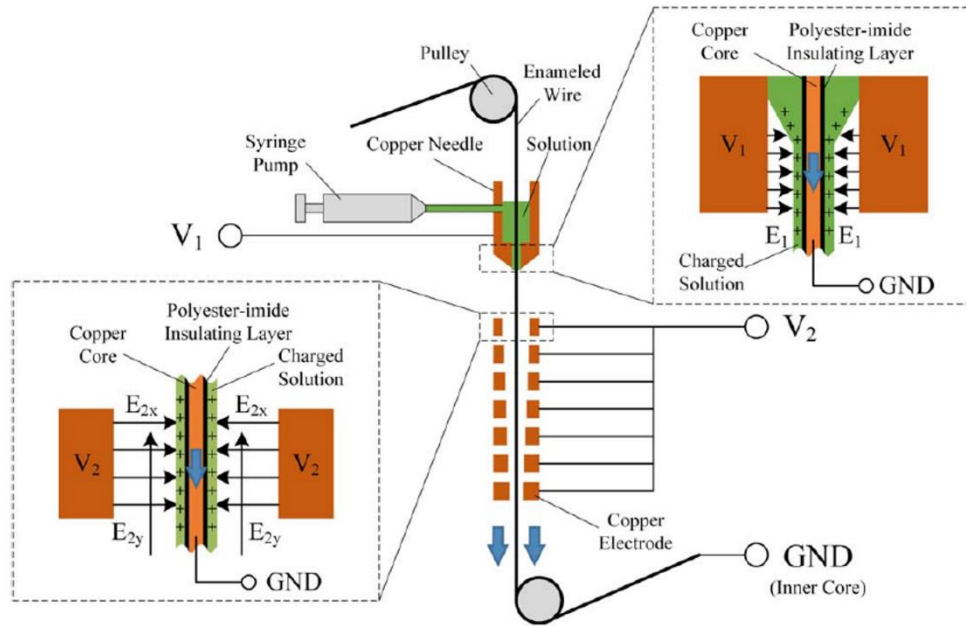


Figure 15. Procédé de filage à sec assisté par électromouillage proposé par Liu *et al.*¹²⁹ La solution chargée est composée de PVDF ou de PVDF-TrFE et d'un mélange de diméthylformamide (DMF) et d'acétone. V_1 est de 1 kV et V_2 de 4 kV. La couche isolante maintient les charges électriques dans la couche polymère et offre une meilleure adhésion du PVDF au noyau conducteur.

I.3 Fibres piézoélectriques composites

L'amélioration des propriétés piézoélectriques des matériaux piézoélectriques purs, qu'ils soient organiques ou inorganiques, par modification chimique de leur composition devient de plus en plus difficile après des années de recherche et d'optimisation. Le coefficient d_{33} du PVDF n'excède pas -30 pC/N alors que le d_{33} des piézo-céramiques peut dépasser 100 pC/N. Cependant, les matériaux inorganiques sont fragiles alors que les polymères organiques sont flexibles. L'approche composite basée sur la combinaison de polymères flexibles et de matériaux piézoélectriques inorganiques hautement actifs apparaît comme une voie prometteuse pour la fabrication de nouvelles fibres piézoélectriques efficaces et mécaniquement robustes. En particulier, des particules piézoélectriques inorganiques à haut coefficient piézoélectrique peuvent être ajoutées à des polymères passifs ou électroactifs pour fabriquer des fibres piézoélectriques

flexibles. Les composites PVDF contiennent généralement une grande quantité de charges piézoélectriques et le polymère n'est utilisé que pour sa flexibilité et sa permittivité.¹³¹ Des exemples récents dans ce domaine sont décrits dans cette section.

I.3.1 Particularités du composite piézoélectrique : polarisation et transfert de contraintes mécaniques

Les performances piézoélectriques des composites sont généralement faibles par rapport aux piézocéramiques pures.¹³²⁻¹³⁴ Une charge élevée de particules est nécessaire pour augmenter significativement le coefficient d_{33} . Les faibles propriétés piézoélectriques observées sont dues (i) à l'inefficacité du processus de polarisation en raison de la faible permittivité de la matrice polymère (ii) au mauvais transfert des contraintes mécaniques entre la matrice et les inclusions piézoélectriques.

Une différence diélectrique élevée entre la charge inorganique piézoélectrique et la matrice polymère rend la polarisation des composites difficile à réaliser. Le champ électrique effectif (E_c) vu par les inclusions piézoélectriques est inférieur au champ électrique¹³⁵ (E_0) appliqué à l'échantillon et est donné par :

$$E_c = \frac{3\varepsilon}{2\varepsilon + \varepsilon_c} E_0 = L_E E_0, \text{ avec } \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} = \varphi \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_m}{\varepsilon_c + 2\varepsilon_m} \text{ dans le cas du modèle de milieu effectif.}^{136}$$

ε , ε_c , ε_m ont respectivement la permittivité du composite, de l'inclusion piézoélectrique et de la matrice. φ est la fraction volumique de l'inclusion piézoélectrique et L_E est le coefficient du champ électrique. D'autres modèles existent et sont présentés en Annexe 3. L'utilisation de champs électriques de polarisation élevés est limitée par la rupture diélectrique probable du composite. L'augmentation de la permittivité de la matrice est possible en ajoutant des charges semi-conductrices^{137,138} ou conductrices.¹³⁹⁻¹⁴¹ La charge doit être maintenue en dessous du seuil de percolation, sous peine de créer un court-circuit pendant la polarisation. Des modifications chimiques de la surface des particules¹⁴²⁻¹⁴⁸ peuvent améliorer la compatibilité entre le polymère et les particules, créant moins de défauts dans le composite et améliorant ses propriétés diélectriques.

Outre les difficultés de polarisation, le transfert des contraintes mécaniques entre la matrice souple et les inclusions inorganiques rigides est un autre problème critique. L'utilisation

de charges piézoélectriques à haut facteur de forme et leur alignement améliorent le couplage mécanique du composite et entraînent une réponse piézoélectrique plus élevée.¹⁴⁹⁻¹⁵² Andrew *et al.*¹⁵³ ont amélioré de plus de 200% le coefficient d_{33} des films composites PZT/PVDF à 20% vol en utilisant des nano-bâtonnets au lieu de particules quasi-sphériques (Figure 16). Cet effet peut être compris en considérant le transfert de contrainte plus efficace dans les composites avec des nanoparticules anisotropes à haut facteur de forme.¹⁵⁴ L'alignement des particules anisotropes est également important pour assurer un transfert de contrainte efficace et une réponse piézoélectrique plus importante avec l'axe polaire des nanoparticules le long de l'axe de l'activité piézoélectrique. Nafari et Sodano¹⁵⁰ ont démontré qu'un composite composé de nano-bâtonnets alignés à 40% en poids de BaTiO₃ avec un facteur de forme de 10 dans un film PDMS a son coefficient d_{33} amélioré de 100% par rapport aux nano-bâtonnets orientés de manière aléatoire.

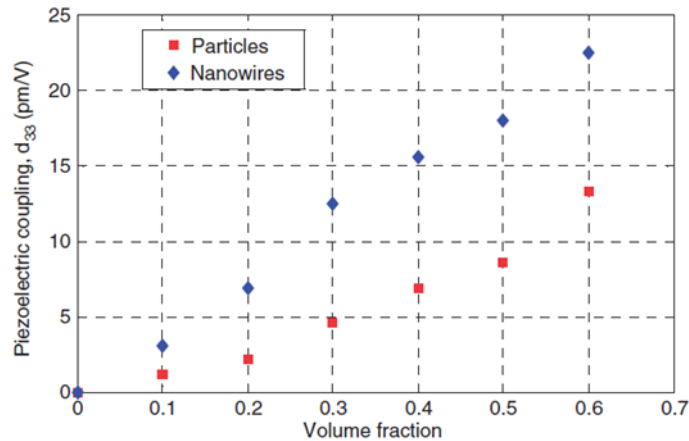


Figure 16. Réponse piézoélectrique de films composites PVDF-PZT en fonction de la fraction volumique en PZT. La matrice PVDF n'a qu'une faible réponse piézoélectrique. Les inclusions de PZT sont des particules isotropes ou des nano-bâtonnets.¹⁵³

I.3.2 Filage des fibres composites

Les procédés de fabrication de fibres composites avec une matrice polymère sont similaires aux procédés de fabrication de fibres polymères (cf I.2.2). Cependant, étant donné qu'une forte charge de particules est nécessaire pour augmenter les propriétés piézoélectriques, le filage par voie fondue n'est pas la méthode la plus adaptée. En effet, la viscosité du mélange augmente avec la teneur en charges et rend difficile le filage des fibres. Habituellement, la fraction de charge ne dépasse pas 10% en poids avec cette technique.^{107,116,155,156} Le filage par voie humide est plus

approprié pour les fibres composites fortement chargées.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ Zhang *et al.*¹⁶⁰ ont réussi à fabriquer des fibres de polychlorure de vinyle (PVC) - BaTiO₃ de 60 µm de diamètre avec 50% en masse de nano-bâtonnets de BaTiO₃ (Figure 17) avec une résistance à la traction de 54 MPa. Ils ont également étudié l'effet de l'anisotropie des particules sur la réponse piézoélectrique. La mesure de d_{33} a été réalisée avec un paquet de fibres compressé dans le matériau brut, coupé en cylindre et recuit à 600°C. La polarisation est faite après avoir retiré la partie organique. Ils ont obtenu 4,4 pC/N et 13,7 pC/N pour les particules sphériques et les particules de nano-bâtonnets respectivement.

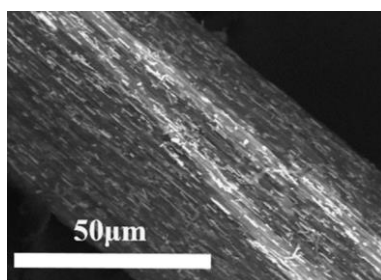


Figure 17. Photo MEB de nano-bâtonnets de BaTiO₃ à 50% wt / fibres de PVC.¹⁶⁰ Des nano-bâtonnets de BaTiO₃ ont été dispersés dans une solution de PVC dans du diméthylacétamide (DMA), filés par voie humide dans un bain de coagulation contenant un mélange 70:30 DMF / eau et tirés dans de l'eau bouillante.¹⁶⁰

Des structures hybrides plus complexes, telles que des fils conducteurs recouverts de nano-bâtonnets de ZnO et de PVDF, ont été proposées.¹⁶¹ Mais ces structures, même si elles sont de forme cylindrique, ont de grands diamètres qui dépassent largement les 100 µm. Ces structures cylindriques coaxiales ont montré des propriétés prometteuses mais ne sont pas bien adaptées aux applications de textiles intelligents en raison de leur grand diamètre. Elles n'entrent pas dans le cadre de la présente bibliographie qui reste centrée sur les matériaux fibreux destinés aux composites et aux applications textiles intelligentes.

I.4 Des fibres piézoélectriques aux textiles intelligents

La réalisation de fibres dotées de bonnes propriétés mécaniques et électromécaniques est le premier défi clé vers des applications textiles intelligentes capables de convertir l'énergie

mécanique en énergie électrique. Ces textiles pourraient trouver d'innombrables applications comme capteurs ou collecteurs d'énergie dans les vêtements, la biomédecine, l'habitat, l'ameublement, les textiles techniques, etc.^{15,17,162} Cependant, ce premier défi n'est pas suffisant en soi. En effet, la mise en œuvre des fibres dans des structures textiles est également particulièrement difficile. Il est possible de fabriquer des textiles intelligents en intégrant des bandes, des films ou des tapis de nanofibres électrofilées dans un textile.^{16,163} Mais ces structures multicouches ne sont pas idéales en termes de confort, de flexibilité et de portabilité. Au lieu de cela, l'utilisation de microfibres piézoélectriques, qui agissent à la fois comme éléments structurels et actifs, présente des avantages significatifs. Premièrement, les microfibres, en raison de leur grande surface, par rapport aux films 2D, pourraient en principe générer davantage de charges lorsqu'elles sont déformées mécaniquement. Ensuite, les matériaux fibreux sont intéressants en raison de leur faible rigidité à la flexion, qui est égale à la puissance 4 de leur diamètre. Cependant, l'utilisation de fibres piézoélectriques soulève des difficultés techniques pour leur polarisation et leur connexion électrique aux circuits de conditionnement. Il est en effet nécessaire de réaliser des connexions électriques efficaces, capables de supporter des déformations répétées. Ces connexions sont censées couvrir la plus grande surface possible des éléments actifs afin de maximiser la transduction électromécanique. Il est également important d'éviter les court-circuits et de séparer correctement les matériaux des électrodes.

En dépit de ces difficultés, des progrès considérables ont été réalisés au cours des dernières années. Plusieurs groupes ont en effet réussi à mettre en œuvre des fibres piézoélectriques dans des structures textiles en utilisant des méthodes potentiellement dimensionnables à l'échelle industrielle et compatibles avec les technologies textiles conventionnelles de tissage et même de tricotage et de tressage. Nous passons en revue dans cette section ces progrès récents et discutons de leurs principaux avantages et limites.

I.4.1 Fibres monocomposant tissées, tressées ou tricotées

Nous considérons dans cette section les fibres piézoélectriques polymères constituées d'un seul composant. Ces fibres peuvent être produites plus facilement que les fibres coaxiales et bi-composantes. Elles présentent également une activité piézoélectrique élevée et ne souffrent pas

de l'adhésion délicate entre une couche interne et une couche externe. Ces fibres monocomposantes sont produites par des méthodes facilement dimensionnable industriellement et peuvent également être mises en œuvre dans des structures textiles par des technologies déjà bien établies. En particulier, le tissage, le tricotage et le tressage sont les trois techniques classiques pour créer un tissu. Les motifs possibles sont presque infinis. Au-delà de leur aspect esthétique, ces motifs diffèrent par leurs propriétés mécaniques et physiques. La Figure 18 est un aperçu des différentes dimensions et des tissus qui existent, des tissus 0D aux tissus 3D. Les couches non tissées sont fabriquées à partir de fibres électrofilées et n'entrent pas dans le cadre de cette étude. Les tissus 2D et 3D sont des fibres ou des fils tissés, tressés ou tricotés. Les fibres actives doivent être connectées électroniquement afin d'échanger des charges avec un circuit de conditionnement, que ce soit pour la polarisation ou l'exploitation de l'activité piézoélectrique.

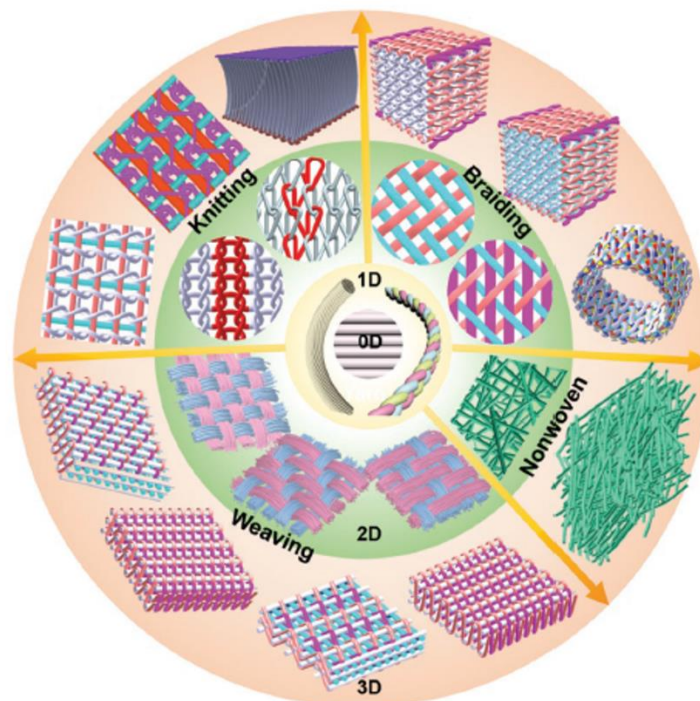


Figure 18. Classification des techniques de manufactures et dimensions structurelles des textiles. Les fibres 0D sont obtenues par les procédés détaillés précédemment. Les fils 1D sont des filaments qui ont été torsadés, enroulés ou reliés par d'autres techniques de composition. Les tissus 2D and 3D sont des fils 1D tissés, tressés ou tricotés. Les tissus non tissés 2D et 3D sont fait de couches empilées de multifilaments.¹⁶²

Les matériaux des électrodes doivent être protégés et séparés correctement pour éviter les courts-circuits. Des courts-circuits peuvent en effet se produire si le textile est humide ou si les fibres conductrices sont en contact les unes avec les autres. Des espaceurs entre les électrodes peuvent être utilisés pour éviter de tels courts-circuits. Krajewski *et al.*¹⁶⁴ ont par exemple travaillé sur un textile 2D tissé à base de PVDF. Ils ont montré que le nombre d'espaceurs entre les électrodes conductrices avait un impact important sur la tension générée en sortie. La présence d'espaceurs rend les matériaux plus robustes en termes de protection contre les courts-circuits. Cependant, elle diminue l'efficacité de l'activité piézoélectrique. L'utilisation d'un espaceur au lieu de deux augmente de plus de 4 fois le signal généré.

La performance de sortie du textile piézoélectrique dépend fortement de l'efficacité des électrodes. Un bon contact entre les électrodes et les fibres piézoélectriques est nécessaire.¹⁶⁴ La résistance des électrodes doit être aussi faible que possible pour limiter les pertes ohmiques. Les électrodes peuvent être utilisées pour polariser in-situ les fibres piézoélectriques. Mais la polarisation peut également être effectuée pendant le filage de la fibre grâce à la méthode corona^{165,166} ou après la manufacture.^{167,168} Dans cette dernière approche, les fibres piézoélectriques fonctionnent généralement en mode d_{31} . Les électrodes peuvent être utilisées comme des électrodes interdigitées pour travailler dans le mode d_{33} . Zhang *et al.*¹⁶⁸ ont créé une fibre composite PVC-BTO nano-bâtonnets 2D tricotée à la main (Figure 19). Des fils de coton sont utilisés comme espaceurs entre les électrodes en fil de cuivre. Les fils d'électrodes sont utilisés pour effectuer la polarisation comme des électrodes interdigitées. Ce dispositif a été utilisé pour récolter l'énergie du mouvement d'un bras humain avec une puissance de sortie de 10,02 nW et une charge de résistance de 80 M Ω . Ce matériau à base de fibres doit être attaché sur un ruban adhésif pour fixer les électrodes. Il est en effet essentiel que les électrodes restent parfaitement fixées par rapport aux fibres piézoélectriques, afin que l'emplacement des électrodes puisse correspondre aux motifs de polarisation. Cette approche semble donc limitée pour une application dans des structures textiles de grande taille et déformables. En outre, la résistance à la traction de la fibre composite n'est que de 54 MPa,¹⁶⁰ ce qui peut être insuffisant pour les textiles supportant de grandes contraintes dans les applications.

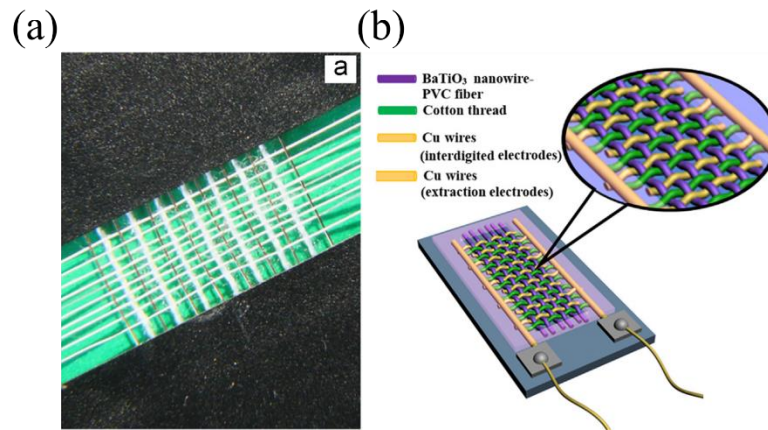


Figure 19. a) Photographie et b) représentation schématique de la maille 2D tricotée à la main réalisée par Zhang *et al.*¹⁶⁸ La fibre piézoélectrique est composée de nano-bâtonnets alignés de BaTiO₃ dans du poly(chlorure de vinyle), le fil de coton est utilisé comme espaceur pour éviter les courts-circuits, les fils conducteurs sont utilisés comme électrodes interdigitées pour réaliser une polarisation par contact direct. Le poling a été réalisé à 70°C pendant 20h avec un champ électrique de 4 kV/mm. La tension et le courant de sortie du tissu ont atteint 1,9 V et 24 nA respectivement.

L'augmentation de la densité du tissu de 2D à 3D peut améliorer la puissance générée. Talbourdet *et al.*¹⁶⁷ ont créé des textiles tissés en fibres PVDF filées par voie fondue en 2D et 3D. Le tissu 3D présentait une tension de sortie 16 fois supérieure à celle du tissu 2D. Soin *et al.*¹¹⁴ ont créé des matériaux textiles d'espacement en 3D avec des fibres PVDF tricotées prises en sandwich entre des fils conducteurs. Grâce à cette conception améliorée et à de meilleurs contacts électriques, le tissu a pu délivrer une densité de puissance de 5,07 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Les motifs des tissus tissés, tressés ou tricotés ne sont pas encore conçus rationnellement pour obtenir les meilleures propriétés de sortie. Néanmoins, les comparaisons empiriques fournissent des indications précieuses. En particulier, Mokhtari *et al.*¹⁵⁶ ont créé des fibres composites PVDF/BTO et ont utilisé ces fibres dans différentes structures textiles. Les fibres ont un module d'Young de 891 MPa. Elles peuvent être facilement traitées par des technologies conventionnelles pour obtenir des textiles tissés, tressés et tricotés en 2D (Figure 20a,b,c). Les auteurs ont pu comparer la sensibilité à la force et la densité de puissance de sortie des trois tissus. La Figure 20c illustre cette comparaison. Le textile tricoté s'avère être le plus efficace en termes de sensibilité et de puissance générée.

Les structures textiles piézoélectriques sont souvent utilisées dans des expériences de laboratoire dans des modes de déformation modèles. Elles ne sont pas toujours testées et conçues en fonction des déformations spécifiques rencontrées dans les applications réelles. Néanmoins, des recherches récentes se sont concentrées sur la conception optimale des structures textiles afin de présenter des réponses efficaces aux déformations biomécaniques.

Tajitsu¹⁶⁵ a filé des fibres de poly(acide L-lactique) (PLLA) hautement orientées. Ces fibres ont été utilisées pour fabriquer des tissus unis, sergés et satinés avec des fibres de carbone conductrices et des fibres de poly(éthylène téréphtalate) isolantes. Un prototype de textile a été développé pour détecter des mouvements simples du corps humain. Les fibres PLLA, en raison de leur piézoélectricité de cisaillement spécifique, fournissent une réponse en cas de flexion pour le tissage uni, de torsion pour le tissage sergé et d'étirement ou de forte torsion pour le tissage satiné. Le tissu a ensuite été utilisé comme capteur sur un bras humain. Le signal généré a été transféré à un robot humanoïde par le biais d'un système électronique. Le robot humanoïde a pu imiter la flexion du bras et la torsion du poignet.

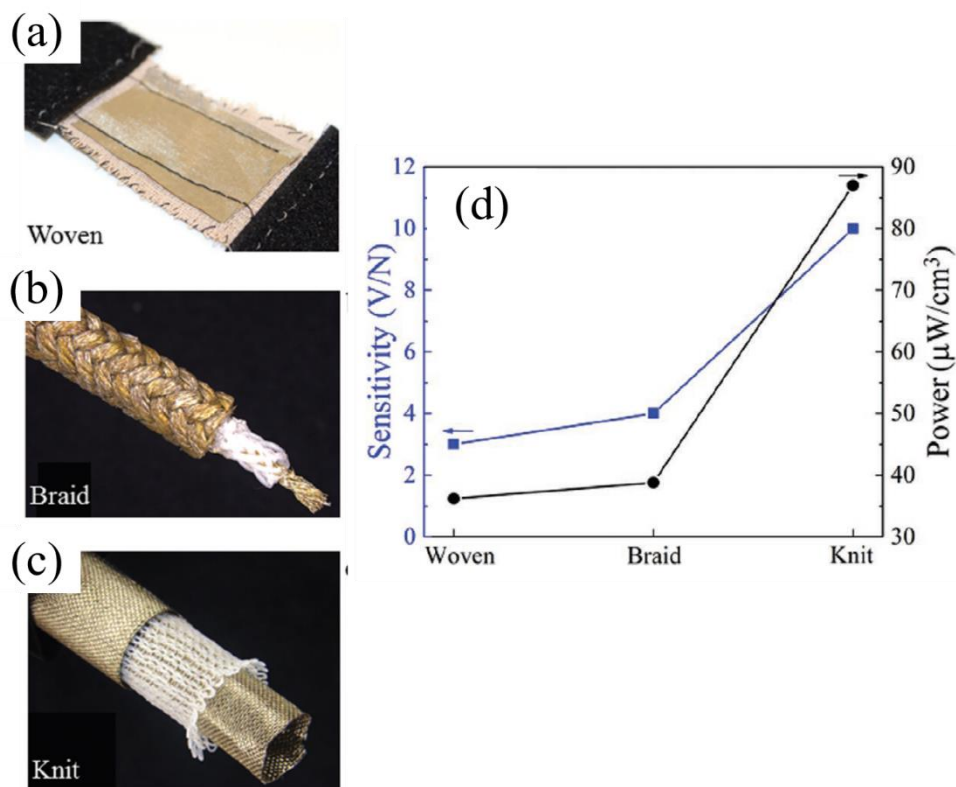


Figure 20. Image du textile 2D a) tissé, b) tressé, c) tricoté avec des fibres composites PVDF-BTO. d) Comparaison de la sensibilité à la force et de la densité de puissance de sortie des trois tissus. Les fibres ont été polarisées radialement.¹⁵⁶

I.4.2 Fibres textile coaxiales

Les fibres coaxiales présentent un grand intérêt pour éviter les problèmes de court-circuitage qui peuvent se produire avec les fibres à composant unique. Leur utilisation dans des conditions humides pose moins de difficultés.¹⁶⁹ Les fibres coaxiales sont également plus polyvalentes car elles peuvent être connectées aux circuits électriques par différentes méthodes. Les électrodes extérieures peuvent être constituées de fibres conductrices ou de couches imprimées ou enduites. Åkerfeldt *et al* ont étudié la durabilité et la lavabilité de fibres coaxiales en PVDF avec des électrodes enduites¹⁷⁰ ou imprimées.¹⁷¹ Les fibres ont été enduites de poly(3,4-éthylènedioxythiophène)-poly(styrène sulfonate) ou de poly(3,4-éthylènedioxythiophène):poly(styrène sulfonate), deux polymères conducteurs. Ils ont aussi été imprimés sur un gant brodé servant de capteur. Les électrodes enduites se sont dégradées après 1000 cycles de flexion cisaillement. Néanmoins, la résistance des électrodes imprimées était encore inférieure à 100 Ω après 100 cycles de déformation pour une déformation de 10%. Les auteurs ont également montré que le lavage pouvait être effectué sans trop affecter la résistivité.

Lund *et al.*¹⁶⁹ ont étudié l'effet du motif de tissage pour trois structures 2D différentes composées de fibres coaxiales à base de PVDF et de fils conducteurs utilisés comme électrodes (Figure 21). Ils ont montré qu'un bon contact entre les fibres et les électrodes améliore la tension électrique générée par le tissu. Mais ils n'ont pas réussi à réaliser une polarisation corona appropriée avec des tissus à côtes de trame. Le problème était dû aux fils conducteurs qui agissaient comme un écran électromagnétique pendant la polarisation. Dans un cas pratique, le tissu sergé utilisé comme bandoulière d'une mallette d'ordinateur portable pouvait générer une densité de puissance de 0,08 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$. Cette valeur est faible et encore insuffisante pour alimenter des dispositifs de type smartphone par exemple qui nécessitent des puissances de l'ordre du W. Cependant, elles peuvent déjà être suffisantes pour alimenter divers types de capteurs, notamment biomédicaux, et leur communication avec des nœuds informatiques.

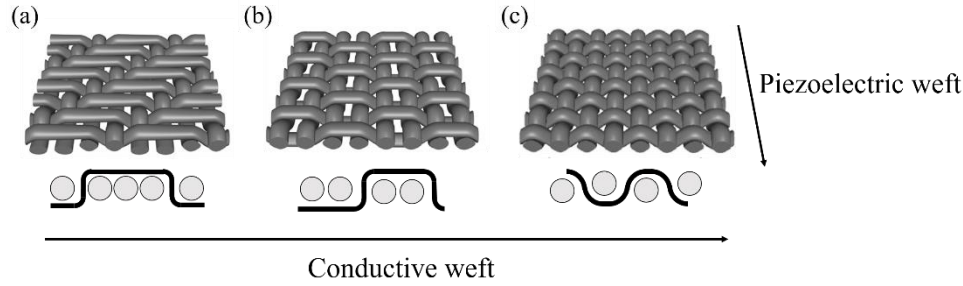


Figure 21. Trois motifs tissés différents réalisés à partir de fibres coaxiales de PVDF et de noir de carbone/polyéthylène (trame piézoélectrique) et de différents fils conducteurs. a) Sergé b) Côte de trame c) Armure toile. *Adapté de*¹⁶⁹

I.5 Conclusion

Il est clair aujourd'hui que les fibres piézoélectriques pourraient avoir de multiples applications. Ces applications ne sont limitées que par notre imagination et vont des capteurs biomédicaux à la récolte d'énergie dans les textiles ou les composites. Le chemin vers ces applications est jalonné de nombreux défis. Le premier est la réalisation de fibres à forte réponse piézoélectrique. Les fibres inorganiques répondent à ce critère mais restent difficiles à synthétiser et à utiliser en raison de leur fragilité. Les fibres polymères sont souples et robustes. Elles peuvent être produites par des procédés inspirés de l'industrie. Cependant, leur réponse piézoélectrique reste faible. La solution idéale pourrait venir de fibres composites constituées d'inclusions inorganiques dans des fibres polymères capables de coupler déformabilité et forte réponse piézoélectrique. Il existe encore très peu de travaux dans ce domaine. Il s'agit clairement d'un sujet prometteur pour les futures recherches. Les questions fondamentales à résoudre concerneront la polarisation de tels systèmes et la réalisation d'un transfert de contrainte efficace entre les nanoparticules piézoélectriques et les matrices polymères. L'intégration des fibres dans des textiles et composites fonctionnels est le deuxième défi majeur associé au développement des fibres piézoélectriques. La réalisation de fibres coaxiales offre de nombreux avantages pour une polarisation et une intégration optimales dans des tissus électroactifs. Cependant, les fibres bi-composantes restent difficiles à produire. L'adhésion entre le noyau conducteur et la couche externe piézoélectrique est également un problème important. Enfin, l'intégration des textiles piézoélectriques dans des applications réelles nécessitera la conception de structures optimisées

pour générer la meilleure transduction électromécanique en réponse à une déformation donnée. Des travaux de modélisation seront certainement d'un grand intérêt à ce niveau pour prédire les structures de tissage à privilégier. Le traitement des fibres piézoélectriques reste un domaine fascinant avec des objectifs technologiques majeurs mais aussi des défis scientifiques allant de la chimie au génie électrique en passant par la science des matériaux et la biomécanique.

Chapitre 2 :

Etude des films composites

BaTiO₃ – Alcool

polyvinylique

ETUDE DES FILMS COMPOSITES BTO-PVA

Sommaire

II.1 Concepts généraux, objectifs et méthodes.....	46
II.1.1 Le BaTiO ₃	46
II.1.2 Polarisation des particules inorganiques ferroélectriques	49
II.1.3 Le Poly(vinyl alcool).....	49
II.1.4 Objectifs.....	50
II.1.5 Méthodes.....	50
II.1.5.1 Formulation des suspensions.....	50
II.1.5.2 Fonctionnalisation du BaTiO ₃ par la dopamine et l'acide gallique.....	50
II.1.5.3 Etude de la morphologie des particules et mesure de la distribution en taille des suspensions	51
II.1.5.4 Mise en forme de films par étalement	51
II.1.5.5 Mesures diélectriques.....	52
II.1.5.6 Polarisation des films composites et mesures du coefficient piézoélectrique.....	52
II.1.5.7 Mesure des propriétés mécaniques.....	54
II.1.5.8 Mesure des spectres infrarouges	54
II.2 Etude de la formulation des suspension BaTiO₃-PVA	54
II.2.1 Formulation avec tensioactifs.....	55
II.2.2 Formulation avec le BaTiO ₃ fonctionnalisé par la dopamine et l'acide gallique	57
II.2.2.1 Fonctionnalisations des poudres de BaTiO ₃	57
II.2.2.2 Formulation du système avec le BaTiO ₃ fonctionnalisé.....	59
II.3 Etude de la morphologie des films.....	61
II.4 Propriétés diélectriques des films	62
II.4.1 Présentation du modèle électrique.....	62
II.4.2 Effet de l'humidité sur les propriétés diélectriques.....	64
II.4.3 Etude de l'effet de la charge.....	65
II.4.4 Etude de l'effet de la formulation	66
II.5 Polarisation.....	68
II.5.1 Effet de la température	69

I.5.2 Effet du champ électrique appliqué.....	70
II.5.3 Effet du temps	70
II.5.4 Effet de la fraction volumique du BaTiO ₃	71
II.5.5 Effet de la fonctionnalisation du BaTiO ₃	72
II.6 Propriétés mécaniques	73
II.7 Conclusion	74

Dans le chapitre 1, il a été montré que peu d'études existent sur les fibres composites piézoélectriques. Afin de comparer les propriétés physiques des fibres présentées dans le chapitre 4, il est utile de connaître les propriétés de films composites. Une suspension bien dispersée est nécessaire pour l'obtention d'un matériau homogène lors de la mise en forme d'un composite. Ce chapitre se focalise sur l'étude du système composé de titanate de baryum (BTO) et de poly(alcool vinylique) (PVA) commerciaux. Il se divise en trois parties. L'étude de la formulation des suspensions est d'abord détaillée, puis la mise en forme de films ainsi que leurs propriétés morphologiques sont présentées. Enfin, les propriétés physiques des films sont étudiées et le protocole de polarisation est détaillé. Les méthodes de mesure des propriétés diélectriques, piézoélectriques et mécaniques sont exposés et les résultats discutés. Certaines expériences de ce chapitre ont été réalisées en collaboration avec le Dr. Minh-Thanh Do.

II.1 Concepts généraux, objectifs et méthodes

II.1.1 Le BaTiO₃

Le BTO existe principalement sous deux structures cristallines : une structure cubique, qui est antiferroélectrique et une structure tétragonale, qui est ferroélectrique (Figure 22). Sa température de Curie est d'environ 130°C. La structure tétragonale présente son atome de titane décentré, induisant une polarisation non nulle. Les dipôles électriques d'une particule polycristalline ferroélectrique peuvent s'aligner à un champ électrique extérieur (cf II.1.2). Lorsque la majorité des dipôles sont alignés, la particule est dite polarisée.

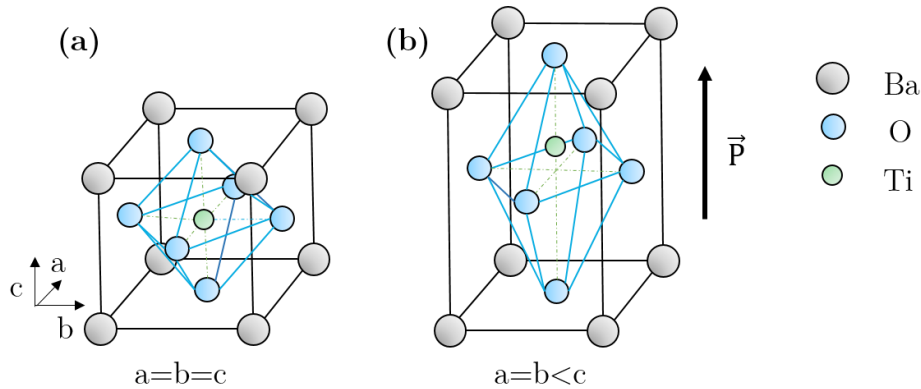


Figure 22. a) Représentation schématique de la structure cristalline cubique du BTO, b) représentation schématique de la structure cristalline tétragonale du BTO. Cette structure a une polarisation P permanente.

Les caractéristiques des particules commerciales de BTO utilisées dans cette thèse sont résumées Figure 23a. Le BTO est obtenu sous forme d'une poudre blanche. Sa densité est de 5,85 g/cm³. La distribution en taille des poudres BTO utilisées ainsi que leur morphologie sont étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi S4500). Les particules sont quasi-sphériques (Figure 23bc). La population en taille est polydisperse pour les deux gammes de tailles. Elles sont néanmoins centrées à 200 nm et 500 nm et ne dépassent pas 500 nm et 1,1 μ m respectivement.

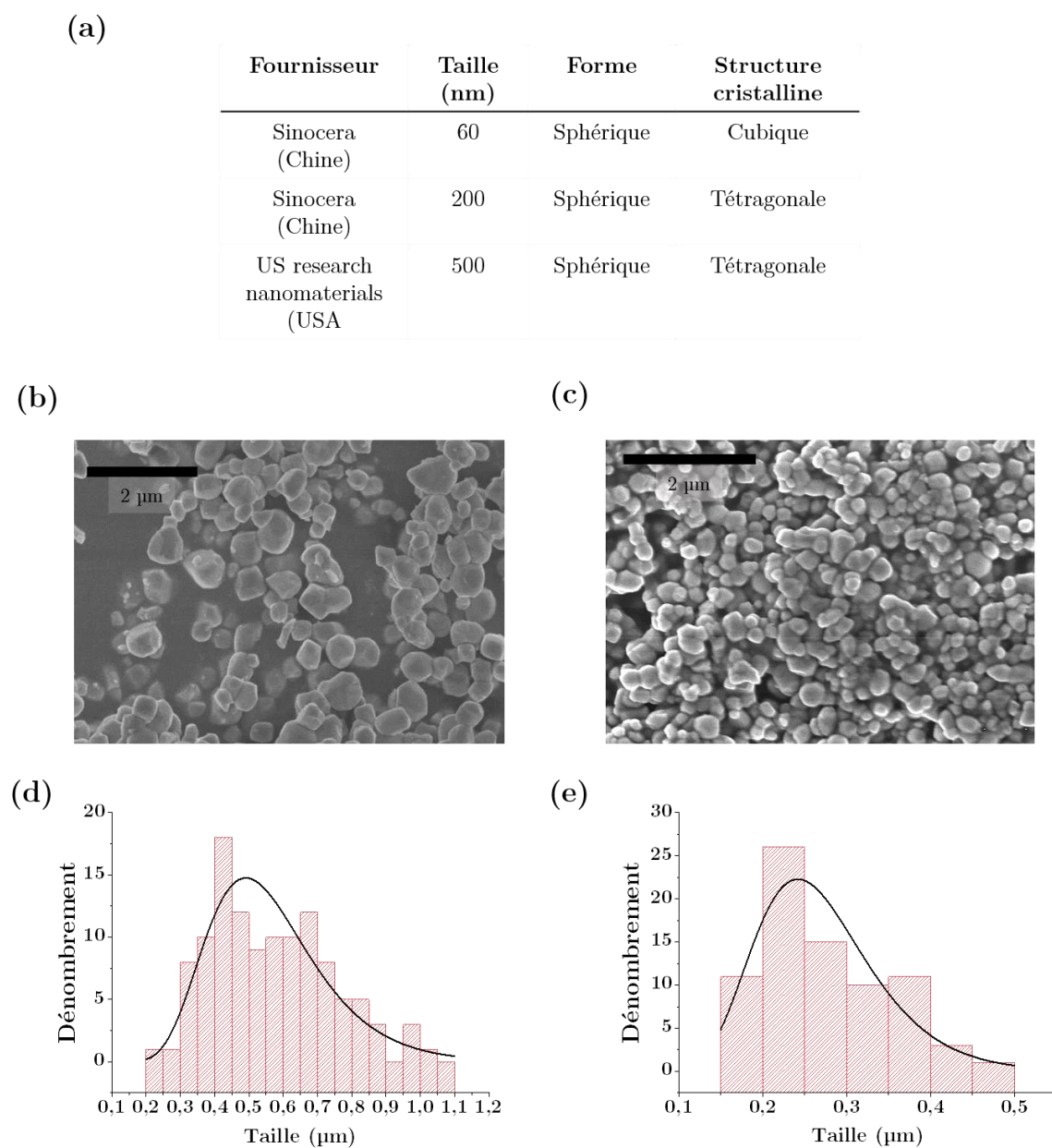


Figure 23. a) Tableau récapitulatif des caractéristiques et informations sur les poudres BTO utilisées. Images au microscope électronique à balayage (MEB) et courbes de distribution en taille des poudres BTO de b) d) 500 nm et c) e) 200 nm.

La différence entre les deux structures cristallines du BTO est notable par Diffraction des Rayons X (DRX). Cette technique consiste à émettre un faisceau de rayons X sur un système cristallin. Lors de leur interaction avec la matière, les rayons X sont renvoyés dans des directions spécifiques qui sont déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Il est possible d'obtenir les dimensions du système cristallin avec la mesure des angles et de l'intensité diffractés. La loi utilisée pour définir la distance entre

deux plans parallèles du réseau est la loi de Bragg définie telle que : $2d \sin \theta_{hkl} = n\lambda$, avec λ la longueur d'onde de la source, d la distance entre deux plans parallèles du réseau cristallin, n l'ordre de réflexion et θ l'angle de Bragg entre le faisceau incident et le réseau plan et h, k et l les indices de Miller. Les spectres de WAXS (wide angle X-Ray scattering) ont été obtenus à partir d'un montage expérimental conçu au laboratoire autour d'un générateur Rigaku Micromax HF007 avec une source XRF $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Les données sont collectées par un détecteur 2D MAR345 de Mar-research placé à 124 mm, donnant accès à une gamme 2θ de 3° à 55° . Le montage expérimental n'étant pas sous vide, l'intensité du vide a été soustraite et normalisée par le facteur de transmission des spectres WAXS.

La Figure 24 présente les deux spectres réalisés sur des poudres de BTO commerciales de structure cubique et tétragonale. Le pic à 45° est double pour la structure tétragonale. Les poudres de BTO utilisées sont polycristallines. Les cristallites sont de 30 nm et 34 nm pour les particules de 200 nm et 500 nm respectivement. La taille a été calculée d'après la formule de Scherrer $D_{hkl} = \frac{K\lambda}{B_{hkl} \cos \theta_{hkl}}$ avec h, k et l les indices de Miller, K une constante égale à 0,9, λ la longueur d'onde de la source des rayons X, B la largeur à mi-hauteur du pic et θ l'angle.

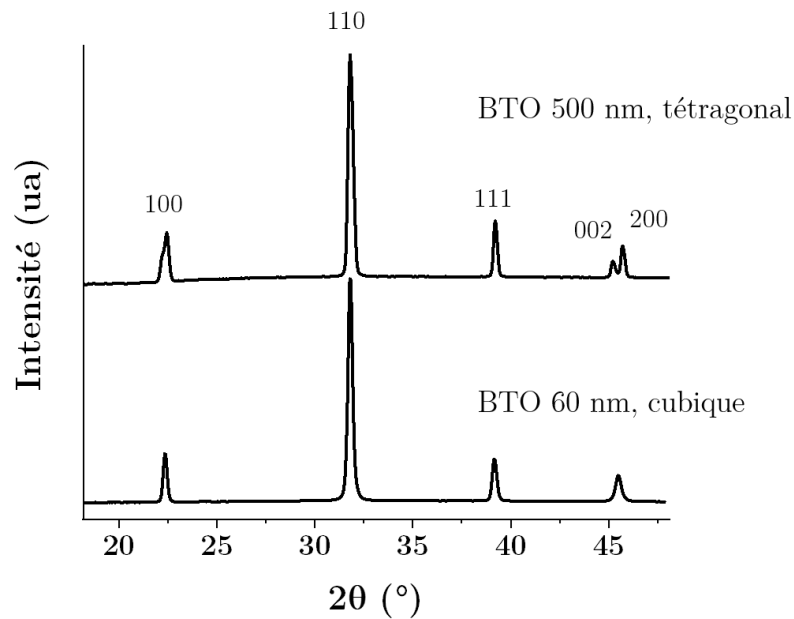


Figure 24. Spectres DRX de la structure tétragonale et cubique du BTO.

II.1.2 Polarisation des particules inorganiques ferroélectriques

La polarisation des échantillons est une étape clef lors de la conception de matériaux piézoélectriques contenant des particules ferroélectriques. Les dipôles électriques doivent s'aligner lors de l'application d'un champ électrique extérieur. Il existe deux possibilités pour orienter les dipôles (i) la particule s'oriente et s'aligne au champ électrique extérieur (ii) la particule est fixe et les dipôles électriques s'orientent au champ extérieur. Dans notre cas, les particules sont fixes dans la matrice solide. De plus, elles contiennent plusieurs domaines ferroélectriques car elles sont polycristallines. Leurs dipôles sont forcés de changer de direction pour s'aligner au champ extérieur. Idéalement, tous les dipôles doivent s'aligner avec le champ électrique (Figure 25).

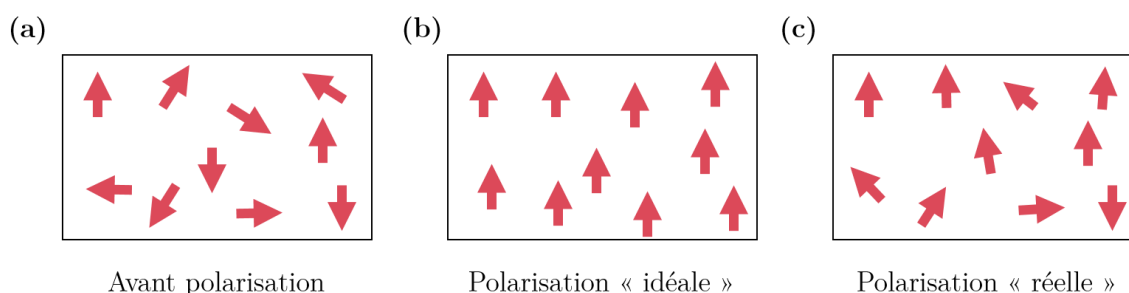


Figure 25. Représentation schématique des dipôles des particules ferroélectriques. a) Avant polarisation, les dipôles ne sont pas alignés et la polarisation totale est nulle. b) Après polarisation, les dipôles sont idéalement tous alignés dans la même direction. c) Après polarisation, la majorité des dipôles sont réellement alignés. La polarisation totale est non nulle.

II.1.3 Le Poly(vinyl alcool)

Le filage par voie humide est un procédé pouvant être délicat. Il est préférable que la matrice PVA ait une masse molaire supérieure à 100 000 g/mol et un taux d'hydrolyse supérieur à 98%. Cela permet de favoriser la cristallisation et d'avoir de bonnes propriétés mécaniques. La suspension doit préférentiellement avoir une fraction massique en PVA comprise entre 4 et 8%wt pour être facilement filable. La Figure 26 récapitule les caractéristiques des PVA utilisés pendant ce travail de thèse. Le PVA est fourni par Sigma-Aldrich et est commercialisé sous le nom de *mowiol*. Les températures de transition vitreuse et de fusion sont respectivement 80°C et 225°C.

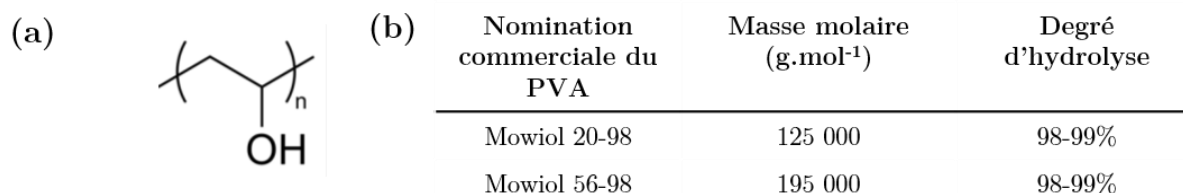


Figure 26. a) Formule chimique du PVA, b) tableau récapitulatif des caractéristiques et informations sur les PVA utilisés.

II.1.4 Objectifs

Ce chapitre se focalise sur l'étude du système composé de BTO et de PVA commerciaux sous forme de suspensions et sous forme de films. La finalité de cette étude est l'utilisation des suspensions créées pour le filage par voie humide et la comparaison des propriétés électromécaniques entre ces films et les fibres. Les fibres et leurs propriétés sont présentées dans le chapitre 4.

II.1.5 Méthodes

II.1.5.1 Formulation des suspensions

La dispersion de BTO dans le PVA aqueux se divise en deux étapes. Tout d'abord, une solution aqueuse de PVA est préparée. Le PVA est dissous dans l'eau distillée pendant 24h à 90°C. Cette solution est refroidie rapidement afin que le PVA ne cristallise pas. Dans un deuxième temps, une quantité appropriée de BTO est mise en suspension dans l'eau distillée. La suspension est mise dans un bain à ultrasons pendant 30 min. La solution aqueuse de PVA est ensuite ajoutée en quantité voulue. La suspension est ensuite agitée magnétiquement.

II.1.5.2 Fonctionnalisation du BaTiO₃ par la dopamine et l'acide gallique

Durant ce travail de thèse, l'acide gallique (AG) et la dopamine (DA) ont servi à fonctionnaliser la surface du BTO. Ces deux molécules (Figure 27) présentent des groupes catéchols pouvant former des liaisons faibles et covalentes avec la surface des oxydes métalliques.¹⁷² De plus, il a été montré qu'en présence d'oxyde métalliques, leur polymérisation

en polygallate (PGA) et polydopamine (PDA) est induite à la surface des particules,^{173,174} créant ainsi une coque.

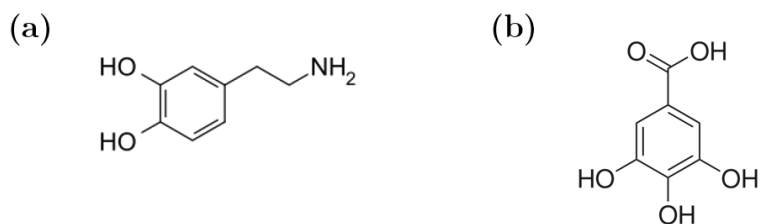


Figure 27. Formules chimiques de a) la dopamine et b) l'acide gallique.

Les protocoles pour fixer ces deux molécules sur le BTO sont similaires et ont été adaptés de la littérature.^{145,175} 1g de BTO de 500 nm est mis en suspension dans 100 mL d'eau distillée. La suspension est chauffée à 60°C uniquement dans le cas de la DA. 1,2g d'AG ou 2,4g de DA sont ensuite ajoutés. La suspension est agitée fortement magnétiquement pendant 24h. Une poudre jaune ou marron est obtenue pour l'AG et la DA respectivement. Cette poudre est lavée 3 fois à l'eau et 2 fois à l'éthanol avant d'être lyophilisée. Le produit obtenu est ensuite utilisé dans le protocole de formulation. La quantité de DA ou d'AG est ajustée en fonction de la taille du BTO.

II.1.5.3 Etude de la morphologie des particules et mesure de la distribution en taille des suspensions

La taille et morphologie des particules ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) (Hitachi TM-1000), avec une tension de travail entre 5 et 10 kV. La distribution en taille des suspensions a été évaluée par deux méthodes. La première est la microscopie optique en lumière normale, pour les suspensions peu concentrées. La seconde est la granulométrie (Mastersizer 2000, Mastersizer), pour les suspensions concentrées.

II.1.5.4 Mise en forme de films par étalement

Le protocole de mise en forme a été mis en place en collaboration avec le Dr Do. Avant mise en forme, la suspension est agitée pendant au moins 3h sous forte agitation magnétique. L'agitation est ensuite arrêtée toute une nuit afin de dégazer la suspension. Elle est remise à faible vitesse 60 min avant la mise en forme. L'étape de dégazage est importante pour

l'obtention d'un film sans trous. La suspension est étalée sur une plaque de PMMA à l'aide d'un *doctor blade* (Figure 28ab). La plaque de PMMA est finalement mise à sécher sur une plaque chauffante à 75°C et un couvercle est déposé sur les échantillons (Figure 28c).

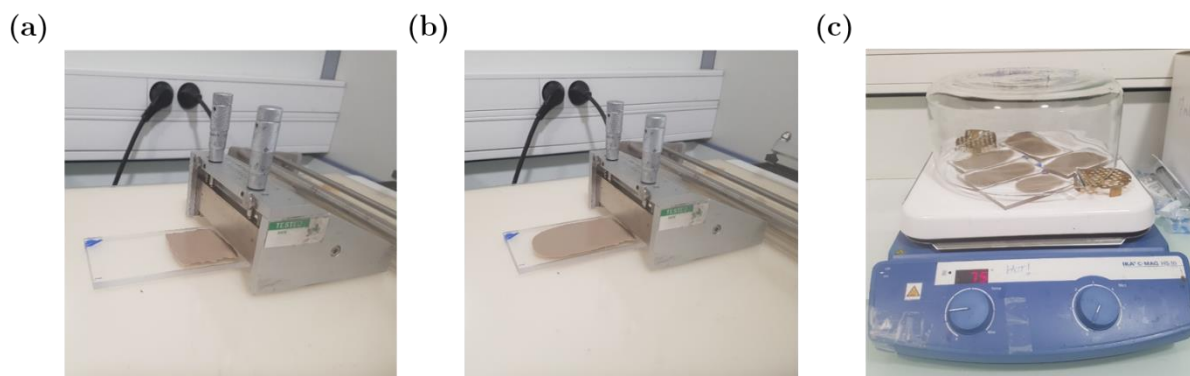


Figure 28. Photographies du procédé. a) *doctor blade* avant étalement, b) *doctor blade* après étalement, c) séchage des films sur plaque de PMMA. Les films présentés ici contiennent du BTO fonctionnalisé avec de la dopamine et présentent une couleur marron.

II.1.5.5 Mesures diélectriques

Les propriétés diélectriques des films composites ont été étudiées par spectroscopie d'impédance. L'impédancemètre utilisé est le 7260 Impedance Analyzer, MaterialsMates Italy. Cette machine mesure la réponse à une tension sinusoïdale de 50 mV dans la gamme de fréquence $10^0 - 10^6$ Hz. Des électrodes d'or de 77,6 mm² ont été préalablement déposées en surface des films par pulvérisation au plasma. La résistance des électrodes est finalement mesurée et ne doit pas être supérieure à 4 Ω . Durant cette thèse, plusieurs nature d'électrodes ont été testées. Le choix s'est arrêté sur les électrodes d'or car l'électrode d'argent s'abimait pendant l'étape de polarisation et sa résistance augmentait.

II.1.5.6 Polarisation des films composites et mesures du coefficient piézoélectrique

Il existe plusieurs manières de polariser un film. Dans ce chapitre, la polarisation par contact direct a été utilisée. Les paramètres électriques ont l'avantage de pouvoir être contrôlés. Elle peut aussi se dérouler en température. Le principal inconvénient de cette méthode avec l'utilisation de polymères sont les phénomènes de claquages. Les claquages apparaissent à partir d'une certaine tension et provoquent un court-circuit en brûlant le polymère. La tension de claquage diminue avec la présence de défauts structurels (*ie* mauvaise dispersion, bulles...). Le

montage qui a été réalisé est visible Figure 29. Des électrodes d'or ont été préalablement pulvérisées sur les deux faces du film. Le film est déposé sur une plaque d'aluminium dans un bain d'huile de silicone placé sur une plaque chauffante. Les électrodes sont reliées à un circuit se composant d'un générateur de tension (Keysight, 33500B series) et d'un amplificateur haute tension (Trek, model 609E-6). Une tension continue peut ainsi être appliquée. Après un temps donné, la température du bain est arrêtée. La haute tension est arrêtée lorsque le bain est à température ambiante.

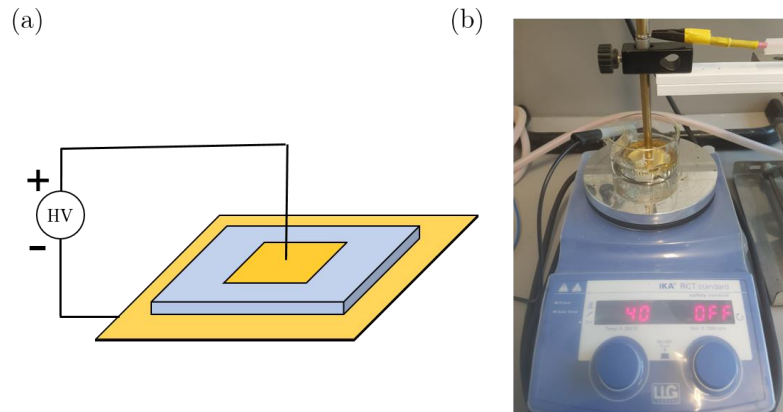


Figure 29. a) Représentation schématique de la polarisation par contact direct. L'échantillon est placé entre deux électrodes reliées à une source de haute tension. b) Photographie du montage utilisé. Le film est placé dans un bain d'huile de silicone et relié à un amplificateur et à un générateur de tension.

Le coefficient piézoélectrique est mesuré après un temps de repos de 24h. L'appareillage utilisé est le PM200 de chez Piezotest, UK. La force dynamique appliquée est de 0,25 N à une fréquence est de 110 Hz (Figure 30). L'effet direct de la piézoélectricité est mesuré par ce système à l'aide de la méthode Berlincourt. Cette méthode suppose un état quasi-statique (*ie* à faible fréquence) de telle sorte que $D = d_{33} * \sigma$ avec D le déplacement électrique (C/m²) et σ la contrainte appliquée (N/m²). L'appareil mesure un courant $i = \frac{dD}{dt}$ en fonction d'une variation de contrainte $\frac{d\sigma}{dt}$. La fréquence de mesure est de 110 Hz.



Figure 30. Photographie du piezomètre PM200

II.1.5.7 Mesure des propriétés mécaniques

Des tests de traction ont été réalisés sur les films pour en déduire les propriétés mécaniques. L'appareillage commercial utilisé est le TN1S Zwick Roell Z010. Le film, de longueur initiale l_0 , est placé entre deux mors et est étiré à une vitesse de 1 mm/min jusqu'à rupture. Le capteur mesure la force nécessaire (F) à l'allongement (ε) de la fibre. L'allongement est défini tel que $\varepsilon = \frac{l-l_0}{l_0}$ avec l la longueur du film pendant l'étirement. En supposant un volume invariant du film, la contrainte est $\sigma = \frac{Fl}{S_f l_f}$ avec S_f et l_f la section et la longueur finale du film respectivement. Le module de Young (Y) est la pente de la courbe contrainte – déformation dans le domaine élastique. La contrainte à la rupture (σ_R) est la contrainte maximale mesurée du film avant la rupture. Les tests sont réalisés au moins 3 fois par type de films. Les courbes typiquement obtenues sont disponibles en Annexe 1.

II.1.5.8 Mesure des spectres infrarouges

Les spectres infrarouges ont été mesurés sur l'appareillage Nicolet 6700FT-IR de chez Thermoscientific. La gamme de longueur d'onde étudiée est de 500 à 4000 cm⁻¹.

II.2 Etude de la formulation des suspension BaTiO₃-PVA

La suspension initiale doit être bien dispersée pour l'obtention de matériaux composites homogènes. Pour cela, une première étude de la formulation de la suspension a été réalisée. Dans cette étude, le PVA 195k et le BTO de 200 nm ont été utilisés. La surface spécifique du BTO

200 nm est plus grande que celle du BTO 500 nm. Les effets d'interfaces sont donc plus importants.

Dans l'eau distillée, le BTO s'agrège et sédimente rapidement. Cette sédimentation peut être ralentie par l'utilisation d'une solution visqueuse de PVA, ce qui correspond aux conditions nécessaires pour son filage par voie humide. Plusieurs solutions sont possibles pour limiter l'interaction entre particules de BTO dans l'eau.

Le point isoélectrique du BTO peut varier en fonction des ions (Ba²⁺, CO₃²⁻), adsorbés à sa surface, découlant de sa synthèse.¹⁷⁶ Les composites piézoélectriques doivent contenir un minimum d'ions pour limiter les courants de charges libres que ce soit lors de la polarisation ou de l'utilisation. Une mise en suspension en milieu basique ou acide n'est donc pas envisageable. L'utilisation de tensioactifs non ioniques ou la modification de surface des particules sont les deux approches qui ont été étudiées dans cette thèse. Celles-ci sont détaillées dans les sections suivantes.

II.2.1 Formulation avec tensioactifs

Dans cette étude, deux tensioactifs non-ioniques ont été utilisés : le Tween 80, un polysorbate et le BrijS100, un polyoxyéthylèneglycol dodécyl éther (Figure 31). Ces deux tensioactifs ont une balance hydrophile-lipophile (HLB)¹⁷⁷ de 15 et de 18 respectivement. Les suspensions réalisées sont étudiées dans un premier temps qualitativement par microscopie optique. Une faible concentration de 0,1%wt en BTO est utilisée pour plus de visibilité au microscope optique. Les suspensions plus concentrées ont été étudiées par granulométrie pour une analyse plus quantitative par la suite.

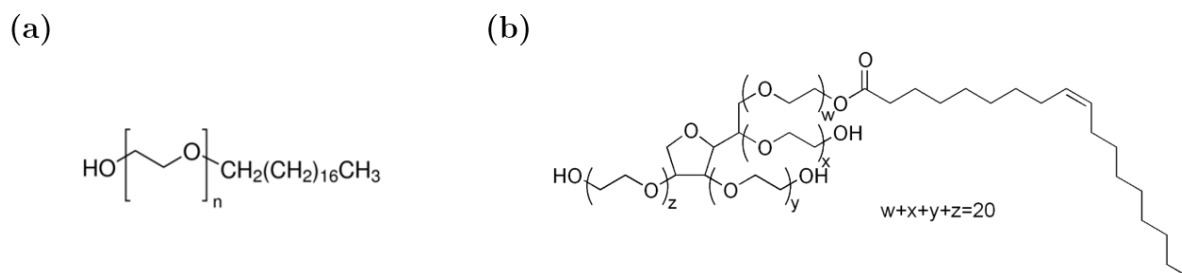


Figure 31. Formules chimiques du a) BrijS100 et du b) Tween 80.

La Figure 32 présente les photographies de microscopie optique lors des différentes étapes de la formulation pour un ratio massique 1:1 de BTO et de tensioactif. Lorsque la suspension est sans agrégats visibles, celle-ci est considérée comme bien dispersée. Lors de l'ajout du PVA, les agrégats disparaissent par dilution. Après retour à un équilibre, les agrégats se reforment dû au pontage des particules par les chaînes polymère et aux interactions de Van Der Waals entre particules. L'ajout de tensioactif permet de limiter cette aggrégation. Il n'a pas été possible de réaliser des films homogènes par étalement au *doctor blade* avec l'utilisation du BrijS100. L'étalement de la suspension n'était pas homogène en utilisant le BrijS100, les films étaient composés de trous. Il n'a donc pas été retenu par la suite.

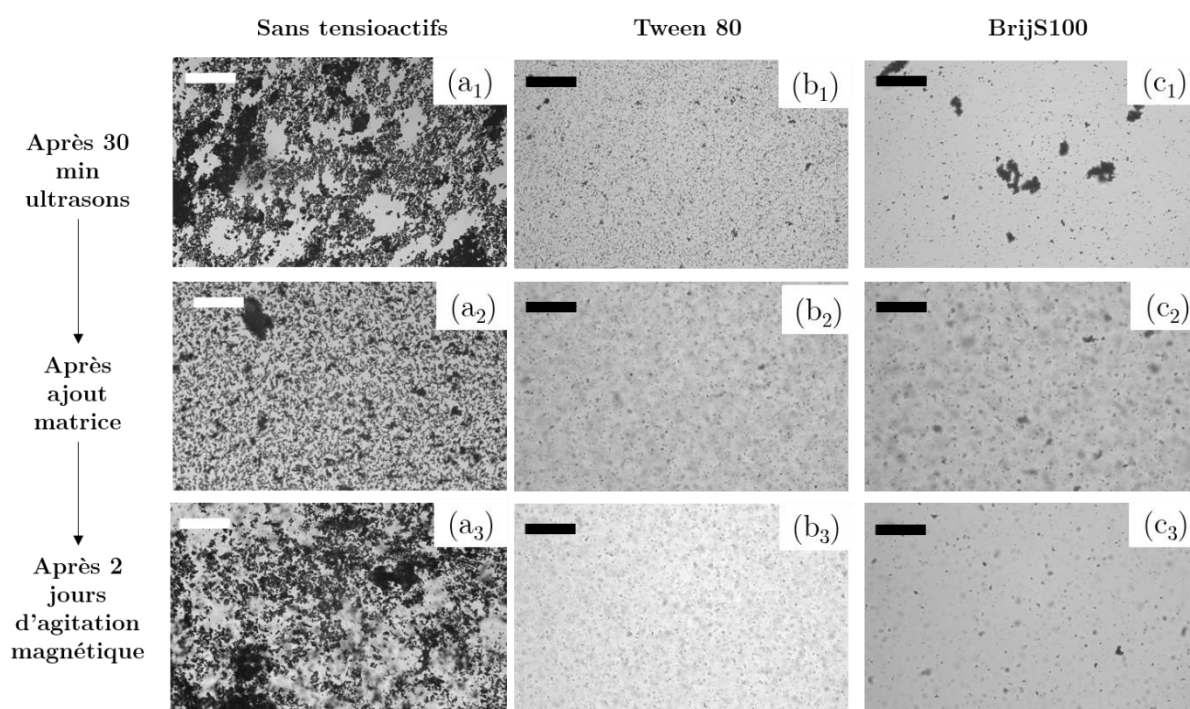


Figure 32. Photographies au microscope optique (MO) des suspensions BTO_{200nm} - PVA_{195kM} dans l'eau a) sans tensioactifs, b) avec le Tween 80 et c) avec le BrijS100 au cours de la formulation. Les tensioactifs sont en ratio 1:1 massique avec le BTO. La fraction massique du PVA en solution est de 6%wt. La barre d'échelle représente 200 μm .

Des suspensions plus concentrées ont ensuite été étudiées par granulométrie. La quantité de tensioactif ajoutée est optimisée afin d'avoir le moins d'agrégats possible après une stabilisation de 24h sous agitation magnétique. La distribution en taille de la suspension à 10%vol (*ie* 50%wt) de BTO pour un ratio 1:1 de BTO et de Tween 80 est représentée Figure 33. Cette

suspension est celle qui présente les plus petits agrégats pour une masse minimum de tensioactif ajoutée. L'ajout de PVA forme des agrégats dont la totalité n'est pas supprimée après 12h. Après un temps de 24h, on remarque que de gros agrégats de 100 µm se forment.

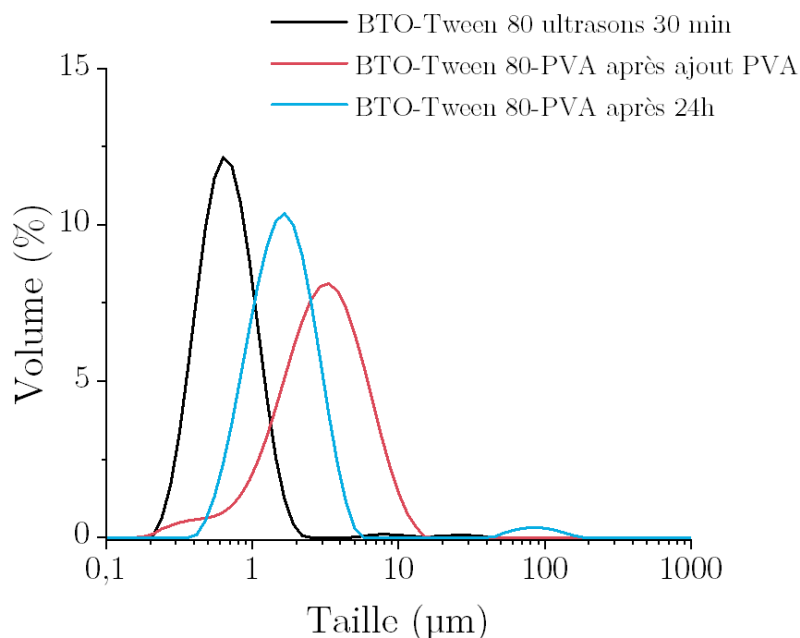


Figure 33. Courbes de distribution en taille du système BTO₂₀₀-Tween 80-PVA_{195k} au cours de la formulation.

II.2.2 Formulation avec le BaTiO₃ fonctionnalisé par la dopamine et l'acide gallique

II.2.2.1 Fonctionnalisations des poudres de BaTiO₃

La Figure 34 montre des images de microscopie électronique à transmission (MET) des poudre BTO après fonctionnalisation. La dopamine forme une couche homogène de 4,7 nm (+/- 0,9 nm) et de 5,2 nm (+/- 1,4 nm) à la surface du BTO de 200 nm et 500 nm respectivement. L'acide gallique forme une couche de 4,2 nm (+/- 1,4 nm) sur le BTO de 200 nm et de 500 nm.

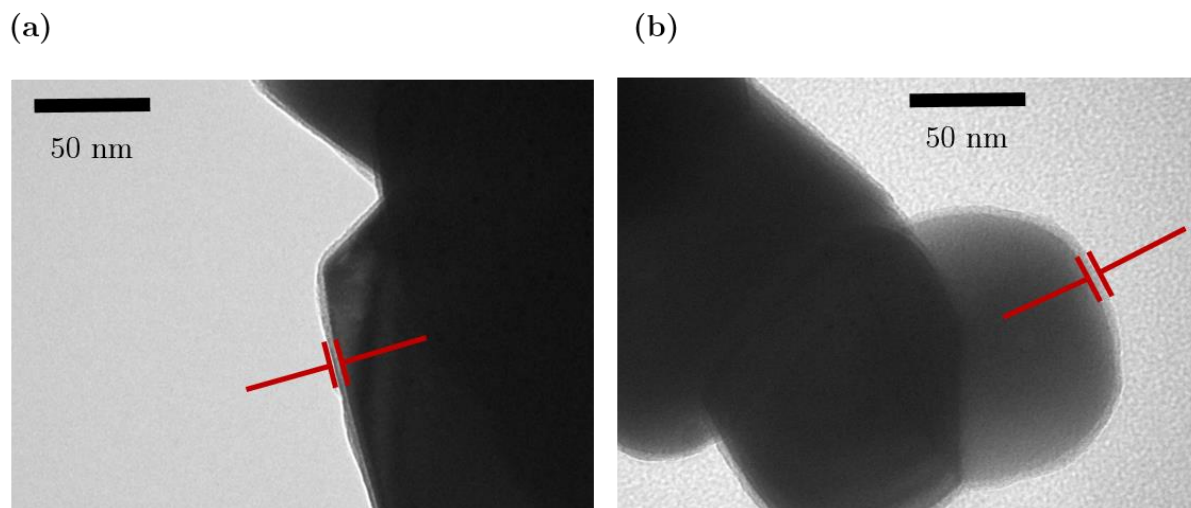


Figure 34. Image au microscope électronique à transmission (MET) du BTO de 200 nm fonctionnalisé par a) l'acide gallique et b) la dopamine.

Les spectres infrarouges des poudres ont été mesurés (Figure 35). Le spectre du $BaTiO_3$ pur présente pic à 1450 cm^{-1} qui notifie la présence de carbonates. Ce pic disparaît après la fonctionnalisation. Un pic à $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ apparaît et est aussi présent dans le spectre de l'acide gallique et de la dopamine purs (cf Annexe 2). Ce pic est associé à la fréquence de vibration du cycle aromatique présent dans ces composés.

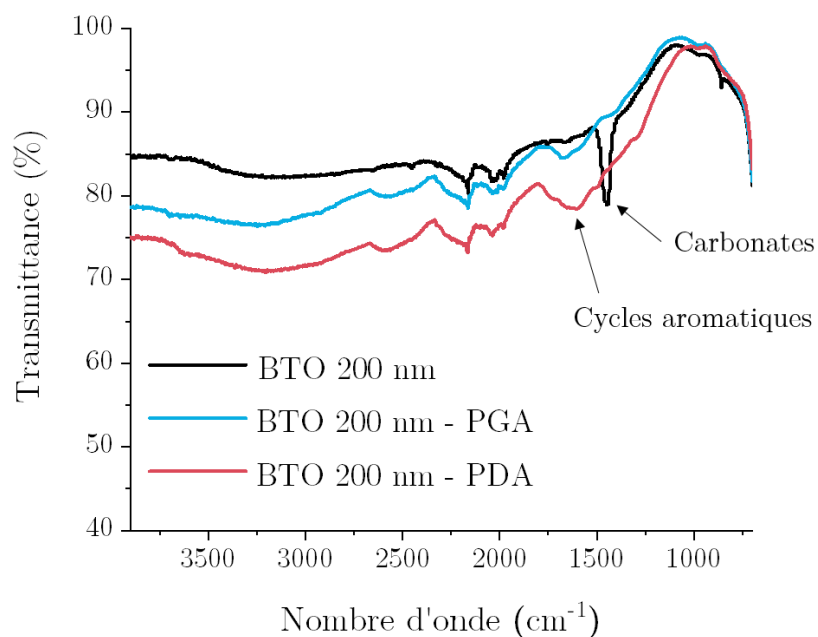


Figure 35. Spectres IR du BTO 200 nm avant et après fonctionnalisation par la DA et l'AG

II.2.2.2 Formulation du système avec le $BaTiO_3$ fonctionnalisé

Les analyses par microscopie optique et par granulométrie ont également été réalisées avec les particules fonctionnalisées. Les photographies de microscopie optique des suspensions sont présentées Figure 36. Les deux fonctionnalisations empêchent l'agrégation du BTO dans l'eau (Figure 36 b_1, c_1) grâce aux interactions stériques répulsives. L'ajout du PVA ne semble pas avoir beaucoup d'influence sur l'état d'agrégation (Figure 36 b_2, c_2). Après 2 jours, les suspensions sont toujours bien dispersées (Figure 36 b_3, c_3). Quelques gros agrégats se reforment néanmoins avec la fonctionnalisation par la DA. Ces deux fonctionnalisations permettent d'avoir une bonne dispersion du BTO dans la solution de PVA.

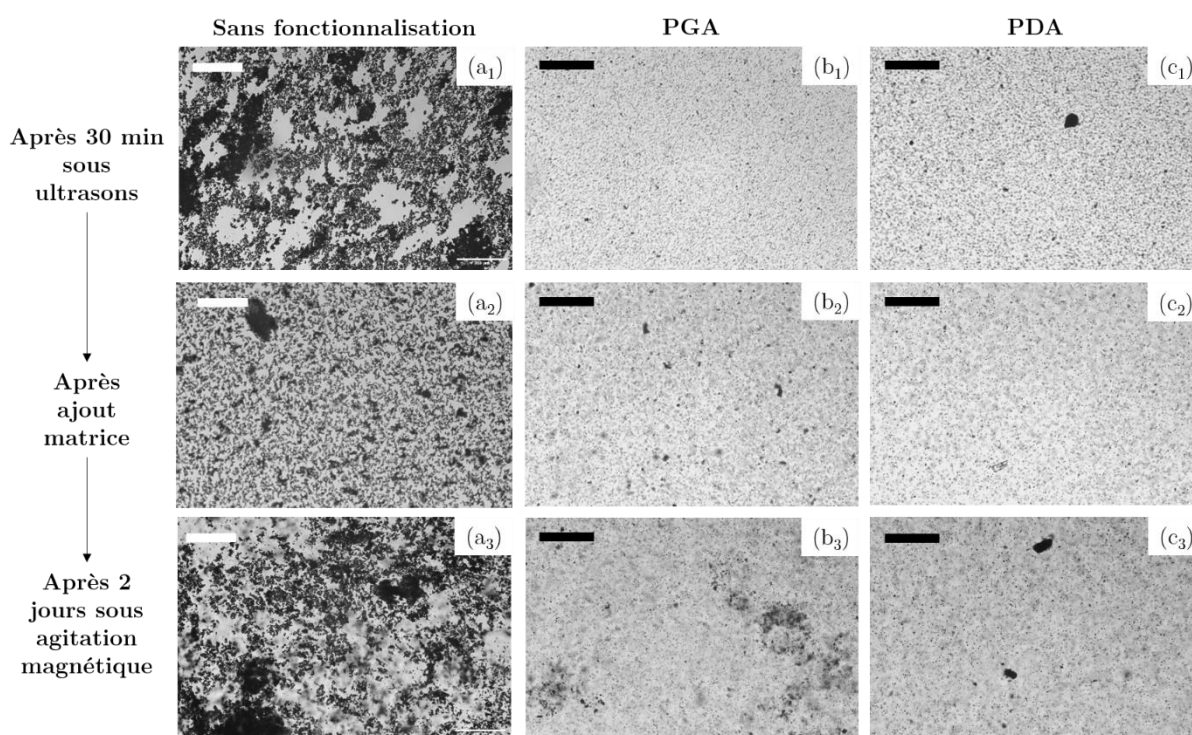


Figure 36. Photographies au microscope optique du système BTO_{200nm} - PVA_{195kM} dans l'eau a) sans modification et fonctionnalisé avec b) l'acide gallique et c) la dopamine au cours de la formulation. La barre d'échelle représente 200 μm .

Les suspensions chargées à 10%vol ont ensuite été caractérisées par granulométrie (Figure 37). Ces courbes n'ont pas pu être réalisées avec l'acide gallique sur cette gamme de BTO. Elles sont cependant visibles sur la Figure 38b avec le BTO de 500 nm dans des suspensions

chargées à 20%vol. L'ajout de PVA élargit la distribution en taille de la suspension. Après stabilisation de 24h, des agrégats se forment, donnant une population très large centrée à 800 nm. Les agrégats de 100 µm disparaissent après stabilisation.

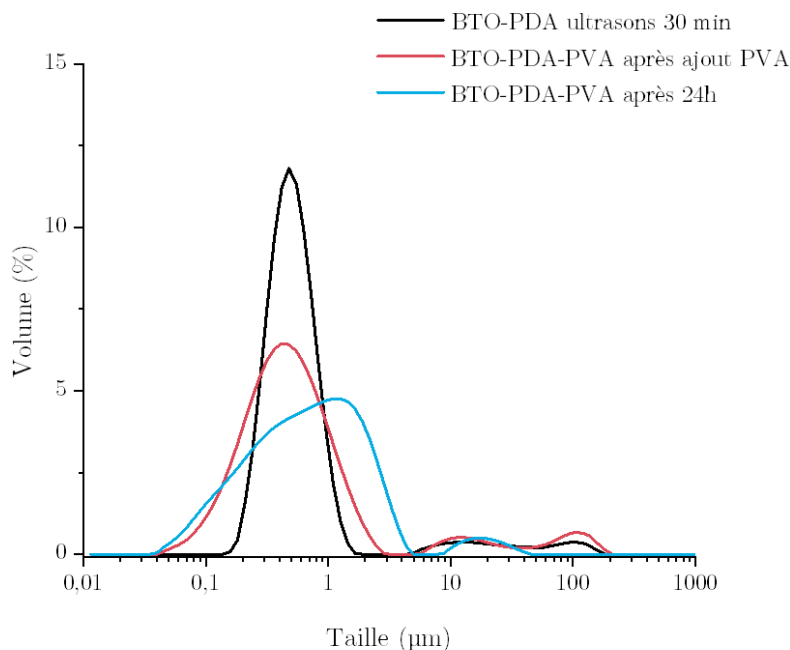


Figure 37. Courbes de distribution en taille du système BTO_{200nm}-PVA_{195kM} fonctionnalisé avec la dopamine au cours de la formulation.

Trois types de formulations ont été étudiées sur le système BTO 200 nm et le PVA de 195 kg/mol. Une suspension stabilisée par un tensioactif, le Tween 80, deux suspensions stabilisées par fonctionnalisation de surface du BTO avec la DA et l'AG. La Figure 38a compare la granulométrie des suspensions disponibles étudiées. Dans tous les cas, ces trois formulations limitent l'agrégation présente dans le système BTO-PVA pur. La formulation qui présente les moins gros agrégats est celle réalisée avec la fonctionnalisation de surface par la DA. La formulation avec le tensioactif permet d'avoir une population en taille plus centrée à 2,2 µm. La Figure 38b présente la granulométrie de différentes suspensions étudiées avec une taille de BTO de 500 nm dans une suspension chargée à 20%vol, dont les propriétés électromécaniques des composites sont étudiées. Ces particules ayant une surface spécifique plus petites que celles de 200 nm, l'effet de l'utilisation de la DA et AG est moins notable. L'utilisation de l'AG permet néanmoins d'avoir de moins gros agrégats et la modification avec la DA donne une population

centrée en taille à 1,5 μm . Cette mesure n'a pas été réalisée avec la formulation contenant le Tween 80 pour les raisons expliquées section II.4.4.II.4.4 Etude de l'effet de la formulation

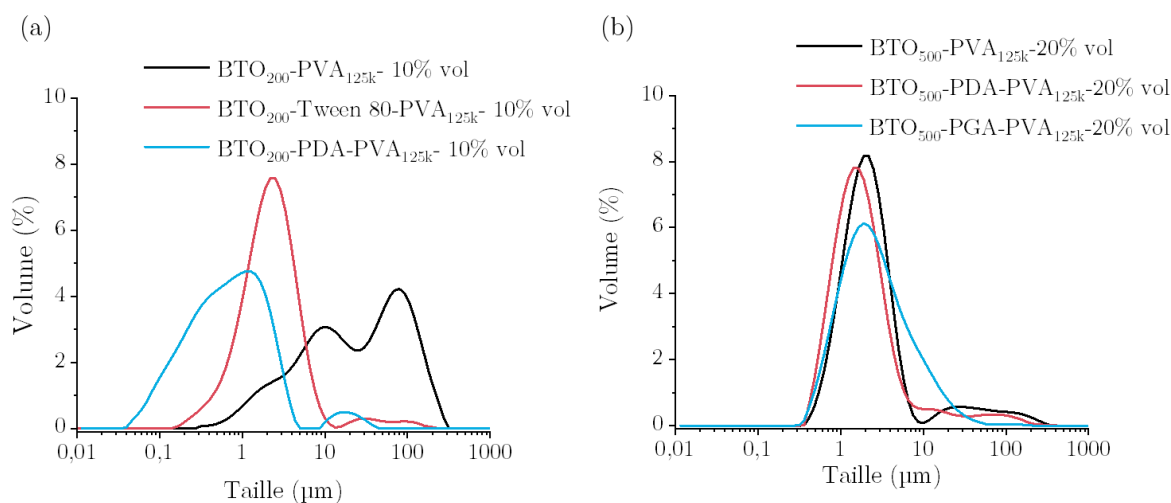


Figure 38. Comparaison des courbes de distribution en taille des différentes formulations étudiées des systèmes après 24h d'agitation magnétique. a) BTO₂₀₀-PVA_{125k} et b) BTO₅₀₀-PVA_{125k}.

II.3 Etude de la morphologie des films

Dans cette partie, les formulations et mise en forme ont été réalisées indépendamment du grade de PVA et de BTO utilisé. Le BTO à 200 nm a tendance à plus s'agréger que celui de 500 nm. Il n'a pas été remarqué de nettes différences avec les différents PVA utilisés. Lorsque que le PVA 125kM est utilisé, la dispersion est faite à 8%wt en PVA. La viscosité est similaire lorsque le PVA 195kM est utilisé à 6%wt. Les films ont une épaisseur entre 50 et 150 μm .

La Figure 39 montre les images au MEB des films obtenus avec ce protocole. Les films dont la formulation contient des tensioactifs présentent beaucoup de trous. Ces trous proviennent de la formation de bulles d'air lors de la mise en suspension. Elles sont stabilisées par le tensioactif. Ces bulles d'air se sont avérées difficiles à supprimer. Le film présenté Figure 39a présente des agrégats car il a seulement été séché à température ambiante. Cela laisse donc plus de temps aux agrégats pour se former. Les autres films obtenus sont homogènes, le BTO est peu agrégé et il n'y a pas de sédimentation visible. Le film contenant le BTO fonctionnalisé avec de la dopamine présente quelques gros agrégats qui ont sédimenté. Dans ce système, le PVA favorise

les interactions interchaînes plutôt qu'avec la couche de PDA, provoquant l'agrégation du BTO. L'AG permet d'obtenir des films plus homogènes et avec moins d'agrégats. Ces films sont ensuite caractérisés.

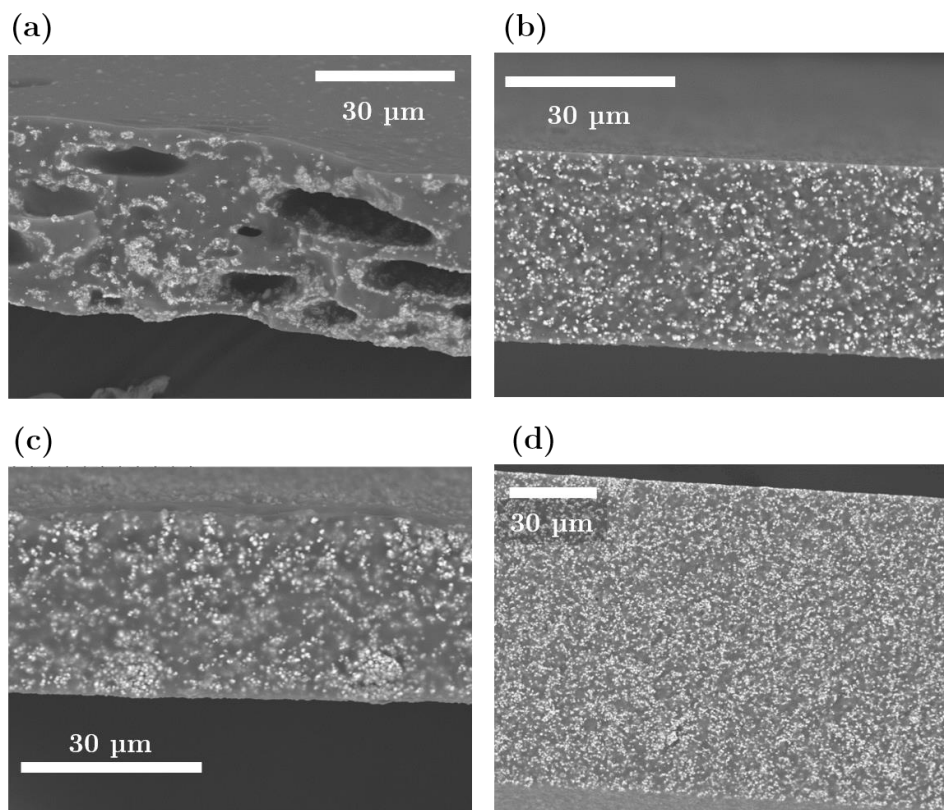


Figure 39. Image au MEB des tranches de films composites a) BTO₂₀₀-Tween 80-PVA_{195k} b) BTO₅₀₀-PGA-PVA_{125k}, c) BTO₅₀₀-PDA-PVA_{125k} d) BTO₅₀₀-PVA_{125k}.

II.4 Propriétés diélectriques des films

Les films composites étudiés sont chargés à 20%vol en BTO sauf dans le cas de l'utilisation du Tween 80. Certaines de ces mesures ont été réalisées par le Dr Do.

II.4.1 Présentation du modèle électrique

Afin d'extraire les propriétés diélectriques des films, un modèle analytique a été utilisé pour compenser l'impédance de l'appareillage utilisé (porte échantillon et câbles). Ce modèle est présenté Figure 40. Pour extraire l'impédance du matériau, trois mesures sont réalisées : L'impédance du court-circuit (Z_1), du circuit-ouvert (Z_2) et avec le matériau (Z_3). Les équations mathématiques utilisées pour extraire l'impédance du matériau (Z_{film}) sont détaillées ci-dessous.

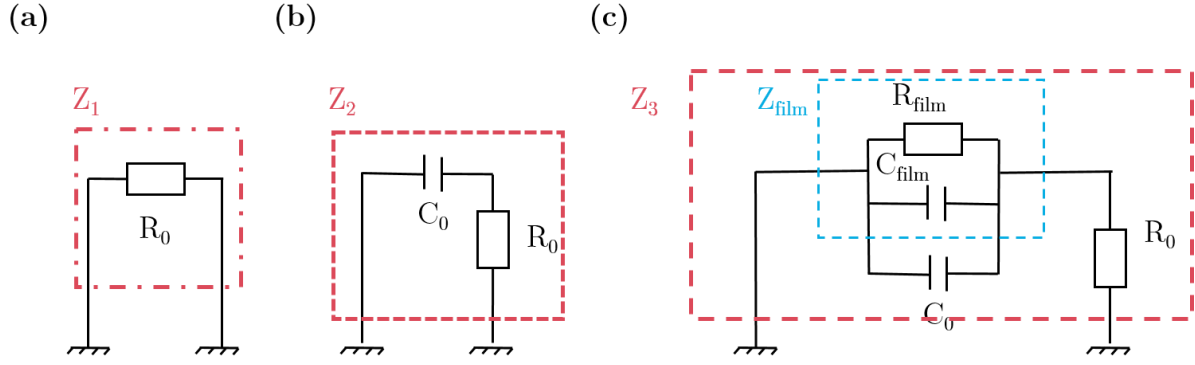


Figure 40. Schémas des circuits équivalents des trois contributions électriques. a) le court-circuit Z_1 , mesurant la résistance du circuit, b) le circuit-ouvert Z_2 , mesurant la contribution capacitive du circuit et c) la mesure d'impédance de l'échantillon Z_3 .

$$\begin{cases} Z_1 = Z_{R_0} \\ Z_2 = Z_{C_0} + Z_{R_0} \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} Z_{R_0} = Z_1 \\ Z_{C_0} = Z_2 - Z_1 \end{cases}$$

$$\text{et } Z_3 = Z_{R_0} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{film}} + \frac{1}{Z_{C_0}}}$$

$$\Leftrightarrow (Z_3 - Z_1)^{-1} = \frac{1}{Z_{film}} + \frac{1}{Z_2 - Z_1}$$

$$\Leftrightarrow \frac{1}{Z_{film}} = \frac{1}{Z_3 - Z_1} + \frac{1}{Z_2 - Z_1}$$

$$\text{De plus, } \frac{1}{Z_{film}} = \frac{1}{R_{film}} + j\omega C_{film} \text{ et } C_{film} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon' A}{e}$$

Avec $\omega = 2\pi f$ la pulsation et f la fréquence, $\varepsilon_0 = 8.854187 \cdot 10^{-12}$ F/m la permittivité du vide, ε' la partie réelle de la permittivité relative du film, A l'aire de l'électrode déposée sur l'échantillon et e l'épaisseur du film entre les électrodes.

$$\text{Donc } C_{film} = \frac{\text{Im}\left(\frac{1}{Z_{film}}\right)}{2\pi f} = \frac{1}{2\pi f} * \frac{-\text{Im}(Z_{film})}{\text{Im}(Z_{film})^2 + \text{Re}(Z_{film})^2}$$

$$\varepsilon' = -\frac{\text{Im}(Z_{film})}{\text{Im}(Z_{film})^2 + \text{Re}(Z_{film})^2} * \frac{e}{2\pi f \varepsilon_0 A}$$

$$\varepsilon'' = \frac{e}{2\pi f \varepsilon_0 A} * \frac{1}{\text{Re}(Z_{film}) \left(1 + \left(\frac{\text{Im}(Z_{film})}{\text{Re}(Z_{film})}\right)^2\right)}$$

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$$

$$\text{Et } \sigma = \frac{\text{Re}(Z_{film})}{\text{Re}(Z_{film})^2 + \text{Im}(Z_{film})^2} * \frac{A}{e}$$

Avec ε'' la partie imaginaire de la permittivité relative, $\tan(\delta)$ les pertes diélectriques et σ la conductivité du film.

II.4.2 Effet de l'humidité sur les propriétés diélectriques

Le PVA est un polymère hydrophile. Lorsqu'il n'est pas assez cristallisé, l'humidité présente peut être absorbée par le film. Ce phénomène est un désavantage à l'utilisation du PVA dans une application piézoélectrique. La Figure 41 présente un exemple de mesure de la permittivité et de la conductivité avant et après séchage d'un échantillon au four sous vide. La permittivité augmente et la conductivité devient constante aux basses fréquences. Ce phénomène reflète la présence de charges libres qui peuvent s'adsorber à la surface des électrodes provoquant une polarisation des électrodes, et une apparente augmentation de permittivité. Elles donnent lieu aussi à une conductivité qui ne dépend plus de la fréquence. Ces charges libres sont probablement des ions qui deviennent plus mobiles en présence d'humidité. Les échantillons sont donc séchés avant toute caractérisation. La variation de la permittivité de 9 à 4 d'un film PVA séché sur la gamme de fréquence étudiée correspond à celle trouvée dans la littérature.^{178,179} Le modèle électrique a donc été validé.

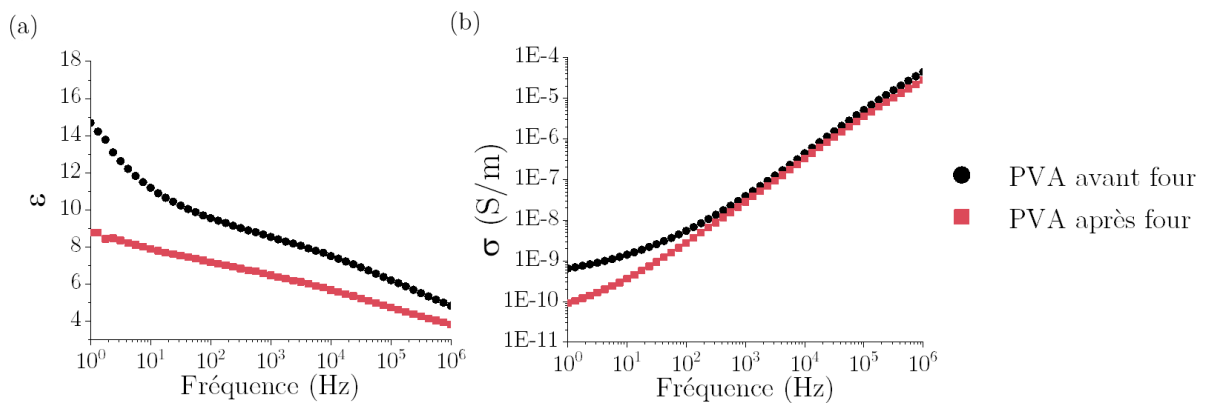


Figure 41. Graphes de a) la permittivité et b) la conductivité d'un film de PVA avec et sans eau absorbée dans le film en fonction de la fréquence.

II.4.3 Etude de l'effet de la charge

La permittivité relative et les pertes diélectriques des films en fonction de la fréquence sont montrés sur la Figure 42. Le BTO ayant une permittivité relative entre 1000 et 1200 et le PVA une permittivité moyenne de 7, la permittivité totale du film augmente avec la fraction volumique de BTO. La permittivité augmente de manière notable qu'à partir d'une fraction volumique de 0,2. L'ajout de BTO permet aussi de réduire les pertes diélectriques. Les pertes diminuent de 0,079 à 0,047 à 1000 Hz avec une fraction volumique de 0,4 Dai *et al.*¹⁴⁵ ont mesuré une augmentation des pertes diélectriques à 1000 Hz d'environ 0,059 pour le PVA pur à 0,062 pour un film PVA chargé à 40%vol en BTO de taille de 100 nm. La permittivité des films mesurée dans cette étude est aussi plus faible. Leurs films présentent cependant des trous et des agrégats à partir d'une fraction volumique de 20%, ce qui peut expliquer les différences avec notre étude.

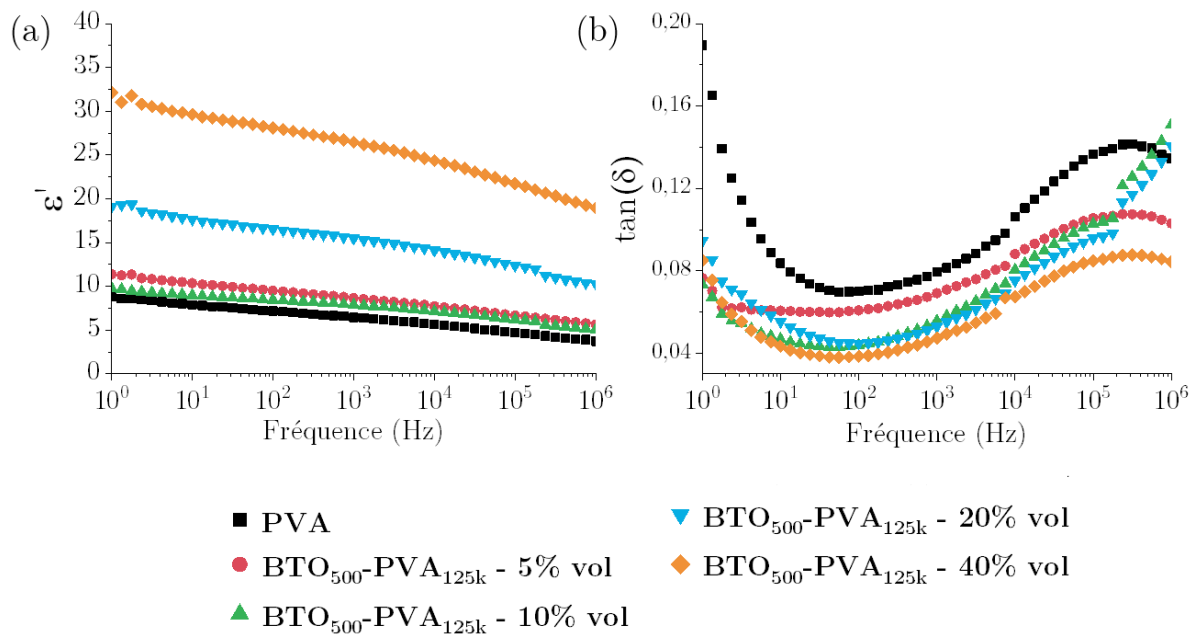


Figure 42. Graphes de a) la permittivité et b) les pertes diélectriques en fonction de la fréquence des films composites pour différentes fractions volumiques de BTO.

Plusieurs modèles permettent de calculer la permittivité d'un composite. Les détails des modèles et valeurs utilisés sont présentés en Annexe 3. Le modèle de Maxwell Garnett¹⁸⁰ est un des plus simples car il suit une loi des mélanges pour des particules sphériques uniformément

réparties dans une matrice. Le modèle de Jayasundere et Smith¹⁸¹ suppose des inclusions sphériques. Il prend aussi en compte les interactions dipolaires entre particules voisines. Le modèle de Yamada¹⁸² est un modèle pour les particules ellipsoïdales et est représenté par un facteur morphologique noté η . Ce facteur dépend des paramètres de forme de l'ellipsoïde. Les valeurs expérimentales de la permittivité relative à 1000 Hz et les modèles sont comparés (Figure 43) en fonction de la fraction volumique en particules. Pour des fractions volumiques inférieure à 0,2, tous les modèles correspondent aux mesures. Le modèle de Yamada correspond le mieux pour une fraction volumique plus importante avec un facteur $\eta=5$. Cette valeur est proche de $\eta=3$ du cas d'une sphère et correspond aux attentes du BTO commercial.

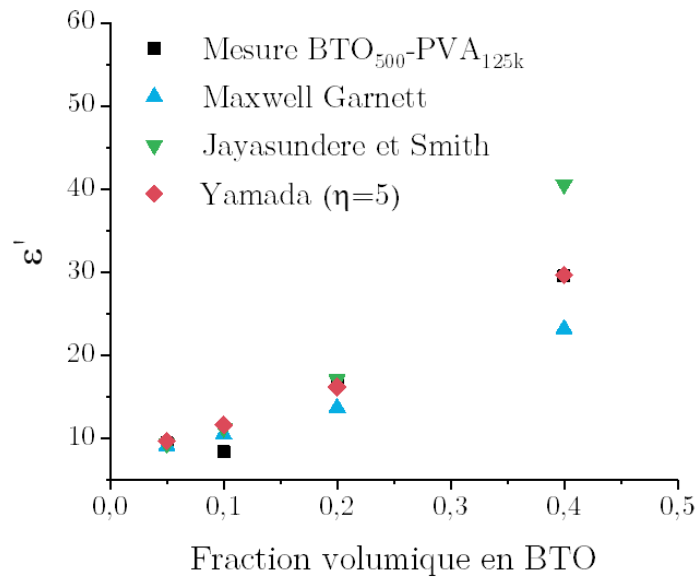


Figure 43. Comparaison des modèles diélectriques de Maxwell-Wagner, Jayasundere et Smith et Yamada aux valeurs expérimentales pour 1000 Hz.

II.4.4 Etude de l'effet de la formulation

L'ajout de Tween 80 dans la formulation a un impact important sur les propriétés diélectriques (Figure 44). Le Tween 80 a une constante diélectrique proche de celle du PVA, égale à 8,75.¹⁸³ Cette molécule ne devrait pas être responsable d'une variation de la permittivité dans le film composite. La différence de permittivité, entre le PVA et le film avec le Tween 80 chargé à 5% vol de BTO, aux basses fréquences est plus importante qu'aux hautes fréquences. La présence de trous dans le film aurait dû réduire la permittivité puisque celle de l'air est égale

à 1. Les pertes diélectriques ont un maximum autour de 6000 Hz avec l'ajout du Tween 80. Cette fréquence correspond à la relaxation du système. Cette relaxation induit une baisse de la permittivité à la même fréquence. Cette augmentation des pertes peut être due à une polarisation d'interface de type Maxwell-Wagner. Une polarisation à l'interface des électrodes n'explique pas ce phénomène car il n'apparaît pas sur le film de PVA pur. Cette relaxation n'est pas visible sur les autres systèmes.

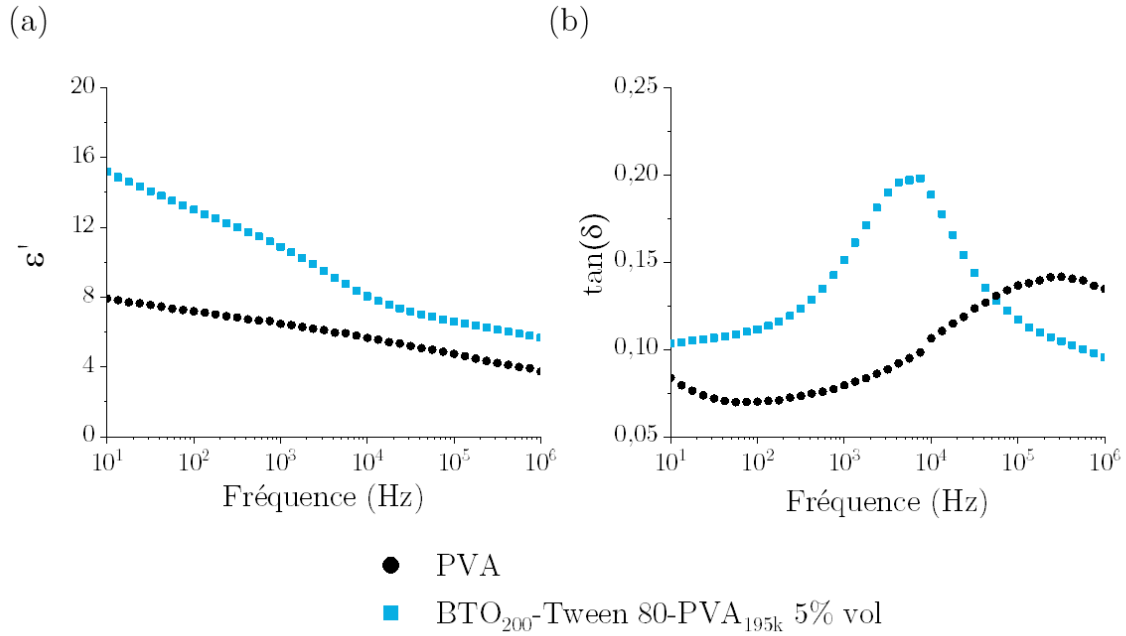


Figure 44. Courbes de a) la permittivité et b) des pertes diélectriques en fonction de la fréquence du film PVA et BTO₂₀₀-Tween 80-PVA_{195k}.

La Figure 45 montre l'effet de la fonctionnalisation par la DA et l'AG du BTO de 500 nm sur les propriétés diélectriques. Les films à 20%vol de BTO ont une permittivité et des pertes diélectriques semblables avec et sans fonctionnalisation sur la gamme de fréquence observée. Cette étude n'a pas été réalisée sur les films contenant du BTO à 200 nm. La fonctionnalisation peut potentiellement avoir un effet plus important avec une taille de BTO plus petite car la surface spécifique est plus importante. Par exemple, Dai *et al.*¹⁴⁵ ont noté une augmentation de la permittivité avec ces fonctionnalisations dans le PVA en utilisant un BTO de 100 nm.

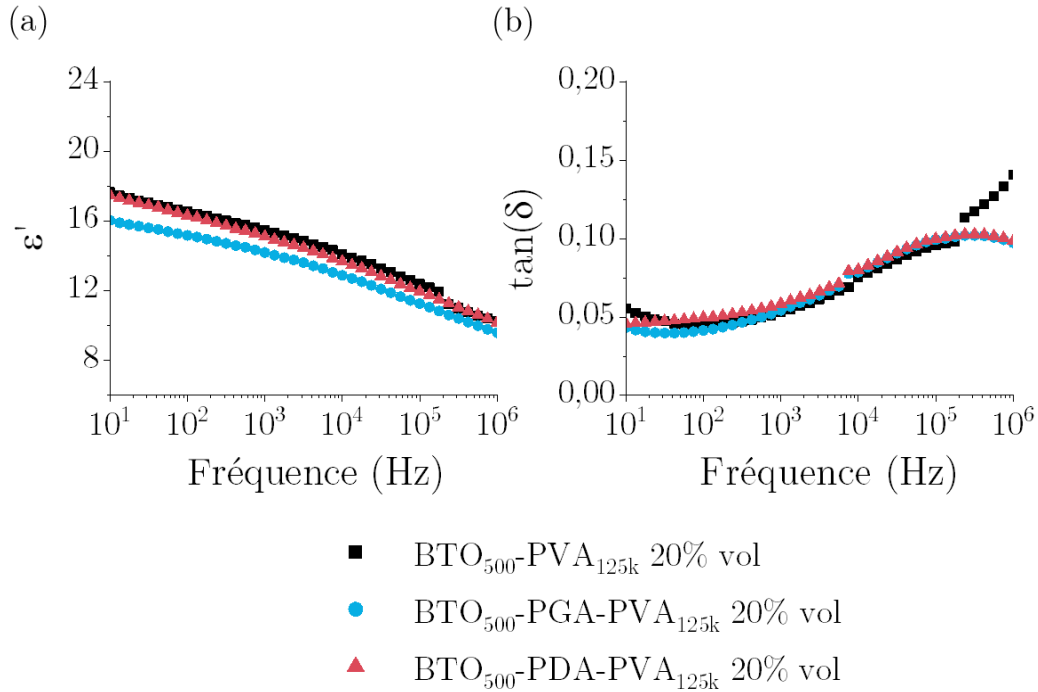


Figure 45. Effet de la fonctionnalisation du BTO par la DA et l'AG sur a) la permittivité et b) les pertes diélectriques des films composites.

II.5 Polarisation

Les particules de BTO de taille de 500 nm ont été utilisées. Capsal *et al.*¹⁸⁴ ont montré qu'entre 100 et 300 μm , les films composites de BTO ont des coefficients d_{33} qui varient beaucoup en fonction de la taille du BTO. Au-dessus de 300 μm , le coefficient ne varie plus en fonction de la taille des particules, mais seulement en fonction de la fraction volumique.

L'étude de l'effet du temps, de la température, du champ électrique et de la fraction volumique en BTO ont été réalisées sur les films composites contenant du BTO 500 nm non fonctionnalisé. Les coefficients piézoélectriques sont mesurés 24h après polarisation. Les films contenant du Tween 80 présentent des trous ainsi que de grandes pertes diélectriques. Pour ces raisons, il n'a pas été utilisé pour les études de polarisation. Ces mesures ont été réalisées en collaboration avec le Dr Do.

II.5.1 Effet de la température

Idéalement, la polarisation doit se dérouler proche de la température de Curie (T_{Curie}) du BTO, qui est de 130°C. Au-delà de la température de Curie, le BTO est en phase cubique, non ferroélectrique. En refroidissant en dessous de la T_{Curie} , le BTO redevient tétragonal. Polariser au-dessus de la T_{Curie} et refroidir en maintenant le champ électrique extérieur permettrait de reformer la phase tétragonale avec le dipôle électrique directement aligné au champ extérieur. Le PVA a en revanche une T_g autour de 80°C. Il n'est pas possible de polariser les films composites au-dessus de 120°C car le film craque.

La Figure 46 présente l'effet de la température de polarisation sur le coefficient d_{33} du film composite BTO₅₀₀-PVA_{125k} chargé à 10%vol. La température a été appliquée pendant 60 min. Le champ électrique est stoppé lorsque le bain est à température ambiante. La polarisation est maximale lorsque la température de transition vitreuse du polymère est dépassée.

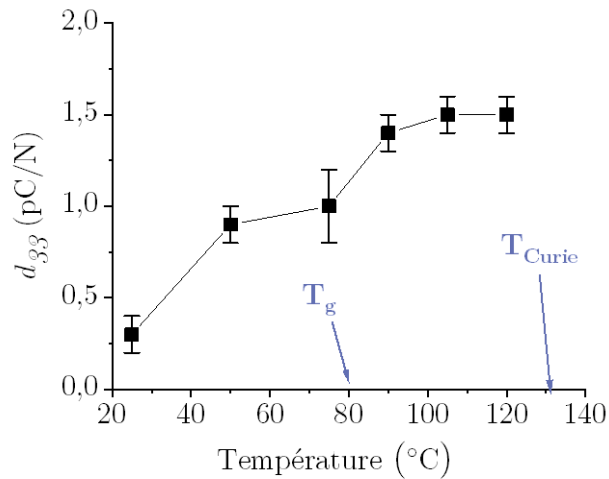


Figure 46. Effet de la température du bain de silicone sur l'efficacité de la polarisation pour le film composite BTO₅₀₀-PVA_{125k} 10%vol.

Des résultats similaires ont été rapportés par Capsal *et al.*¹⁸⁴ Le coefficient d_{33} devient maximal au-dessus de la T_g du polymère. Une explication possible est que l'adsorption en surface des impuretés ioniques du système est facilitée avec l'augmentation de la mobilité des chaînes polymères. Cela crée un champ électrique local plus important. La polarisation est donc plus efficace.

II.5.2 Effet du champ électrique appliqué

Pour un temps de 60 min à 105°C, l'augmentation du champ électrique n'a pas d'effet notable sur l'efficacité de la polarisation (Figure 47). Un champ électrique trop important provoque plus facilement le claquage du film composite au cours de la polarisation. L'effet de l'intensité du champ électrique pourrait être visible sur des temps plus courts de polarisation.

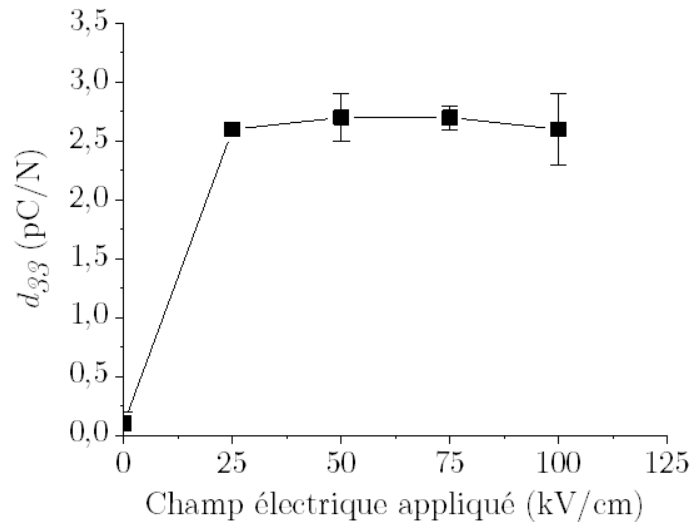


Figure 47. Effet du champ électrique sur l'efficacité de la polarisation. Les mesures ont été réalisées sur le film BTO₅₀₀-PVA_{125k} à 20% vol pour une polarisation de 60 min à 105°C.

II.5.3 Effet du temps

Contrairement à la polarisation par effet corona, la polarisation par contact direct requiert un temps long. La Figure 48 montre les coefficients piézoélectriques d_{33} des films polarisés à 100 kV/cm et 105°C. Le coefficient piézoélectrique a été mesuré 24h après la polarisation. Après un temps minimum de 60 min, le coefficient d_{33} reste le même pour toutes les fractions volumiques étudiées.

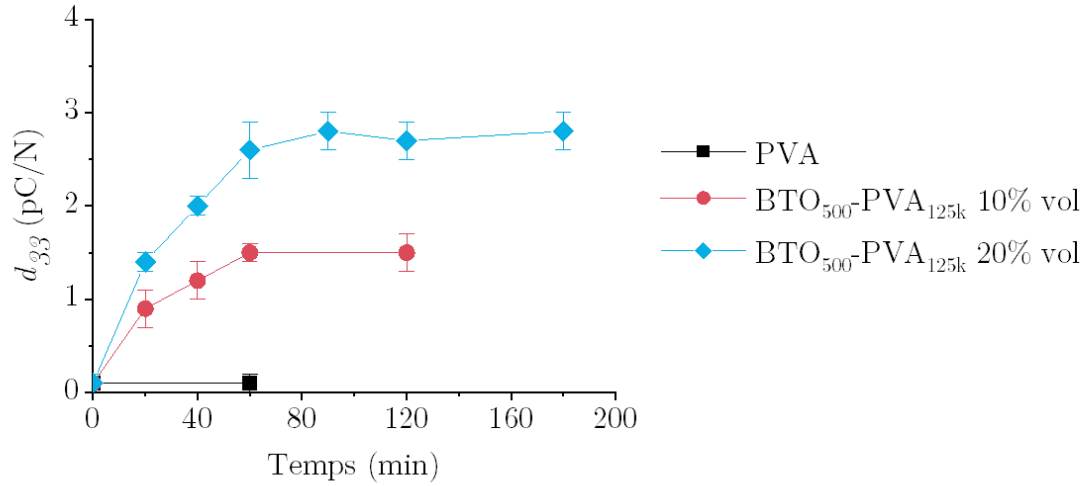


Figure 48. Effet du temps de polarisation sur l'efficacité de la polarisation. La polarisation a été effectuée pour tous les films à 100 kV/cm à une température de 105°C.

II.5.4 Effet de la fraction volumique du BaTiO₃

Le coefficient d_{33} augmente avec la fraction volumique de BTO (Figure 49). Ces valeurs correspondent aux valeurs trouvées dans la littérature pour d'autres matrices polymères et particules piézoélectriques.^{153,184}

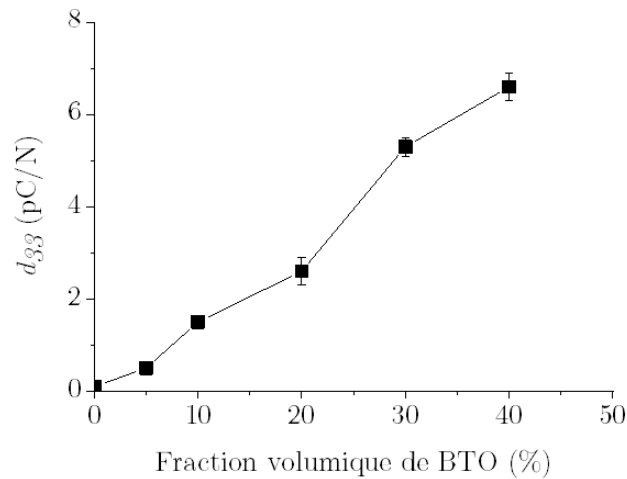


Figure 49. Coefficient piézoélectrique d_{33} en fonction de la fraction volumique en BTO pour le système BTO₅₀₀-PVA_{125k}. La polarisation a été effectuée pour tous les films à 100 kV/cm à une température de 105°C pendant au moins 60 min.

Il est difficile de prédire ce coefficient dans un composite car il faut prendre en compte les effets mécaniques et électriques. La présence de charges électriques en surface des particules et dans le volume de la matrice peut aussi influencer la polarisation.¹⁸⁵ Le transfert de contraintes mécaniques avec le facteur de forme et la qualité de l'interface influent aussi sur le coefficient piézoélectrique. L'approche la plus simple consiste cependant à considérer une efficacité de polarisation, et un transfert de contraintes optimaux. Dans ces conditions la densité de polarisation sera simplement donnée par la fraction volumique d'inclusions piézoélectriques (loi de mélange). Ces inclusions sont soumises dans cette hypothèse à la même contrainte mécanique que la matrice.

Dans le cas d'une loi des mélanges, on peut estimer $d_{33}^{composite} = v_c d_{33}^c$, avec v_c la fraction volumique en particules, et d_{33}^c le coefficient piézoélectrique des particules. En supposant un transfert de contraintes parfait, une polarisation idéale et $d_{33}^c = 200$ pC/N pour le BTO, on peut estimer le coefficient d_{33} du composite à 40 pC/N pour une fraction volumique de 0,2. Cette valeur est largement surestimée à la valeur expérimentale de 2,6 pC/N. Cette différence est due aux hypothèses sur le transfert de contraintes parfait et polarisation idéale qui ne sont pas valides expérimentalement.

II.5.5 Effet de la fonctionnalisation du BaTiO₃

Les paramètres optimaux trouvés précédemment (100 kV/cm, 105°C, 60 min) ont été appliqués lors de la polarisation des films composites contenant le BTO fonctionnalisé avec la DA et l'AG à 20%vol. La fonctionnalisation avec la DA et l'AG permet d'augmenter le coefficient piézoélectrique de 127% et 142% respectivement (Figure 50). Les propriétés diélectriques étant identiques entre les différents systèmes, la fonctionnalisation ne permet à priori pas d'augmenter l'efficacité de la polarisation. En revanche, elle peut potentiellement permettre un meilleur transfert de contrainte en ayant de meilleures interactions d'interface. En revanche, l'efficacité de la polarisation peut être améliorée en appliquant un champ électrique plus important. Une meilleure interface pourrait augmenter la tension de claquage du film composite.¹⁴⁵ Une nouvelle étude sur les paramètres optimaux de polarisation devrait être effectuée.

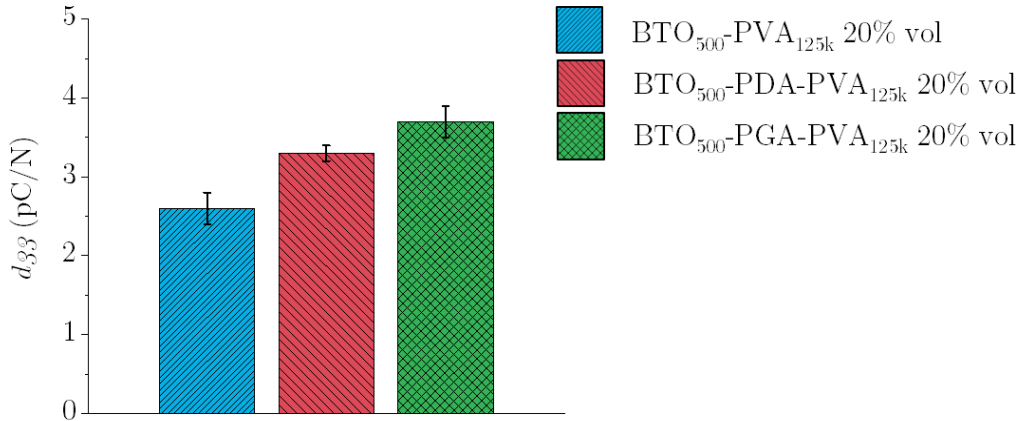


Figure 50. Effet de la fonctionnalisation du BTO sur le coefficient piézoélectrique d_{33} . Les films ont été polarisés à 100 kV/cm, 105°C pendant 60 min.

A notre connaissance, il n'existe pas, à ce jour, d'étude entre l'épaisseur de la couche fonctionnalisée par la DA ou l'AG et les propriétés piézoélectriques.

II.6 Propriétés mécaniques

La Figure 51 présente l'évolution du module de Young (Y) et de la contrainte maximale (σ_{max}) des films en fonction de la fraction volumique en BTO. Y augmente avec la charge jusqu'à 4 GPa pour 20% vol, car le BTO renforce mécaniquement le polymère. σ_{max} diminue jusqu'à 42 MPa, car l'ajout de BTO augmente le nombre de défauts dans le polymère, il suffit donc d'une force plus faible pour induire la rupture du matériau. Les films composites ont un domaine plastique moins important que le PVA pur et sont donc moins ductiles.

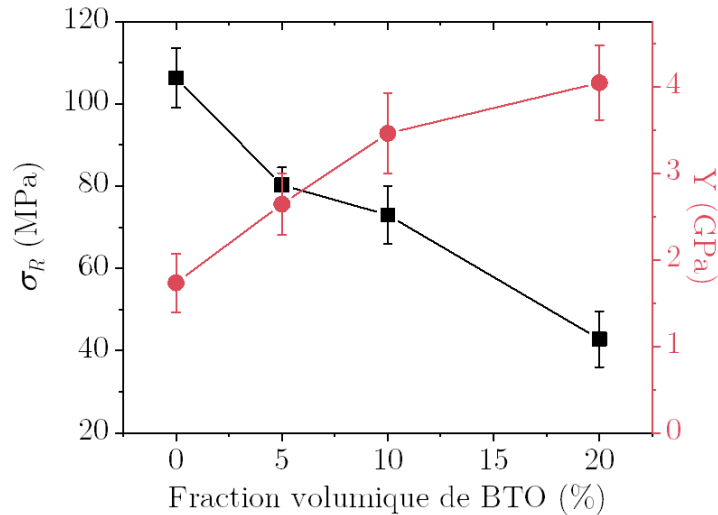


Figure 51. Effet de la fraction volumique de BTO sur le module de Young et la contrainte maximale des films composites.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, l'étude de la formulation du système BTO-PVA a d'abord été présentée. Le BTO est mieux dispersé dans une solution aqueuse de PVA lorsque des agents de stabilisation sont ajoutés. Le tensioactif Tween 80 a montré son efficacité mais n'a pas été retenu par la suite à cause des bulles présentes dans la suspension. Deux fonctionnalisations ont été réalisées sur le BTO. La dopamine et l'acide gallique ont été fonctionnalisés induisant la formation de couches polymères d'environ 5 nm à la surface du BTO. Ces deux fonctionnalisations ont permis une meilleure dispersion du BTO dans le PVA aqueux.

Des films composites chargés en BTO de 500 nm jusqu'à 40% vol ont été réalisés à partir des différentes formulations. Des films homogènes sont obtenus sauf avec la formulation contenant le Tween 80, où des bulles sont présentes. L'utilisation de l'AG et la DA n'influent pas sur les propriétés diélectriques des films. L'ajout de BTO augmente la permittivité et baisse les pertes diélectriques des films composites. L'efficacité de la polarisation des films composites est dépendante de la température, du temps et du champ électrique appliqué. L'effet de ces paramètres a été étudié. La température et le temps de polarisation sont les paramètres qui influent le plus sur l'efficacité de la polarisation. Une température de 105°C pendant au moins 60 min sont nécessaires pour obtenir une réponse piézoélectrique maximale. Il faut une charge en

BTO d'au moins 20% vol pour obtenir une réponse piézoélectrique notable de 2,6 pC/N. La constante d_{33} augmente avec la concentration en BTO. L'utilisation de la DA et de l'AG permet a priori d'accroître l'efficacité de la polarisation. Avec une charge de 20% vol, la constante d_{33} des films contenant du BTO fonctionnalisé avec la DA et l'AG sont respectivement 3,3 pC/N et 3,7 pC/N.

Finalement, les propriétés mécaniques des films composites ont été étudiées. L'ajout de BTO augmente le module d'Young et baisse la contrainte à la rupture des films composites. Pour une charge de 20% vol, le module d'Young et la contrainte à la rupture valent 4 GPa et 42 MPa respectivement.

Les propriétés piézoélectriques des films composites BTO-PVA sont relativement faibles en comparaison du PVDF. L'efficacité de la polarisation semble limitée dans un composite. Le transfert de contrainte (cf I.3.1) doit être amélioré pour augmenter la réponse piézoélectrique. Sodano *et al.*¹⁵³ ont montré que l'utilisation de particules inorganique piézoélectrique avec un facteur de forme plus important permet d'améliorer les propriétés piézoélectriques. L'utilisation de bâtonnets ayant une constante d_{33} importante permettrait de se rapprocher de la constante piézoélectrique du PVDF de 30 pC/N.

Ce qu'il faut retenir

Pour le BTO 500 nm et PVA 125k :

- La fonctionnalisation par la dopamine et l'acide gallique limite l'agrégation du BTO dans le PVA aqueux
- La dopamine et l'acide gallique n'influent pas sur la permittivité et les pertes diélectriques
- L'ajout de BTO augmente la permittivité et baisse les pertes diélectriques des composites
- Les paramètres de polarisation par contact direct optimaux : 105°C, 60 min, 100 kV/cm
- L'ajout de BTO augmente le module d'Young et diminue la contrainte à la rupture

Valeurs importantes des films pour 20% vol de BTO :

BTO₅₀₀-PVA_{125k}

$d_{33}=2,6$ pC/N

$Y=4$ GPa

$\sigma_R=42$ MPa

BTO₅₀₀-PGA-PVA_{125k}

$d_{33}=3,7$ pC/N

BTO₅₀₀-PDA-PVA_{125k}

$d_{33}=3,3$ pC/N

Chapitre 3 :

Synthèses de bâtonnets
piézoélectriques d'oxyde de
zinc dopés au lanthane ou au
vanadium et niobate de
sodium

Synthèses de bâtonnets piézoélectriques ZnO dopés au lanthane ou au vanadium et NNO

Sommaire

III.1 Objectifs, matériels et méthodes	80
III.1.1 Objectifs	80
III.1.2 Méthode.....	80
III.1.2.1 Microscopie	80
III.1.2.2 Diffraction des rayons X.....	80
III.1.2.3 Spectroscopie UV-Vis.....	80
III.1.2.4 Spectroscopie Raman.....	80
III.1.2.5 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)	80
III.1.3 Matériel	81
III.2 L'oxyde de zinc dopé au lanthane ou au vanadium	81
III.2.1 Synthèse de bâtonnets d'oxyde de zinc dopés au lanthane ou au vanadium.....	83
III.2.1.1 Synthèse hydrothermale de ZnO.....	83
III.2.1.2 Synthèse hydrothermale de ZnO-La.....	85
<i>III.2.1.2.1 Effet des précurseurs sur la morphologie des bâtonnets.....</i>	<i>85</i>
<i>III.2.1.2.2 Effet du dopage au lanthane sur la structure cristallographique du ZnO.....</i>	<i>87</i>
III.2.1.3 Synthèse hydrothermale du ZnO-V.....	88
<i>III.2.1.3.1 Effet du vanadium sur la morphologie des bâtonnets.....</i>	<i>88</i>
<i>III.2.1.3.2 Effet du vanadium sur la structure cristallographique.....</i>	<i>89</i>
III.2.2 Effet de la calcination sur la structure cristallographique du ZnO-La et ZnO-V	90
III.2.3 Propriétés physique des bâtonnets.....	91
III.2.3.1 Effet du dopage sur l'énergie de bande interdite	91
III.2.3.2 Etude de spectroscopie Raman des bâtonnets.....	93
III.2.3.3 Analyses XPS des composés	94
III.2.4 Propriétés des films composites ZnO dopés - PVA	96
III.2.4.1 Morphologie des films.....	97
III.2.4.2 Propriétés diélectriques et piézoélectriques.....	97
III.3 Le niobate de sodium	99
III.3.1 Synthèse par voie hydrothermale des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	100
III.3.1.2 Effet du temps et de la température sur la forme des bâtonnets.....	100
III.3.1.3 Effet de la calcination sur la structure cristalline des bâtonnets et obtention du NaNbO_3	101

III.3.2 Propriétés des films composites NNO-PVA	102
III.3.2.1 Fonctionnalisation des bâtonnets de NNO par l'acide gallique.....	102
III.3.2.2.1 Morphologie des films	103
III.3.2.2.1 Propriétés piézoélectrique des films.....	103
III.4 Conclusion	104

L'utilisation de particules anisotropes doit permettre d'améliorer le transfert de contraintes mécaniques entre la matrice continue et les particules piézoélectriques. Cet effet résulte en de meilleures propriétés piézoélectriques du matériau composite. Andrews *et al.*¹⁵³ ont mesuré une augmentation de plus de 200% de la constante d_{33} d'un composite PZT-PVDF en utilisant des bâtonnets par rapport à des particules isotropes. Dans ce chapitre, la synthèse de deux types de bâtonnets piézoélectriques sont étudiés : l'oxyde de zinc (ZnO) dopé et le niobate de sodium (NNO). Dans un premier temps, la synthèse de bâtonnets d'oxyde de zinc dopés au Lanthane ou au Vanadium par voie hydrothermale est détaillée. L'effet des dopages sur la morphologie et les propriétés physiques des bâtonnets est étudié. L'étude des propriétés diélectriques et piézoélectriques de films composites contenant ces particules et du poly(vinyl alcool) (PVA) est montrée. Dans un deuxième temps, cette étude est réalisée pour des bâtonnets de NNO. La synthèse par voie hydrothermale d'une forme hydratée du NNO ainsi que sa calcination pour l'obtention du NNO sont présentées. Cette synthèse a été réalisée en collaboration avec le Dr Do. Les propriétés piézoélectriques des films composites avec du PVA sont données.

III.1 Objectifs, matériels et méthodes

III.1.1 Objectifs

L'objectif de cette partie est la synthèse de bâtonnets inorganiques piézoélectriques. Les composites formés avec ces bâtonnets et le PVA doivent avoir une réponse piézoélectrique après polarisation. Idéalement, ces bâtonnets doivent avoir un grand facteur de forme afin d'améliorer le transfert de contraintes mécaniques dans les films composites.

III.1.2 Méthode

III.1.2.1 Microscopie

Les photographies de MEB ont été effectuées sur les appareils Hitachi S-4500 et Hitachi TM-1000.

III.1.2.2 Diffraction des rayons X

Les spectres WAXS ont été réalisés sur le même appareil présenté au chapitre 2 (cf II.1.1).

III.1.2.3 Spectroscopie UV-Vis

Les poudres de ZnO ont été incorporées dans du PDMS (Sylgard 182, 10%wt agent de réticulation) et le mélange est étalé sur une plaque de quartz. L'appareillage utilisé de spectroscopie UV-Vis est le lambda 950 de chez PerkinElmer.

III.1.2.4 Spectroscopie Raman

La mesure des spectres Raman a été réalisée avec un laser de 532 nm sur un spectromètre XploRA (Horiba). Les spectres présentés sont la moyenne de mapping qui a été réalisé pour chaque poudre. Les mesures ont été réalisées à 1200T avec un objectif X50, à température ambiante.

III.1.2.5 Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

L'appareillage utilisé pour l'analyse XPS de surface est le spectromètre ThermoFisher Scientific K-ALPHA. La source Al-K α est monochromatique ($h\nu = 1486.6$ eV) et la surface de mesure est de 400 μm . Les poudres ont été pressées sur un film d'indium. Le spectre complet (0-1100 eV) a été obtenu avec une énergie de passage de 200 eV dans l'analyseur. Les spectres de haute résolution ont été obtenus avec une énergie de passage de 40 eV dans l'analyseur. La bande

de valence a été mesurée avec une énergie passante de 20 eV, tous les 0,1 eV sur 12 scans. La neutralisation de charge a été appliquée durant l'analyse et les profils de profondeur ont été analysés avec un faisceau d'ion Ar⁺ (par séquence de 0s, 60s et 240s avec une vitesse d'érosion de 0,25 nm/s). Les spectres de haute résolution ont été acquis pour le C1s, O1s, Zn2p3, V2p3 et le La3d5. La quantification a été réalisée par le programme Advantage fourni par ThermoFisher Scientific. Tous les spectres ont été recalés sur le pic du C1s à 284,8 eV.

III.1.3 Matériel

Les composés utilisés dans la synthèse des poudres de ZnO sont le chlorure de zinc (ZnCl₂), le nitrate de zinc hexahydraté (Zn(NO₃)₂), le chlorure de lanthane(III) heptahydraté (LaCl₃), le nitrate de lanthane(III) hexahydraté (La(NO₃)₃) et l'oxyde de vanadium(V) (V₂O₅). Les composés utilisés dans la synthèse du NNO sont l'oxyde de niobium(V) (Nb₂O₅) et des pastilles de soude (NaOH).

III.2 L'oxyde de zinc dopé au lanthane ou au vanadium

L'oxyde de Zinc (ZnO) est un matériau semi-conducteur. En conditions ambiantes, le ZnO se trouve généralement sous une structure cristalline hexagonale, appelée wurtzite (Figure 52). Les paramètres de maille de la structure sont $a=b=0,3249$ nm et $c=0,5206$ nm. Le caractère polaire de la liaison Zn-O est responsable d'une légère variation de la géométrie de la structure par rapport à la structure wurtzite idéale. Le rapport $\frac{c}{a}$ est de 1,602 pour le ZnO et est légèrement en dessous du rapport de la structure wurtzite idéale qui vaut 1,633. La structure n'a pas d'axe d'inversion de symétrie, elle est donc piézoélectrique. Le ZnO a une polarisation spontanée et sa constante d_{33} est de l'ordre de 2 à 50 pC/N.⁹¹ Sa réponse piézoélectrique est l'une des plus importantes parmi les semi-conducteurs de structure hexagonale.¹⁸⁶

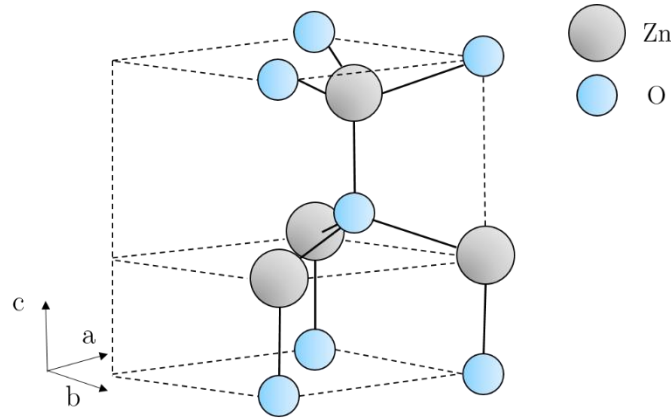


Figure 52. Structure Wurtzite du ZnO. La maille est hexagonale. L'axe "c" est l'axe polaire de la structure.

Le dopage du ZnO par un ion substituant le Zn^{2+} permet d'augmenter la réponse piézoélectrique et aussi de rendre la structure ferroélectrique. Différents dopants ont été utilisés dans la littérature permettant d'atteindre ces propriétés (Tableau 2).¹⁸⁷⁻¹⁹² Parmi eux, le dopage au Vanadium (V) ou au Lanthane (La) peut augmenter la constante d_{33} du ZnO de 110 et 101 pC/N respectivement.^{189,191} Il existe un pourcentage de dopage optimal pour une réponse piézoélectrique maximale. Un trop fort taux de dopage déforme la structure de manière trop importante et rend le matériau non piézoélectrique. Des taux de dopage de 2.5%at en V et de 2,5 à 5%at en La sont optimaux pour l'obtention des propriétés piézoélectriques.^{189,193} La création de défauts dans la structure abaisse aussi l'énergie de la bande interdite (E_g) (Tableau 2). E_g varie en fonction des lacunes en oxygène,¹⁹⁴ ainsi que du type et taux de dopage. Il est préférable que cette énergie ne diminue pas lors du dopage pour ne pas faciliter la conduction du matériau. Dans certains cas, le dopage au La augmente E_g ,¹⁹⁵ mais d'autres études mesurent le contraire.¹⁹⁶ Dans le cas du dopage au V, une baisse de E_g a été mesurée.^{197,198} La calcination des poudres a aussi montré une augmentation de la réponse piézoélectrique.^{193,199,200} Par la suite, le ZnO dopé au V ou au La sont notés ZnO-V et ZnO-La respectivement.

Tableau 2. Récapitulatif des propriétés piézoélectriques et l'énergie de bande pour quelques dopages du ZnO.

Atome dopant		d_{33} (pC/N)	E_g (eV)	ref
-	Bâtonnet	2-50	3,37	201
La ³⁺	Bâtonnet	100	3,01 (3%at)	196
V ^{4+/5+}	Film	110	3,16 (4%at)	189,197
Gd ³⁺	Bâtonnet	45	-	192

Quelques études ont porté sur des films composites avec du ZnO-La ou du ZnO-V dispersés dans du PDMS.^{199,202} Une réponse piézoélectrique a pu être mesurée. En revanche, ces composites ont une fraction volumique en particules relativement faible de 5%. Avec une plus grande fraction en ZnO dopé, les composites peuvent potentiellement avoir des propriétés piézoélectriques plus importantes.

III.2.1 Synthèse de bâtonnets d'oxyde de zinc dopés au lanthane ou au vanadium

III.2.1.1 Synthèse hydrothermale de ZnO

La synthèse par voie hydrothermale du ZnO a été inspirée du travail de Zhu *et al.*²⁰³ et de Kinadjian *et al.*²⁰⁴ Typiquement, 0,45g de ZnCl₂ est dissout dans 100 mL d'eau. Après dissolution, 470 μ L de N₂H₄ est ajouté. Un précipité blanc apparaît. Après homogénéisation, le mélange est versé dans une autoclave à hauteur de 50%. L'autoclave est placée dans un four à 200°C pendant 24h. L'autoclave est ensuite refroidie à température ambiante. L'inertie thermique de l'autoclave n'est pas contrôlée. Après réaction, la poudre est lavée 3 fois à l'eau, 2 fois à l'éthanol puis est lyophilisée.

Durant la synthèse, le ZnO forme différentes morphologies. Des particules dites « flower-like » sont d'abord formées (Figure 53a). Leur centre est dissout au cours du temps pour

finale-ment former des bâtonnets (Figure 53b). Les bâtonnets de ZnO obtenus ont un diamètre moyen de 100 nm et une longueur moyenne de 600 nm. Le facteur de forme est $f = \frac{\text{Longueur}}{\text{Diamètre}} = 6$.

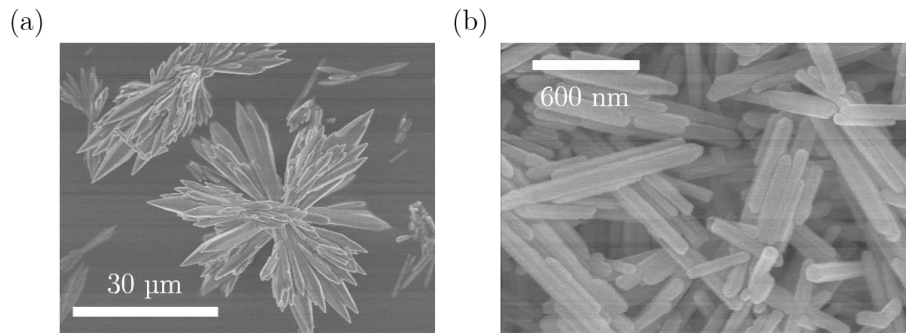


Figure 53. Morphologies du ZnO au cours de sa synthèse hydrothermale. a) Particules de type « flower-like » à 18h de réaction. b) Bâtonnets après 24h de réaction.

La structure wurtzite est bien directement obtenue avec cette réaction, sans impuretés (Figure 54). Les paramètres de la maille hexagonale sont obtenus par la formule $d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4h^2+k^2+hk}{3} + \frac{l^2}{c^2}}}$, avec h , k et l les indices de Miller et a et c les paramètres de maille. Les paramètres sont proches de la littérature avec $a=0,3251$ nm et $c=0,5209$ nm.

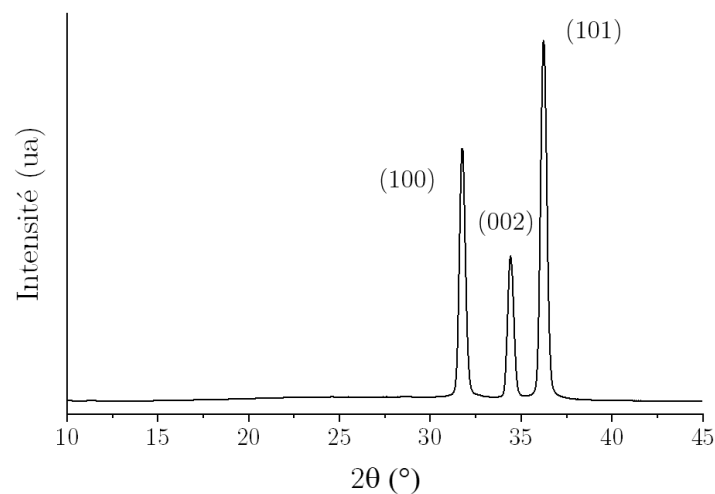


Figure 54. Spectre WAXS des bâtonnets ZnO obtenus par réaction hydrothermale.

Les synthèses de ZnO-La et ZnO-V ont été réalisées dans les mêmes conditions en ajoutant au mélange des précurseurs du La et du V.

III.2.1.2 Synthèse hydrothermale de ZnO-La

III.2.1.2.1 Effet des précurseurs sur la morphologie des bâtonnets

L'effet de différents précurseurs d'atome de Zn et de La sur le facteur de forme des bâtonnets a été étudié. Le but est d'obtenir un facteur de forme le plus important possible pour améliorer le transfert de contrainte dans le matériau composite contenant les bâtonnets dans une matrice de poly(vinyl alcool) (PVA). Les précurseurs utilisés pour le Zn sont le ZnCl_2 ou le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Les précurseurs du La sont le LaCl_3 ou le $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Les précurseurs du La ont été ajoutés au mélange de manière à obtenir un taux de dopage de 1 à 3%at dans le ZnO-La. La Figure 55a récapitule les échantillons réalisés et la morphologie des particules obtenues. Si le précurseur du Zn est le $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, la formation de bâtonnets n'est pas optimale. Avec le ZnCl_2 , des bâtonnets sont largement formés. Les précurseurs du La, étant ajoutés en petites quantités par rapport au ZnCl_2 , n'influent pas sur l'obtention majoritaire de bâtonnets. L'effet du contre-ion du La est cependant notable pour un taux de dopage supérieur à 2%at. Dans le cas du $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, de gros bâtonnets se forment (Figure 55b). Dans le cas du LaCl_3 , quelques plaquettes sont visibles (Figure 55c). Cette étude montre l'importance de l'effet des contre-ions dans la morphologie des poudres obtenues. L'utilisation du ZnCl_2 et du LaCl_3 a été utilisée pour la suite car ce sont ces précurseurs qui permettent d'obtenir le plus de bâtonnets de même taille.

(a)	Précurseur Zn	Précurseur La	Morphologie
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	LaCl_3	Particules
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Mélange de particules et quelques bâtonnets
	ZnCl_2	LaCl_3	Bâtonnets
	ZnCl_2	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Bâtonnets

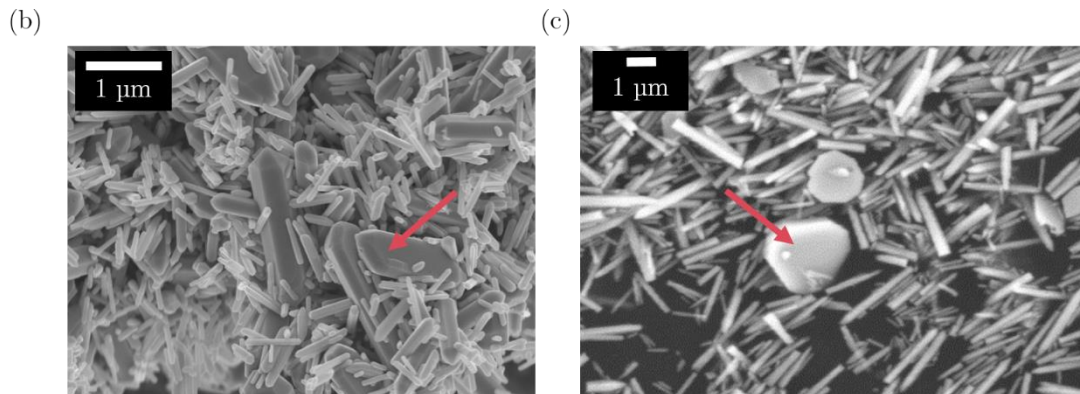


Figure 55. a) Tableau récapitulatif des morphologies des poudres obtenues après la réaction hydrothermale en fonction de différents précurseurs. b) Image au MEB de la poudre obtenue avec le ZnCl_2 et le $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ pour un taux de dopage de 5.5%at c) Image au MEB de la poudre obtenue avec le ZnCl_2 et le LaCl_3 pour un taux de dopage de 2,5%.

La taille des bâtonnets est aussi affectée par la quantité de LaCl_3 ajoutée. Les courbes de distributions de tailles et le facteur de forme moyen des bâtonnets en fonction du taux de dopage estimé sont présentés Figure 56a, b. L'ajout du dopant réduit à la fois la longueur et le diamètre des bâtonnets. Leur distribution en taille devient plus étroite. Cependant, il n'y a pas de variation nette du facteur de forme (Figure 56c). Pour un dopage à 2,5% en La, la longueur et le diamètre moyen sont respectivement $2,19 \pm 1,22 \mu\text{m}$ et $0,32 \pm 0,11 \mu\text{m}$.

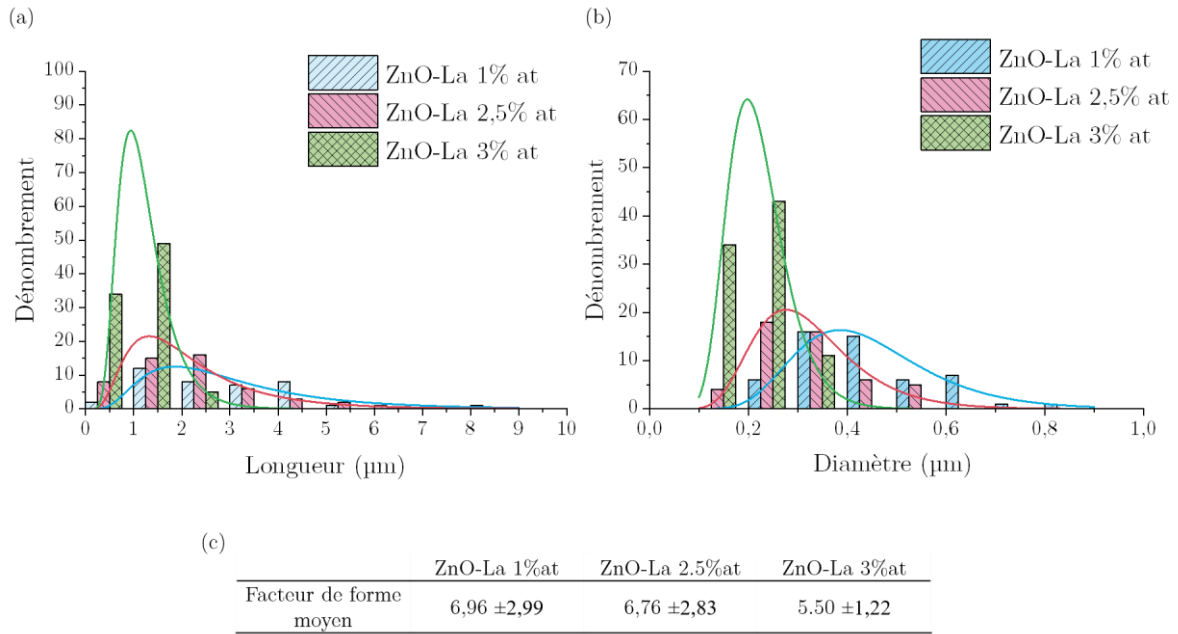


Figure 56. Courbes de distribution de a) la longueur et b) le diamètre des bâtonnets de ZnO-La pour différents taux de dopage. c) Tableau des facteurs de forme des bâtonnets de ZnO-La.

III.2.1.2.2 Effet du dopage au lanthane sur la structure cristallographique du ZnO

La structure wurtzite est bien obtenue pour tous les taux de dopage étudiés (Figure 57a). Une seconde phase minoritaire apparaît sur les spectres DRX avec un taux de dopage supérieur à 1%at. Les pics (100) des ZnO-La sont décalés vers les grands angles (Figure 57b). Cela correspond à une diminution du paramètre de maille a . Ce décalage n'est visible qu'au-dessus d'un taux de dopage de 1%at. La plus grande variation du paramètre de maille a a été mesurée pour un taux de dopage de 2,5%at (Figure 57c). Ces valeurs correspondent à celles de la littérature.¹⁹⁵ Ce phénomène n'est pas visible sur le pic (101) représentant le paramètre de maille c . Jia *et al.*¹⁹⁵ ont mesuré une augmentation de 0,0002 nm du paramètre de maille c . Cette augmentation est cependant très faible et est dans la limite de la résolution de la mesure de DRX. La diminution du paramètre de maille a semble s'expliquer par la substitution d'un atome de Zn^{2+} par un atome de La^{3+} , qui a un rayon ionique plus important. Par la suite, seulement le taux de dopage à 2,5%at est étudié car il correspond à la plus grande variation du paramètre de maille et est compris dans le taux de dopage optimal pour une réponse piézoélectrique maximale.¹⁹³

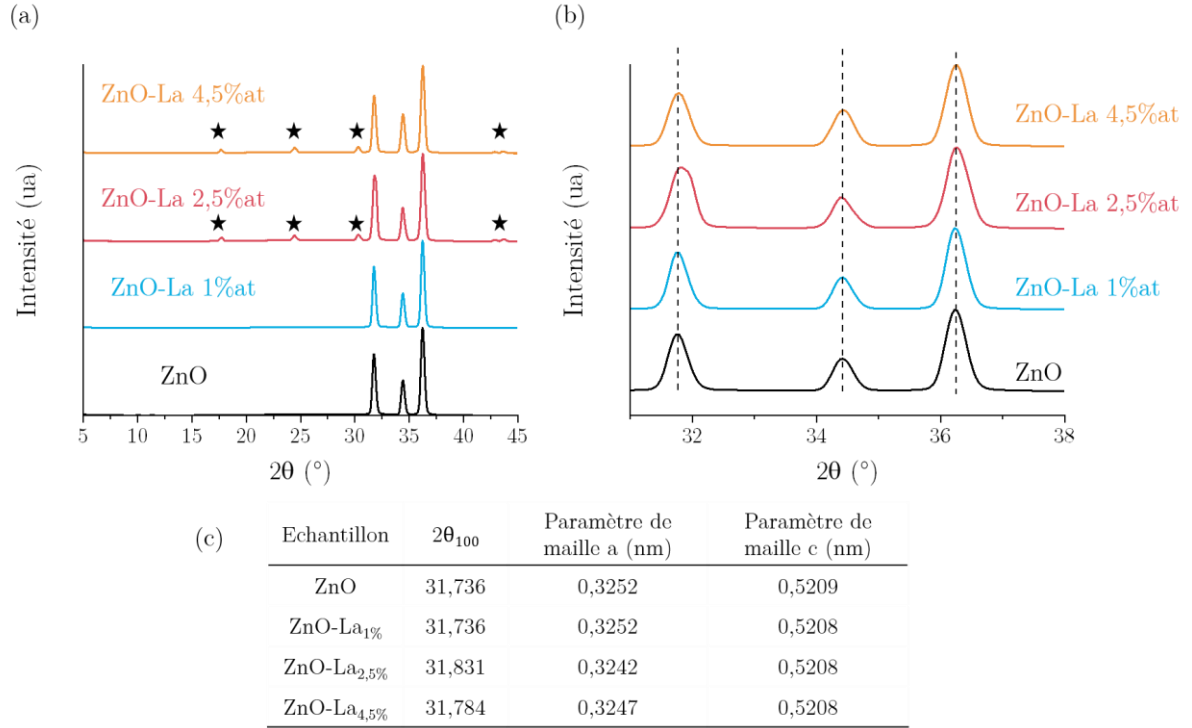


Figure 57. Effet du taux de dopage en Lanthane du ZnO. a) spectres DRX en fonction du taux de dopage. Les étoiles représentent les pics reliés à une impureté. b) Agrandissement des spectres DRX sur les 3 pics majoritaires du ZnO. c) Tableau récapitulatif des valeurs des angles et des paramètres de maille pour différents taux de dopage.

III.2.1.3 Synthèse hydrothermale du ZnO-V

III.2.1.3.1 Effet du vanadium sur la morphologie des bâtonnets

Le précurseur du V utilisé est le V_2O_5 . En suivant les proportions de la synthèse hydrothermale du ZnO, le V_2O_5 est ici ajouté de manière à obtenir un dopage de 2%at en V dans le ZnO. Uniquement des bâtonnets sont obtenus (Figure 58). La distribution en taille de ces bâtonnets est large. Leur longueur et diamètre moyen sont $1,87 \pm 1,25 \mu\text{m}$ et $0,19 \pm 0,06 \mu\text{m}$. Le facteur de forme moyen est donc de $9,88 \pm 5,46$.

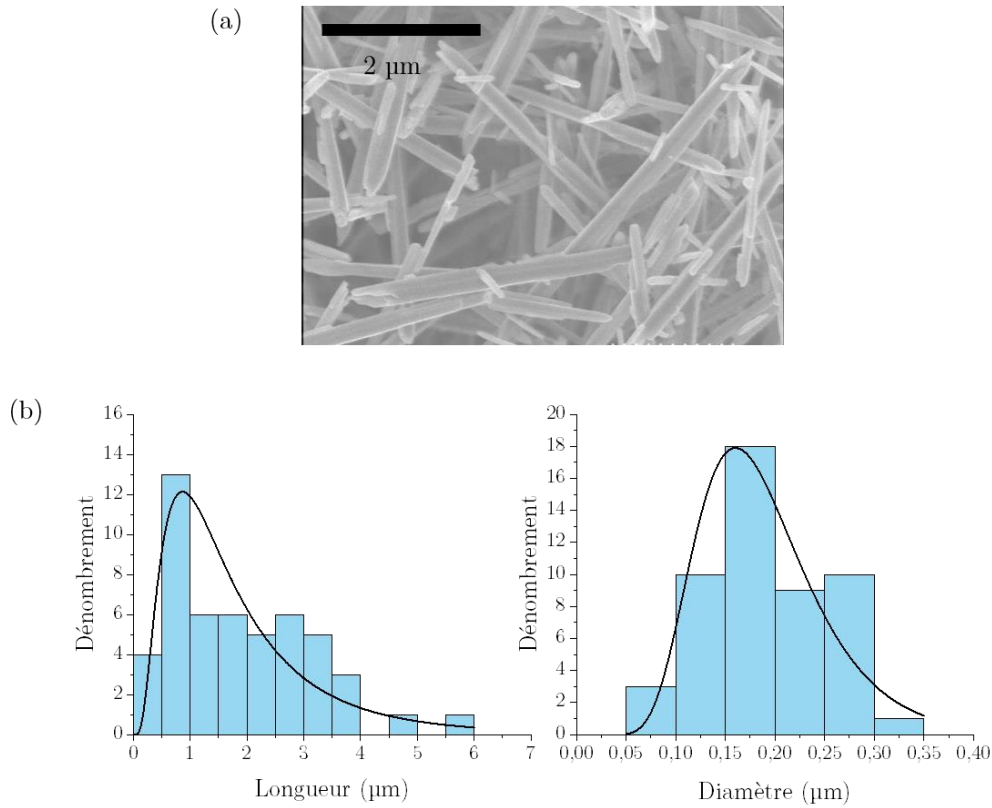


Figure 58. a) Image au MEB des bâtonnets de ZnO-V_{2%}. b) Histogrammes et courbes de distribution de la longueur et diamètre des bâtonnets.

III.2.1.3.2 Effet du vanadium sur la structure cristallographique

La structure wurtzite est bien obtenue avec le ZnO-V_{2%} (Figure 59). Une seconde phase largement minoritaire apparaît sur le spectre de WAXS. Les pics du ZnO-V sont décalés vers les grands angles. Les paramètres de maille sont réduits et valent $a=0,3234$ nm et $c=0,5181$ nm. En fonction de son état d'oxydation, le rayon ionique du V varie (V^{2+} : 0,79 Å, V^{3+} : 0,64 Å, V^{5+} : 0,53 Å) et peut être plus grand que celui du Zn^{2+} (0,60 Å). Les paramètres de maille peuvent donc être plus grands ou plus petits que ceux du ZnO en fonction de l'état d'oxydation du V. Ce phénomène est décrit dans la littérature.^{205,206} Dans notre cas, il est possible que du V^{3+} ou du V^{2+} se soit substitué au Zn^{2+} puisque les paramètres de maille diminuent.

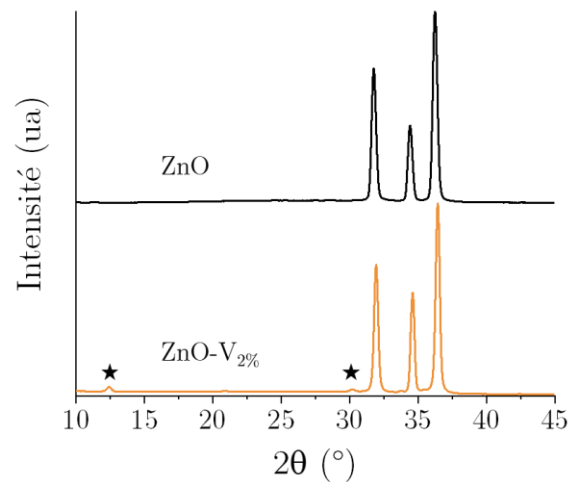


Figure 59. Comparaison des spectres WAXS du ZnO et du ZnO-V_{2%}. La seconde phase minoritaire apparaissant avec l'ajout de Vanadium est marquée par des étoiles sur le spectre.

III.2.2 Effet de la calcination sur la structure cristallographique du ZnO-La et ZnO-V

La calcination des bâtonnets a été réalisée à 600°C dans un four pendant 4h. Un apport en oxygène peut être réalisé mais il n'est pas contrôlé. L'apport en oxygène est souhaité car il peut limiter la création de lacunes en oxygène dans la structure du ZnO.¹⁹⁴ Les lacunes en oxygène abaissent l'énergie de bande interdite.¹⁹⁴ Ce phénomène n'est pas souhaitable car il peut augmenter la conductivité du ZnO.²⁰⁷ Lorsque le ZnO-La_{2,5%} est calciné sans apport d'oxygène, la seconde phase minoritaire disparaît. Elle reste présente lorsqu'il y a un apport en oxygène (Figure 60). Dans le cas du ZnO-V_{2%}, une seconde phase est toujours présente après calcination avec un apport en oxygène (Figure 61).

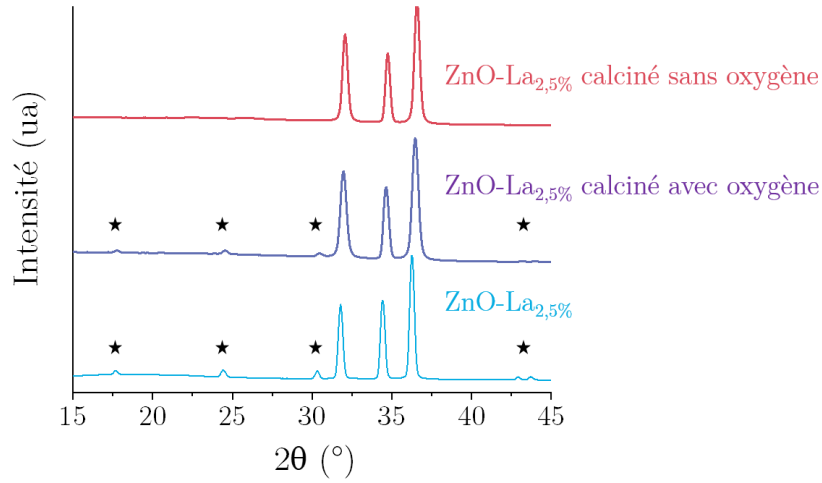


Figure 60. Comparaison des spectres WAXS du ZnO-La_{2,5%} avant calcination et après calcination, avec ou sans apport d'oxygène. Les étoiles marquent les pics de la seconde phase minoritaire.

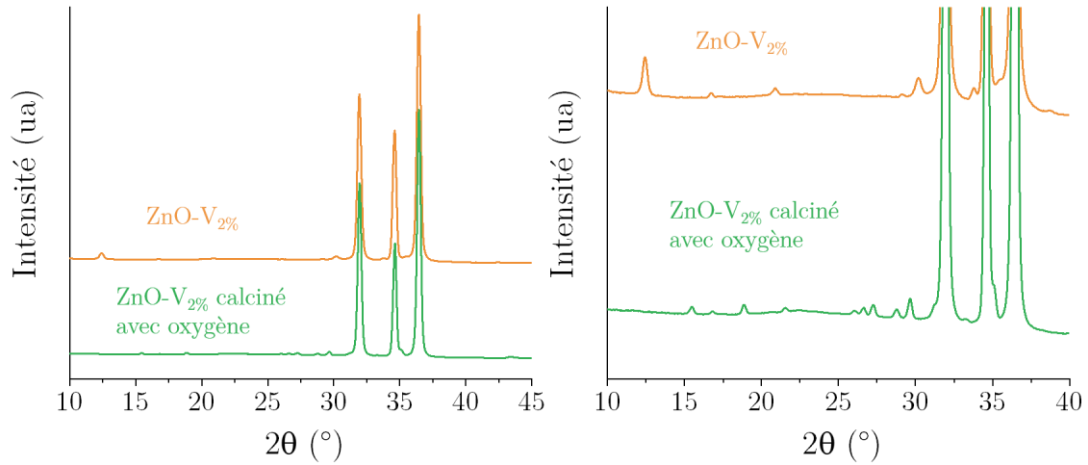


Figure 61. Comparaison des spectres WAXS du ZnO-V_{2%} avant et après calcination avec un apport en oxygène. A) spectre complet, b) agrandissement du spectre entre 10° et 40°.

III.2.3 Propriétés physique des bâtonnets

III.2.3.1 Effet du dopage sur l'énergie de bande interdite

Les énergies de la bande interdite ont été calculées à partir des mesures d'absorbance dans l'UV-Vis pour les bâtonnets de ZnO non dopé et dopés au La_{2,5%} et au V_{2%}, avant et après calcination. Le diagramme de Tauc est obtenu grâce aux mesures d'absorption en UV-Visible et à l'équation de Tauc dans le cas des transitions directes permises : $(\alpha h\nu)^2 = \frac{1}{n_0}(h\nu - E_g)$, avec α l'absorption, h la constante de Planck, ν la fréquence de la lumière, E_g l'énergie de bande

interdite et n_0 l'indice de réfraction, qui ne dépend pas de la longueur d'onde. La Figure 62a, b présente un exemple de la mesure de spectroscopie UV-Vis et du diagramme de Tauc pour les bâtonnets de ZnO-La_{2,5%}. L'interception de la courbe de régression linéaire à l'axe des abscisses est E_g . Les valeurs de E_g sont reportées dans la Figure 62c pour chaque composé. Dans le cas du ZnO, E_g trouvée de 3,23 eV est plus faible que la valeur théorique de 3,37 eV. Cela correspond cependant aux valeurs reportées dans la littérature.¹⁹⁴ ZnO étant un oxyde, des lacunes en oxygène peuvent être présentes. Ces lacunes modifient l'absorbance du ZnO et abaissent E_g . Dans le cas des ZnO dopés, E_g est légèrement plus grande que celle du ZnO. Cette énergie diminue après calcination à 3,24 eV et 3,20 eV pour le ZnO-V_{2%} et le ZnO-La_{2,5%} respectivement. La variation de E_g avec le dopage est relativement faible. Cela ne devrait pas augmenter la conductivité des ZnO dopés par rapport au ZnO. Les valeurs mesurées pour le ZnO-V_{2%} et le ZnO-La_{2,5%} après calcination correspondent aux ordres de grandeurs des valeurs de la littérature.^{195,196,198}

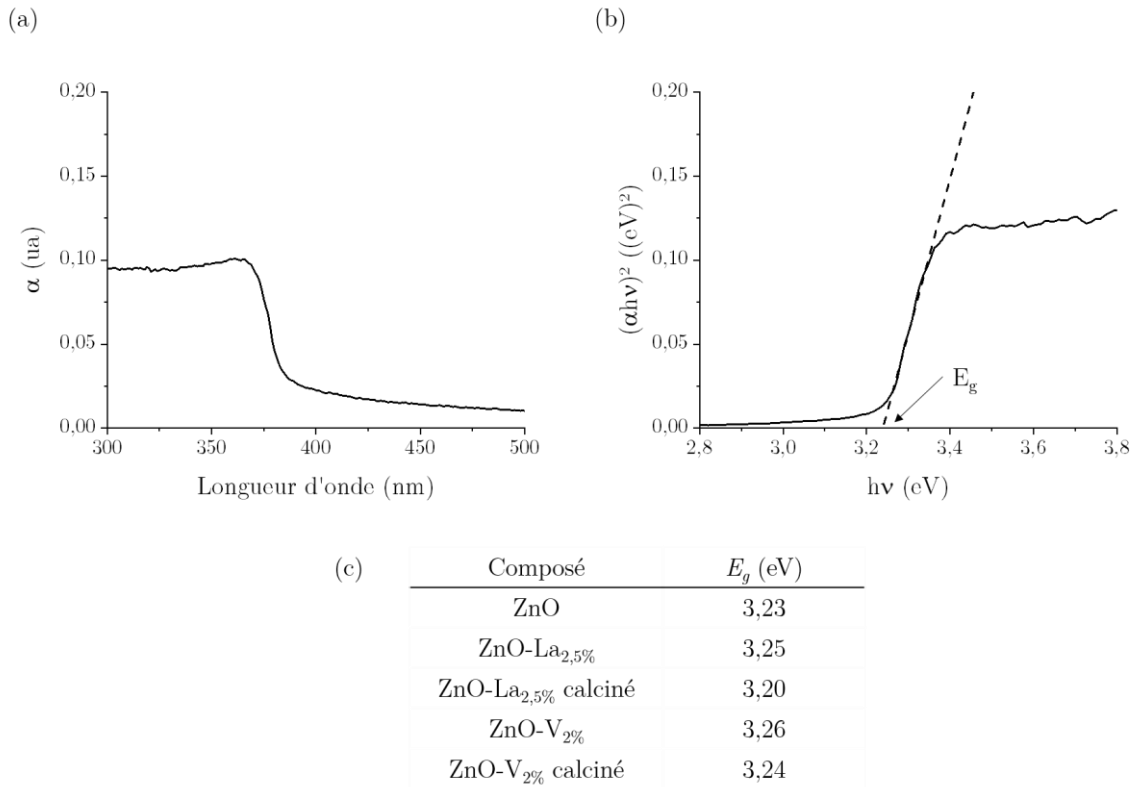


Figure 62. a) Courbe d'absorbance mesurée du ZnO-La_{2,5%}. b) Diagramme de Tauc calculé du ZnO-La_{2,5%}. c) Tableau récapitulatif des valeurs de E_g pour les différents composés synthétisés.

III.2.3.2 Etude de spectroscopie Raman des bâtonnets

Dans le cas du ZnO, la théorie des groupes prédit les modes de vibrations $2A_1$, $2E_1$, $2E_2$ et $2B_1$ en spectroscopie Raman. Les fréquences fondamentales de ces modes de vibrations sont présentées sur le Tableau 3. Les modes $B_1(\text{low})$ et $B_1(\text{high})$ sont interdits en spectroscopie Raman. Le mode $E_2(\text{high})$ est caractéristique de la structure wurtzite du ZnO. Une représentation schématique des modes de vibrations de la structure est proposée en Annexe 4.

Tableau 3. Fréquences fondamentales des modes de spectroscopie Raman du ZnO.²⁰⁸

Modes	Fréquences (cm^{-1})
$A_1(\text{TO})$	380
$E_1(\text{TO})$	410
$A_1(\text{LO})$	574
$E_1(\text{LO})$	591
$E_2(\text{low})$	101
$E_2(\text{high})$	437
$B_1(\text{low})$	261
$B_1(\text{high})$	552

Le spectre Raman du ZnO (Figure 63a) contient bien les modes $E_2(\text{high})$ et $A_1(\text{TO})$. Le pic représentant un procédé de multiphonon ($E_2(\text{high})-E_2(\text{low})$) est aussi visible.¹⁹⁹ Les spectres Raman du ZnO-La_{2,5%} (Figure 63b) sont similaires au spectre du ZnO. L'intensité relative du pic $A_1(\text{TO})$ est plus grande après calcination. Cela peut s'expliquer par une détérioration du réseau cristallin due à la calcination. Dans le cas du ZnO-V_{2%}, Le pic $E_2(\text{high})$ est relativement peu intense. Le dopage au V diminue la qualité cristalline du ZnO. De plus, des pics entre 800 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} apparaissent et sont beaucoup plus intenses et étroits après calcination, pouvant s'expliquer par une cristallisation. Ces pics correspondent à l'ajout du vanadium car ils ne sont pas présents sur les autres spectres. Ils peuvent correspondre à des modes vibrationnels de défaut ou d'impuretés, visibles sur les spectres DRX. Le détail des spectres Raman est disponible en Annexe 5.

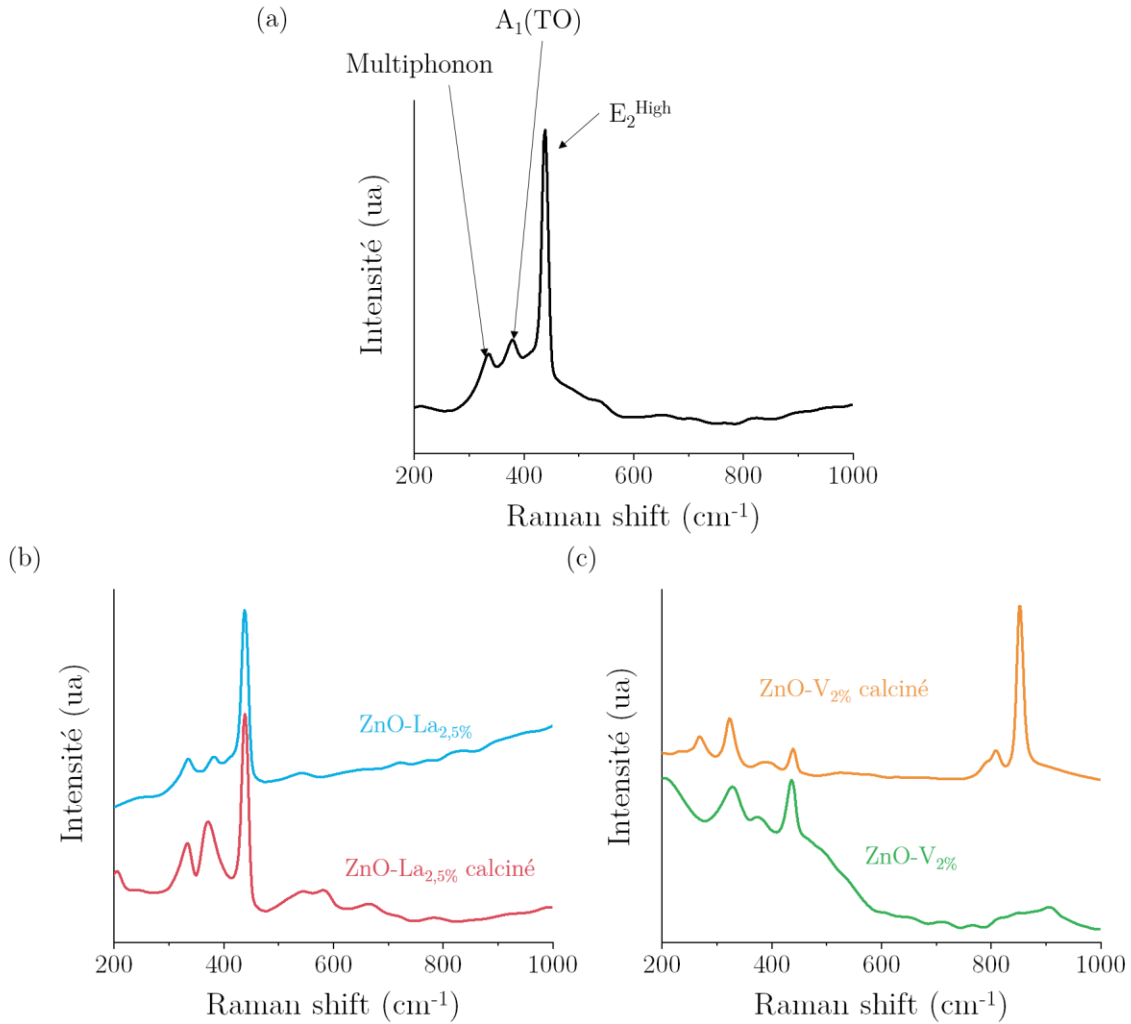


Figure 63. Spectres Raman de a) ZnO, b) ZnO-La_{2.5%} avant et après calcination et c) ZnO-V_{2%} avant et après calcination. Les principaux modes de vibrations de la structure wurtzite sont associés aux pics mesurés du ZnO.

III.2.3.3 Analyses XPS des composés

Les analyses XPS ont permis de mettre en évidence le dopage des composés synthétisés. La Figure 64 présente le spectre total du ZnO. Les pics représentatifs de la structure sont le Zn2p₃ à 1020-1045 eV et le O1s à 530 eV. Les pics Auger Zn(LM2) sont aussi visibles à 495-517 eV. La présence d'impureté de Carbone est visible avec le pic du C1s à 285 eV. La bande de valence comporte deux pics visibles entre 1 et 13 eV.

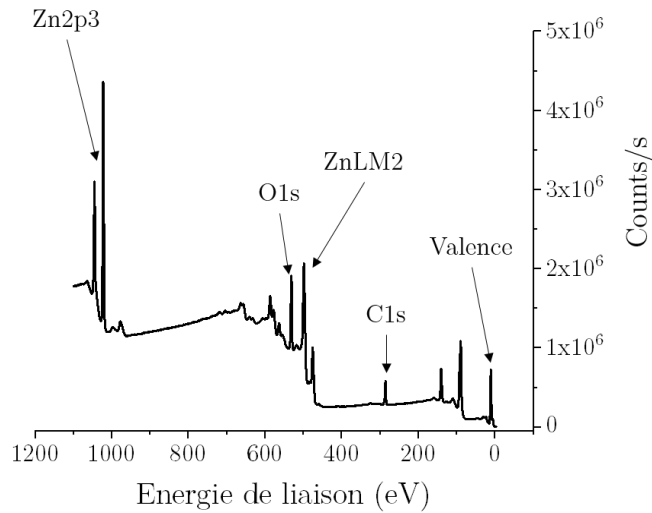


Figure 64. Spectre XPS du ZnO. Les principaux pics sont attribués aux orbitales correspondantes.

Dans le cas du ZnO-V_{2%}, la présence du V est visible à 516,5 eV correspondant au V2p₃ (Figure 65). Cette valeur correspond au V⁵⁺. Ce pic est presque confondu avec un des pics de Zn(ML2) mais est quand même discernable. L'analyse semi-quantitative des données XPS révèle un dopage de 2,21%at en V. Cette estimation est néanmoins un peu surestimée car le pic du ZnLM2 est présent sur cette gamme d'énergie de liaison. Cette analyse ne correspond pas à l'hypothèse de l'incorporation de V³⁺ ou de V²⁺ permettant d'expliquer le décalage du spectre WAXS vers les plus grands angles.

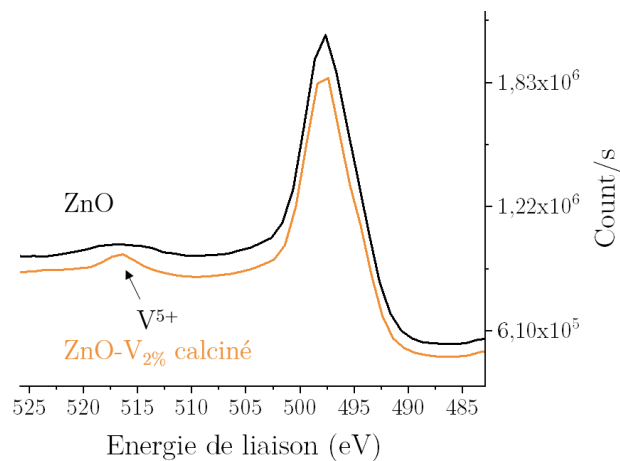


Figure 65. Comparaison des spectres XPS du ZnO et du ZnO-V_{2%} calciné entre 480 et 525 eV. Le pic du V2p₃ est visible.

Dans le cas du ZnO-La_{2,5%}, le pic associé au 3d⁵ du Lanthane à environ 833 eV est difficilement détectable (Figure 66). Compte tenu de ce pic peu intense, il n'est pas possible de connaître son état d'oxydation dans la structure. L'analyse semi-quantitative du composé révèle un taux de dopage de 0,05%at en La. Le dopage du lanthane est confirmé mais son rendement est très faible car le taux de dopage visé était 2,5%at.

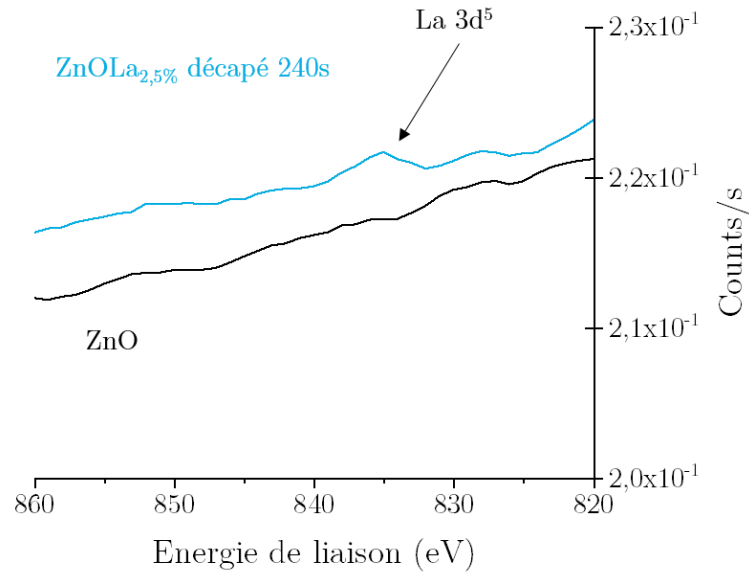


Figure 66. Comparaison des spectres XPS du ZnO et du ZnO-La_{2,5%} décapé 240s entre 820 et 860 eV. Le pic du La 3d⁵ est à la limite de détection de l'appareil. Ces courbes ont été lissées par la méthode de Savitzky-Golay pour une meilleure visibilité.

III.2.4 Propriétés des films composites ZnO dopés – PVA

D'après le chapitre 1, les films composites doivent avoir un fort taux de charge en BaTiO₃ (> 10%vol) pour obtenir une réponse piézoélectrique notable. Le BaTiO₃ possède une constante piézoélectrique d'environ 200 pC/N, bien au-dessus de celles estimées pour le ZnO-La et le ZnO-V, de 101 et 110 pC/N^{189,191} respectivement. Le ZnO dopé doit donc être incorporé en quantité plus importante que le BaTiO₃ dans un composite pour obtenir une réponse piézoélectrique significative.

III.2.4.1 Morphologie des films

Les composites des poudres calcinées de ZnO-La_{2,5%}, ZnO-V_{2%} et de ZnO avec le PVA ont été réalisés par le même protocole que le chapitre 2 (cf II.1.5.4). La Figure 67 montre une section transversale du film contenant le ZnO-La_{2,5%} calciné. Les autres films étant similaires, leur morphologie n'est pas montrée. Les bâtonnets sont bien répartis dans la matrice PVA. Les films contiennent très peu de trous apparents à l'échelle micrométrique.

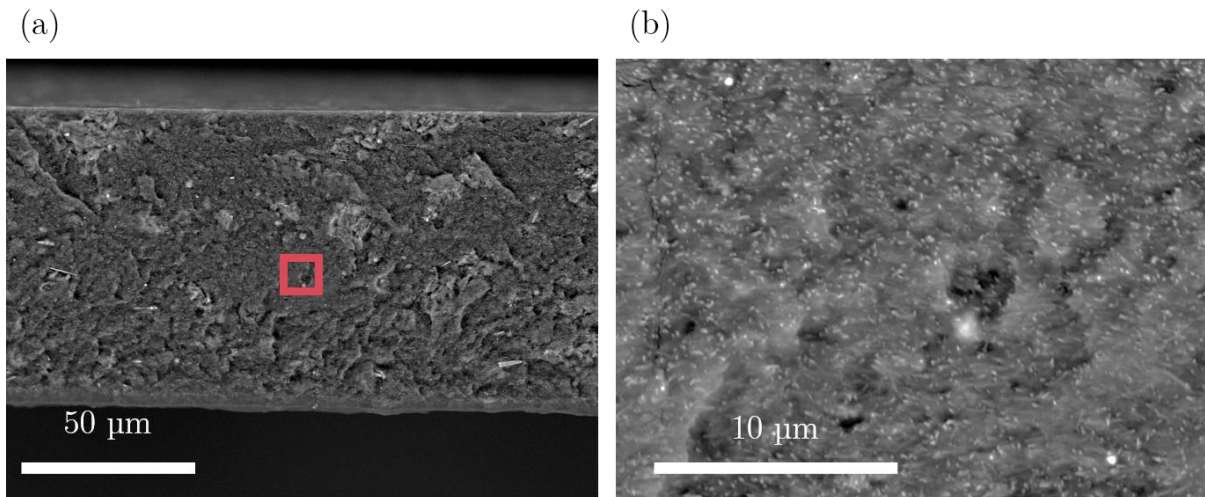


Figure 67. a) Coupe transversale du film PVA_{125K}-ZnO-La_{2,5%} - 10% vol. b) Agrandissement de a). La zone agrandie est représentée d'un carré rouge sur a).

III.2.4.2 Propriétés diélectriques et piézoélectriques

Les films composites contenant les poudres calcinées ont été polarisés avec le même appareillage que les films BTO-PVA du chapitre 2 (cf II.1.5.6). Les résultats expérimentaux sont récapitulés Tableau 4. Les films claquent immédiatement à un champ électrique de 25 kV/cm pour toutes les températures de polarisation testées. Il n'y a pas de réponse piézoélectrique après 24h lorsque les films sont polarisés à de plus faibles champs électriques.

Tableau 4. Récapitulatif des différentes polarisations menées sur les films composites contenant les différentes poudres de ZnO et ZnO dopés.

Composé	Fraction volumique	Température (°C)	Champ électrique (kV/cm)	Temps (min)	d_{33} (pC/N)
ZnO calciné	0,1	105	50	< 1	Claquage
ZnO calciné	0,1	105	25	< 1	Claquage
ZnO-La _{2,5%} calciné	0,1	105	25	< 1	Claquage
ZnO-La _{2,5%} calciné	0,1	105	10	60	$d_{33}=0,10$ pC/N après polarisation $d_{33}=0$ pC/N après 24h
ZnO-V _{2%} calciné	0,2	20	25	< 1	Claquage
ZnO-V _{2%} calciné	0,2	20	18	10	Claquage
ZnO-V _{2%} calciné	0,2	20	15	15	$d_{33}=0,10$ pC/N après polarisation $d_{33}=0$ pC/N après 24h

L'inefficacité de la polarisation peut être due à plusieurs phénomènes. Parmi eux, le dopage en lanthane peut, par exemple, ne pas être suffisant pour apporter le caractère ferroélectrique puisque le lanthane est difficilement détectable en XPS. Les bâtonnets peuvent aussi avoir une conductivité électronique trop importante, d'autant plus que la fraction volumique est importante. L'analyse des propriétés diélectriques de ces films a montré qu'à hauteur de 10% vol, ils sont plus conducteurs que les films composites avec le BTO (Figure 68).

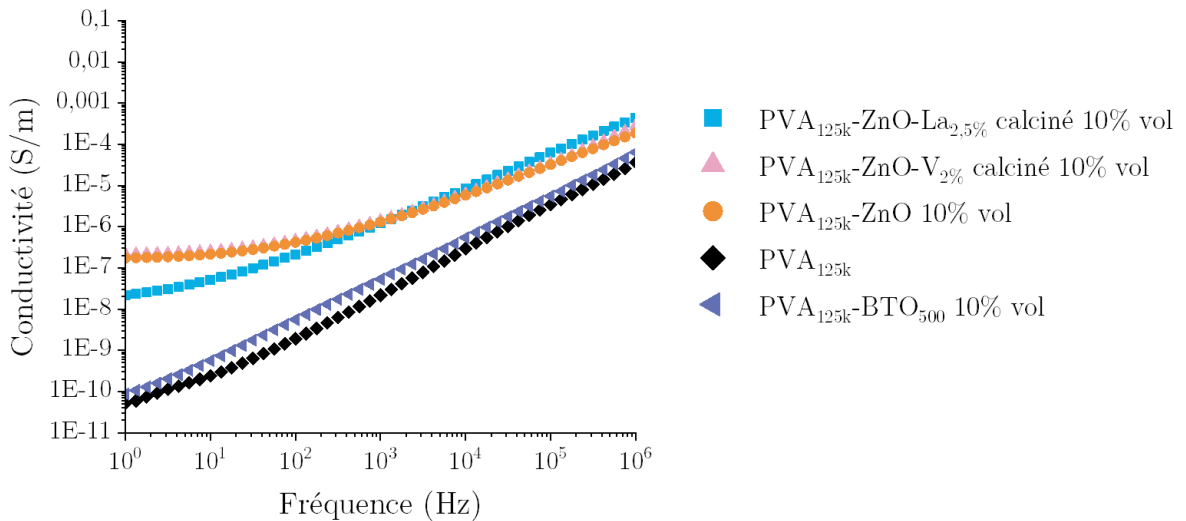


Figure 68. Comparaison de la conductivité des films composites contenant du BTO (cf chapitre 1) et des poudres ZnO, ZnO-La_{2,5%} et ZnO-V_{2%} après calcination.

Les poudres ZnO dopées au La et V ne montrent pas de réponse piézoélectrique lorsqu'elles sont incorporées respectivement à hauteur de 10% vol et 20% vol dans du PVA. Une plus faible proportion en particules pourrait présenter des propriétés piézoélectriques. D'après l'étude réalisée sur le BTO du chapitre 1, cette réduction de charge inorganique piézoélectrique n'est pas profitable à l'obtention d'une réponse piézoélectrique supérieure à celle du PVDF. Des bâtonnets de NaNbO_3 (NNO) ont été synthétisés et sont présentés brièvement par la suite. Ces bâtonnets de NNO ont déjà été utilisés pour des applications composites piézoélectriques avec des fractions volumiques allant jusqu'à 30%.^{133,209}

III.3 Le niobate de sodium

Le NNO et ses dérivés sont particulièrement étudiés dans la littérature dans le but de remplacer les particules inorganiques piézoélectriques contenant du plomb. Le NNO présente un polymorphisme complexe basé sur la structure pérovskite. Une des réactions la plus simple et efficace pour synthétiser cette structure sous forme de bâtonnets est par voie hydrothermale. Ces bâtonnets possèdent un coefficient piézoélectrique $d_{33} \approx 40$ pC/N.^{209,210}

Zhu et al.²¹¹ ont étudié la structure et morphologie des produits de la réaction hydrothermale, à partir de pentoxide de niobium (Nb_2O_5) et d'une solution aqueuse de NaOH, en fonction de la température et du temps de réaction. Le Nb_2O_5 réagit avec le NaOH pour former d'abord des barres irrégulières (Figure 69a). Ensuite, un intermédiaire réactionnel se crée sous forme de bâtonnets de plusieurs micromètres de long (Figure 69b). La morphologie finale de la réaction est cubique (Figure 69c).

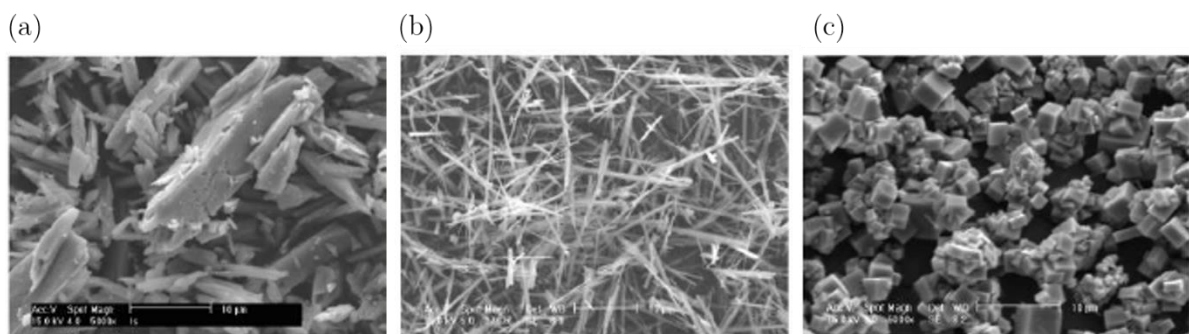


Figure 69. Morphologie des produits de la réaction hydrothermale de Zhu *et al.*²¹¹ à 180°C après a) 80°C min, b) 120 min et c) 180 min de réaction.

Par cette réaction, le NaNbO_3 peut s'obtenir de deux manières différentes (Figure 70). La première est l'obtention du produit final cubique de la réaction, qui est le NaNbO_3 de structure orthorhombique avec le groupe d'espace Pbma . Ce groupe d'espace est centro-symétrique et ne présente donc pas de propriétés piézoélectriques. La seconde méthode est la calcination de l'intermédiaire réactionnel $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ^{212,213} sous forme de bâtonnets. La structure du NaNbO_3 obtenu est orthorhombique avec le groupe d'espace $\text{P2}_1\text{ma}$ et est piézoélectrique.

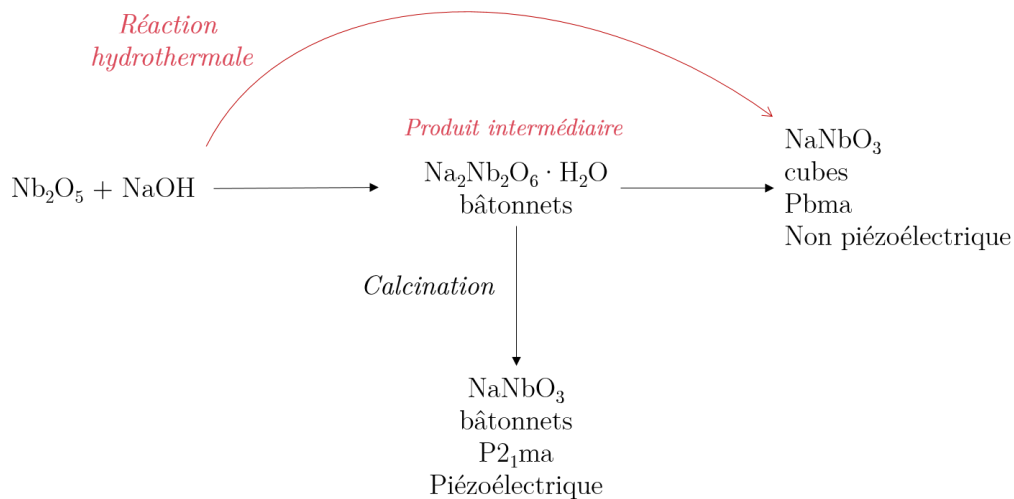


Figure 70. schéma réactionnel simplifié de l'obtention du NaNbO_3 par réaction hydrothermale.^{211,212}

III.3.1 Synthèse par voie hydrothermale des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

III.3.1.2 Effet du temps et de la température sur la forme des bâtonnets

La synthèse hydrothermale des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ détaillée précédemment a été réalisée. Deux synthèses légèrement différentes ont été utilisées pour obtenir deux types de bâtonnets. Pour la première, 2,5g de Nb_2O_5 sont dispersés dans 100 mL d'une solution aqueuse de NaOH à 10 g/mol. Le mélange est versé dans une autoclave de 200 mL et la réaction se déroule à 180°C pendant 3h30 dans une étuve. Pour la seconde, 0,34g de Nb_2O_5 sont dispersés dans 20 mL de NaOH à 10 mol/L. La suspension est versée dans une autoclave de 35 mL et est mise dans un four à 150°C pendant 4h. Les autoclaves sont placées à température ambiante à la fin de la réaction. La vitesse de chauffe et de refroidissement ne sont pas contrôlées. Après réaction, des bâtonnets sont obtenus de manière majoritaire mais des particules isotropes sont

aussi présentes. La poudre obtenue est lavée 3 fois à l'eau. Les bâtonnets sont ensuite séparés des particules par filtration. Les bâtonnets récupérés sont ensuite lyophilisés. En fonction de la synthèse, les bâtonnets diffèrent dans leur taille. Leur longueur mesure plusieurs dizaine de micromètres et leur diamètre sont d'environ 0,5 μm et 3 μm pour la première (Figure 71a) et seconde (Figure 71b) synthèse respectivement. La comparaison des spectres WAXS de ces bâtonnets sont disponibles en Annexe 6.

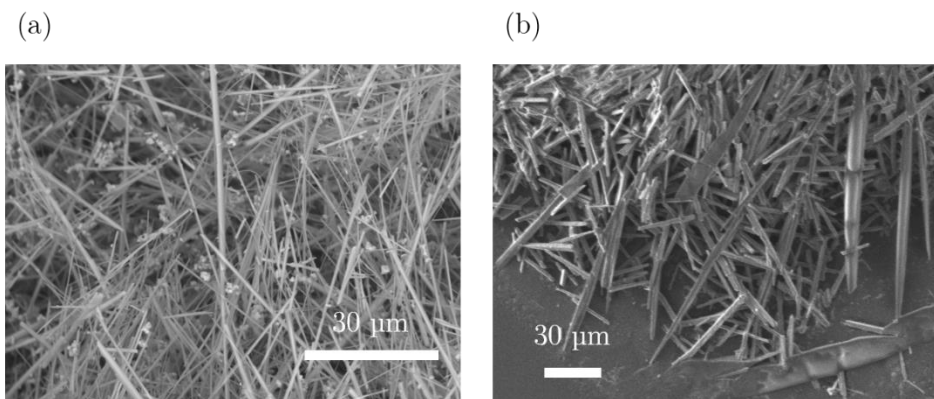


Figure 71. Images MEB des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthétisée par voie hydrothermale à a) 180°C, 3h30 et b) 150°C, 3h. Ces images sont obtenues après séparation des bâtonnets des particules.

III.3.1.3 Effet de la calcination sur la structure cristalline des bâtonnets et obtention du NaNbO_3

Les bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sont ensuite calcinés à 500°C. L'évolution de la structure cristalline en fonction du temps de calcination est évaluée par WAXS (Figure 72a). Après réaction hydrothermale, le produit obtenu est un mélange de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et de NaNbO_3 . Les pics relatifs au NaNbO_3 sont marqués par une étoile sur les spectres de diffraction. Après 3h de calcination, la structure majoritaire obtenue est le NaNbO_3 .²¹² Il est important de noter que les pics de diffraction du groupe d'espace P6₃mc et P2₁ma sont difficilement discernables.²¹² Il est possible qu'un mélange de ces deux phases soit formé. Des pics peu intenses n'appartenant pas à cette structure sont présents sur tous les spectres après calcination (Figure 72b). Ces pics semblent aussi présents dans le spectre du $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

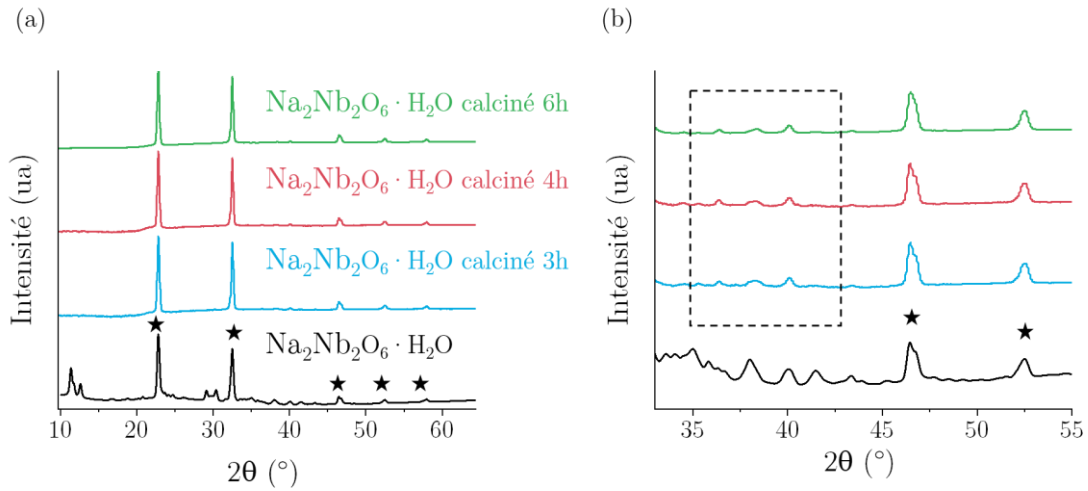


Figure 72. Evolution de la structure cristalline du produit obtenu après réaction hydrothermale au cours de sa calcination à 500°C. a) Spectres WAXS du produit obtenu avant et au cours de sa calcination à 500°C. b) agrandissement de a) entre 33° et 55°. Les étoiles représentent les pics relatifs au NaNbO_3 . Le rectangle montre les pics peu intenses des impuretés présentes dans le composé.

III.3.2 Propriétés des films composites NNO-PVA

III.3.2.1 Fonctionnalisation des bâtonnets de NNO par l'acide gallique

Les bâtonnets de NNO ont été fonctionnalisés par de l'acide gallique. Les deux types de bâtonnets ont été mélangés pour cette fonctionnalisation pour des raisons de simplicité. 1g de NNO et 2,1g d'AG ont été utilisés suivant le protocole détaillé en II.1.5.2. Une poudre orange est obtenue, attestant la réussite de la fonctionnalisation. Des images du NNO fonctionnalisé de MET sont montrées Figure 73. L'épaisseur de la couche fonctionnalisée est de $90 \text{ nm} \pm 25 \text{ nm}$. La mesure de l'épaisseur de la couche fonctionnalisée est plus difficile à mesurer sur ces échantillons. La différence de contraste entre le NNO et la couche fonctionnalisée n'est pas aussi claire que pour le BTO (cf II.2.2.1). La fonctionnalisation semble être réalisée sur toute la surface des bâtonnets mais son épaisseur ne semble pas être homogène sur un même bâtonnet. La couche fonctionnalisée est beaucoup plus épaisse dans le cas des NNO que pour le BTO. La masse ajoutée d'acide gallique doit être optimisée pour obtenir une couche plus fine.

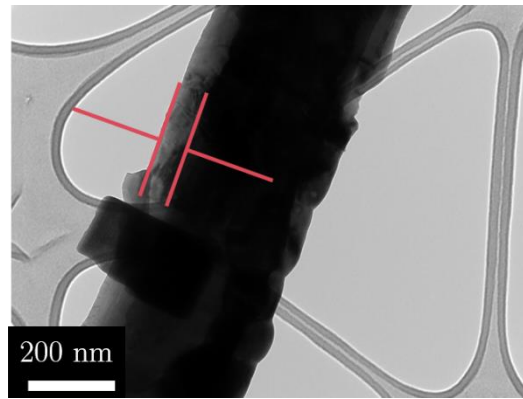


Figure 73. Image au TEM des bâtonnets de NNO fonctionnalisés par de l'acide gallique. Les barres représentent l'épaisseur de la couche fonctionnalisée.

III.3.2.2.1 Morphologie des films

Des films composites ont été créés à partir du NNO-PGA par étalement (cf II.1.5.4) avec une fraction volumique de 0,2 suivant le protocole de formulation du II.1.5.2 (Figure 74). Les bâtonnets sont répartis de manière homogène dans la matrice et les films ne présentent pas d'agrégats ou de bulles. Il n'y a pas d'orientation préférentielle des bâtonnets dans la matrice.

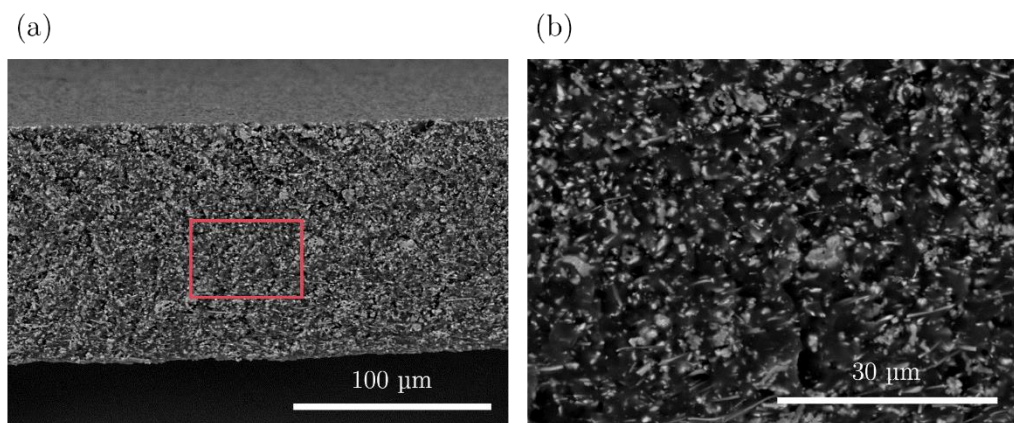


Figure 74. Images au MEB films composites NNO-PGA-PVA_{125k} 20% vol. a) Coupe transversale du film et b) agrandissement de a), la zone agrandie est entourée d'un rectangle rouge dans a).

III.3.2.2.1 Propriétés piézoélectrique des films

Sans polarisation, ces films ne présentent pas de réponse piézoélectrique. Ces films ont été polarisés par contact direct. Le Tableau 5 présente les paramètres de polarisation et les réponses piézoélectriques mesurées après 24h. La constante maximale mesurée est $d_{33}=2,1$ pC/N.

Cette valeur est assez proche de celle des films composites contenant 20%vol de BTO qui est de $d_{33} \approx 2,5$ pC/N. Cette expérience valide la propriété piézoélectrique des bâtonnets de NNO synthétisés. Il y a donc bien la phase P2₁ma qui a été formée lors de la calcination.

Tableau 5. Paramètres de polarisation et valeur de la constante d_{33} mesurée après 24h des films NNO-PGA-PVA 20% vol.

Champ électrique (kV/cm)	Temps (min)	Température (°C)	d_{33} (pC/N)
50	60	105	1,6 ±0,04
50	180	105	2,1 ±0,1
75	60	105	2,1 ±0,1

III.4 Conclusion

Les synthèses de bâtonnets de ZnO, ZnO-La et ZnO-V ont été réalisées par voie hydrothermale. Les poudres dopées contiennent des impuretés en proportion largement minoritaire, visibles sur leur spectre WAXS. Leur calcination a été réalisée et a permis de supprimer les impuretés du ZnO-La lorsque la calcination est réalisée sans apport d'oxygène. Les études de DRX montrent la formation de liaisons atomiques plus courtes lors du dopage par rapport au ZnO. Les analyses XPS ont montré que le V et le La ont bien été ajoutés au ZnO lors du dopage. La quantité de V est proche de celle visée initialement de 2%at. En revanche le La n'est presque pas visible et est estimé à 0,05% alors que le taux de dopage visé était de 2,5%. Les énergies de bande interdites ont été mesurées par spectroscopie UV-Vis. L'énergie de bande interdite du ZnO, ZnO-La calciné et ZnO-V calciné sont de 3,23 eV, 3,25 eV et 3,26 eV respectivement. La spectroscopie Raman a montré que le pic représentant la structure wurtzite est présent pour tous les composés à 437 cm⁻¹. De plus, l'incorporation de V détériore le réseau cristallin du ZnO. Sa calcination permet potentiellement une cristallisation autour du V. L'ajout de La ne modifie pas beaucoup la qualité cristalline. Cela est compréhensible car le dopage estimé est très faible. Une détérioration du réseau est cependant visible après calcination.

Les composites contenant les poudres calcinées à 10% et 20% vol ne présentent pas de réponse piézoélectrique après calcination. L'inefficacité de la polarisation peut notamment être

due à la plus grande conductivité mesurée de ces films par rapport aux composites contenant du BTO.

Finalement, la synthèse de bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a été réalisée par voie hydrothermale. Après calcination à 600°C , leur structure cristalline est modifiée et le NNO est obtenu. La surface des bâtonnets a été fonctionnalisée avec l'AG. Des films composites ont ensuite été réalisés avec le NNO fonctionnalisé. Les bâtonnets ne présentent pas d'orientation particulière et les films sont homogènes et sans trous visibles à l'échelle micrométrique. Ces films ont été polarisés et ils possèdent une constante $d_{33}=2,1$ pC/N. La phase ferroélectrique $\text{P2}_1\text{ma}$ a donc bien été synthétisée.

Ce qu'il faut retenir

- Le dopage au La et V du ZnO est réalisable en une étape par voie hydrothermale
- Les films composites contenant les bâtonnets de ZnO, ZnO-La et ZnO-V n'ont pas de propriétés piézoélectriques à 10% et 20 % vol.
- La formation des bâtonnets de NNO comporte 2 étapes : synthèse hydrothermale des bâtonnets de $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et leur calcination pour obtenir NaNbO_3 .
- Les bâtonnets de NNO peuvent être fonctionnalisés par l'acide gallique
- Les films composites avec 20% vol de NNO sont piézoélectriques après polarisation.

Valeur importante des films à 20% vol :

NNO-PGA-PVA_{125k}

$d_{33}=2,1$ pC/N

Chapitre 4 :

Mise en forme des fibres
composites piézoélectriques

MISE EN FORME DES FIBRES COMPOSITES PIEZOELECTRIQUES

Sommaire

IV.1 Objectifs, matériel et méthodes.....	110
IV.1.1 Objectifs.....	110
IV.1.2 Matériel et méthodes.....	110
IV.1.2.1 Mesure du taux de cristallinité.....	110
IV.1.2.2 Mesures des propriétés mécaniques.....	111
IV.1.2.3 Microscopie.....	111
IV.2 Filage par voie humide du Poly(vinyl alcool)	111
IV.2.1 Présentation du procédé utilisé.....	111
IV.2.2 Etude de l'effet du temps de passage dans le bain de lavage sur la quantité de sel.....	113
IV.3 Filage par voie humide des composites à fort taux de charge	114
IV.3.1 Effet du facteur de forme des particules sur la morphologie des fibres composites.....	114
IV.3.1.1 Morphologie des fibres contenant des particules de BaTiO ₃	114
IV.3.1.2 Morphologie des fibres contenant des bâtonnets de Niobate de Sodium.....	115
IV.3.2 Effet des fonctionnalisation des particules sur la cristallinité au cours du procédé.....	117
IV.4 Propriétés électromécaniques des fibres.....	118
IV.4.1 Etude des propriétés mécaniques des fibres.....	118
IV.4.2 Comparaison des propriétés mécaniques des fibres composites avec les films composites correspondant et les fibres piézoélectriques de la littérature.....	120
IV.4.3 Mise en place des mesures piézoélectriques des fibres.....	121
IV.5 Conclusion	125

Il existe deux principales méthodes pour fabriquer des fibres au niveau industriel : le filage par voie fondue et le filage par voie humide. Ces deux méthodes ont été détaillées au chapitre 1. L'étude des films composites du chapitre 2 permet de savoir qu'une fraction volumique de minimum 0,2 est nécessaire afin d'obtenir une réponse piézoélectrique notable. Cette quantité en particule inorganique dans le mélange est bien supérieure à la limite de viscosité généralement acceptable dans l'utilisation du filage par voie fondu. Le filage par voie humide est donc choisi comme procédé de filage des fibres composites. Une première partie détaille le filage par voie humide du poly(vinyl alcool) (PVA). La morphologie des fibres composites obtenues avec le niobate de sodium (NNO) et le titanate de baryum (BTO), avec et sans fonctionnalisations par l'acide gallique (AG) et par la dopamine (DA) est analysée. La cristallinité des fibres au cours du filage est étudiée. Les propriétés mécaniques de ces fibres sont ensuite présentées et comparées. Finalement, la mise en place d'une méthode de mesure des propriétés piézoélectriques est proposée.

IV.1 Objectifs, matériel et méthodes

IV.1.1 Objectifs

Ce chapitre se focalise sur la mise en forme de fibres composites chargées à 20%vol en particules inorganiques piézoélectriques. La finalité est l'obtention de fibres pouvant être aisément manipulées pour les mesures piézoélectriques et mécaniques.

IV.1.2 Matériel et méthodes

Les poudres de BTO de 500 nm et le PVA de 125 kg/mol présentés au chapitre 2 et la poudre NNO synthétisée au chapitre 3 sont utilisés. Le protocole de fonctionnalisation par l'AG et la DA ainsi que celui de la formulation sont les mêmes que dans le chapitre 2 pour le BTO et dans le chapitre 3 pour le NNO.

IV.1.2.1 Mesure du taux de cristallinité

Le taux de cristallinité du PVA a été mesuré par des mesures de Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). La quantité de PVA dans les échantillons a été mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG).

Les mesures de DSC ont été réalisées sur l'appareil DSC 250, TA Instruments. Environ 15 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en aluminium serti. Un trou est créé dans le couvercle afin que l'eau présente dans l'échantillon puisse s'évaporer. Les mesures sont effectuées sous azote avec un débit de 50 mL/min. Seulement la première chauffe est utilisée pour l'étude de la cristallinité du PVA afin d'étudier l'effet du procédé sur la cristallinité :

- Le système est équilibré à 40°C
- Une rampe en température est appliquée de 40°C à 290°C à 10°C/min
- Le système est refroidi jusqu'à la température ambiante.

Les analyses par ATG ont été réalisées sur un appareil TGA 5500 de TA Instrument. Les échantillons étudiés par DSC sont récupérés et placés dans une coupelle en platine résistant aux hautes températures (>1000°C). La procédure utilisée pour mesurer la masse de polymère est la suivante :

- Le système est placé sous azote à 80°C pendant 15 min pour purger l'air et l'eau de la cellule de mesure. Les flux d'azote sont de 10 mL/min et 90 mL/min pour la balance et le creuset respectivement
- Le flux d'azote de la masse est diminué à 25 mL/min. Une rampe de température de 80°C à 850°C à 5°C/min suivie d'un plateau de 5 min sont appliqués
- Redescente à température ambiante

La masse de PVA initialement présente est déduite de la masse totale restante de l'échantillon après 650°C. Le taux de cristallinité du PVA est $X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \%$ avec ΔH_m l'enthalpie de fusion de l'échantillon et $\Delta H_m^0 = 161,4 \text{ J/g}$ l'enthalpie de fusion du PVA à $X_c=100\%$.

IV.1.2.2 Mesures des propriétés mécaniques

Les mesures de tractions ont été réalisées suivant la norme ISO 5079 sur le même appareillage que pour les films composites du chapitre 2. Les extrémités des fibres ont été collées sur une éprouvette avec de la colle cyanoacrylate afin d'éviter le glissement entre les mors de l'appareil lors de la traction. Une vitesse de traction de 10 mm/min est appliquée. Les fibres sont lavées à la main et séchées au four sous vide avant les mesures. Six mesures par type d'échantillons ont été réalisées.

IV.1.2.3 Microscopie

La morphologie des coupes transversales et de la surface des fibres ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (Hitachi TM-1000). Une loupe binoculaire a été utilisée pour réaliser les photographies de l'assemblage des fibres présenté en IV.4.3.

IV.2 Filage par voie humide du Poly(vinyl alcool)

IV.2.1 Présentation du procédé utilisé

Le procédé de filage par voie humide du PVA se compose principalement de deux bains. Le premier est un bain de coagulation composé d'une solution saturée de Na_2SO_4 à 40°C. Le second est un bain de rinçage, composé d'eau distillée. La solution de PVA est placée dans une seringue. La solution est poussée à l'aide d'un pousse seringue et passe à travers une buse de 300 μm . Au contact de la solution de Na_2SO_4 , le PVA coagule. La fibre est ensuite lavée puis

séchée à travers un four et est finalement bobinée sur le rouleau final. Le montage schématisé Figure 75 a été utilisé pour le filage des fibres PVA.

Montage 1

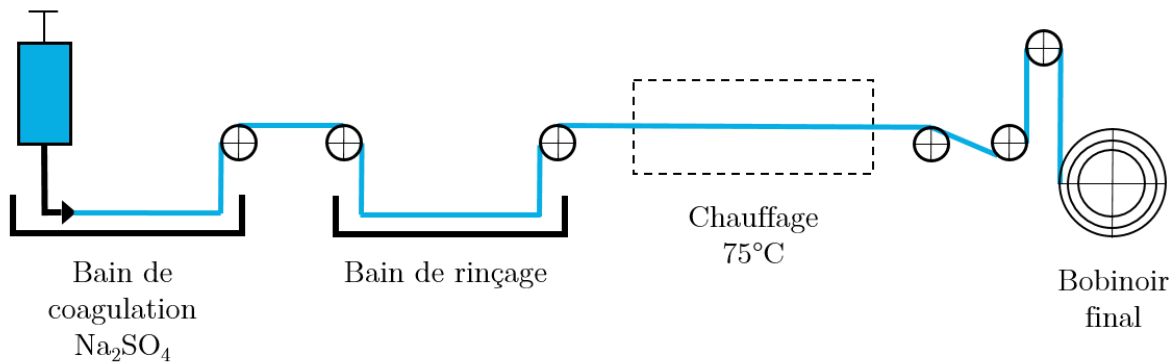


Figure 75. Schéma du filage par voie humide du PVA. La solution de PVA est coagulée dans une solution saturée de sel à travers une buse. La fibre est ensuite rincée et séchée.

Au contact de la solution de sel, le PVA coagule d'abord par l'extérieur en créant une coque solide. L'eau restant à l'intérieur de la fibre est évacuée par effet osmotique vers la solution concentrée en sel. Avec cette dynamique de solidification, la fibre peut s'effondrer sur elle-même en créant une forme de haricot sur sa section transversale (Figure 76). Les fibres de PVA pures créées avec ce procédé ont un diamètre de $50\ \mu\text{m}$ et sont homogènes dans leur longueur et sans pores.

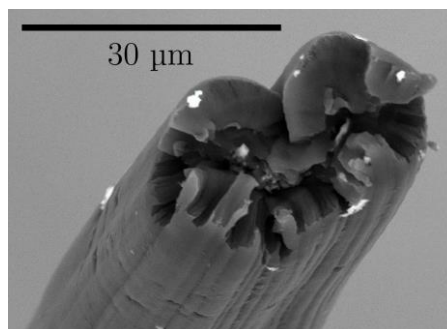
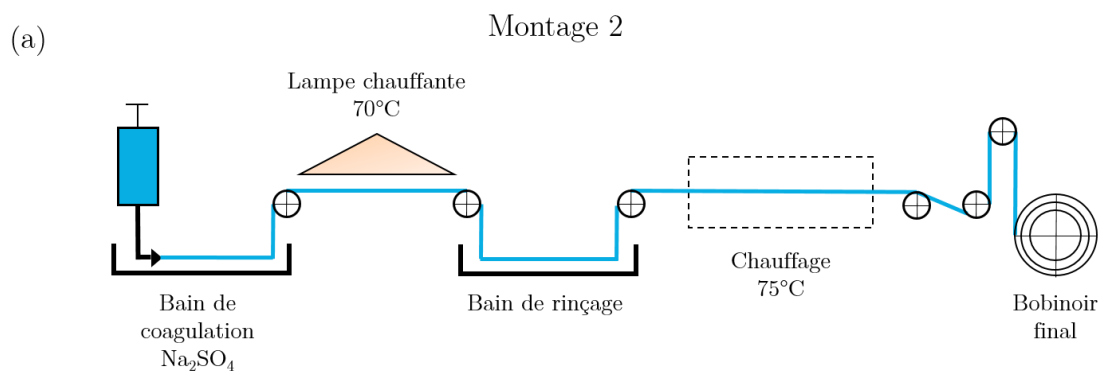


Figure 76. Section transversale typique d'une fibre de PVA.

IV.2.2 Etude de l'effet du temps de passage dans le bain de lavage sur la quantité de sel

Après passage dans le bain de coagulation, les fibres PVA contiennent beaucoup de sel et doivent être lavées. En effet, la présence trop importante de sel empêche la polarisation. De plus, les cristaux de sel peuvent constituer des défauts et dégrader les propriétés mécaniques des fibres. Des mesures ATG en fonction du temps de passage dans le bain de rinçage ont été réalisées (Figure 77b). A partir de 600°C, le PVA pur est totalement décomposé. La température de fusion du Na_2SO_4 est de 884°C. La masse restante des fibres à 600°C est donc exclusivement composé de sel. Les fibres PVA non lavées contiennent environ 34% en masse de Na_2SO_4 . Avec le montage présenté précédemment, il n'a pas été possible d'augmenter le temps de passage dans le bain de lavage au-delà de 6s. Dans un premier temps, un réticulant chimique du PVA, le tétraborate de sodium décahydraté (Borax) est ajouté dans le bain de lavage. Son ajout n'a pas permis l'amélioration mécanique des fibres pendant le lavage. Un second montage a été réalisé dans un second temps (Figure 77a). Une lampe chauffante a été placée entre les deux bains. Il est nécessaire de les laver au moins 14s afin d'enlever la totalité du sel présent.



(b)

Échantillon	Temps de passage dans le bac de lavage		Masse restante à 650°C (%)
PVA pur	-		0
Fibre PVA	0 s	Montage 1	34
Fibre PVA	6 s	Montage 1	9,5
Fibre PVA	11 s	Montage 2	5,4
Fibre PVA	14 s	Montage 2	0

Figure 77. a) Schéma du deuxième montage réalisé permettant un meilleur rinçage des fibres. b) Mesures d'extraits secs des fibres PVA en fonction du temps de passage dans le bain d'eau.

Des mesures EDX ont été réalisées sur des fibres BTO-PVA contenant encore du sel. Ces analyses ont mis en évidence la présence de Na_2SO_4 au centre de la fibre. Un temps de passage long est donc nécessaire car le sel n'est pas seulement localisé à l'extérieur de la fibre mais aussi en son centre (Figure 78).

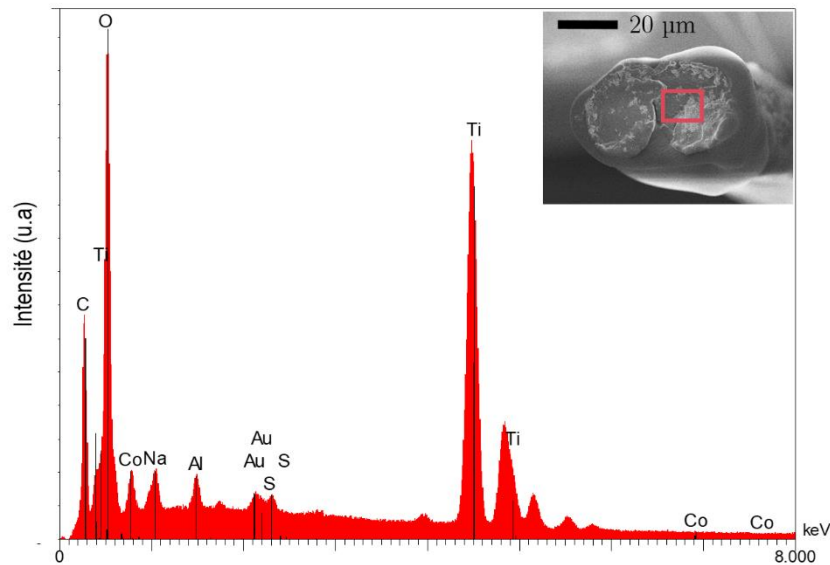


Figure 78. Mesures EDX réalisées sur une section de fibre BTO-PVA. Le carré rouge sur l'image représente la zone de mesure. Le Soufre et le Sodium du sel sont présents.

IV.3 Filage par voie humide des composites à fort taux de charge

IV.3.1 Effet du facteur de forme des particules sur la morphologie des fibres composites

IV.3.1.1 Morphologie des fibres contenant des particules de BaTiO_3

Les fibres contenant du BTO de 500 nm avec et sans fonctionnalisation par la DA et l'AG et du PVA de 125 kg/mol ont été réalisées avec une fraction volumique de 0,2 en particules de BTO. Ces fibres n'ont pas pu être rincées pendant le procédé car elles se délitaient au contact de l'eau. L'ajout d'un réticulant physique du PVA (Borax) n'a pas rendu possible cette étape de lavage. La section des fibres est aplatie (Figure 79). La plus grande dimension de leur section est comprise entre 100 μm et 150 μm . La répartition du BTO semble homogène sur la section pour toutes les fibres. Il existe une porosité à l'intérieur des fibres, visible par leur couleur sombre sur les images.

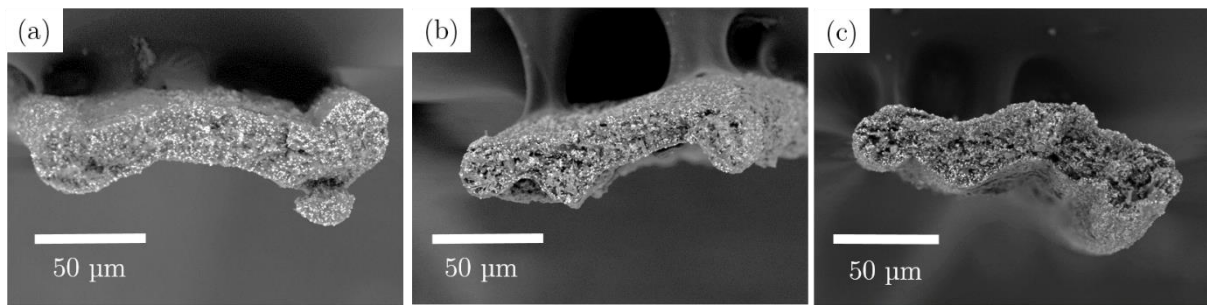


Figure 79. Images au MEB des sections transversales des fibres de a) BTO₅₀₀-PVA_{125k}, b) BTO₅₀₀-PGA-PVA_{125k} et c) BTO₅₀₀-PDA-PVA_{125k}.

IV.3.1.2 Morphologie des fibres contenant des bâtonnets de niobate de sodium

Les fibres contenant du NNO et du NNO fonctionnalisé avec l'AG ont été préparées avec une fraction volumique de 0,2. Elles n'ont pas pu être lavées dans le bain de lavage. Les fibres, avec et sans AG, sont homogènes et ont une section en forme de haricot (Figure 80), similaire à celle des fibres PVA pures. La plus grande dimension de leur section est de 130 µm. Sans fonctionnalisation, les fibres présentent beaucoup de trous (Figure 80a). Les coupes transversales des fibres NNO après traction montrent une ségrégation du NNO (Figure 80b). Cette ségrégation n'est pas visible lorsque la fibre est cassée doucement sous azote liquide (Figure 80a). Les fibres restent flexibles pour toutes les compositions malgré la fraction volumique importante de particules inorganiques (Figure 81).

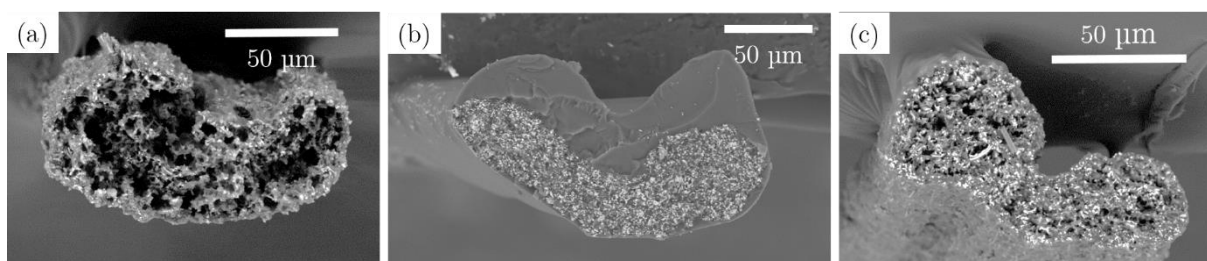


Figure 80. Images au MEB des sections transversales des fibres de a) NNO-PVA_{125k}, b) NNO-PVA_{125k} après traction c) NNO-PGA-PVA_{125k}. Sans la fonctionnalisation par l'AG, le diamètre de la fibre est inhomogène et a une porosité importante par endroits.

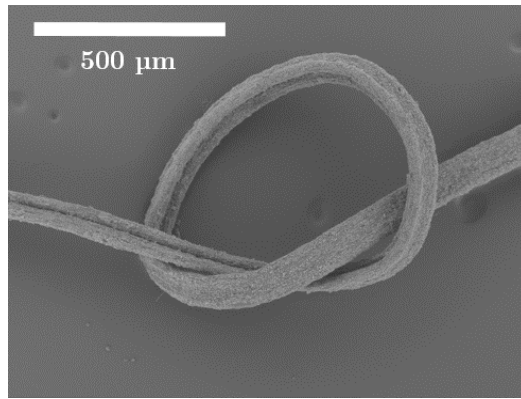


Figure 81. Nœud fait à la main avec une fibre NNO-PGA-PVA_{125k} 20% vol.

L'alignement des bâtonnets de NNO dans les fibres peut augmenter les propriétés mécaniques ainsi que les propriétés piézoélectriques en améliorant le transfert de contraintes entre les particules et la matrice. (cf I.3.1). L'alignement de bâtonnets peut se mesurer par diffraction des rayons X (DRX). Lorsque les bâtonnets sont alignés dans la fibre, la distribution de l'intensité des cercles de diffraction est anisotrope. Dans notre cas, la distribution de l'intensité des cercles est isotrope (Figure 82). L'étirement des fibres NNO lors du procédé n'est pas suffisant pour aligner les fibres. Un étirement après filage est nécessaire pour aligner les bâtonnets dans la fibre. Cet étirement a déjà été réalisé pour d'autres types de fibres dans notre équipe.¹⁵⁸

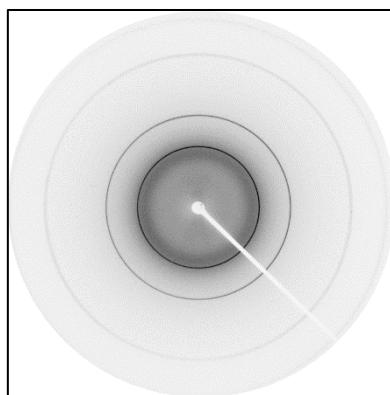


Figure 82. Spectres DRX des fibres NNO-PGA-PVA étirées avec un ratio 1:6. L'intensité des raies de diffraction est homogène. Il n'y a pas d'alignement préférentiel des bâtonnets de NNO.

L'impossibilité de laver les fibres peut être due à une trop faible cristallinité. Les zones amorphes adsorbent l'eau et gonflent. Ce gonflement peut rendre la fibre fragile. La tension exercée sur elle pendant le procédé peut être trop importante et la fibre se casse. Ce lavage difficile peut aussi être dû à l'utilisation d'un polymère ayant une masse molaire trop faible. L'utilisation d'une chaîne polymère trop courte limite la formation de pontage entre particules ou limite l'enchevêtrement des chaînes polymères avant leur coagulation. Cela résulte en une fibre plus fragile qui se délite plus facilement au contact avec l'eau.

IV.3.2 Effet des fonctionnalisations des particules sur la cristallinité au cours du procédé

Des mesures de calorimétrie à balayage différentiel (DSC) et d'analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées sur les fibres en cours de procédé afin de connaître la proportion de phase cristalline au sein du PVA. Plusieurs étirements ont été réalisés entre la zone 1, après coagulation et la zone 2, après un étirement (Figure 83).

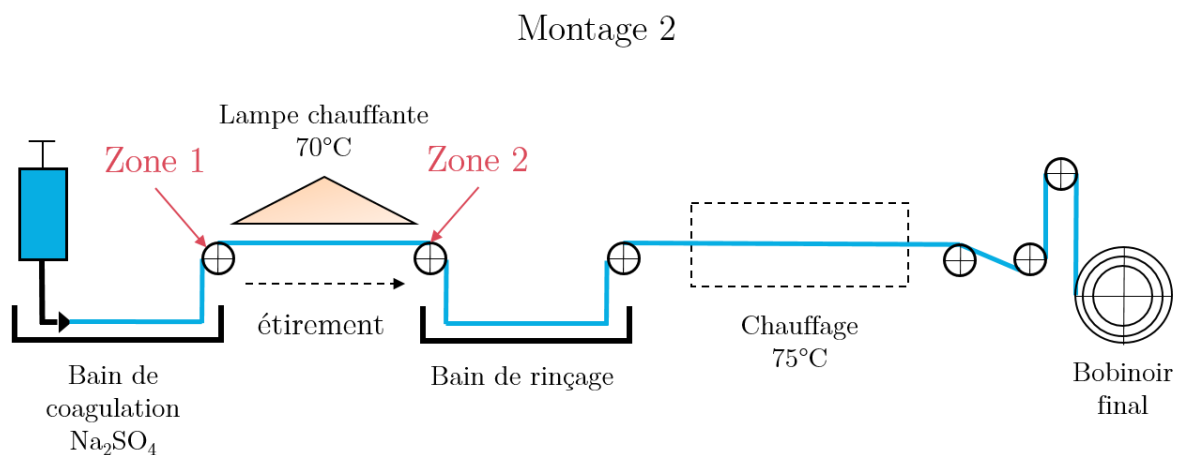


Figure 83. Représentation schématique du procédé avec les zones de récupération des fibres pour les mesures DSC et ATG.

Le taux de cristallinité est supérieur à 29% pour tous les systèmes étudiés (Figure 84). Les particules permettent une nucléation plus importante des cristaux de PVA. Le taux de cristallinité est donc plus important, sauf dans le cas de la fonctionnalisation des particules avec l'AG où elle est similaire avec le PVA pur.

L'étirement de la zone 1 à la zone 2 ne permet pas d'avoir une augmentation significative de la cristallinité, sauf dans le cas de l'utilisation du BTO fonctionnalisé par l'AG. Dans le cas du NNO, il n'a pas été possible d'étirer la fibre sans que les particules ne soient fonctionnalisées. Le taux de cristallinité semble suffisant pour être en mesure de laver les fibres composites car il est du même ordre de grandeur que celui des fibres PVA pures. Pour être en mesure de laver les fibres, un PVA de masse molaire plus importante doit être utilisé.

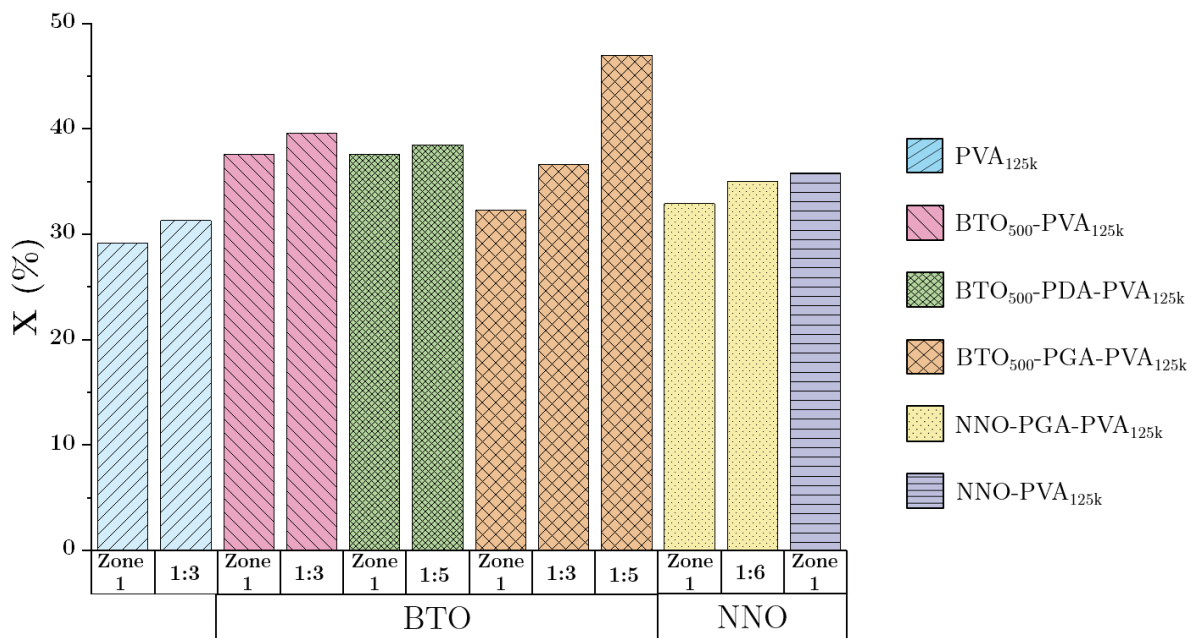


Figure 84. Graphe de l'évolution de la cristallinité des fibres en fonction des zones de prélèvement et du ratio d'étirement entre la zone 1 et la zone 2. La zone 2 est indiquée par les ratios d'étirement.

IV.4 Propriétés électromécaniques des fibres

IV.4.1 Etude des propriétés mécaniques des fibres

Les fibres composites étudiées précédemment sont lavées à la main dans de l'eau pour retirer le sel présent. Leurs propriétés mécaniques sont ensuite étudiées.

Le module d'Young des fibres composites est du même ordre de grandeur que celui des fibres PVA pures (Figure 85). La contrainte maximale à la rupture est plus faible pour les composites car l'ajout de particules crée des défauts dans la matrice. Les propriétés mécaniques

des fibres contenant le BTO et le NNO pour un ratio d'étirement 1:3 sont similaires. Dans notre cas où les bâtonnets de NNO ne sont pas alignés dans la fibre, le facteur de forme des particules inorganiques n'influe donc pas sur les propriétés mécaniques. Il n'y a pas d'effet des fonctionnalisations du BTO sur les propriétés mécaniques des fibres, même pour un étirement de 1:5 avec la DA. En revanche, le module d'Young et la contrainte maximale à la rupture augmentent avec l'étirement des fibres contenant le NNO fonctionnalisé par de l'AG. La fonctionnalisation ne permet donc pas en soi un effet sur le renfort mécanique mais un étirement plus important des fibres est possible. Les propriétés mécaniques sont donc légèrement améliorées avec un module de Young de 13 GPa et une contrainte à la rupture de 161 MPa pour les fibres NNO fonctionnalisé par l'AG.

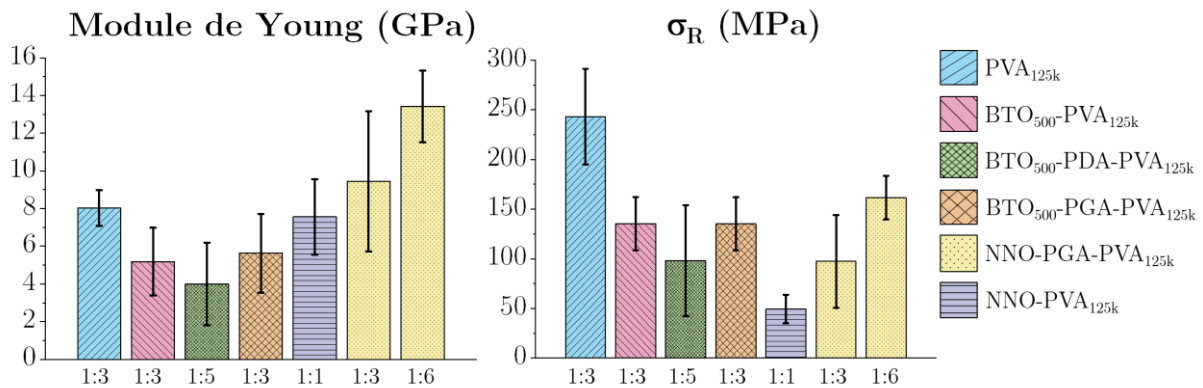


Figure 85. Module de Young et contrainte à la rupture des fibres pour différents étirements entre la zone 1 et la zone 2. Les barres d'erreur représentent l'écart-type calculé des mesures.

Les fibres composites créées sont flexibles et ont les mêmes propriétés mécaniques que les fibres PVA pures. Augmenter la fraction volumique de particules inorganiques est donc envisageable. D'après le II.5.4, augmenter la fraction volumique en particules permet d'obtenir de meilleures propriétés piézoélectriques. L'utilisation d'un PVA de masse molaire plus importante serait éventuellement une voie d'amélioration des propriétés mécaniques des fibres.

IV.4.2 Comparaison des propriétés mécaniques des fibres composites avec les films composites correspondant et les fibres piézoélectriques de la littérature

La comparaison des propriétés mécaniques des films et fibres de mêmes compositions est présentée Figure 86. Les fibres PVA pures ont un module d'Young et une contrainte à la rupture plus importants que les films. Cela pourrait s'expliquer par le fait que les chaînes du PVA s'alignent pendant le filage. Le module d'Young des fibres composites de BTO sans fonctionnalisation est du même ordre de grandeur que celui des fibres. La contrainte à la rupture des fibres composites est cependant améliorée et augmente de 43 MPa pour les films à 135 MPa pour les fibres. Contrairement aux films composites, le module d'Young des fibres n'augmente pas avec l'ajout de particules inorganiques. Cela peut s'expliquer entre autre par la présence de pores à l'intérieur des fibres, qui diminuent les propriétés mécaniques.

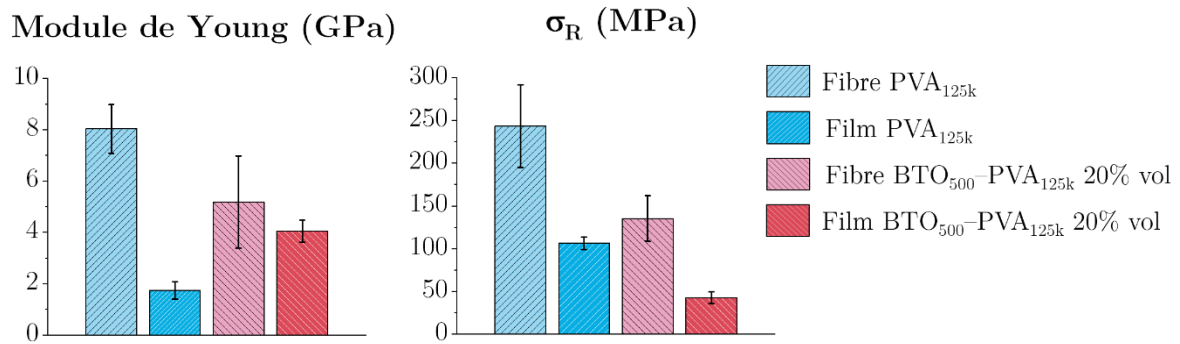


Figure 86. Comparaison du module d'Young et contrainte à la rupture des films et des fibres de même composition.

Le module d'Young des fibres créées durant cette thèse est plus grand que celui des fibres PVDF de la littérature¹¹³ (Figure 87a). La contrainte à la rupture est aussi légèrement améliorée (Figure 87b). A notre connaissance, Zhang *et al.*¹⁶⁰ sont les seuls à avoir étudié les propriétés mécaniques de fibres composites piézoélectriques. Ils ont formé une fibre contenant environ 10% vol de BTO sous forme de nano-bâtonnet et du PVC par filage par voie humide. En comparaison avec notre étude, l'utilisation de la matrice PVA dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques est justifiée. L'utilisation de particules BTO sous forme de bâtonnets ne permet pas de compenser les faibles propriétés de la matrice PVC.

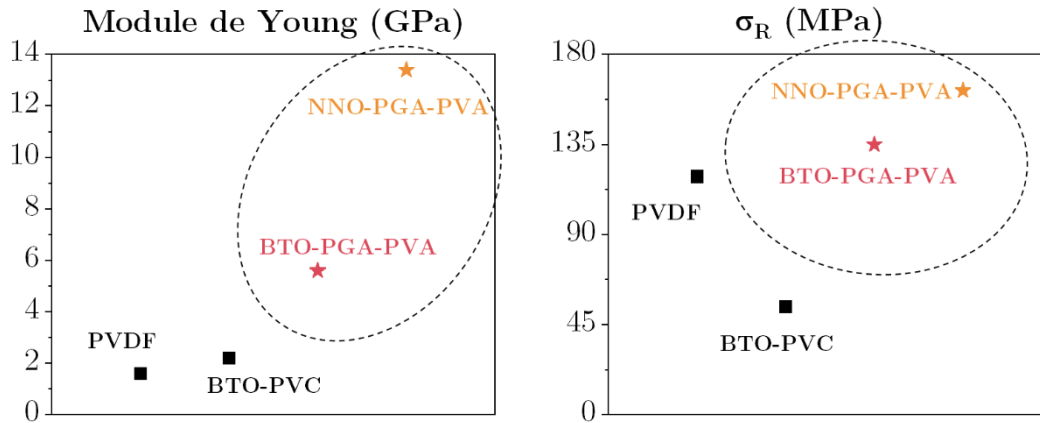


Figure 87. Comparaison avec la littérature a) des modules de Young et b) des contraintes à la rupture des fibres piézoélectriques.^{113,160} Les résultats de cette thèse sont entourés.

IV.4.3 Mise en place des mesures piézoélectriques des fibres

Dans la littérature, la constante piézoélectrique des fibres organiques est rarement mesurée de manière macroscopique. Les fibres sont généralement assemblées sous forme de textiles et les propriétés électriques sont mesurées.¹⁵ Cela est principalement dû au fait que les fibres sont créées à partir du PVDF ou de ses copolymères. La mesure quantitative de la fraction cristalline de la phase β remplace la mesure du d_{33} . Le coefficient d_{33} du PVDF ne peut aller au-delà de 30 pC/N. De plus, la mesure sur des fibres dans leur longueur est délicate. Un piezomètre commercial Piezotest, comme celui disponible au laboratoire et décrit dans le chapitre 2, ne peut pas mesurer les propriétés piézoélectriques d'une seule fibre ; une seule fibre ne produirait pas suffisamment de charges. De plus, la fibre est trop flexible pour être placée entre les deux électrodes du piezotest.

Dans le cas des fibres composites, Zhang *et al.*¹⁶⁰ ont mesuré une constante piézoélectrique de leur fibre. Pour cela, plusieurs fibres sont assemblées et calcinées à 600°C. La constante d_{33} est mesurée après polarisation de ce matériau. La matrice polymère PVC n'étant plus présente pour la polarisation et la mesure piézoélectrique, les valeurs ne sont pas comparables à celles d'autres fibres composites ou polymères piézoélectriques.

Pour mesurer les propriétés piézoélectriques des fibres composites dans leur longueur, les fibres doivent être alignées et la matrice polymère conservée. L'exemple de mesure des fibres

inorganiques sous forme d'ActiveFiber Composites (cf I.1.1.2.1) a été pris pour modèle. Les fibres composites ont été alignées sur un cylindre en Aluminium suivant le montage présenté Figure 88a. Le cylindre a ensuite été plongé dans une solution de PVA puis retiré et séché. Plus en détail, l'extrémité de la fibre est collée sur du scotch double face accroché au cylindre. La fibre est ensuite enroulée à l'aide d'un bobinoir sur le cylindre. L'espacement entre les fibres (Figure 88b, c) est contrôlé par un bobinoir à mouvement de va-et-vient en translation. Une ou plusieurs couches de fibre peuvent être créées. Le cylindre est ensuite plongé dans une solution de PVA_{125k} à 6% en masse. La vitesse d'entrée dans la solution de PVA est très lente pour éviter la formation de bulles entre les fibres. Le cylindre est retiré lentement de la solution afin qu'un film fin de PVA se forme après séchage pour relier les fibres (Figure 88d, e, f). Un film de fibres est ainsi réalisé, nommé AFC dans la suite.

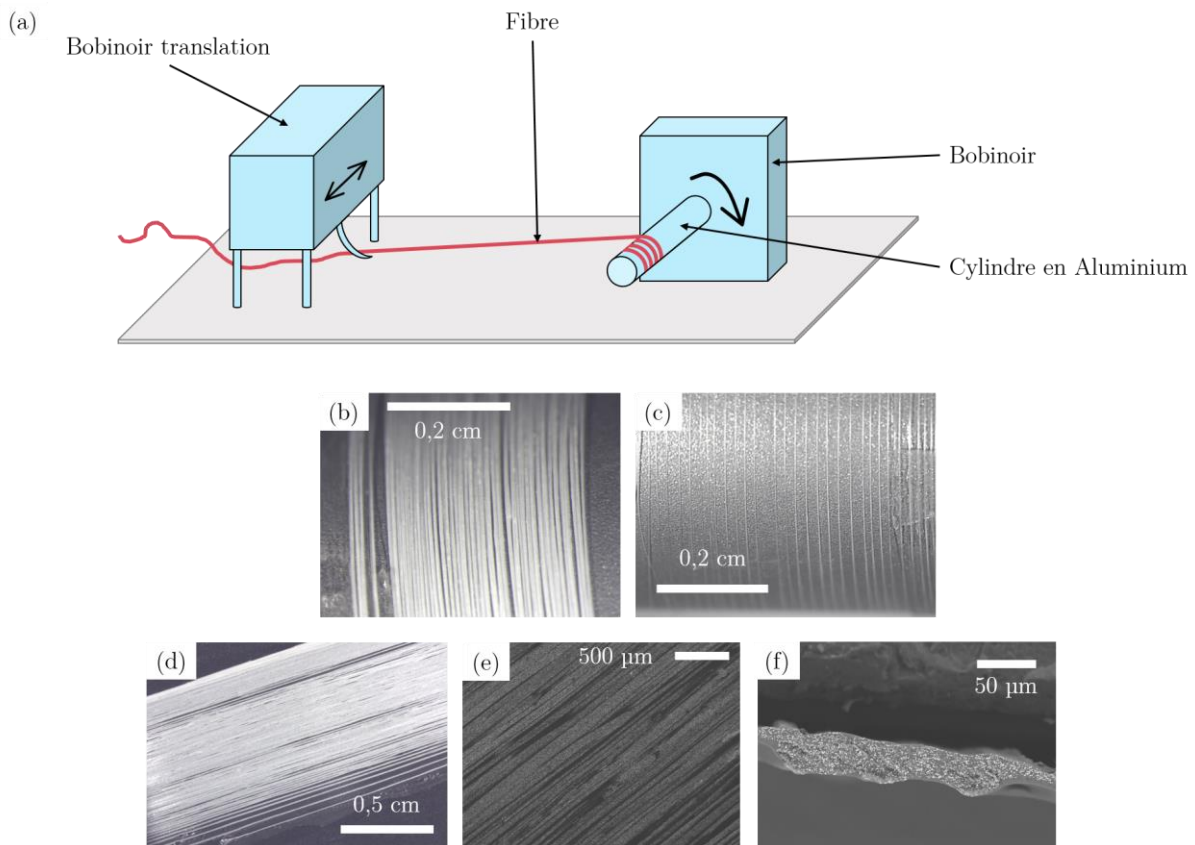


Figure 88. a) Schéma du montage de l'alignement des fibres sur le cylindre en Aluminium. Photographie à la loupe binoculaire de l'alignement des fibres b) rapprochées et c) espacées. d) Photographie à la loupe binoculaire des AFC. Images au MEB de e) la surface et f) la section transversale des AFC.

Des premiers essais de polarisation ont été réalisés sur les AFC. La polarisation a été réalisée par effet corona pour des raisons de rapidité. Le montage expérimental a été conçu au laboratoire et est présenté Figure 89.

Dans un premier temps, des films composites BTO-PDA-PVA et BTO-PGA-PVA 20% vol ont été polarisés à 12 kV avec une distance aiguille-électrode de 4 cm pendant 2 min. Après polarisation, les films possèdent une constante $d_{33}=5,0$ pC/N et $d_{33}=7,0$ pC/N respectivement. Après 48h en conditions ambiantes, leur constante diminue jusqu'à 1,2 pC/N. Ce phénomène de dépolarisation est plus prononcé que pour la polarisation par contact direct. Il pourrait provenir du principe physique de la polarisation par effet corona. En effet, des ions sont créés entre l'aiguille et l'électrode par application du champ électrique. Les ions peuvent s'adsorber en surface de l'échantillon et contribuer à la polarisation du film. L'effet de l'environnement du temps de repos après polarisation a été étudié. Les constantes piézoélectriques mesurées sont similaires lorsque les échantillons sont laissés dans une étuve à 35°C avec 10% d'humidité. Ces constantes sont plus faibles que celles mesurées sur les mêmes films avec une polarisation par contact. Cela peut provenir du fait que les paramètres de polarisation par effet corona ne sont pas optimaux.

Dans un second temps, les AFC contenant des fibres BTO-PVA à 10%vol ont été polarisés à 25 kV avec une distance aiguille-électrode de 4 cm pendant 2 min. Après 24h de repos, la constante $d_{33}=0,3$ pC/N. Cette valeur est faible car la charge effective en BTO du AFC est encore plus faible que dans les fibres. Cette constante est faible mais cette expérience est la preuve que la polarisation des fibres dans le AFC est efficace.

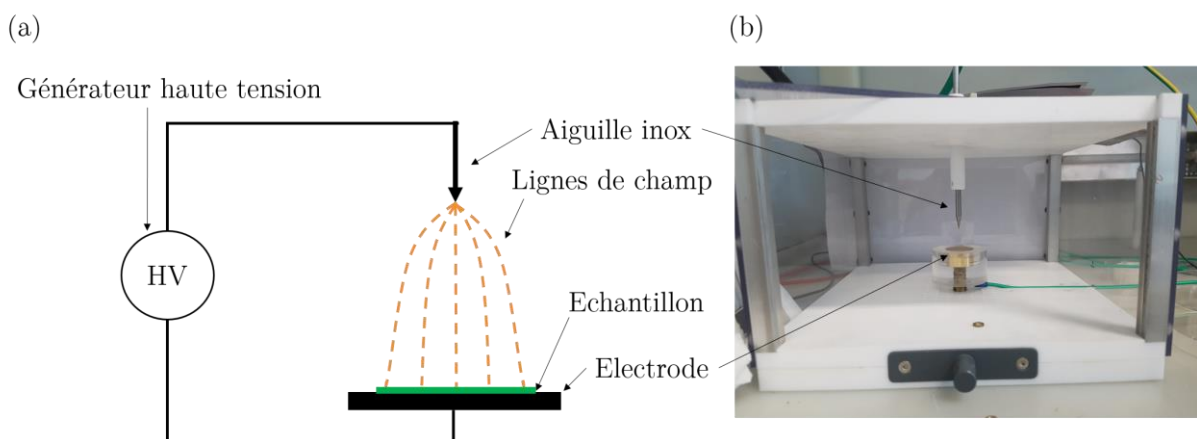


Figure 89. a) Schéma du montage de polarisation par effet corona. b) Photographie du montage expérimental de polarisation par effet corona conçu au laboratoire

L'avantage d'utiliser des fibres étant leur utilisation et polarisation dans leur longueur, d'autres géométries de polarisation doivent être considérées. La polarisation ainsi que les mesures piézoélectriques dans le sens de la longueur des fibres peuvent se faire de différentes manières en fonction du nombre de couches de fibres dans l'AFC. Si un grand nombre de couches de fibres sont enroulées, un AFC épais peut être formé. Il peut ensuite être coupé dans son épaisseur et des électrodes peuvent être déposées sur les sections créées (Figure 90a). La polarisation et la mesure de la constante d_{33} peut ainsi se faire de manière similaire à celle des films composites (cf II.1.5.6). Il faut cependant une quantité très importante de fibres, ce qui est difficile à réaliser à l'échelle du laboratoire. A l'inverse, si le nombre de couche de fibres est faible dans le AFC, des électrodes interdigitées peuvent être déposées dessus (Figure 90b). La mesure de la constante d_{33} n'est cependant pas possible avec le Piezotest utilisé pour les films composites car les électrodes sont du même côté du film. Des fils conducteurs peuvent être reliés à ces électrodes interdigitées. Un impact mécanique, ou une flexion du dispositif, permettraient la formation d'un signal électrique mesurable, de manière identique à la littérature. Il faut néanmoins être précautionneux avec cette méthode de mesure car un effet triboélectrique peut s'ajouter à l'effet piézoélectrique. Cela reste cependant l'approche la plus pratique et elle est actuellement étudiée dans l'équipe par le Dr Do.

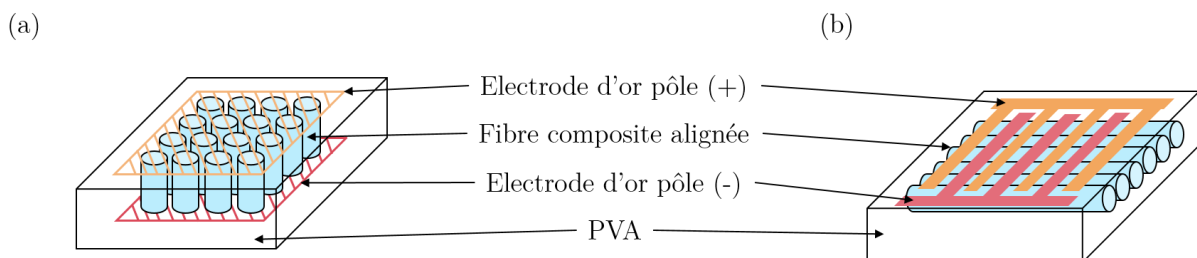


Figure 90. Représentation schématique des AFC et de leurs électrodes dans le cas de a) un grand nombre de couches de fibres alignées. Les électrodes sont déposées dessus et dessous le AFC, perpendiculairement aux fibres. La polarisation est suivant l'axe de la fibre. b) dans le cas d'une couche de fibres alignées. Les électrodes interdigitées sont déposées dessus. La polarisation se fait suivant la longueur de la fibre.

IV.5 Conclusion

Des fibres composites flexibles contenant 20% vol de BTO et de NNO ont été réalisées avec un procédé de filage par voie humide. Dans les conditions de filage utilisées, les bâtonnets de NNO ne sont pas alignés dans la fibre. Une analyse élémentaire a mis en évidence la présence de Na_2SO_4 , servant pendant le procédé, à l'intérieur des fibres. Retirer ce sel requiert un temps de lavage long des matériaux. L'utilisation d'un PVA de masse molaire 125 000 g/mol comme matrice dans les fibres composites ne permet pas de procéder à leur lavage en continu lors du filage. L'utilisation d'un PVA de masse molaire plus importante est une piste d'amélioration à envisager.

Les fibres ayant une composition permettant des interactions favorables entre les particules inorganiques et le PVA peuvent subir une plus grande tension lors du filage sans rupture mécanique. Les propriétés mécaniques des fibres composites sont du même ordre de grandeur que celles de fibres PVA pures. Sans post-traitement après filage, le module d'Young peut atteindre 13 GPa et la contrainte à la rupture 161 MPa. Ces valeurs sont au-dessus de celles des fibres piézoélectriques organiques et composites de la littérature. L'alignement et l'assemblage des fibres ont été réalisés sous forme de AFC dans le but de mesurer leurs propriétés piézoélectriques. Il a été montré que les fibres possèdent une réponse piézoélectrique après polarisation des AFC par effet corona.

Une première estimation de la constante d_{33} des fibres peut être réalisée grâce aux résultats des films composites du chapitre 2. La constante d_{33} des fibres pour une fraction volumique de 0,2 devrait être en dessous de celle du PVDF. Un transfert de contrainte optimisé, en utilisant des bâtonnets alignés de NNO fonctionnalisés avec de l'AG et une fraction volumique plus importante permettrait d'avoir une constante d_{33} plus grande voisinant celle du PVDF.

Ce qu'il faut retenir :

- Le filage par voie humide des composites jusqu'à au moins 20% vol de particules est réalisable. Les fibres obtenues sont flexibles.
- L'utilisation d'un PVA de masse molaire supérieure à 125 000 g/mol est nécessaire pour le lavage des fibres en continu.
- L'ajout de BTO n'influe pas beaucoup sur le module d'Young des fibres mais diminue la contrainte à la rupture.
- Les fibres composites ont une contrainte à la rupture plus importante que les films de même composition. Le module d'Young est du même ordre de grandeur.
- Les fibres composites avec le BTO sont polarisables et possèdent une réponse piézoélectrique.

Valeurs importantes des fibres pour 20% vol de particules :

BTO₅₀₀-PVA_{125k}

Y=5,2 GPa

σ_R =135 MPa

BTO₅₀₀-PGA-PVA_{125k}

Y=5,6 GPa

σ_R = 135 GPa

BTO₅₀₀-PDA-PVA_{125k}

Y=4 GPa

σ_R = 98 MPa

NNO-PGA-PVA_{125k}

Y=13 GPa

σ_R =161 MPa

Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse avaient pour but la création de fibres composites piézoélectriques. Pour cela, plusieurs étapes ont été étudiées.

Tout d'abord, une étude approfondie a été réalisée sur la compréhension du système de référence BTO-PVA. L'étude de sa formulation a premièrement été réalisée. Pour cela, la distribution en taille des particules de BTO dans le PVA aqueux a été mesurée. La fonctionnalisation par la dopamine ou l'acide gallique permet de limiter l'agrégation du BTO dans les solutions aqueuses de PVA.

Grâce à l'étude de la formulation, des films composites homogènes, sans défaut apparent à l'échelle micrométrique, ont pu être créés. La mesure de leurs propriétés diélectriques a permis de montrer que l'ajout de BTO augmente la permittivité et baisse les pertes diélectriques des films. La fonctionnalisation par la DA ou l'AG n'influe pas sur les propriétés diélectriques. Les propriétés mécaniques des films composites ont été étudiées. L'ajout de BTO augmente le module d'Young et baisse la contrainte à la rupture, jusqu'à 4 GPa et 42 MPa respectivement pour une charge de 20% vol.

Ces films ont permis la compréhension de l'effet des paramètres de polarisation par contact direct sur la réponse piézoélectrique des films. L'effet du temps, de la température et du champ électrique appliqué ont été étudiés. A partir de 60 min, à une température au-dessus de la T_g du PVA, la réponse piézoélectrique atteint un maximum pour tous les champs électriques appliqués supérieurs à 25 kV/cm. La constante d_{33} mesurée des films augmente avec la charge en BTO. Une constante d_{33} maximale de 6,6 pC/N a été mesurée pour une charge de 40% vol en BTO. L'utilisation de la DA et de l'AG a permis d'obtenir des constantes d_{33} plus importantes, respectivement de 3,3 et 3,7 pC/N pour une charge de 20% vol.

Cette première recherche a montré que la réponse piézoélectrique des films composites BTO-PVA est limitée et encore au-dessous de celle du PVDF. Pour pallier à ce manque, la synthèse de bâtonnets piézoélectriques a été réalisée. Une première série de synthèses de ZnO dopé au lanthane ou au vanadium a été réalisée. Les mesures XPS et de WAXS ont permis de confirmer l'efficacité du dopage par réaction hydrothermale du $ZnCl_2$ avec le V_2O_5 ou le $LaCl_3$.

L'étude de la spectroscopie Raman a permis d'évaluer la qualité du réseau cristallin. Lors du dopage avec le V, la qualité du réseau est fortement diminuée. La calcination diminue aussi un peu la qualité de la structure cristalline. Cela peut être dû à la formation de défauts tels que des lacunes en oxygène. La calcination sans apport d'oxygène a permis de purifier le ZnO-La. Les films composites ont été formés mais ils n'ont pas montré de propriétés piézoélectriques après polarisation. Une deuxième série de synthèses ont finalement été réalisées. Des bâtonnets de NNO ont été formés par réaction hydrothermale suivie d'une calcination. L'obtention de l'intermédiaire de réaction $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sous forme de bâtonnets a été réalisée. Sa calcination a permis l'obtention de la phase piézoélectrique P2₁ma du NNO. Ces bâtonnets ont été fonctionnalisés par l'acide gallique et mis sous forme de films composites à 20% vol. Les bâtonnets n'ont pas d'orientation préférentielle dans ces films. Après polarisation, ces films ont une constante d_{33} de 2,1 pC/N.

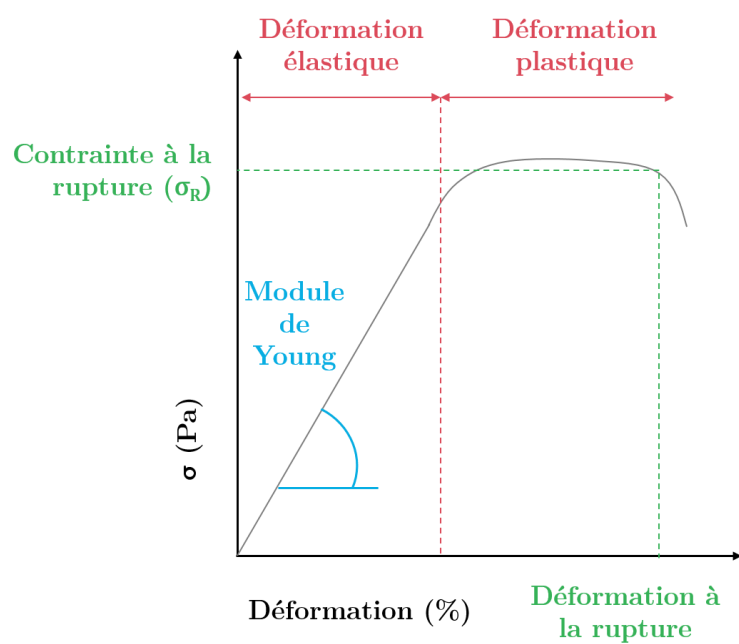
Finalement, les fibres composites ont été formées par filage en voie humide. Il a été montré que le Na_2SO_4 utilisé pour la coagulation du PVA est difficile à retirer. Un temps de résidence de 14s dans un bain de lavage est nécessaire pour les fibre PVA pure pour enlever l'entièrement du sel présent à l'extérieur et à l'intérieur des fibres. Des fibres composites à 20%vol avec le BTO et NNO ont été créées. Les bâtonnets de NNO n'ont pas d'orientation préférentielle dans les fibres. Les fibres composites n'ont pas pu être lavées durant le procédé. Cela vient du fait que le PVA utilisé a une masse molaire trop faible. Les propriétés mécaniques des fibres ont été mesurées. Le module d'Young des fibres composites est proche de celui des films de même composition. La contrainte à la rupture est plus importante pour les fibres que pour les films.

Un montage a été réalisé pour fabriquer des AFC à partir des fibres. Les fibres composites sont enroulées sur un cylindre puis sont trempées dans une solution aqueuse de PVA. Après séchage, le film de fibre (AFC) est récupéré. La polarisation de ces AFC a été réalisée perpendiculairement à la longueur des fibres. Bien que cette polarisation n'ait pas été réalisée dans les conditions optimales, la constante d_{33} obtenue est de 0,30 pC/N pour des fibres BTO-PVA à 10%vol dans le AFC. Cela a permis de montrer que les fibres formées sont bien piézoélectriques.

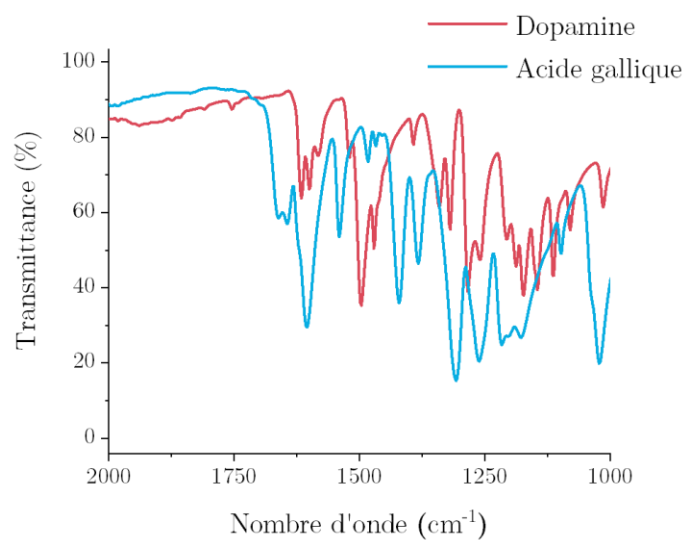
Ce travail de thèse a montré que la réponse piézoélectrique des composites est limitée et inférieure à celle du PVDF. Cela peut être dû à plusieurs phénomènes : le transfert de contraintes peut être trop faible ou la polarisation peut ne pas être complètement efficace. Le transfert de contraintes mécaniques est mesurable. En effet, cet effet a déjà été mesuré pour des fibres composites contenant des nanotubes de carbone.²¹⁴ Lorsqu'une contrainte est appliquée, les pics caractéristiques du PVA ou des particules inorganiques du spectre Raman se décalent. Ce décalage peut être mesuré et le transfert de contraintes quantifié. Dans ce but, une nouvelle expérience a été mise en place et est en cours de réalisation dans notre laboratoire. Un assemblage mécanique de traction a pu être monté sur le spectromètre Raman. Le but est de mesurer en continu le décalage des pics d'une fibre ou d'un film composite pendant la traction en fonction de la force appliquée. Cette compréhension pourrait permettre la conception de composite piézoélectrique de manière plus rationnelle.

Afin de créer des fibres piézoélectriques ayant de meilleures propriétés que le PVDF, les ferroélectrets sont une classe de matériaux à considérer. Ce sont des matériaux diélectriques capables d'être polarisés et d'emmagasiner ainsi de l'énergie pendant une longue période. Ils peuvent être réalisés à partir de matériaux intrinsèquement ferroélectriques ou non ferroélectriques. Notamment, les mousses de polymères thermoplastiques non ferroélectriques à structure cellulaire fermée sont particulièrement étudiées. Ces matériaux sont polarisés au niveau des pores du polymère et non à une échelle atomique ou moléculaire comme dans des matériaux ferroélectriques classiques. Les polymères poreux présentent une forte constante piézoélectrique de l'ordre de 300 à 2000 pC/N lorsqu'ils sont polarisés,²¹⁵ ce qui est largement supérieur à celle du PVDF. Dans le but de dépasser les propriétés piézoélectriques des fibres PVDF, l'utilisation des ferroélectrets sous forme de fibre est une approche séduisante. L'élaboration de fibres poreuses est déjà étudiée et commercialisée pour les membranes de filtration. Particulièrement, le PVDF est utilisé pour produire des membranes de filtration sous forme de fibres creuses. Les techniques utilisées pour la formation de ces membranes pourraient être adaptées au filage de fibres cellulaires.

Annexe 1. Exemple typique des courbes de traction obtenues



Annexe 2. Spectre FT-IR de la dopamine et de l'acide gallique



Annexe 3. Détail des modèles diélectriques utilisés^{181,182,216,217}

Loi des mélanges (Maxwell-Garnett)

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_p \frac{2\epsilon_p + \epsilon_c + 2v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{2\epsilon_p + \epsilon_c - v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}$$

$$L_E = \frac{2\epsilon_{eff}}{2\epsilon_{eff} + \epsilon_c}$$

Yamada

$$\epsilon_{eff} = \epsilon_p \left[1 + \frac{v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_p + \frac{1}{\eta}(\epsilon_c - \epsilon_p)(1 - v_c)} \right]$$

$$L_E = \frac{\epsilon_{eff}}{\epsilon_{eff} + \frac{1}{\eta}(\epsilon_c - \epsilon_{eff})}$$

Jayasundere et Smith

$$\epsilon_{eff} = \frac{v_p \epsilon_p + v_c \epsilon_c \left(\frac{3\epsilon_p}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right) \left(1 + \frac{3v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right)}{v_p + v_c \left(\frac{3\epsilon_p}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right) \left(1 + \frac{3v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right)}$$

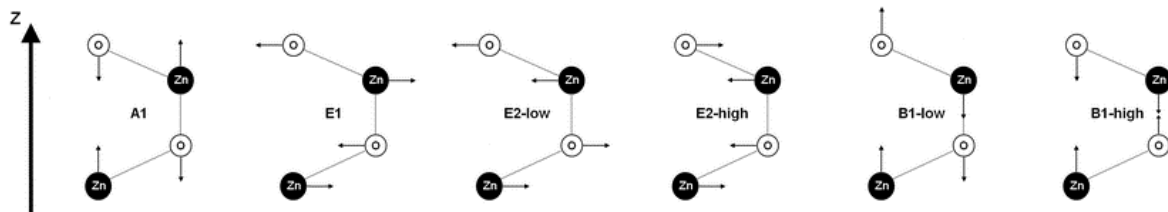
$$L_E = \frac{3\epsilon_p}{\epsilon_c + 2\epsilon_c} \left(1 + \frac{3v_c(\epsilon_c - \epsilon_p)}{\epsilon_c + 2\epsilon_p} \right)$$

Avec :

- ϵ_{eff} la permittivité effective du composite
- ϵ_p la permittivité du polymère
- ϵ_c la permittivité des inclusions
- v_p la fraction volumique en polymère
- v_c la fraction volumique en inclusions
- η paramètre morphologique des inclusions ellipsoïds
- L_E le coefficient du champ électrique

Pour le calcul des modèles, les valeurs suivantes ont été prises : $\epsilon_{BTO}=1000$, $\epsilon_{PVA}=6,46$.

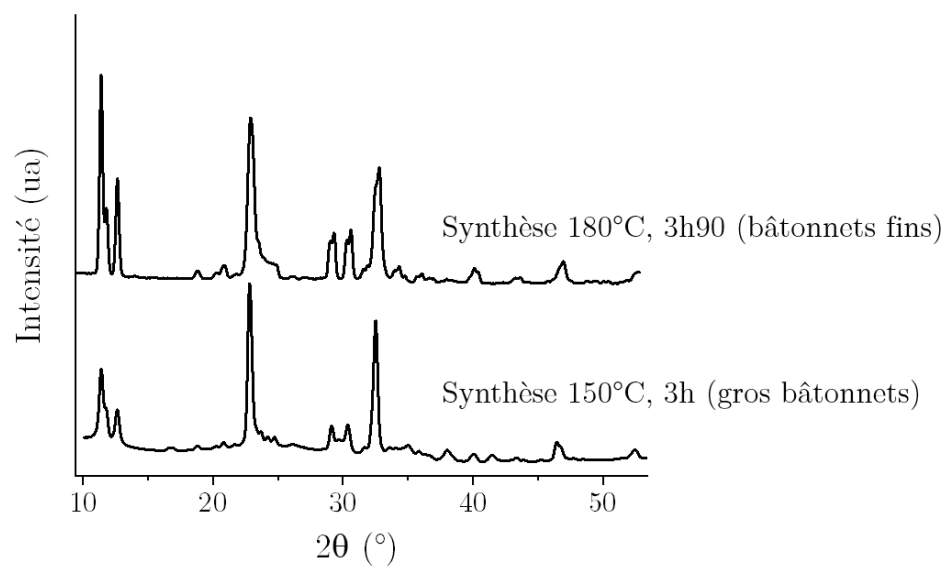
Annexe 4. Représentation schématique des vibrations du ZnO de structure wurtzite²⁰⁸



Annexe 5. Détail des principaux pics de spectroscopie Raman des composés étudiés

Composé	Nombre d'onde (cm^{-1})	Modes	ref
ZnO	336	Multiphonons	199
	379	$A_1(\text{TO})$	208
	438	E_2^{High}	
ZnO-La _{2,5%}	334	Multiphonons	
	382	$A_1(\text{TO})$	
	438	E_2^{High}	
ZnO-La _{2,5%} calciné	333	Multiphonons	
	371	$A_1(\text{TO})$	
	438	E_2^{High}	
ZnO-V _{2%}	500-700	$E_1(\text{LO})$	194,195
	327	Multiphonons	
	375	$A_1(\text{TO})$	
ZnO-V _{2%} calciné	436	E_2^{High}	
	800-1000	Modes vibrationnels des défauts ou impuretés	188,205
	269	Flexion de la liaison V-O	218
ZnO-V _{2%} calciné	322	Multiphonons	
	382 (large)	$A_1(\text{TO})$	
	438	E_2^{High}	

Annexe 6. Comparaison des spectres WAXS des deux synthèses du $\text{Na}_2\text{Nb}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ réalisées.



Bibliographie

- (1) Ghosh, B.; Jain, R. K.; Majumder, S.; Roy, S. S.; Mukhopadhyay, S. Experimental Characterizations of Bimorph Piezoelectric Actuator for Robotic Assembly. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 2017, 28, 2095–2109. <https://doi.org/10.1177/1045389x16685441>.
- (2) Khanbareh, H.; de Boom, K.; Schelen, B.; Scharff, R. B. N.; Wang, C. C. L.; van der Zwaag, S.; Groen, P. Large Area and Flexible Micro-Porous Piezoelectric Materials for Soft Robotic Skin. *Sensors and Actuators a-Physical*, 2017, 263, 554–562. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.07.001>.
- (3) Oldham, K.; Pulskamp, J.; Polcawich, R.; Ranade, P.; Dubey, M. Thin-Film Piezoelectric Actuators for Bio-Inspired Micro-Robotic Applications. *Integrated Ferroelectrics*, 2007, 95, 54–65. <https://doi.org/10.1080/10584580701756482>.
- (4) Zhu, M. M.; Lou, M. N.; Abdalla, I.; Yu, J. Y.; Li, Z. L.; Ding, B. Highly Shape Adaptive Fiber Based Electronic Skin for Sensitive Joint Motion Monitoring and Tactile Sensing. *Nano Energy*, 2020, 69. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.104429>.
- (5) Wang, X. M.; Sun, F. Z.; Yin, G. C.; Wang, Y. T.; Liu, B.; Dong, M. D. Tactile-Sensing Based on Flexible PVDF Nanofibers via Electrospinning: A Review. *Sensors*, 2018, 18, 16. <https://doi.org/10.3390/s18020330>.
- (6) Chen, G. R.; Li, Y. Z.; Bick, M.; Chen, J. Smart Textiles for Electricity Generation. *Chemical Reviews*, 2020, 120, 3668–3720. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00821>.
- (7) Elahi, H.; Munir, K.; Eugeni, M.; Atek, S.; Gaudenzi, P. Energy Harvesting towards Self-Powered IoT Devices. *Energies*, 2020, 13, 31. <https://doi.org/10.3390/en13215528>.
- (8) Kanno, I. Piezoelectric MEMS: Ferroelectric Thin Films for MEMS Applications. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2018, 57, 9. <https://doi.org/10.7567/jjap.57.040101>.
- (9) Cook-Chennault, K. A.; Thambi, N.; Sastry, A. M. Powering MEMS Portable Devices - a Review of Non-Regenerative and Regenerative Power Supply Systems with Special Emphasis on Piezoelectric Energy Harvesting Systems. *Smart Materials and Structures*, 2008, 17, 33. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/17/4/043001>.
- (10) Saadon, S.; Sidek, O. A Review of Vibration-Based MEMS Piezoelectric Energy Harvesters. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52, 500–504. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.07.024>.
- (11) Khazaei, M.; Rezaniakolaie, A.; Rosendahl, L. A Broadband Macro-Fiber-Composite Piezoelectric Energy Harvester for Higher Energy Conversion from Practical Wideband Vibrations. *Nano Energy*, 2020, 76. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104978>.
- (12) Anton, S. R.; Sodano, H. A. A Review of Power Harvesting Using Piezoelectric Materials (2003-2006). *Smart Materials and Structures*, 2007, 16, R1–R21. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/16/3/r01>.
- (13) Beeby, S. P.; Tudor, M. J.; White, N. M. Energy Harvesting Vibration Sources for Microsystems Applications. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17, R175–R195. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/12/r01>.

- (14) Narita, F.; Fox, M. A Review on Piezoelectric, Magnetostrictive, and Magnetoelectric Materials and Device Technologies for Energy Harvesting Applications. *Advanced Engineering Materials*, 2018, *20*, 22. <https://doi.org/10.1002/adem.201700743>.
- (15) Chen, G.; Li, Y.; Bick, M.; Chen, J. Smart Textiles for Electricity Generation. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (8), 3668–3720. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00821>.
- (16) Arica, T. A.; Isik, T.; Guner, T.; Horzum, N.; Demir, M. M. Advances in Electrospun Fiber-Based Flexible Nanogenerators for Wearable Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2021**, *306* (8), 2100143. <https://doi.org/10.1002/mame.202100143>.
- (17) Mokhtari, F.; Cheng, Z.; Raad, R.; Xi, J.; Foroughi, J. Piezofibers to Smart Textiles: A Review on Recent Advances and Future Outlook for Wearable Technology. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (19), 9496–9522. <https://doi.org/10.1039/D0TA00227E>.
- (18) Bunsell, A. R. *Handbook of Properties of Textile and Technical Fibres*, Woodhead Publishing.; 2018.
- (19) Izyumskaya, N.; Alivov, Y.; Cho, S. J.; Morkoc, H.; Lee, H.; Kang, Y. S. Processing, Structure, Properties, and Applications of PZT Thin Films. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, *32*, 111–202. <https://doi.org/10.1080/10408430701707347>.
- (20) Kang, M. G.; Jung, W. S.; Kang, C. Y.; Yoon, S. J. Recent Progress on PZT Based Piezoelectric Energy Harvesting Technologies. *Actuators*, 2016, *5*, 17. <https://doi.org/10.3390/act5010005>.
- (21) Acosta, M.; Novak, N.; Rojas, V.; Patel, S.; Vaish, R.; Koruza, J.; Rossetti, G. A.; Rodel, J. BaTiO₃-Based Piezoelectrics: Fundamentals, Current Status, and Perspectives. *Applied Physics Reviews*, 2017, *4*, 53. <https://doi.org/10.1063/1.4990046>.
- (22) Jones, D. J.; Prasad, S. E.; Wallace, J. B. Piezoelectric Materials and Their Applications. *Advanced Ceramic Materials: Applications of Advanced Materials in a High-Tech Society I*, 1996, *122–1*, 71–143. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.122-124.71>.
- (23) Binkle, O.; Nass, R. Synthesis and Characterization of PZT Fibers via Sol-Gel. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998, *13*, 1023–1026. <https://doi.org/10.1023/a:1008616516686>.
- (24) Yoshikawa, S.; Selvaraj, U.; Moses, P.; Witham, J.; Meyer, R.; Shrout, T. PB(ZR,TI)O₃ PZT FIBERS - FABRICATION AND MEASUREMENT METHODS. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 1995, *6*, 152–158. <https://doi.org/10.1177/1045389x9500600202>.
- (25) Du, C. H.; Zhu, B. K.; Xu, Y. N. A Study on the Relationship between the Crystal Structure and Hard Elasticity of PVDF Fibers. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2005, *290*, 786–791. <https://doi.org/10.1002/mame.200400327>.
- (26) Hua, Z.; Ping, R.; Zhang, G. F.; Xiao, C. F. Effects of Stretching Ratio and Temperature on Phase Transition of Melt-Spun Poly(Vinylidene Fluoride) Fibers. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2006, *21*, 53–55. <https://doi.org/10.1007/bf02841204>.
- (27) Delord, B.; Neri, W.; Bertaux, K.; Derre, A.; Ly, I.; Mano, N.; Poulin, P. Carbon Nanotube Fiber Mats for Microbial Fuel Cell Electrodes. *Bioresour. Technol.* **2017**, *243*, 1227–1231. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.06.170>.

- (28) Vigolo, B.; Penicaud, A.; Coulon, C.; Sauder, C.; Pailler, R.; Journet, C.; Bernier, P.; Poulin, P. Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes. *Science* **2000**, *290* (5495), 1331–1334. <https://doi.org/10.1126/science.290.5495.1331>.
- (29) Föllmer, M.; Jestin, S.; Neri, W.; Vo, V. S.; Derré, A.; Mercader, C.; Poulin, P. Wet-Spinning and Carbonization of Lignin-Polyvinyl Alcohol Precursor Fibers. *Adv. Sustain. Syst.* **2019**, *3* (11), 1900082. <https://doi.org/10.1002/adsu.201900082>.
- (30) Kinadjian, N.; Behec, M. le; Neri, W.; Poulin, P.; Lacombe, S.; Backov, R. TiO₂ Macroscopic Fibers Bearing Outstanding Photocatalytic Properties Obtained through an Integrative Chemistry-Based Scale-Up Semi-Industrial Process. *MRS Online Proc. Libr. OPL* **2015**, *1804*, 7–12. <https://doi.org/10.1557/opl.2015.498>.
- (31) Piezo Material Properties <https://piezo.com/pages/piezo-material> (accessed 2021 -04 -07).
- (32) Piezoelectric Pyroelectric Film | PolyK Technologies <http://www.polyk-lab.com/taxonomy/term/7> (accessed 2021 -07 -15).
- (33) Heiber, J.; Clemens, F.; Graule, T.; Hülsenberg, D. Thermoplastic Extrusion to Highly-Loaded Thin Green Fibres Containing Pb(Zr,Ti)O₃. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7* (5), 404–408. <https://doi.org/10.1002/adem.200500052>.
- (34) Lusiola, T.; Hussain, A.; Kim, M. H.; Graule, T.; Clemens, F. Ferroelectric KNNT Fibers by Thermoplastic Extrusion Process: Microstructure and Electromechanical Characterization. *Actuators* **2015**, *4* (2), 99–113. <https://doi.org/10.3390/act4020099>.
- (35) Sebastian, T.; Lusiola, T.; Clemens, F. Ferroelectric Hybrid Fibers to Develop Flexible Sensors for Shape Sensing of Smart Textiles and Soft Condensed Matter Bodies. *Smart Mater. Struct.* **2017**, *26* (4), 045003. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aa5bd2>.
- (36) Agrawal, A. K.; Bhalla, R. Advances in the Production of Poly(Lactic Acid) Fibers. A Review. *J. Macromol. Sci. Part C* **2003**, *43* (4), 479–503. <https://doi.org/10.1081/MC-120025975>.
- (37) Goessi, M.; Tervoort, T.; Smith, P. Melt-Spun Poly(Tetrafluoroethylene) Fibers. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42* (19), 7983–7990. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1266-2>.
- (38) Edie, D. D.; Dunham, M. G. Melt Spinning Pitch-Based Carbon Fibers. *Carbon* **1989**, *27* (5), 647–655. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90198-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90198-X).
- (39) Strock, H. B.; Pascucci, M. R.; Parish, M. V.; Bent, A. A.; Shrout, T. R. Active PZT Fibers: A Commercial Production Process. In *Smart Structures and Materials 1999: Smart Materials Technologies*; International Society for Optics and Photonics, 1999; Vol. 3675, pp 22–31. <https://doi.org/10.1117/12.352799>.
- (40) Ceramic Microfibers <http://ceranova.com/products/ceramic-microfibers/> (accessed 2021 -02 -12).
- (41) Kornmann, X.; Huber, C. Microstructure and Mechanical Properties of PZT Fibres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2004**, *24* (7), 1987–1991. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00364-9).
- (42) Bowen, C. R.; Stevens, R.; Nelson, L. J.; Dent, A. C.; Dolman, G.; Su, B.; Button, T. W.; Cain, M. G.; Stewart, M. Manufacture and Characterization of High Activity Piezoelectric Fibres. *Smart Mater. Struct.* **2006**, *15* (2), 295–301. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/15/2/008>.
- (43) French, J. D.; Weitz, G. E.; Luke, J. E.; Cass, R. B.; Jadidian, B.; Bhargava, P.; Safari, A. Production of Continuous Piezoelectric Ceramic Fibers for Smart Materials and Active

- Control Devices. In *Smart Structures and Materials 1997: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*; International Society for Optics and Photonics, 1997; Vol. 3044, pp 406–412. <https://doi.org/10.1117/12.274684>.
- (44) Mohammadi, F.; Khan, A.; Cass, R. B. Power Generation from Piezoelectric Lead Zirconate Titanate Fiber Composites. *MRS Online Proc. Libr.* **2011**, *736* (1), 55. <https://doi.org/10.1557/PROC-736-D5.5>.
- (45) Perepelkin, K. E. Lyocell Fibres Based on Direct Dissolution of Cellulose in N-Methylmorpholine N-Oxide: Development and Prospects. *Fibre Chem.* **2007**, *39* (2), 163–172. <https://doi.org/10.1007/s10692-007-0032-9>.
- (46) Smart Material PZT Fiber <https://www.smart-material.com/PZTFiber-product-mainV2.html> (accessed 2021 -08 -24).
- (47) Selvaraj, U.; Prasadarao, A. V.; Komarneni, S.; Brooks, K.; Kurtz, S. Sol-Gel Processing of PbTiO₃ and Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Fibers. *J. Mater. Res.* **1992**, *7* (4), 992–996. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.0992>.
- (48) Qiu, J.; Tani, J.; Kobayashi, Y.; Um, T. Y.; Takahashi, H. Fabrication of Piezoelectric Ceramic Fibers by Extrusion of Pb(Zr, Ti)O₃ powder and Pb(Zr, Ti)O₃ sol Mixture. *Smart Mater. Struct.* **2003**, *12* (3), 331–337. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/12/3/303>.
- (49) Qiu, J.; Tani, J.; Yanada, N.; Kobayashi, Y.; Takahashi, H. Fabrication of Pb(Nb,Ni)O₃-Pb(Zr,Ti)O₃ Piezoelectric Ceramic Fibers by Extrusion of a Sol-Powder Mixture. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2004**, *15* (8), 643–653. <https://doi.org/10.1177/1045389X04043949>.
- (50) Xiong, Z. X.; Pan, J.; Hu, P.; Xue, H.; Qiu, H.; Chen, L. F. Preparation and Properties of BaTiO₃ Ceramic Fibers for Ferroelectric Applications. *Ferroelectrics* **2014**, *466* (1), 29–35. <https://doi.org/10.1080/00150193.2014.894851>.
- (51) Yoshikawa, S.; Selvaraj, U.; Moses, P.; Jiang, Q.; Shrout, T. Pb(Zr,Ti)O₃ [PZT] Fibers—Fabrication and Properties. *Ferroelectrics* **1994**, *154* (1), 325–330. <https://doi.org/10.1080/00150199408017307>.
- (52) Meyer, R.; Shrout, T.; Yoshikawa, S. Lead Zirconate Titanate Fine Fibers Derived from Alkoxide-Based Sol-Gel Technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81* (4), 861–868. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02420.x>.
- (53) Dent, A. C.; Nelson, L. J.; Bowen, C. R.; Stevens, R.; Cain, M.; Stewart, M. Characterisation and Properties of Fine Scale PZT Fibres. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25* (12), 2387–2391. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2005.03.067>.
- (54) Safaei, M.; Sodano, H. A.; Anton, S. R. A Review of Energy Harvesting Using Piezoelectric Materials: State-of-the-Art a Decade Later (2008–2018). *Smart Mater. Struct.* **2019**, *28* (11), 113001. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/ab36e4>.
- (55) Tuloup, C.; Harizi, W.; Aboura, Z.; Meyer, Y.; Khellil, K.; Lachat, R. On the Manufacturing, Integration, and Wiring Techniques of in Situ Piezoelectric Devices for the Manufacturing and Structural Health Monitoring of Polymer–Matrix Composites: A Literature Review. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2019**, *30* (16), 2351–2381. <https://doi.org/10.1177/1045389X19861782>.
- (56) Annamdas, V. G.; Radhika, M. A. Electromechanical Impedance of Piezoelectric Transducers for Monitoring Metallic and Non-Metallic Structures: A Review of Wired,

- Wireless and Energy-Harvesting Methods. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2013**, *24* (9), 1021–1042. <https://doi.org/10.1177/1045389X13481254>.
- (57) Nelson, L. J. Smart Piezoelectric Fibre Composites. *Mater. Sci. Technol.* **2002**, *18* (11), 1245–1256. <https://doi.org/10.1179/026708302225007448>.
- (58) Wilkie, W. K.; Bryant, R. G.; High, J. W.; Fox, R. L.; Hellbaum, R. F.; Jr, A. J.; Little, B. D.; Mirick, P. H. Low-Cost Piezocomposite Actuator for Structural Control Applications. In *Smart Structures and Materials 2000: Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies*; International Society for Optics and Photonics, 2000; Vol. 3991, pp 323–334. <https://doi.org/10.1117/12.388175>.
- (59) Nelson, L.; Bowen, C.; Stevens, R.; Cain, M.; Stewart, M. Modeling and Measurement of Piezoelectric Fibers and Interdigitated Electrodes for the Optimization of Piezofibre Composites. In *Smart Structures and Materials 2003: Active Materials: Behavior and Mechanics*; International Society for Optics and Photonics, 2003; Vol. 5053, pp 556–567. <https://doi.org/10.1117/12.484738>.
- (60) Smith, W. A. Modeling 1-3 Composite Piezoelectrics: Hydrostatic Response. *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control* **1993**, *40* (1), 41–49. <https://doi.org/10.1109/58.184997>.
- (61) Nelson, L. J.; Bowen, C. R. Determination of the Piezoelectric Properties of Fine Scale PZT Fibres. *Key Eng. Mater.* **2001**, *206–213*, 1509–1512. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.206-213.1509>.
- (62) Watzka, W.; Seifert, S.; Scholz, H.; Sporn, D.; Schonecker, A.; Seffner, L. Dielectric and Ferroelectric Properties of 1-3 Composites Containing Thin PZT-Fibers. In *ISAF '96. Proceedings of the Tenth IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics*; 1996; Vol. 2, pp 569–572. <https://doi.org/10.1109/ISAF.1996.598042>.
- (63) Steinhausen, R.; Hauke, T.; Beige, H.; Watzka, W.; Lange, U.; Sporn, D.; Gebhardt, S.; Schönecker, A. Properties of Fine Scale Piezoelectric PZT Fibers with Different Zr Content. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2001**, *21* (10), 1459–1462. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00041-3).
- (64) Kozielski, L.; Clemens, F.; Lusiola, T.; Pilch, M. Uniaxial Extrusion as an Enhancement Method of Piezoelectric Properties of Ceramic Micro Fibers. *J. Alloys Compd.* **2016**, *687*, 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.050>.
- (65) Bortolani, F.; del Campo, A.; Fernandez, J. F.; Clemens, F.; Rubio-Marcos, F. High Strain in (K,Na)NbO₃-Based Lead-Free Piezoelectric Fibers. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (12), 3838–3848. <https://doi.org/10.1021/cm501538x>.
- (66) Gao, J.; Xue, D.; Liu, W.; Zhou, C.; Ren, X. Recent Progress on BaTiO₃-Based Piezoelectric Ceramics for Actuator Applications. *Actuators* **2017**, *6* (3), 24. <https://doi.org/10.3390/act6030024>.
- (67) Brei, D.; Cannon, B. J. Piezoceramic Hollow Fiber Active Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2004**, *64* (2), 245–261. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00259-8](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00259-8).
- (68) Lin, Y.; Sodano, H. A. Concept and Model of a Piezoelectric Structural Fiber for Multifunctional Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, *68* (7), 1911–1918. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.12.017>.
- (69) Danko, G. A.; Popovich, D.; Dogan, F. Piezoelectric Fibers Produced by the Fibrous Monolith Technique. In *Proceedings of the 21st Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures—A: Ceramic Engineering and Science*

- Proceedings*; John Wiley & Sons, Ltd, 1997; pp 87–94.
<https://doi.org/10.1002/9780470294437.ch9>.
- (70) Qiu, J.; Tani, J.; Yamada, N.; Takahashi, H. Fabrication of Piezoelectric Fibers with Metal Core. In *Smart Structures and Materials 2003: Active Materials: Behavior and Mechanics*; International Society for Optics and Photonics, 2003; Vol. 5053, pp 475–483.
<https://doi.org/10.1117/12.484355>.
- (71) Sebald, G.; Qiu, J.; Guyomar, D.; Hoshi, D. Modeling and Characterization of Piezoelectric Fibers with Metal Core. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44* (8R), 6156.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.44.6156>.
- (72) Hajjaji, A.; Benayad, A.; Sebald, G.; Pruvost, S.; Guiffard, B.; Qiu, J.; Guyomar, D. Synthesis and Characterization of 0.65Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.35PbTiO₃ Fibers with Pt Core. *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43* (3), 493–501.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.11.020>.
- (73) Bowland, C.; Zhou, Z.; Sodano, H. A. Multifunctional Barium Titanate Coated Carbon Fibers. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24* (40), 6303–6308.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201401417>.
- (74) Sato, H.; Shimojo, Y.; Sekiya, T. Development of the Piezoelectric Fiber and Application for the Smart Board. In *Smart Materials, Structures, and Systems*; International Society for Optics and Photonics: Bangalore, India, 2003; Vol. 5062, pp 292–296.
<https://doi.org/10.1117/12.514404>.
- (75) Bowland, C. C.; Sodano, H. A. Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Phase BaTiO₃ on Carbon Fiber with Enhanced Electromechanical Coupling. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (13), 7893–7906. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0994-9>.
- (76) Bowland, C. C.; Sodano, H. A. Hydrothermal Synthesis of Tetragonal Phase BaTiO₃ on Carbon Fiber with Enhanced Electromechanical Coupling. *J. Mater. Sci.* **2017**, *52* (13), 7893–7906. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0994-9>.
- (77) Newnham, R. E. *Properties of Materials: Anisotropy, Symmetry, Structure*; Oxford University Press, 2005.
- (78) Ferrari, B.; Moreno, R. EPD Kinetics: A Review. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, *30* (5), 1069–1078. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.08.022>.
- (79) Boccaccini, A. R.; Biest, O. van der; Talbot, J. B.; Division, E. S. E.; Foundation (U.S.), E. *Electrophoretic Deposition, Fundamentals and Applications: Proceedings of the International Symposium*; The Electrochemical Society, 2002.
- (80) Besra, L.; Liu, M. A Review on Fundamentals and Applications of Electrophoretic Deposition (EPD). *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52* (1), 1–61.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- (81) Sarkar, P.; De, D.; Rho, H. Synthesis and Microstructural Manipulation of Ceramics by Electrophoretic Deposition. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39* (3), 819–823.
<https://doi.org/10.1023/B:JMISC.0000012909.46419.0e>.
- (82) Boccaccini, A. R.; Zhitomirsky, I. Application of Electrophoretic and Electrolytic Deposition Techniques in Ceramics Processing. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2002**, *6* (3), 251–260. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00080-3](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00080-3).
- (83) Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides. *Chem. Mater.* **2000**, *12* (5), 1195–1204. <https://doi.org/10.1021/cm990447a>.

- (84) Lin, Y.; Shaffer, J. W.; Sodano, H. A. Electrolytic Deposition of PZT on Carbon Fibers for Fabricating Multifunctional Composites. *Smart Mater. Struct.* **2010**, *19* (12), 124004. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/12/124004>.
- (85) Louh, R.-F.; Hsu, Y.-H. Fabrication of Barium Titanate Ferroelectric Layers by Electrophoretic Deposition Technique. *Mater. Chem. Phys.* **2003**, *79* (2), 226–229. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00264-X](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00264-X).
- (86) Kim, J.-W.; Heinrich, J. G. Influence of Processing Parameters on Microstructure and Ferroelectric Properties of PZT-Coated SiC Fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2005**, *25* (9), 1637–1645. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.011>.
- (87) Lin, Y.; Sodano, H. A. Fabrication and Electromechanical Characterization of a Piezoelectric Structural Fiber for Multifunctional Composites. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19* (4), 592–598. <https://doi.org/10.1002/adfm.200800859>.
- (88) Zhitomirsky, I. Electrophoretic and Electrolytic Deposition of Ceramic Coatings on Carbon Fibers. *J. Eur. Ceram. Soc.* **1998**, *18* (7), 849–856. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(97\)00213-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(97)00213-6).
- (89) Zhitomirsky, I. Cathodic Electrodeposition of Ceramic and Organoceramic Materials. Fundamental Aspects. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *97* (1), 279–317. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(01\)00068-9](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(01)00068-9).
- (90) Qin, Y.; Wang, X.; Wang, Z. L. Microfibre–Nanowire Hybrid Structure for Energy Scavenging. *Nature* **2008**, *451* (7180), 809–813. <https://doi.org/10.1038/nature06601>.
- (91) Goel, S.; Kumar, B. A Review on Piezo-/Ferro-Electric Properties of Morphologically Diverse ZnO Nanostructures. *J. Alloys Compd.* **2020**, *816*, 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>.
- (92) H. Malakooti, M.; A. Patterson, B.; Hwang, H.-S.; A. Sodano, H. ZnO Nanowire Interfaces for High Strength Multifunctional Composites with Embedded Energy Harvesting. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (2), 634–643. <https://doi.org/10.1039/C5EE03181H>.
- (93) Groo, L.; Inman, D. J.; Sodano, H. A. In Situ Damage Detection for Fiber-Reinforced Composites Using Integrated Zinc Oxide Nanowires. *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28* (35), 1802846. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802846>.
- (94) Mathur, S. C.; Scheinbeim, J. I.; Newman, B. A. Piezoelectric Properties and Ferroelectric Hysteresis Effects in Uniaxially Stretched Nylon-11 Films. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56* (9), 2419–2425. <https://doi.org/10.1063/1.334294>.
- (95) Harrison, J. S.; Ounaies, Z. Piezoelectric Polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; American Cancer Society, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst427>.
- (96) Dohany, J. E. Fluorine-Containing Polymers, Poly(Vinylidene Fluoride). In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615122504150801.a01>.
- (97) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T. Physical Basis for Piezoelectricity in PVDF. *Ferroelectrics* **1984**, *60* (1), 3–13. <https://doi.org/10.1080/00150198408017504>.
- (98) Lovinger, A. J. *DEVELOPMENTS IN CRYSTALLINE POLYMERS*; Applied science Publications, Ltd., 1982.

- (99) Newman, B. A.; Yoon, C. H.; Pae, K. D.; Scheinbeim, J. I. Piezoelectric Activity and Field-induced Crystal Structure Transitions in Poled Poly(Vinylidene Fluoride) Films. *J. Appl. Phys.* **1979**, *50* (10), 6095–6100. <https://doi.org/10.1063/1.325778>.
- (100) Bystrov, V. S.; Paramonova, E. V.; Bdikin, I. K.; Bystrova, A. V.; Pullar, R. C.; Kholkin, A. L. Molecular Modeling of the Piezoelectric Effect in the Ferroelectric Polymer Poly(Vinylidene Fluoride) (PVDF). *J. Mol. Model.* **2013**, *19* (9), 3591–3602. <https://doi.org/10.1007/s00894-013-1891-z>.
- (101) Wada, Y.; Hayakawa, R. A Model Theory of Piezo- and Pyroelectricity of Poly(Vinylidene Fluoride) Electret. *Ferroelectrics* **1981**, *32* (1), 115–118. <https://doi.org/10.1080/00150198108238681>.
- (102) Furukawa, T.; Wen, J. X.; Suzuki, K.; Takashina, Y.; Date, M. Piezoelectricity and Pyroelectricity in Vinylidene Fluoride/Trifluoroethylene Copolymers. *J. Appl. Phys.* **1984**, *56* (3), 829–834. <https://doi.org/10.1063/1.334016>.
- (103) Katsouras, I.; Asadi, K.; Li, M.; van Driel, T. B.; Kjær, K. S.; Zhao, D.; Lenz, T.; Gu, Y.; Blom, P. W. M.; Damjanovic, D.; Nielsen, M. M.; de Leeuw, D. M. The Negative Piezoelectric Effect of the Ferroelectric Polymer Poly(Vinylidene Fluoride). *Nat. Mater.* **2016**, *15* (1), 78–84. <https://doi.org/10.1038/nmat4423>.
- (104) Egusa, S.; Wang, Z.; Chocat, N.; Ruff, Z. M.; Stolyarov, A. M.; Shemuly, D.; Sorin, F.; Rakich, P. T.; Joannopoulos, J. D.; Fink, Y. Multimaterial Piezoelectric Fibres. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (8), 643–648. <https://doi.org/10.1038/nmat2792>.
- (105) Lu, X.; Qu, H.; Skorobogatiy, M. Piezoelectric Micro- and Nanostructured Fibers Fabricated from Thermoplastic Nanocomposites Using a Fiber Drawing Technique: Comparative Study and Potential Applications. *ACS Nano* **2017**, *11* (2), 2103–2114. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08290>.
- (106) Lund, A.; Hagström, B. Melt Spinning of Poly(Vinylidene Fluoride) Fibers and the Influence of Spinning Parameters on β -Phase Crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (5), 2685–2693. <https://doi.org/10.1002/app.31789>.
- (107) Panda, P. K.; Tambe, S. R.; Thite, A. G. Zinc Oxide Nanorod as Effective Reinforcing Material for Enhancing β Phase Crystal in Poly(Vinylidene Fluoride) Filaments. *J. Compos. Mater.* **2020**, *54* (25), 3833–3839. <https://doi.org/10.1177/0021998320921548>.
- (108) Chapron, D.; Rault, F.; Talbourdet, A.; Lemort, G.; Cochrane, C.; Bourson, P.; Devaux, E.; Campagne, C. In-Situ Raman Monitoring of the Poly(Vinylidene Fluoride) Crystalline Structure during a Melt-Spinning Process. *J. Raman Spectrosc.* **2021**, *52* (5), 1073–1079. <https://doi.org/10.1002/jrs.6081>.
- (109) Cakmak, M.; Teitge, A.; Zachmann, H. G.; White, J. L. On-Line Small-Angle and Wide-Angle x-Ray Scattering Studies on Melt-Spinning Poly(Vinylidene Fluoride) Tape Using Synchrotron Radiation. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1993**, *31* (3), 371–381. <https://doi.org/10.1002/polb.1993.090310316>.
- (110) Martins, P.; Lopes, A. C.; Lanceros-Mendez, S. Electroactive Phases of Poly(Vinylidene Fluoride): Determination, Processing and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39* (4), 683–706. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006>.
- (111) Sukumaran, S.; Chatbouri, S.; Rouxel, D.; Tisserand, E.; Thiebaud, F.; Ben Zineb, T. Recent Advances in Flexible PVDF Based Piezoelectric Polymer Devices for Energy Harvesting Applications. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2021**, *32* (7), 746–780. <https://doi.org/10.1177/1045389X20966058>.

- (112) Talbourdet, A.; Rault, F.; Cayla, A.; Cochrane, C.; Devaux, E.; Gonthier, A.; Lemort, G.; Campagne, C. Development of Mono-Component and Tri-Component Fibres 100% Polymer Based Piezoelectric PVDF to Harvest Energy. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *254*, 072026. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/254/7/072026>.
- (113) Yang, J.; Chen, Q.; Chen, F.; Zhang, Q.; Wang, K.; Fu, Q. Realizing the Full Nanofiller Enhancement in Melt-Spun Fibers of Poly(Vinylidene Fluoride)/Carbon Nanotube Composites. *Nanotechnology* **2011**, *22* (35), 355707. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/35/355707>.
- (114) Soin, N.; H. Shah, T.; C. Anand, S.; Geng, J.; Pornwannachai, W.; Mandal, P.; Reid, D.; Sharma, S.; L. Hadimani, R.; Vatansever Bayramol, D.; Siores, E. Novel “3-D Spacer” All Fibre Piezoelectric Textiles for Energy Harvesting Applications. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (5), 1670–1679. <https://doi.org/10.1039/C3EE43987A>.
- (115) Guo, Z.; Nilsson, E.; Rigdahl, M.; Hagström, B. Melt Spinning of PVDF Fibers with Enhanced β Phase Structure. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130* (4), 2603–2609. <https://doi.org/10.1002/app.39484>.
- (116) Boudriaux, M.; Rault, F.; Cochrane, C.; Lemort, G.; Campagne, C.; Devaux, E.; Courtois, C. Crystalline Forms of PVDF Fiber Filled with Clay Components along Processing Steps. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (14). <https://doi.org/10.1002/app.43244>.
- (117) Bairagi, S.; Wazed Ali, S. A Unique Piezoelectric Nanogenerator Composed of Melt-Spun PVDF/KNN Nanorods Based Nanocomposite Fibre. *Eur. Polym. J.* **2019**. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.043>.
- (118) Yuan, J.-K.; Yao, S.-H.; Dang, Z.-M.; Sylvestre, A.; Genestoux, M.; Bai1, J. Giant Dielectric Permittivity Nanocomposites: Realizing True Potential of Pristine Carbon Nanotubes in Polyvinylidene Fluoride Matrix through an Enhanced Interfacial Interaction. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (13), 5515–5521. <https://doi.org/10.1021/jp1117163>.
- (119) Matsuyama, H.; Rajabzadeh, S.; Karkhanechi, H.; Jeon, S. 1.7 PVDF Hollow Fibers Membranes. In *Comprehensive Membrane Science and Engineering*; Elsevier, 2017; pp 137–189. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.12244-9>.
- (120) Hwang, S. K.; Kwon, O. M.; Hwang, H. Y. Adhesion Characteristics of Piezoelectric Polymer Fibers for Multifunctional Composites; Venice, Italy, 2012.
- (121) Jeong, K.; Kim, D. H.; Chung, Y. S.; Hwang, S. K.; Hwang, H. Y.; Kim, S. S. Effect of Processing Parameters of the Continuous Wet Spinning System on the Crystal Phase of PVDF Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135* (3), 45712. <https://doi.org/10.1002/app.45712>.
- (122) Tascan, M.; Nohut, S. Effects of Process Parameters on the Properties of Wet-Spun Solid PVDF Fibers. *Text. Res. J.* **2014**, *84* (20), 2214–2225. <https://doi.org/10.1177/0040517514535869>.
- (123) Broadhurst, M. G.; Davis, G. T. *Electrets*; Topics in Applied Physics; G. M. Sessler, 1980; Vol. 33.
- (124) Lund, A.; Hagström, B. Melt Spinning of β -Phase Poly(Vinylidene Fluoride) Yarns with and without a Conductive Core. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *120* (2), 1080–1089. <https://doi.org/10.1002/app.33239>.

- (125) Glauß, B.; Steinmann, W.; Walter, S.; Beckers, M.; Seide, G.; Gries, T.; Roth, G. Spinnability and Characteristics of Polyvinylidene Fluoride (PVDF)-Based Bicomponent Fibers with a Carbon Nanotube (CNT) Modified Polypropylene Core for Piezoelectric Applications. *Materials* **2013**, *6* (7), 2642–2661. <https://doi.org/10.3390/ma6072642>.
- (126) Glauß, B.; Jux, M.; Walter, S.; Kubicka, M.; Seide, G.; Wierach, P.; Gries, T.; Roth, G. Poling Effects in Melt-Spun PVDF Bicomponent Fibres. *Key Eng. Mater.* **2015**, *644*, 110–114. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.644.110>.
- (127) Kechiche, M. B.; Bauer, F.; Harzallah, O.; Drean, J.-Y. Development of Piezoelectric Coaxial Filament Sensors P(VDF-TrFE)/Copper for Textile Structure Instrumentation. *Sens. Actuators Phys.* **2013**, *204*, 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.10.007>.
- (128) Grujicic, M.; Sellappan, V.; Omar, M. A.; Seyr, N.; Obieglo, A.; Erdmann, M.; Holzleitner, J. An Overview of the Polymer-to-Metal Direct-Adhesion Hybrid Technologies for Load-Bearing Automotive Components. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *197* (1), 363–373. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.06.058>.
- (129) Liu, W.; Chen, R.; Ruan, X.; Fu, X. Polymeric Piezoelectric Fiber with Metal Core Produced by Electrowetting-Aided Dry Spinning Method. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, *133* (39). <https://doi.org/10.1002/app.43968>.
- (130) Yee, W. A.; Kotaki, M.; Liu, Y.; Lu, X. Morphology, Polymorphism Behavior and Molecular Orientation of Electrospun Poly(Vinylidene Fluoride) Fibers. *Polymer* **2007**, *48* (2), 512–521. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.036>.
- (131) Defebvin, J.; Barrau, S.; Lyskawa, J.; Woisel, P.; Lefebvre, J.-M. Influence of Nitrodopamine-Functionalized Barium Titanate Content on the Piezoelectric Response of Poly(Vinylidene Fluoride) Based Polymer-Ceramic Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2017**, *147*, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.05.001>.
- (132) Yamada, T.; Ueda, T.; Kitayama, T. Piezoelectricity of a High-content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53* (6), 4328–4332. <https://doi.org/10.1063/1.331211>.
- (133) David, C.; Capsal, J.-F.; Laffont, L.; Dantras, E.; Lacabanne, C. Piezoelectric Properties of Polyamide 11/NaNbO₃nanowire Composites. *J. Phys. Appl. Phys.* **2012**, *45* (41), 415305. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/45/41/415305>.
- (134) Qi, F.; Chen, N.; Wang, Q. Preparation of PA11/BaTiO₃ Nanocomposite Powders with Improved Processability, Dielectric and Piezoelectric Properties for Use in Selective Laser Sintering. *Mater. Des.* **2017**, *131*, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.012>.
- (135) Carponcin, D.; Dantras, E.; Laffont, L.; Dandurand, J.; Aridon, G.; Levallois, F.; Cadiergues, L.; Lacabanne, C. Integrated Piezoelectric Function in a High Thermostable Thermoplastic PZT/PEEK Composite. *J. Non-Cryst. Solids* **2014**, *388*, 32–36. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.01.020>.
- (136) Landauer, R. The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures. *J. Appl. Phys.* **1952**, *23* (7), 779–784. <https://doi.org/10.1063/1.1702301>.
- (137) Tuff, W.; Manghera, P.; Tilghman, J.; Van Fossen, E.; Chowdhury, S.; Ahmed, S.; Banerjee, S. BaTiO₃-Epoxy-ZnO-Based Multifunctional Composites: Variation in Electron Transport Properties Due to the Interaction of ZnO Nanoparticles with the Composite Microstructure. *J. Electron. Mater.* **2019**, *48* (8), 4987–4996. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07292-6>.

- (138) Arbatti, M.; Shan, X.; Cheng, Z. Ceramic-Polymer Composites with High Dielectric Constant. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (10), 1369–1372. <https://doi.org/10.1002/adma.200601996>.
- (139) Li, R.; Guo, Q.; Shi, Z.; Pei, J. Effects of Conductive Carbon Black on PZT/PVDF Composites. *Ferroelectrics* **2018**, *526* (1), 176–186. <https://doi.org/10.1080/00150193.2018.1456308>.
- (140) Maxwell, K. S.; Whitcomb, J. D.; Ounaies, Z.; Barhoumi, A. Finite Element Analysis of a Three-Phase Piezoelectric Nanocomposite. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2010**, *21* (11), 1073–1084. <https://doi.org/10.1177/1045389X10375484>.
- (141) Carponcin, D.; Dantras, E.; Dandurand, J.; Aridon, G.; Levallois, F.; Cadiergues, L.; Lacabanne, C. Electrical and Piezoelectric Behavior of Polyamide/PZT/CNT Multifunctional Nanocomposites. *Adv. Eng. Mater.* **2014**, *16* (8), 1018–1025. <https://doi.org/10.1002/adem.201300519>.
- (142) Li, J.; Claude, J.; Norena-Franco, L. E.; Seok, S. I.; Wang, Q. Electrical Energy Storage in Ferroelectric Polymer Nanocomposites Containing Surface-Functionalized BaTiO₃ Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (20), 6304–6306. <https://doi.org/10.1021/cm8021648>.
- (143) Kim, P.; Doss, N. M.; Tillotson, J. P.; Hotchkiss, P. J.; Pan, M.-J.; Marder, S. R.; Li, J.; Calame, J. P.; Perry, J. W. High Energy Density Nanocomposites Based on Surface-Modified BaTiO₃ and a Ferroelectric Polymer. *ACS Nano* **2009**, *3* (9), 2581–2592. <https://doi.org/10.1021/nn9006412>.
- (144) Dai, Z.-H.; Han, J.-R.; Gao, Y.; Xu, J.; He, J.; Guo, B.-H. Increased Dielectric Permittivity of Poly(Vinylidene Fluoride-Co-Chlorotrifluoroethylene) Nanocomposites by Coating BaTiO₃ with Functional Groups Owing High Bond Dipole Moment. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *529*, 560–570. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.065>.
- (145) Dai, Z.-H.; Li, T.; Gao, Y.; Xu, J.; Weng, Y.; He, J.; Guo, B.-H. Improved Dielectric and Energy Storage Properties of Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposites by Strengthening Interfacial Hydrogen-Bonding Interaction. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2018**, *548*, 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.03.056>.
- (146) Mayeen, A.; S, K. M.; Jayalakshmy, M. S.; Thomas, S.; Rouxel, D.; Philip, J.; Bhowmik, R. N.; Kalarikkal, N. Dopamine Functionalization of BaTiO₃: An Effective Strategy for the Enhancement of Electrical, Magnetoelectric and Thermal Properties of BaTiO₃-PVDF-TrFE Nanocomposites. *Dalton Trans.* **2018**, *47* (6), 2039–2051. <https://doi.org/10.1039/C7DT03389C>.
- (147) Yang, D.; Kong, X.; Ni, Y.; Xu, Y.; Huang, S.; Shang, G.; Xue, H.; Guo, W.; Zhang, L. Enhancement of Dielectric Performance of Polymer Composites via Constructing BaTiO₃-Poly(Dopamine)-Ag Nanoparticles through Mussel-Inspired Surface Functionalization. *ACS Omega* **2018**, *3*, 14087–14096. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02367>.
- (148) Luo, H.; Zhou, X.; Ellingford, C.; Zhang, Y.; Chen, S.; Zhou, K.; Zhang, D.; R. Bowen, C.; Wan, C. Interface Design for High Energy Density Polymer Nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (16), 4424–4465. <https://doi.org/10.1039/C9CS00043G>.
- (149) Ren, K.; Liu, Y.; Geng, X.; Hofmann, H. F.; Zhang, Q. M. Single Crystal PMN-PT/Epoxy 1-3 Composite for Energy-Harvesting Application. *IEEE Trans. Ultrason.*

- Ferroelectr. Freq. Control* **2006**, *53* (3), 631–638.
<https://doi.org/10.1109/TUFFC.2006.1610572>.
- (150) Nafari, A.; Sodano, H. A. Electromechanical Modeling and Experimental Verification of a Direct Write Nanocomposite. *Smart Mater. Struct.* **2019**, *28* (4), 045014. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aadb6c>.
- (151) Andrews, C.; Lin, Y.; Sodano, H. A. The Effect of Particle Aspect Ratio on the Electroelastic Properties of Piezoelectric Nanocomposites. *Smart Mater. Struct.* **2010**, *19* (2), 025018. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/19/2/025018>.
- (152) Tang, H.; Lin, Y.; Andrews, C.; Sodano, H. A. Nanocomposites with Increased Energy Density through High Aspect Ratio PZT Nanowires. *Nanotechnology* **2010**, *22* (1), 015702. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/1/015702>.
- (153) Andrews, C.; Lin, Y.; Tang, H.; Sodano, H. A. Influence of Aspect Ratio on Effective Electromechanical Coupling of Nanocomposites with Lead Zirconate Titanate Nanowire Inclusion. *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **2011**, *22* (16), 1879–1886. <https://doi.org/10.1177/1045389X11416025>.
- (154) Osoka, E. C. A Modified Halpin-Tsai Model for Estimating the Modulus of Natural Fiber Reinforced Composites. *International Journal of Engineering Science Invention (IJESI)*.
- (155) Oh, H. J.; Kim, D.-K.; Choi, Y. C.; Lim, S.-J.; Jeong, J. B.; Ko, J. H.; Hahm, W.-G.; Kim, S.-W.; Lee, Y.; Kim, H.; Yeang, B. J. Fabrication of Piezoelectric Poly(1-Lactic Acid)/BaTiO₃ Fibre by the Melt-Spinning Process. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 16339. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-73261-3>.
- (156) Mokhtari, F.; Spinks, G. M.; Fay, C.; Cheng, Z.; Raad, R.; Xi, J.; Foroughi, J. Wearable Electronic Textiles from Nanostructured Piezoelectric Fibers. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, *5* (4), 1900900. <https://doi.org/10.1002/admt.201900900>.
- (157) Mercader, C.; Denis-Lutard, V.; Jestin, S.; Maugey, M.; Derré, A.; Zakri, C.; Poulin, P. Scalable Process for the Spinning of PVA-Carbon Nanotube Composite Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (SUPPL. 1), E191–E196. <https://doi.org/10.1002/app.36308>.
- (158) Kinadjian, N.; Achard, M.-F.; Julián-López, B.; Maugey, M.; Poulin, P.; Prouzet, E.; Backov, R. ZnO/PVA Macroscopic Fibers Bearing Anisotropic Photonic Properties. *Adv. Funct. Mater.* **2012**, *22* (19), 3994–4003. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200360>.
- (159) Biette, L.; Carn, F.; Maugey, M.; Achard, M.-F.; Maquet, J.; Steunou, N.; Livage, J.; Serier, H.; Backov, R. Macroscopic Fibers of Oriented Vanadium Oxide Ribbons and Their Application as Highly Sensitive Alcohol Microsensors. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (24), 2970–2974. <https://doi.org/10.1002/adma.200501368>.
- (160) Zhang, M.; Gao, T.; Wang, J.; Liao, J.; Qiu, Y.; Xue, H.; Shi, Z.; Xiong, Z.; Chen, L. Single BaTiO₃ Nanowires-Polymer Fiber Based Nanogenerator. *Nano Energy* **2015**, *11*, 510–517. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.028>.
- (161) Lee, M.; Chen, C.-Y.; Wang, S.; Cha, S. N.; Park, Y. J.; Kim, J. M.; Chou, L.-J.; Wang, Z. L. A Hybrid Piezoelectric Structure for Wearable Nanogenerators. *Adv. Mater.* **2012**, *24* (13), 1759–1764. <https://doi.org/10.1002/adma.201200150>.
- (162) Dong, K.; Peng, X.; Wang, Z. L. Fiber/Fabric-Based Piezoelectric and Triboelectric Nanogenerators for Flexible/Stretchable and Wearable Electronics and Artificial Intelligence. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (5), 1902549. <https://doi.org/10.1002/adma.201902549>.

- (163) Esfahani, H.; Jose, R.; Ramakrishna, S. Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications. *Materials* **2017**, *10* (11), 1238. <https://doi.org/10.3390/ma10111238>.
- (164) Krajewski, A. S.; Magniez, K.; Helmer, R. J. N.; Schrank, V. Piezoelectric Force Response of Novel 2D Textile Based PVDF Sensors. *IEEE Sens. J.* **2013**, *13* (12), 4743–4748. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2013.2274151>.
- (165) Tajitsu, Y. Development of Electric Control Catheter and Tweezers for Thrombosis Sample in Blood Vessels Using Piezoelectric Polymeric Fibers. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (11–12), 907–913. <https://doi.org/10.1002/pat.817>.
- (166) Nilsson, E.; Lund, A.; Jonasson, C.; Johansson, C.; Hagström, B. Poling and Characterization of Piezoelectric Polymer Fibers for Use in Textile Sensors. *Sens. Actuators Phys.* **2013**, *201*, 477–486. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2013.08.011>.
- (167) Talbourdet, A.; Rault, F.; Lemort, G.; Cochrane, C.; Devaux, E.; Campagne, C. 3D Interlock Design 100% PVDF Piezoelectric to Improve Energy Harvesting. *Smart Mater. Struct.* **2018**, *27* (7), 075010. <https://doi.org/10.1088/1361-665X/aab865>.
- (168) Zhang, M.; Gao, T.; Wang, J.; Liao, J.; Qiu, Y.; Yang, Q.; Xue, H.; Shi, Z.; Zhao, Y.; Xiong, Z.; Chen, L. A Hybrid Fibers Based Wearable Fabric Piezoelectric Nanogenerator for Energy Harvesting Application. *Nano Energy* **2015**, *13*, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.034>.
- (169) Lund, A.; Rundqvist, K.; Nilsson, E.; Yu, L.; Hagström, B.; Müller, C. Energy Harvesting Textiles for a Rainy Day: Woven Piezoelectrics Based on Melt-Spun PVDF Microfibres with a Conducting Core. *Npj Flex. Electron.* **2018**, *2* (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41528-018-0022-4>.
- (170) Åkerfeldt, M.; Nilsson, E.; Gillgard, P.; Walkenström, P. Textile Piezoelectric Sensors – Melt Spun Bi-Component Poly(Vinylidene Fluoride) Fibres with Conductive Cores and Poly(3,4-Ethylene Dioxothiophene)-Poly(Styrene Sulfonate) Coating as the Outer Electrode. *Fash. Text.* **2014**, *1* (1), 13. <https://doi.org/10.1186/s40691-014-0013-6>.
- (171) Åkerfeldt, M.; Lund, A.; Walkenström, P. Textile Sensing Glove with Piezoelectric PVDF Fibers and Printed Electrodes of PEDOT:PSS. *Text. Res. J.* **2015**, *85* (17), 1789–1799. <https://doi.org/10.1177/0040517515578333>.
- (172) Anderson, T. H.; Yu, J.; Estrada, A.; Hammer, M. U.; Waite, J. H.; Israelachvili, J. N. The Contribution of DOPA to Substrate–Peptide Adhesion and Internal Cohesion of Mussel-Inspired Synthetic Peptide Films. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (23), 4196–4205. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000932>.
- (173) Tóth, I. Y.; Szekeres, M.; Turcu, R.; Sáringer, S.; Illés, E.; Nesztor, D.; Tombácz, E. Mechanism of in Situ Surface Polymerization of Gallic Acid in an Environmental-Inspired Preparation of Carboxylated Core-Shell Magnetite Nanoparticles. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* **2014**, *30* (51), 15451–15461. <https://doi.org/10.1021/la5038102>.
- (174) Postma, A.; Yan, Y.; Wang, Y.; Zelikin, A. N.; Tjijto, E.; Caruso, F. Self-Polymerization of Dopamine as a Versatile and Robust Technique to Prepare Polymer Capsules. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (14), 3042–3044. <https://doi.org/10.1021/cm901293e>.
- (175) Torres-Canas, F.; Yuan, J.; Ly, I.; Neri, W.; Colin, A.; Poulin, P. Inkjet Printing of Latex-Based High-Energy Microcapacitors. *Adv. Funct. Mater.* **2019**, *29* (31), 1901884. <https://doi.org/10.1002/adfm.201901884>.

- (176) Blanco López, M. C.; Rand, B.; Riley, F. L. The Isoelectric Point of BaTiO₃. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2000**, *20* (2), 107–118. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00137-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00137-5).
- (177) Griffin, W. C. Classification of Surface-Active Agents by “HLB.” *J. Soc. Cosmet. Chem.* **1949**, *1*, 311–326.
- (178) Lu, D.; Maasch, M.; Penirschke, A.; Zheng, Y.; Damm, C.; Jakoby, R. Broadband Permittivity Characterization of Polyvinyl-Alcohol Film for Humidity Sensing Applications. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* **2016**, *64* (10), 3255–3263. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2016.2597835>.
- (179) Van Etten, E. A.; Ximenes, E. S.; Tarasconi, L. T.; Garcia, I. T. S.; Forte, M. M. C.; Boudinov, H. Insulating Characteristics of Polyvinyl Alcohol for Integrated Electronics. *Thin Solid Films* **2014**, *568*, 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.07.051>.
- (180) Garnett, J. C. M.; Larmor, J. XII. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Contain. Pap. Math. Phys. Character* **1904**, *203* (359–371), 385–420. <https://doi.org/10.1098/rsta.1904.0024>.
- (181) Jayasundere, N.; Smith, B. V. Dielectric Constant for Binary Piezoelectric 0-3 Composites. *J. Appl. Phys.* **1998**, *73* (5), 2462. <https://doi.org/10.1063/1.354057>.
- (182) Yamada, T.; Ueda, T.; Kitayama, T. Piezoelectricity of a High-content Lead Zirconate Titanate/Polymer Composite. *J. Appl. Phys.* **1982**, *53* (6), 4328–4332. <https://doi.org/10.1063/1.331211>.
- (183) Gorman, W. G.; Hall, G. D. Use of Dielectric Constants in the Classification of Surfactants. *J. Pharm. Sci.* **1963**, *52* (5), 442–446. <https://doi.org/10.1002/jps.2600520508>.
- (184) Capsal, J.-F.; Dantras, E.; Laffont, L.; Dandurand, J.; Lacabanne, C. Nanotexture Influence of BaTiO₃ Particles on Piezoelectric Behaviour of PA 11/BaTiO₃ Nanocomposites. *J. Non-Cryst. Solids* **2010**, *356* (11), 629–634. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2009.06.050>.
- (185) I. Mahdi, R.; Abd. Majid, W. H. Piezoelectric and Pyroelectric Properties of BNT-Base Ternary Lead-Free Ceramic–Polymer Nanocomposites under Different Poling Conditions. *RSC Adv.* **2016**, *6* (84), 81296–81309. <https://doi.org/10.1039/C6RA12033D>.
- (186) Dal Corso, A.; Posternak, M.; Resta, R.; Baldereschi, A. Ab Initio Study of Piezoelectricity and Spontaneous Polarization in ZnO. *Phys. Rev. B* **1994**, *50* (15), 10715–10721. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.10715>.
- (187) Yang, Y. C.; Song, C.; Zeng, F.; Pan, F.; Xie, Y. N.; Liu, T. V⁵⁺ Ionic Displacement Induced Ferroelectric Behavior in V-Doped ZnO Films. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (24), 242903. <https://doi.org/10.1063/1.2748081>.
- (188) Gupta, M. K.; Kumar, B. High T_c Ferroelectricity in V-Doped ZnO Nanorods. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (38), 14559–14562. <https://doi.org/10.1039/C1JM12107C>.
- (189) Yang, Y. C.; Song, C.; Wang, X. H.; Zeng, F.; Pan, F. Giant Piezoelectric D₃₃ Coefficient in Ferroelectric Vanadium Doped ZnO Films. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (1), 012907. <https://doi.org/10.1063/1.2830663>.
- (190) Shin, S.-H.; Kim, Y.-H.; Lee, M. H.; Jung, J.-Y.; Seol, J. H.; Nah, J. Lithium-Doped Zinc Oxide Nanowires–Polymer Composite for High Performance Flexible Piezoelectric Nanogenerator. *ACS Nano* **2014**, *8* (10), 10844–10850. <https://doi.org/10.1021/nm5046568>.

- (191) Goel, S.; Sinha, N.; Yadav, H.; Joseph, A. J.; Kumar, B. Experimental Investigation on the Structural, Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties of La Doped ZnO Nanoparticles and Their Application in Dye-Sensitized Solar Cells. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **2017**, *91*, 72–81. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2017.04.010>.
- (192) Goel, S.; Sinha, N.; Yadav, H.; Godara, S.; Joseph, A. J.; Kumar, B. Ferroelectric Gd-Doped ZnO Nanostructures: Enhanced Dielectric, Ferroelectric and Piezoelectric Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2017**, *202*, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.067>.
- (193) Rajagopalan, P.; Jakhar, P.; Palani, I. A.; Singh, V.; Kim, S. J. Elucidations on the Effect of Lanthanum Doping in ZnO Towards Enhanced Performance Nanogenerators. *Int. J. Precis. Eng. Manuf.-Green Technol.* **2020**, *7* (1), 77–87. <https://doi.org/10.1007/s40684-019-00151-z>.
- (194) Wang, J.; Chen, R.; Xiang, L.; Komarneni, S. Synthesis, Properties and Applications of ZnO Nanomaterials with Oxygen Vacancies: A Review. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (7), 7357–7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>.
- (195) Jia, T.; Wang, W.; Long, F.; Fu, Z.; Wang, H.; Zhang, Q. Fabrication, Characterization and Photocatalytic Activity of La-Doped ZnO Nanowires. *J. Alloys Compd.* **2009**, *484* (1), 410–415. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.153>.
- (196) Zargar, R. A.; Arora, M.; Ahmad, M.; Hafiz, A. K. Synthesis and Characterization of Vanadium Doped Zinc Oxide Thick Film for Chemical Sensor Application. *J. Mater.* **2015**, *2015*, 196545. <https://doi.org/10.1155/2015/196545>.
- (197) Ali, H. S.; Alghamdi, A. S.; Murtaza, G.; Arif, H. S.; Naeem, W.; Farid, G.; Sharif, S.; Ashiq, M. G. B.; Shabbir, S. A. Facile Microemulsion Synthesis of Vanadium-Doped ZnO Nanoparticles to Analyze the Compositional, Optical, and Electronic Properties. *Materials* **2019**, *12* (5), 821. <https://doi.org/10.3390/ma12050821>.
- (198) Tahir, N.; Hussain, S. T.; Usman, M.; Hasanain, S. K.; Mumtaz, A. Effect of Vanadium Doping on Structural, Magnetic and Optical Properties of ZnO Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255* (20), 8506–8510. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.06.003>.
- (199) Pandey, R.; Khandelwal, G.; Anand Palani, I.; Singh, V.; Kim, S.-J. A La-Doped ZnO Ultra-Flexible Flutter-Piezoelectric Nanogenerator for Energy Harvesting and Sensing Applications: A Novel Renewable Source of Energy. *Nanoscale* **2019**, *11* (29), 14032–14041. <https://doi.org/10.1039/C9NR02560J>.
- (200) Laurenti, M.; Castellino, M.; Perrone, D.; Asvarov, A.; Canavese, G.; Chiolerio, A. Lead-Free Piezoelectrics: V³⁺ to V⁵⁺ Ion Conversion Promoting the Performances of V-Doped Zinc Oxide. *Sci. Rep.* **2017**, *7*. <https://doi.org/10.1038/srep41957>.
- (201) Goel, S.; Kumar, B. A Review on Piezo-/Ferro-Electric Properties of Morphologically Diverse ZnO Nanostructures. *J. Alloys Compd.* **2020**, *816*, 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>.
- (202) Shin, S.-H.; Kwon, Y. H.; Lee, M. H.; Jung, J.-Y.; Seol, J. H.; Nah, J. A Vanadium-Doped ZnO Nanosheets–Polymer Composite for Flexible Piezoelectric Nanogenerators. *Nanoscale* **2016**, *8* (3), 1314–1321. <https://doi.org/10.1039/C5NR07185B>.
- (203) Zhu, H.; Yang, D.; Zhang, H. A Simple and Novel Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods. *Inorg. Mater.* **2006**, *42* (11), 1210–1214. <https://doi.org/10.1134/S0020168506110070>.

- (204) Kinadjian, N. Chimie Intégrative Dédiee Aux Morphosynthèses de Matériaux Composites Multi-Échelles et Études de Leurs Applications En Photoluminescence, Photocatalyse et Photovoltaïque. These de doctorat, Bordeaux, 2014.
- (205) Joshi, R.; Kumar, P.; Gaur, A.; Asokan, K. Structural, Optical and Ferroelectric Properties of V Doped ZnO. *Appl. Nanosci.* **2014**, *4* (5), 531–536. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0231-z>.
- (206) Yang, Y. C.; Song, C.; Zeng, F.; Pan, F.; Xie, Y. N.; Liu, T. V⁵⁺ Ionic Displacement Induced Ferroelectric Behavior in V-Doped ZnO Films. *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90* (24), 242903. <https://doi.org/10.1063/1.2748081>.
- (207) Wang, J.; Chen, R.; Xiang, L.; Komarneni, S. Synthesis, Properties and Applications of ZnO Nanomaterials with Oxygen Vacancies: A Review. *Ceram. Int.* **2018**, *44* (7), 7357–7377. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>.
- (208) Charpentier, C. Investigation of Deposition Conditions and Annealing Treatments on Sputtered ZnO:Al Thin Films: Material Properties and Application to Microcrystalline Silicon Solar Cells. phdthesis, Ecole Polytechnique X, 2012.
- (209) Alexandre, M.; Bessagnet, C.; David, C.; Dantras, E.; Lacabanne, C. Piezoelectric Properties of Polymer/Lead-Free Ceramic Composites. *Phase Transit.* **2016**, *89* (7–8), 708–716. <https://doi.org/10.1080/01411594.2016.1206898>.
- (210) Pan, H.; Zhu, G.; Chao, X.; Wei, L.; Yang, Z. Properties of NaNbO₃ Powders and Ceramics Prepared by Hydrothermal Reaction. *Mater. Chem. Phys.* **2011**, *126* (1), 183–187. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.042>.
- (211) Zhu, H.; Zheng, Z.; Gao, X.; Huang, Y.; Yan, Z.; Zou, J.; Yin, H.; Zou, Q.; Kable, S. H.; Zhao, J.; Xi, Y.; Martens, W. N.; Frost, R. L. Structural Evolution in a Hydrothermal Reaction between Nb₂O₅ and NaOH Solution: From Nb₂O₅ Grains to Microporous Na₂Nb₂O₆·2/3H₂O Fibers and NaNbO₃ Cubes. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (7), 2373–2384. <https://doi.org/10.1021/ja056301w>.
- (212) Ji, S.; Liu, H.; Sang, Y.; Liu, W.; Yu, G.; Leng, Y. Synthesis, Structure, and Piezoelectric Properties of Ferroelectric and Antiferroelectric NaNbO₃ Nanostructures. *CrystEngComm* **2014**, *16* (32), 7598–7604. <https://doi.org/10.1039/C4CE01116C>.
- (213) Xu, H.; Nyman, M.; Nenoff, T. M.; Navrotsky, A. Prototype Sandia Octahedral Molecular Sieve (SOMS) Na₂Nb₂O₆·H₂O: Synthesis, Structure and Thermodynamic Stability. *Chem. Mater.* **2004**, *16* (10), 2034–2040. <https://doi.org/10.1021/cm035066i>.
- (214) Mercader, C.; Jaillet, C.; Lachman, N.; Zakri, C.; Maugey, M.; Wagner, H. D.; Poulin, P. Sensitivity of Carbon Nanotubes to the Storage of Stress in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32* (24), 1993–1997. <https://doi.org/10.1002/marc.201100577>.
- (215) Behrendt, N.; Zhang, X.; Bergmann, B.; Sessler, G. M. Piezoelectricity of Cellular Polypropylene Films Expanded by a Dichloromethane Evaporation Process. *Adv. Eng. Mater.* **2008**, *10* (1–2), 120–125. <https://doi.org/10.1002/adem.200700216>.
- (216) Cho, S.-D.; Lee, S.-Y.; Hyun, J.-G.; Paik, K.-W. Comparison of Theoretical Predictions and Experimental Values of the Dielectric Constant of Epoxy/BaTiO₃ Composite Embedded Capacitor Films. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2005**, *16* (2), 77–84. <https://doi.org/10.1007/s10854-005-6454-3>.
- (217) CHAN, H. L. .; CHEUNG, M. .; CHOY, C. . Study on BaTiO₃/P(VDF-TrFE) 0-3 Composites. *Ferroelectrics* **1999**, *224* (1), 113–120. <https://doi.org/10.1080/00150199908210557>.

- (218) Joshi, R.; Kumar, P.; Gaur, A.; Asokan, K. Structural, Optical and Ferroelectric Properties of V Doped ZnO. *Appl. Nanosci.* **2014**, *4* (5), 531–536. <https://doi.org/10.1007/s13204-013-0231-z>.

Titre : Synthèse de bâtonnets inorganiques piézoélectriques et mise en forme de fibres composites piézoélectriques

La conversion piézoélectrique des vibrations mécaniques en énergie électrique est une approche prometteuse pour alimenter l'électronique embarquée et pour développer de nouveaux capteurs. Les matériaux piézoélectriques conventionnels se présentent généralement sous la forme de films minces ou de cristaux fragiles. La mise en œuvre de matériaux piézoélectriques sous forme de fibres flexibles permettrait leur incorporation dans des textiles intelligents et de nouvelles structures fonctionnelles. Les fibres inorganiques ont des propriétés piézoélectriques exceptionnelles mais sont très fragiles. Les fibres polymères organiques sont flexibles mais ne rivalisent pas encore avec les matériaux inorganiques en termes d'efficacité piézoélectrique. Dans ce travail, nous combinons l'efficacité des matériaux inorganiques piézoélectriques, comme inclusions, et la flexibilité de l'alcool polyvinylique, comme matrice. Les fibres composites sont fabriquées par un procédé conventionnel de filage par voie humide. Les propriétés piézoélectriques et mécaniques des films et des fibres composites sont comparées. Les composites sont chargés de particules de BaTiO₃, de nano-bâtonnets de ZnO dopé ou de de NaNbO₃. La forme anisotrope du ZnO et du NaNbO₃ est utilisée pour favoriser le transfert des contraintes mécaniques de la matrice polymère vers les particules piézoélectriques. La synthèse hydrothermale de ZnO dopé au lanthane ou au vanadium et de NaNbO₃ sont détaillées. L'effet de la fonctionnalisation des particules par l'acide gallique ou de la dopamine sur les propriétés électromécanique est aussi présenté.

Mots clés : piézoélectrique – fibre – textile intelligents – procédé – filage – composites

Title: Syntheses of piezoelectric inorganic rods and piezoelectric composite fiber process

Piezoelectric conversion of mechanical vibrations into electrical energy is a promising approach to power embedded electronics and to develop new sensing technologies. Conventional piezoelectric materials are usually under the form of thin films or brittle crystals. Having piezoelectric materials under the form of flexible fibers would allow their implementation in smart textiles and new functional structures. Inorganic fibers have remarkable piezoelectric properties but are highly brittle. Organic polymer fibers are flexible but do not yet compete with inorganic materials in terms of piezoelectric efficiency. In this work, we combine the efficiency of piezoelectric inorganic materials, as inclusions, and the flexibility of poly(vinyl alcohol), as the matrix. Fiber composites are made by a conventional and scalable wet-spinning process. The piezoelectric and mechanical properties of composite films and fibers are compared. The composites are loaded with BaTiO₃ particles, doped ZnO or NaNbO₃ nanowires. The anisotropic shape of ZnO and NaNbO₃ is used to promote the mechanical stress transfer from the polymer matrix to the piezoelectric particles. The hydrothermal syntheses of doped ZnO with lanthanum or vanadium and NaNbO₃ are detailed. The effect of gallic acid and dopamine coatings onto the particles on the electromechanical properties are also presented.

Keywords: piezoelectric – fiber - smart textiles – process – fiber spinning - composites

Centre de Recherche Paul Pascal

[Groupe Nanotubes et Graphène (NTG), UMR 5031, Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac]