

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
Faculté de Génie Electrique et d'Informatique
Département d'Electronique



THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Electronique

Présentée par :

M^{me} CHELLI Zakia épouse GANA

Thème :

Elaboration de Structures Piézoélectriques Flexibles
Performantes : Applications en Nano-générateur et Capteurs

Date de soutenance : 27 / 06 / 2023

Devant le jury d'examen :

- | | | | |
|------------------------|------------|-------|-----------------------|
| • M. BENNAMANE Kamal | Professeur | UMMTO | Président |
| • M. ACHOUR Hakim | Professeur | UMMTO | Directeur de thèse |
| • M. CHAOUCHI Ahcène | Professeur | UMMTO | Co-directeur de thèse |
| • M. BOUMCHEDDA Khaled | Professeur | UMBB | Examineur |
| • M. LAMROUS Omar | Professeur | UMMTO | Examineur |

Dédicaces

Je dédie ce travail

A toute ma famille :

Mes très chers parents MOHAMMED et FATMA

Mes chers frères NABIL et MASSI

Mes chères petites sœurs LINA et LITICIA

Mon cher époux MASSINE

Mon petit ange SALAH ANIR

Ma chère belle-mère NACIRA

Mon cher beau-frère JUBA

A la mémoire de mon beau-père SALAH

A la mémoire de mon grand-père AMAR

A mes grands-parents, oncles, tantes, cousins et cousines

A tous mes amis

Remerciements

*Avant tout, je remercie **Dieu** tout puissant, pour la santé et le moral qu'il a su m'accorder, et sans qui rien ne saurait être possible.*

Ce travail de recherche s'est déroulé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimiques « LCAGC » à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur **ACHOUR Hakim** professeur et chef de département d'Électronique au sein de l'Université de Tizi-Ouzou, d'avoir dirigé ce travail. J'ai été ravie d'avoir travaillé en sa compagnie car outre son appui scientifique, il a toujours été là pour me soutenir et me conseiller au cours de l'élaboration de cette thèse.*

*J'dresse aussi mes vifs remerciements à Monsieur **CHAOUCHI Ahcène** professeur et directeur de LCAGC à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, de m'avoir accueilli dans son laboratoire et co-encadré ce travail de recherche. J'exprime mes plus sincères reconnaissances pour toute son aide, sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour ses encouragements.*

*Vive reconnaissance à Monsieur **LAGHROUCHE Mourad**, Vice-doyen chargé de la post-graduation et de la recherche scientifique, pour sa disponibilité, ses pertinentes remarques et ses conseils.*

*Je tiens aussi à remercier Monsieur **HAJJAJI Abdelowahed**, qui m'a accueilli pendant mes stages de recherche*

au sein du laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Energie (LABSIPE) à l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées (ENSA) d'El-Jadida, Maroc. Je le remercie vivement pour sa générosité, sa gentillesse et l'opportunité qu'il m'a donné de travailler avec lui.

*J'adresse aussi mes sincères remerciements à Monsieur **Yannick LORGOILLOUX** et toute l'équipe du laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés (LMCPA) de l'Université de Valenciennes pour leur aide précieuse, générosité et contribution à la caractérisation de nos matériaux composites.*

*Je remercie profondément toute ma famille : **parents, frères et sœurs** qui m'ont toujours apporté ce dont j'ai le besoin de réussir dans tous mes projets. Un grand merci aussi à **ma belle-famille** qui m'a inlassablement soutenu en particulier mon époux **GANNA Massine** qui a été toujours présent durant ces années de recherches.*

*Je remercie chaleureusement l'ensemble **des docteurs et doctorants** du laboratoire LCAGC pour leur aide et conseils en particulier **SAIDI Malika**.*

*Je tiens à exprimer le plaisir que j'ai eu à travailler au laboratoire LABSIPE de l'ENSA, merci à toutes les personnes qui m'ont aidé durant mes stages en particulier **YESSARI Madiha**.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur **BENNAMANE Kamal**, Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de cette thèse.*

*Un grand merci aux membres du jury, Monsieur **BOUMCHEDDA Khaled** Professeur à l'Université M'hamed Bougara de Boumerdes et Monsieur **LAMROUS Omar** Professeur à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, qui ont bien accepté d'examiner ce travail de recherche.*

*Au final, mes remerciements pour toutes **les personnes** qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*

RESUME

Grâce aux avancées technologiques actuelles des matériaux piézoélectriques flexibles, plusieurs domaines d'applications sont apparus. Ces matériaux qui ont la capacité de convertir les vibrations mécaniques présentes dans l'environnement en électricité peuvent permettre de rendre les dispositifs et systèmes électroniques embarqués autonomes en énergie. Les céramiques $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) sont les matériaux les plus utilisées, mais elles sont rigides voire dangereuses pour la santé. Actuellement, ces matériaux sont progressivement remplacés par les polymères électro-actifs (EAPs) dans plusieurs domaines d'applications comme l'automobile et l'aéronautique. Ils présentent des propriétés intéressantes telles que la légèreté, le faible coût et la flexibilité. Leur principal inconvénient est leur nécessaire polarisation électrique. Ce travail s'intéresse à l'élaboration d'un nouveau type de matériau piézocomposite flexible sans plomb à base d'une matrice polyuréthane (PU) renforcée par des particules ferroélectriques $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ abrégée NKLNT. Le composite PU/NKLNT utilisé dans le cadre de nos recherches a ainsi été utilisé dans le domaine de la récupération d'énergie où une puissance maximale de $4.38\mu\text{W}$ est obtenue. Il a été aussi utilisé comme capteur de vibrations appliqué au diagnostic de défauts dans les machines électriques et comme capteur de flexion des doigts afin de traduire la langue des signes pour des personnes sourdes muettes.

Mots-clés : matériaux piézoélectriques flexibles ; PZT ; EAPs ; composite PU/NKLNT ; récupération d'énergie ; capteur de vibrations ; capteur de flexion.

ABSTRACT

Thanks to the current technological advances in flexible piezoelectric materials, several areas of application have appeared. These materials, which have the ability to convert mechanical vibrations present in the environment into electricity, can be used to make embedded electronic devices and systems autonomous in energy. $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) ceramics are the most used materials, but they are rigid and even dangerous for health. Currently, these materials are gradually being replaced by electro-active polymers (EAPs) in several fields of application such as automotive and aerospace. They present interesting properties such as lightness, low cost and flexibility. Their main drawback is their necessary electrical polarization. This work focuses on the development of a new type of lead-free flexible piezocomposite material based on a polyurethane (PU) matrix reinforced with ferroelectric particles $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90}\text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ abbreviated NKLNT. The PU/NKLNT composite used in our research has been used in the field of energy recovery where a maximum power of $4.38\mu\text{W}$ is recovered. It has also been used as a vibration sensor applied to the diagnosis of faults in electrical machines and as a finger flexion sensor to translate sign language for deaf mute people.

Keywords : piezoelectric materials ; PZT ; EAPs ; PU/NKLNT composite ; energy harvesting ; vibration sensor ; flexion sensor.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	16
CHAPITRE I. ETAT DE L'ART	4
I. Généralités sur les ressources énergétiques ambiantes	5
I.1 Energie photovoltaïque	6
I.2 Energie thermoélectrique	7
I.3 Energie humaine	7
I.4 Energie mécanique	8
I.4.1 Transduction électromagnétique	9
I.4.2 Transduction électrostatique	10
I.4.3 Transduction piézoélectrique	11
I.4.4 Comparaison entre les différentes techniques de récupération d'énergie ---	12
II. Généralités sur les matériaux	13
II.1 Matériaux Diélectriques	13
II.2 Pyroélectricité	14
II.3 Ferroélectricité	14
II.3.1 Définition	14
II.3.2 La polarisation	15
II.3.2.1 La polarisation électronique ou atomique Pe	15
II.3.2.2 La polarisation atomique (ou ionique) Pa	15
II.3.2.3 La polarisation par charges d'espace Pc (ou interfaciale)	15
II.3.2.4 La polarisation dipolaire Pd	16
II.3.3 Cycle d'hystérésis	17
II.4 Piézoélectricité	18
II.4.1 Définition	18
II.4.2 Matériaux piézoélectriques	19
II.4.2.1 Les cristaux	20
II.4.2.2 Les céramiques	20
II.4.2.3 Les polymères	21
II.4.2.4 Les composites	22
II.4.3 Equations et coefficients piézoélectriques	28

II.4.3.1	Mise en équations	28
II.4.3.2	Coefficient de couplage kt	32
II.4.3.3	Facteur de qualité mécanique Qm	33
II.4.4	Applications des matériaux piézoélectriques (capteurs et actionneurs)	33
II.4.4.1	Dispositifs piézoélectriques en mode : capteurs	33
II.4.4.2	Dispositifs piézoélectriques en mode : actionneurs	34
II.4.5	Applications de récupération d'énergie des matériaux composites piézoélectriques	35
II.5	Electrostriction	37
III.	Conclusion	38
CHAPITRE 2. Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation		39
I.	Différentes méthodes de synthèses de poudres ferroélectriques	40
I.1	Synthèse par voie solide	40
I.1.1	Choix des matières premières	40
I.1.2	Mélange et broyage	41
I.1.3	Chamottage ou calcination	41
I.1.4	Broyage de la chamotte	42
I.2	Synthèse par voie liquide (chimique)	42
I.2.1	Procédé sol gel	42
I.2.2	Procédé hydrothermal	43
I.2.3	Procédé par coprécipitation	43
I.2.4	Procédé par combustion	43
I.3	Procédés d'élaboration des composites	43
I.3.1	Dispersion par voie solvant	44
I.3.2	La voie fondue	45
I.3.3	Dispersion par polymérisation in-situ	45
II.	Techniques de caractérisation	45
II.1	Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	45
II.2	Caractérisations structurales	46
II.2.1	Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	46

II.2.2	Par Diffraction des Rayons X (DRX)	47
II.3	Caractérisations diélectriques	48
CHAPITRE 3. Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis		
-----		51
I.	Présentation du logiciel COMSOL	52
I.1	Définition	52
I.2	Présentation de l'interface utilisateur de COMSOL multiphysics 5.5	53
I.3	Principe de la MEF	54
I.4	Création du modèle de simulation	54
II.	Simulation d'un matériau composite pour la récupération d'énergie	55
II.1	Géométrie du matériau étudié	55
II.2	Propriétés des matériaux	56
II.3	Interfaces physiques utilisées	58
II.3.1	Piézoélectricité	58
II.3.1.1	Mécanique des solides (Solid)	58
II.3.1.2	Electrostatique (Es)	59
II.3.2	Circuit Electrique (Cir)	59
II.4	Maillage	59
III.	Résultats et discussion	60
III.1	Résultats de la simulation	60
III.2	Résultats expérimentaux	67
IV.	Conclusion	68
CHAPITRE 4. Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT		69
I.	Choix des matériaux de base	70
I.1	Choix de la matrice PU	70
I.2	Choix des nanoparticules ferroélectriques NKLNT	73
I.3	Processus d'élaboration des composites PU/NKLNT	73
I.3.1	Méthode de synthèse de la poudre NKLNT	74
I.3.2	Elaboration des composites PU/NKLNT	75
I.4	Elaboration du composite PU/NKLNT/FC	77

I.5	Protocole de polarisation-----	79
I.5.1	Echantillon métallisé avec des électrodes en Or-----	79
I.5.2	Echantillons métallisés avec des électrodes en Aluminium-----	79
II.	Caractérisations des matériaux -----	79
II.1	Caractérisations des nanoparticules NKLNT -----	79
II.1.1	Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) -----	80
II.1.2	Caractérisations Structurales :-----	80
II.1.2.1	Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) -----	80
II.1.2.2	Par Diffraction des Rayons X (DRX)-----	81
II.2	Caractérisations des composites PU/NKLNT-----	82
II.2.1	Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage	82
II.2.2	Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) -----	83
II.2.3	Caractérisations diélectriques -----	84
II.2.3.1	La permittivité relative et le facteur de pertes -----	84
II.2.3.2	Effet de la polarisation-----	87
II.3	Caractérisation du composite PU/38%NKLNT/FCs-----	88
II.3.1	Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage --	88
II.3.2	Caractérisation structurale par FTIR -----	91
II.3.3	Caractérisations diélectriques -----	93
III.	Conclusion -----	95
CHAPITRE 5. Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateurs et capteurs		
-----		97
I.	Application à la récupération d'énergie-----	98
I.1	Puissance récupérée par le composite PU/NKLNT/FCs-----	98
I.2	Circuit de conversion d'énergie -----	100
II.	Conception d'applications à base de capteurs piézoélectriques flexibles -----	104
II.1	Conditionnement du capteur piézoélectrique -----	104
II.2	Capteur de flexion-----	105
II.3	Capteur de vibrations -----	109
III.	Conclusion -----	111

Conclusion générale et perspectives -----	112
Références bibliographiques -----	115

Liste de figures

Figure 1. 1 Principe d'une cellule photovoltaïque. -----	6
Figure 1. 2 Schema d'un thermocouple. -----	7
Figure 1. 3 Puissances récupérées par différentes parties du corps.-----	8
Figure 1. 4 Trois différents types de générateurs électrostatiques : (a) plan à entrefer variable (b) plan à chevauchement variable (c) hors plan. -----	11
Figure 1. 5 Structure d'un micro générateur piézoélectrique.-----	12
Figure 1. 6 Représentation du processus de polarisation dans un matériau ferroélectrique à l'échelle microscopique: (a) avant la polarisation, (b) application d'un champ électrique, (c) champ électrique supprimé.-----	16
Figure 1. 7 Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique. -----	18
Figure 1. 8 Effet piézoélectrique à l'échelle microscopique. -----	19
Figure 1. 9 Classification des matériaux diélectriques. -----	19
Figure 1. 10 Structure cristalline de PZT : (a) au-dessous et (b) au-dessus de la température de Curie. -----	21
Figure 1. 11 Représentation d'un composite à deux phases : (a) charge et (b) matrice. -----	22
Figure 1. 12 Schéma de plusieurs types de piézocomposites basés sur une connectivité différente.-----	24
Figure 1. 13 Région de percolation. -----	27
Figure 1. 14 Différentes grandeurs physiques. -----	28
Figure 1. 15 Axes de référence. -----	31
Figure 1. 16 Couplages élémentaires piézoélectriques: (a) mode longitudinal 33, (b) mode transversal 31 et (c) mode de cisaillement. -----	32
Figure 1. 17 Système de freinage intelligent pour les avions. -----	35
Figure 1. 18 La récupération d'énergie à partir du talon de chaussure. -----	37
Figure 1. 19 Electrostriction du PU et des composites PU/PZT en fonction du champ appliqué. -----	38
Figure 2. 1 Broyage par attrition. -----	41
Figure 2. 2 Distribution des nano-renfort dans les composites. -----	44
Figure 2. 3 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et l'échantillon. -----	46
Figure 2. 4 Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier. -----	47
Figure 2. 5 Diffractomètre RX de poudre. -----	48

Figure 2. 6 Banc de mesure des propriétés diélectriques. -----	49
Figure 2. 7 Représentation de l'angle de pertes diélectriques. -----	50
Figure 3. 1 Logo du logiciel COMSOL multiphysics. -----	53
Figure 3. 2 Différentes fenêtres de l'interface utilisateur COMSOL 5.5. -----	53
Figure 3. 3 Géométrie des différents matériaux étudiés : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT. -----	56
Figure 3. 4 Conditions aux limites mécaniques. -----	58
Figure 3. 5 Conditions aux limites électriques. -----	59
Figure 3. 6 Maillage du composite PU/40%NKLNT.-----	60
Figure 3. 7 Variation de la contrainte mécanique appliquée pour : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT. -----	61
Figure 3. 8 Variation du potentiel électrique généré par : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT. -----	62
Figure 3. 9 Variation du déplacement mécanique : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT. -----	63
Figure 3. 10 Variation du champ électrique local pour : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT. -----	65
Figure 3. 11 Répartition de la densité du courant pour les différents composites PU/NKLNT. -----	66
Figure 3. 12 Evolution de la puissance récupérée en fonction de la charge pour les différents composites PU/NKLNT. -----	67
Figure 4. 1 Schéma représentant: (a) la structure d'une chaîne de PU en domaine riche en segments rigides (b) domaines riches en segments souples. -----	71
Figure 4. 2 Cycle thermique de calcination. -----	74
Figure 4. 3 Processus d'élaboration des composites PU/NKLNT.-----	76
Figure 4. 4 Protocole de métallisation par évaporation sous vide. -----	77
Figure 4. 5 Etapes d'élaboration du composite PU/NKLNT/FCs. -----	78
Figure 4. 6 Protocole de polarisation. -----	79
Figure 4. 7 Micrographie MEB de la poudre NKLNT. -----	80
Figure 4. 8 Spectre IR de la poudre NKLNT. -----	81
Figure 4. 9 Diffractogramme RX caractéristique des particules NKLNT. -----	81
Figure 4. 10 Micrographies MEB des composites à 10, 30 et 50%NKLNT. -----	82
Figure 4. 11 Spectres infrarouges des composites à 10, 20, 30, 40 et 50%NKLNT. -----	84

Figure 4. 12 Evolution de la capacité en fonction de la fréquence. -----	85
Figure 4. 13 Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence. -----	86
Figure 4. 14 Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. -----	87
Figure 4. 15 Evolution de la permittivité relative du composite PU-20%NKLNT en fonction de la fréquence avant et après la polarisation. -----	88
Figure 4. 16 Micrographies MEB du composite contenant : 0.25, 0.5 et 1wt.% FCs. -----	89
Figure 4. 17 Analyse EDS du composite contenant : (a) 0.25, (b) 0.5 et (c) 1wt.%FCs. -----	90
Figure 4. 18 Spectres IR des composites PU/38%NKLNT à 0.25, 0.5 et 1wt%FCs. -----	92
Figure 4. 19 Spectre IR des fibres de carbone. -----	93
Figure 4. 20 Evolution de la permittivité relative des composites PU/38%NKLNT/FCs : (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction du pourcentage de FCs. -----	93
Figure 4. 21 Evolution des pertes diélectriques des composites PU/38%NKLNT/FCs en fonction de la fréquence. -----	94
Figure 4. 22 Evolution de la conductivité des composites PU/NKLNT/FCs en fonction de la fréquence. -----	95
Figure 5. 1 Représentation (a) schématique et (b) expérimentale du montage utilisé pour la récupération d'énergie. -----	99
Figure 5. 2 La puissance récupérée par les composites PU/NKLNT/FCs. -----	99
Figure 5. 3 Circuit électrique équivalent d'un GPE. -----	100
Figure 5. 4 Circuits SSHI : (a) parallèle et (b) série. -----	101
Figure 5. 5 Tension générée par la piézocomposite PU/NKLNT/FC en circuit ouvert. -----	102
Figure 5. 6 Circuit standard de la récupération d'énergie. -----	102
Figure 5. 7 Allumage d'une LED commerciale : (a) au repos et (b) en pliant le composite. -----	104
Figure 5. 8 Circuit de conditionnement du capteur piézoélectrique. -----	105
Figure 5. 9 Photo du gant réalisé. -----	106
Figure 5. 10 -----	107
Figure 5. 11 -----	108
Figure 5. 12 -----	108
Figure 5. 13 -----	109
Figure 5. 14 Montage réel du système embarqué de détection de défauts. -----	110
Figure 5. 15 Signal issu du composite 38%PU/NKLNT/FCs dans le domaine temporel. -----	110
Figure 5. 16 Signal issu d'un moteur (a) sans défaut (b) avec défaut de balourd. -----	111

Liste de tableaux

Tableau 1. 1 Comparaison des différentes sources de l'énergie ambiante. -----	5
Tableau 1. 2 Exemples de transducteurs électromagnétiques. -----	10
Tableau 1. 3 Comparaison des différentes techniques de vibrations. -----	13
Tableau 1. 4 Les différents types de polarisation d'un matériau ferroélectrique. -----	17
Tableau 1. 5 Définition des différentes constantes. -----	30
Tableau 3. 1 Différentes propriétés diélectriques et mécaniques des nanoparticules NKLNT et la matrice PU. -----	57
Tableau 3. 2 Comparaison entre la densité de puissance récupérée par simulation et l'expérimental. -----	68
Tableau 4. 1 Propriétés physico-chimie de la matrice PU Estane. -----	72
Tableau 4. 2 Caractéristiques de quelques matériaux piézoélectriques. -----	73
Tableau 4. 3 Propriétés physicochimiques des précurseurs utilisés. -----	75

Introduction Générale

La recherche sur l'intégration des matériaux piézoélectriques dans les domaines de l'électronique et de la nanotechnologie est devenue d'une grande importance [1]. Les applications de ces matériaux sont très nombreuses. On peut citer notamment les capteurs de pression et les accéléromètres qui utilisent l'effet direct de la **piézoélectricité** [2], [3], les actionneurs et les hauts parleurs utilisant l'effet inverse [4], [5], les gyromètres et l'échographie qui eux se basant sur les deux effets [6]. Les matériaux piézoélectriques jouent également un rôle central dans les applications plus récentes appelées « **Energy Harvesting** ». Cette notion repose sur le principe de conversion de petites quantités d'énergie issue de l'environnement ambiant ou des activités humaines en énergie électrique.

Les systèmes de **recupération d'énergie** utilisant ces matériaux ont permis de baisser l'alimentation des dispositifs électroniques et d'envisager des objets complètement autonomes. Cela, permet aussi d'éliminer certaines contraintes liées à l'utilisation des piles et des batteries ainsi qu'à leur rechargement et remplacement qui limite le nombre d'applications des appareils électroniques [7].

Il existe plusieurs sources d'énergie dans l'environnement. Elles se présentent dans la nature sous de nombreuses formes : l'énergie cinétique correspondante aux mouvements comme le vent, l'énergie thermique qui est induite par l'agitation des molécules et des atomes, l'énergie chimique contenue dans certaines matières et générée par transformation, l'énergie rayonnante qui est transportée par les rayonnements solaires, l'énergie nucléaire qui est stockée au cœur des atomes et l'énergie mécanique qui est associée aux objets et outils. Beaucoup de travaux ont été réalisés autour de ces énergies renouvelables. Les densités de puissance mise en jeu dans ce contexte peuvent aller d'une centaine de nW au mW/cm³. L'énergie solaire présente la plus haute densité de puissance pour une source ambiante de 15000 μW/cm³. Elle est suivie des sources d'énergie de type flux d'air et vibrations mécaniques qui offrent une densité autour de 300μW/cm³, et enfin, par l'énergie thermique qui est moins présente dans l'environnement et qui ne fournit qu'une densité de 40 μW/cm³. Elle n'est donc pas la mieux adaptée pour générer la puissance nécessaire à l'alimentation des appareils électroniques [8]. Dans plusieurs domaines d'application, où la lumière est peu ou pas du tout accessible, l'énergie mécanique joue un rôle essentiel en tant que principale source d'énergie et devient indispensable.

L'un des avantages de cette nouvelle technologie réside dans l'utilisation de certains matériaux actifs, tels que les céramiques piézoélectriques ou les polymères électro-actifs (EAP) qui permettent de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique. L'incorporation d'un élastomère diélectrique au niveau du talon de la chaussure, permet de générer une puissance de

67 W grâce au choc produit pendant la marche pour un rythme de deux pas/seconde [9]. Parmi les matériaux piézoélectriques couramment utilisés dans la récupération d'énergie vibratoire, on trouve les céramiques ferroélectriques zircono-titanate de plomb de formulation générale $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT). Elles sont réputées pour leurs excellentes propriétés électromécaniques mais aussi pour leur rigidité [10]. Cette dernière, qui est un facteur de dureté, limite leurs domaines d'applications. En revanche, les polymères électro-actif (tel que le polyvinylidène difluorure (PVDF)) se distinguent par leur fort couplage électromécanique, ce qui leur permet de changer de forme ou de dimension en réponse à une contrainte mécanique (flexibilité), toutefois, ils nécessitent une tension de polarisation [10].

C'est autour de cette problématique que portent les travaux présentés dans cette thèse. L'objectif final est l'élaboration d'un matériau piézoélectrique composite à base d'une matrice **polyuréthane** nommée **P** renforcée par des particules ferroélectriques de la composition chimique $[(Na_{0.535}K_{0.480})_{0.966}Li_{0.058}](Nb_{0.90}Ta_{0.10})O_3$ abrégée **NKLNT**, pour des applications de récupération d'énergie et capteurs, alliant la flexibilité des polymères aux bonnes propriétés électromécanique des céramiques.

Cette thèse est composée de cinq chapitres : dans le premier, nous évoquerons d'abord l'état de l'art des différentes sources d'énergie ambiantes suivi d'une présentation des principes fondamentaux des matériaux diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Enfin, nous décrirons quelques applications de matériaux piézoélectriques flexibles utilisés comme nano-générateurs et capteurs.

Dans le second chapitre, nous donnerons les différentes techniques expérimentales de synthèse de poudres et d'élaboration des matériaux composites piézoélectriques, ainsi que les différentes techniques de caractérisations morphologiques, structurales et diélectriques.

Dans le troisième chapitre sera développé le procédé expérimental utilisé pour la synthèse de la poudre NKLNT par voie solide et le protocole d'élaboration des films composite par la méthode "tape casting". Les résultats des différentes caractérisations effectuées seront aussi exposés.

Dans le quatrième chapitre, nous exposerons l'outil numérique utilisé pour la simulation de la puissance générée par le matériau composite PU/NKLNT, en décrivant le logiciel choisi ainsi que la méthode numérique appliquée et les étapes de développement du modèle créé.

Le cinquième chapitre sera consacré aux applications des composites élaborés PU/NKLNT dans le domaine de la récupération d'énergie et en tant que capteurs. Dans un premier temps,

un générateur de fréquences sera utilisé pour exciter un vibreur qui appliquera à son tour une force de 20N sur le composite. Par la suite, nous évaluerons la puissance électrique générée par ces matériaux. Enfin, notre matériau composite sera utilisé comme capteur de flexions dans le but de mesurer la courbure des doigts qui sera exploiter pour la traduction du langage des signes.

CHAPITRE I. Etat de l'art

Le but de ce premier chapitre introductif est de fournir le cadre dans lequel cette thèse sera préparée. En premier lieu, un bref bilan des ressources énergétiques exploitables dans l'environnement sera réalisé. Ensuite, nous évoquerons quelques généralités sur les différents matériaux diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques. Ce chapitre se terminera par une description des matériaux piézocomposites et leurs applications potentielles dans le domaine de la récupération d'énergie ambiante.

I. Généralités sur les ressources énergétiques ambiantes

Les systèmes embarqués ont gagné en fiabilité, robustesse et précision mais ils ne disposent pas nécessairement d'une alimentation électrique autonome. L'utilisation des batteries comme source d'alimentation pour ce type de systèmes est limitée par leur capacité de stockage, leur durée de vie et leur encombrement [11]. Il est donc primordial que la consommation énergétique soit minimisée afin de garantir une performance optimale à tout moment tout en garantissant un coût réduit. Les alternatives existent et sont prometteuses, elles consistent en la récupération de l'énergie ambiante présente dans l'environnement afin d'assurer une alimentation en toute autonomie des appareils électroniques [12]. Cependant, chaque environnement est doté d'une source d'énergie correspondante comme le soleil, les gradients thermiques, les vibrations mécaniques, etc.

Le tableau suivant illustre les différentes sources d'énergie ainsi que l'énergie moyenne qu'elles peuvent fournir :

Sources d'énergie	Densité de puissance ($\mu\text{W}/\text{cm}^3$)
Lumière (extérieur)	15000
Lumière (intérieur)	10
Différence de température	40
Energie humaine	330
Vibrations	300

Tableau 1. 1 Comparaison des différentes sources de l'énergie ambiante [7].

I.1 Energie photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque est générée par la conversion directe de l'énergie du rayonnement solaire en électricité. Son principe de fonctionnement est basé sur l'absorption de l'énergie lumineuse sous forme de photons grâce à l'utilisation de capteurs adaptés (cellules photovoltaïques à base de matériaux semi-conducteurs). Comme illustré sur la figure 1.1, l'élément de base dans la cellule photovoltaïque est le semi-conducteur à jonction P-N. À proximité de la jonction, une région de charges d'espace se forme et la présence de charges de signes opposés de part et d'autre de cette région génère un champ électrique interne. Lorsqu'un photon généré par la lumière du soleil arrive sur la surface de la zone dopée négative (n) avec une énergie supérieure à l'énergie de gap du semi-conducteur, il arrache un électron au matériau et crée un trou électronique ce qui induit un courant électrique.

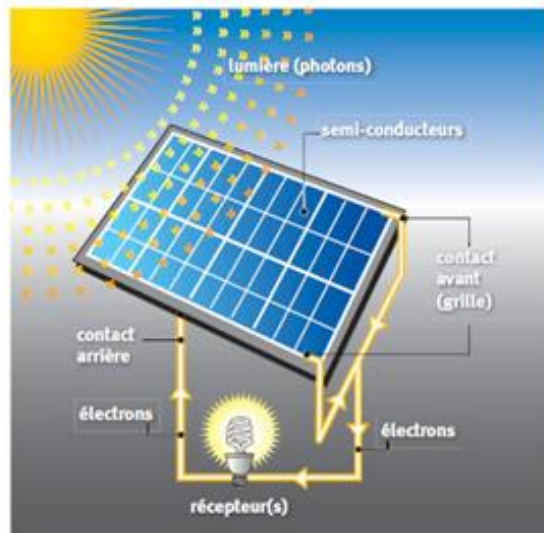


Figure 1. 1 Principe d'une cellule photovoltaïque.

Les systèmes photovoltaïques sont souvent fabriqués à base du Silicium monocristallin ou multi cristallin dont l'efficacité est de l'ordre de 10 à 16% [13]. De nouvelles techniques de fabrication sont utilisées offrant un rendement meilleur, d'environ 24% [14].

Les applications des cellules photovoltaïques s'étendent sur une large plage de puissance, allant de quelques microwatts pour des utilisations miniatures comme les calculatrices solaires, à plusieurs kilowatts dans le cas des centrales électriques solaires photovoltaïques. Les principales limitations de ces systèmes résident dans les conditions d'éclairement, l'exploitation de matériaux à coûts très élevés ainsi que les procédés de fabrication qui non seulement sont

très coûteux mais aussi très toxiques pour l'environnement. Par conséquent, ces limitations constituent un frein important au développement du photovoltaïque.

I.2 Energie thermoélectrique

L'effet Seebeck est un effet thermoélectrique qui se manifeste par l'apparition d'une tension électrique proportionnelle à la différence de température entre les deux jonctions de matériaux conducteurs différents. Les deux extrémités de ces matériaux se trouvent à des températures T_c et T_f , où $T_f < T_c$.

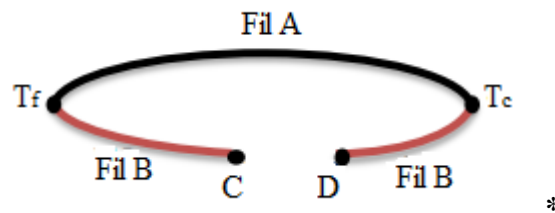


Figure 1. 2 Schéma d'un thermocouple [15].

Sur la figure ci-dessus, deux métaux conducteurs différents A et B reliés entre eux, sont portés à des températures différentes tel que $\Delta T_{AB} = T_B - T_A$. Une différence de potentiel électrique, ou force électromotrice (f.é.m) $\Delta V_{AB} > 0$ est alors observée aux extrémités C et D du circuit. Le coefficient de Seebeck est donné par [15] :

$$\alpha_{AB} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1.1)$$

Les générateurs thermoélectriques présentent l'avantage d'être fiables et d'avoir une longue durée de fonctionnement [16], [17]. Cependant, ils sont fabriqués à partir de composés intermétalliques tels que Bi_2Te_3 , Pb-Te et Si-Ge , qui sont rares, toxiques, ayant des températures de fusion et/ou de décomposition intrinsèques basses et présentant un faible rendement d'énergie de conversion [16]. Cela limite leur commercialisation et leur utilisation dans plusieurs domaines d'application.

I.3 Energie humaine

Par nature, l'être humain, tout comme tout organisme vivant, génère de l'énergie. Le corps humain offre une source intéressante de déformation mécanique, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses applications dans le domaine de la récupération d'énergie mécanique, telles que l'alimentation des implants humains, etc. Depuis les années 90, plusieurs études ont ainsi été effectuées sur ce sujet. En 1996, Thad Starner a mené des recherches sur les systèmes

informatiques portables « **wearable computing** » au MIT Media Lab. en proposant un premier calcul d'ordres de grandeur de la puissance mécanique développée par la personne lors de différents mouvements comme illustré dans la figure suivante [9] :

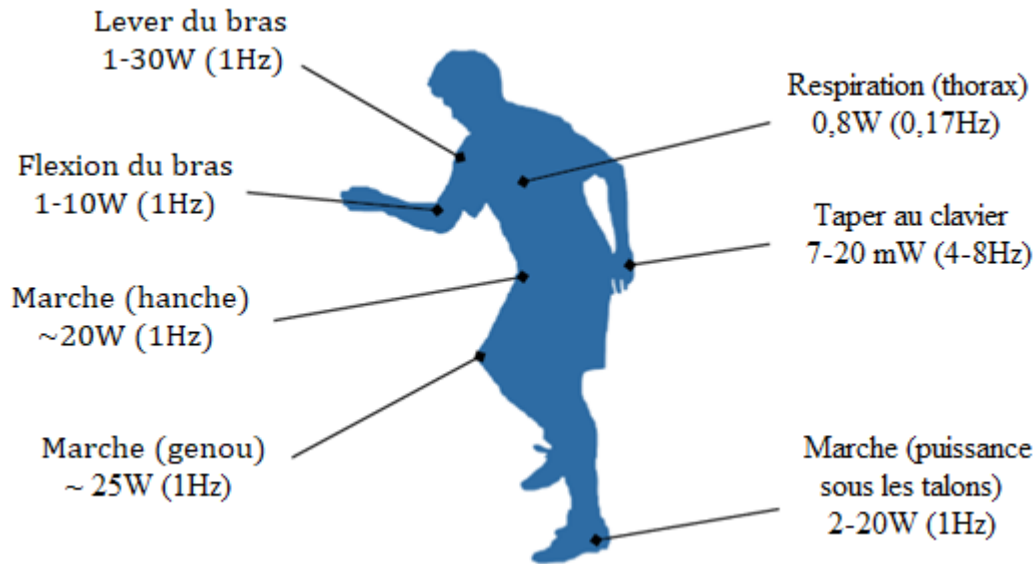


Figure 1. 3 Puissances récupérées par différentes parties du corps [9].

Citons aussi la chaussure piézoélectrique développée à l'Université de Cambridge, capable de produire une puissance moyenne de 2 mW lorsqu'il y a un choc du talon sur le sol à une fréquence d'environ 1 Hz [18]. Un dispositif générateur flexible utilisant un polymère piézoélectrique est capable de récupérer une puissance de 0,21 mW lorsqu'il est fixé sur un doigt et se plie et se déplie à une fréquence de 3 Hz [19]. L'intégration de nano-fils piézoélectriques développés à l'Université de Géorgie [19], [20] sur des fibres textiles a permis de générer une densité de puissance allant de 20 à 80 mW par m³.

I.4 Energie mécanique

L'énergie mécanique se trouve dans l'environnement sous plusieurs formes : déformations, contraintes et vibrations. Parmi les milieux couvrant ces vibrations mécaniques, on peut notamment citer les milieux industriels et de transport. L'énergie mécanique vibratoire peut être convertie en énergie électrique utile grâce à des mécanismes dédiés. Elle est caractérisée par un spectre à basse fréquence typiquement inférieur à 1 kHz et son amplitude est d'autant plus élevée que la fréquence est basse.

D'après [16], les dispositifs de récupération d'énergie vibratoire présentent une densité de puissance comparable avec d'autres sources comme les batteries et selon l'étude faite par Roundy et al. [20], les vibrations constituent une source d'énergie très intéressante avec des

densités estimées entre 50 et $250\mu\text{W}/\text{cm}^3$. Ceci, montre que l'utilisation des dispositifs de récupération d'énergie vibratoire est un domaine intéressant et un excellent moyen pour l'auto-alimentation de l'électronique embarquée.

C'est pour cela que nous nous sommes intéressés particulièrement à ce type d'énergie dans le cadre de notre étude. Nous décrirons par la suite les différentes méthodes de transduction utilisées pour la conversion de l'énergie mécanique vibratoire en énergie électrique, et présentes dans la littérature à savoir la transduction électromagnétique, électrostatique et piézoélectrique.

I.4.1 Transduction électromagnétique

La transduction électromagnétique se base sur le phénomène d'induction électromagnétique et le principe de Faraday qui se traduit par un déplacement d'un aimant permanent à l'intérieur d'une bobine. Ce mouvement crée une force électromotrice dans la bobine, ce qui produit un courant proportionnel à : la variation du flux magnétique, la vitesse de l'aimant, au champ magnétique moyen généré par l'aimant dans la bobine et à la surface des spires.

Un des problèmes majeurs des transducteurs électromagnétiques est qu'avec de faibles volumes (moins d'un cm^3), on obtient une tension maximale de 100 mV qui ne permet pas de faire un redressement avec des circuits standards [21]. Un autre désavantage est la difficulté de dépôt et de fabrication des matériaux magnétiques avec les techniques utilisées dans le domaine de la micro-fabrication. Cette difficulté se rencontre aussi dans le fait que l'intégration du transducteur dans une même puce qu'un circuit électronique peut générer de forts champs magnétiques pouvant mener à des dysfonctionnements de ce dernier.

Le tableau ci-dessous présente quelques exemples de structures de générateurs électromagnétiques. Il est à noter que ces transducteurs sont efficaces à l'échelle macroscopique et qu'il existe des structures expérimentales très prometteuses. Cependant, il est difficile de les miniaturiser.

Applications	Volumes	Fréquences	Puissances récupérées
Récupération de l'énergie générée par l'homme [22].	Légèrement plus gros qu'une pile AA	Personne en marche	0.3 à 2.46 mW
Applications aéronautiques [23]	Plus de 50 cm ³	40 Hz	300 mW
Poutre encastrée-libre agissant comme ressort [24]	0.15 cm ³	52 Hz	46 μW
Poutre fabriquée par une gravure Deep RIE sur un wafer de silicium [25]	Moins de 0.1 cm ³	60 Hz	586 nW

Tableau 1. 2 Exemples de transducteurs électromagnétiques.

I.4.2 Transduction électrostatique

La transduction électrostatique, également connue sous le nom de transduction capacitive, est généralement réalisée en utilisant un condensateur à capacité variable. Dans sa forme la plus simple, ce condensateur est composé de deux électrodes planes. L'une est mobile et peut se rapprocher ou s'éloigner de l'autre électrode fixe.

Contrairement aux systèmes électromagnétiques et piézoélectriques (qui seront détaillés dans le paragraphe suivant), les générateurs électrostatiques requièrent une précharge avant de pouvoir produire de l'énergie électrique. Ces convertisseurs ne sont pas strictement des générateurs au sens propre du terme, mais plutôt des multiplicateurs d'énergie. Ils nécessitent donc une source de tension initiale pour précharger la capacité variable. L'énergie récupérable est décrite par l'équation suivante [26]

$$E = \frac{1}{2} V_{in}^2 (C_{max} - C_{min}) \frac{C_{max}}{C_{min}} \quad (1.2)$$

Où E représente l'énergie électrique produite, V_{in} la tension d'alimentation, et C_{max} et C_{min} les capacités maximale et minimale respectivement.

Les transducteurs électrostatiques présentent l'avantage d'être facilement fabriqués à l'aide des technologies MEMS en silicium, ce qui permet leur intégration sur une puce unique avec

l'électronique associée. Un autre avantage des transducteurs électrostatiques réside dans leur tension de sortie, qui se situe généralement à plusieurs volts. Cependant, ils présentent aussi plusieurs inconvénients, notamment, le besoin d'une source d'énergie qui doit être placée en entrée pour que le générateur puisse fonctionner ainsi que le fait qu'il n'y aura plus de puissance générée, si les deux conducteurs se touchent et les deux plaques risquent de rester collées.

En 2002, Roundy et al. [27], ont évalué trois structures classiques de générateurs électrostatiques, représentées sur la figure 1.4. Ils ont montré que le générateur de type plan à entrefer variable « **in plane gap closing** » donne la plus forte densité de puissance (Pour une accélération de vibration de $2,25 \text{ ms}^{-2}$ à 120 Hz). La densité de puissance récupérée est alors de $116 \mu\text{W}/\text{cm}^3$ théoriquement réalisable.

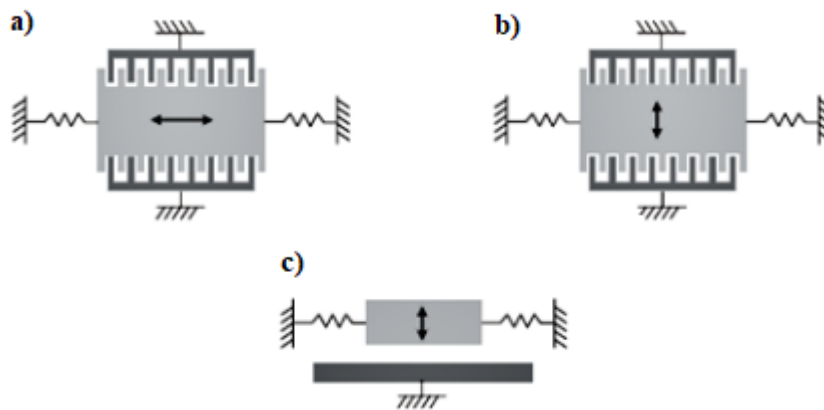


Figure 1. 4 Trois différents types de générateurs électrostatiques : (a) plan à entrefer variable (b) plan à chevauchement variable (c) hors plan [27].

I.4.3 Transduction piézoélectrique

Un **générateur piézoélectrique (GPE)** se base sur le principe de l'effet direct de la piézoélectricité i.e. la conversion d'une contrainte mécanique via l'utilisation d'un matériau piézoélectrique en une charge électrique. La structure habituelle de ce type de transducteur est une poutre encastrée où un matériau piézoélectrique est déposé sur celle-ci et une masse sismique est ajustée de telle sorte à réduire la fréquence de résonance du système (voir figure 1.5). Les transducteurs piézoélectriques présentent l'avantage d'avoir une densité d'énergie élevée, qui reste constante même avec la réduction d'échelle. De plus, les matériaux piézoélectriques peuvent désormais être déposés sous forme de couches minces, et certains procédés de dépôt sont compatibles avec la technologie CMOS.

Deux modes de sollicitation peuvent être appliqués aux générateurs piézoélectriques :

- **En mode quasi-statique :** Il existe une corrélation linéaire entre la tension de sortie et la contrainte appliquée au matériau.
- **En mode dynamique :** En plus des impacts qui entraînent des oscillations libres et amorties dans le matériau, une sollicitation mécanique sinusoïdale provoque une tension de sortie sinusoïdale de la même fréquence.

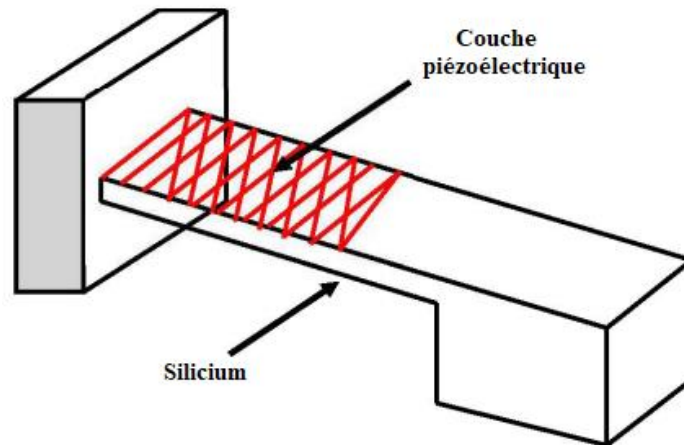


Figure 1. 5 Structure d'un micro générateur piézoélectrique.

Les sollicitations dynamiques sont plus efficaces. En effet, pour un fonctionnement en quasi-statique, seulement 0.8 mW peuvent être produits pour un déplacement de 2 nm à 2.5 kHz [29]. En revanche, le mode dynamique permet de récupérer quelques milliwatts avec une excitation bien plus faible grâce à la réduction des pertes mécaniques par la création de plusieurs cycles de compression/décompression [28].

I.4.4 Comparaison entre les différentes techniques de récupération d'énergie

La méthode électromagnétique présente l'avantage d'avoir une densité d'énergie maximale récupérable significative, mais celle-ci diminue avec la miniaturisation. De plus, l'intégration des matériaux magnétiques peut parfois poser des difficultés et entraîner des tensions de sortie très faibles. La méthode électrostatique présente l'avantage d'être facilement intégrable et de bénéficier d'une densité de puissance croissante avec la miniaturisation. Cependant, elle présente l'inconvénient de nécessiter une source d'énergie initiale et un contrôle mécanique des déplacements. En revanche, la méthode piézoélectrique offre l'avantage d'une densité d'énergie élevée qui reste constante avec la miniaturisation, à condition que les propriétés des matériaux ne se détériorent pas. La piézoélectricité constitue une méthode de conversion électromécanique particulièrement intéressante, ce qui explique notre choix d'utiliser cette forme de transduction

CHAPITRE 1. Etat de l'art

pour notre système de récupération d'énergie. Le tableau suivant résume et compare les techniques de transduction courantes :

Type	Avantages	Inconvénients
Electromagnétique	Forts couplages	Intégration MEMS difficile
	Pas de matériaux intelligents	Faibles tensions générées
Electrostatique	Compatible avec la fabrication MEMS	Sources de tension ou charge externe requise
	Fortes tensions générées	Contraintes mécaniques requises
Piézoélectrique	Compatible avec intégration MEMS	Dépolarisation
	Fortes tensions générées	Faible couplage pour les polymères frittés (PVDF)
	Fort couplage pour les monocristaux	Fragilités des couches piézoélectriques Haute impédance

Tableau 1. 3 Comparaison des différentes techniques de transduction [29].

II. Généralités sur les matériaux

II.1 Matériaux Diélectriques

Un matériau diélectrique est semblable à un isolant électrique, placé entre deux électrodes, et fonctionne comme un condensateur capable de stocker de l'énergie électrostatique [32]. La caractéristique principale de ce type de matériau est qu'il ne contient pas de charges libres. Cependant, lorsque qu'un champ électrique externe est appliqué, des dipôles électriques se forment grâce à l'interaction entre le champ électrique et la structure diélectrique du matériau [33]. Ce phénomène se traduit par l'apparition de charges à la surface du matériau, résultant du déplacement des différents éléments présents dans le milieu considéré (électrons, ions, dipôles, etc.).

Une capacité est formée d'une fine couche de matériau diélectrique couverte d'électrodes. On peut alors écrire :

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{S}{e} \quad (1.3)$$

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (1.4)$$

Où Q représente la charge, V la tension, S la surface des électrodes, e l'épaisseur, ϵ_r la permittivité relative du matériau et ϵ_0 la permittivité du vide = 8.85 pF.m^{-1} .

II.2 Pyroélectricité

Certains matériaux non centrosymétriques possèdent la propriété de se polariser électriquement en réponse à des variations de température. Ces matériaux sont appelés pyroélectriques car ils présentent une polarisation spontanée. Cette variation de polarisation engendre une différence de potentiel temporaire qui disparaît après un certain temps de relaxation diélectrique. Ainsi, les matériaux pyroélectriques sont également piézoélectriques, mais l'inverse n'est pas nécessairement vrai. Il est également important de noter que les effets piézoélectriques et pyroélectriques ne peuvent être observés que dans des matériaux diélectriques.

Les capteurs pyroélectriques sont caractérisés par le coefficient de charge P_Q et le coefficient de tension P_V :

$$P_Q = \frac{dP}{dT} \quad (1.5)$$

$$P_V = \frac{dE}{dT} \quad (1.6)$$

Où P est la polarisation et E est le champ électrique.

La charge et la tension données par une élévation de la température ΔT sont :

$$\Delta Q = P_Q S \Delta T \quad (1.7)$$

$$\Delta V = P_V e \Delta T = P_Q \frac{\epsilon}{e} \Delta T \quad (1.8)$$

Où S est la surface active du matériau, ϵ sa permittivité et e son épaisseur.

II.3 Ferroélectricité

II.3.1 Définition

Un matériau ferroélectrique est défini comme un matériau pyroélectrique dans une plage de température spécifique, ce qui signifie qu'il possède une polarisation spontanée et permanente

en l'absence de champ électrique externe. Cependant, lorsqu'un champ électrique externe est appliqué, des dipôles électriques se forment grâce à l'interaction entre le champ électrique et la structure diélectrique du matériau. L'inversion de la polarisation sous l'effet du champ électrique peut être observée par la variation de la polarisation en fonction du champ appliqué, ce qui crée un cycle d'hystérésis significatif, caractéristique des matériaux ferroélectriques [30].

II.3.2 La polarisation

La polarisation est le processus d'alignement des dipôles élémentaires dans les matériaux ferroélectriques, ce qui crée l'anisotropie nécessaire à l'existence du phénomène de la piézoélectricité. On distingue différents types de polarisation (comme indiqué dans le tableau 1.4) : polarisation électronique, atomique, dipolaire et charges d'espace (polarisation interfaciale de type Maxwell-Wagner). Ces différentes formes de polarisation peuvent coexister ou apparaître de manière séparée, et elles peuvent être spontanées ou induites.

II.3.2.1 La polarisation électronique ou atomique P_e

La polarisation électronique décrit le déplacement des charges présentes dans chaque atome (électrons et noyaux) en réponse à un champ électrique. Elle reflète essentiellement la capacité de déformation du nuage électronique. Le centre de gravité des atomes n'est plus en accord avec celui qui existait en l'absence du champ électrique.

II.3.2.2 La polarisation atomique (ou ionique) P_a

La polarisation ionique est le résultat du déplacement individuel des atomes ou des ions. Étant donné que les ions sont relativement plus lourds que les électrons, ce type de polarisation s'établit à une échelle de temps d'environ 10-13 secondes, ce qui est plus lent que la polarisation électronique. Elle dépend de la charge de l'ion et de son environnement. La polarisation ionique, tout comme la polarisation électronique, crée des dipôles induits et disparaît lorsque le champ appliqué est supprimé. Elle existe jusqu'aux fréquences correspondant à l'infrarouge et est présente dans la plupart des matériaux céramiques.

II.3.2.3 La polarisation par charges d'espace P_c (ou interfaciale)

La polarisation de charges d'espace résulte de la migration, sous l'effet d'un champ électrique, des charges résiduelles présentes dans les domaines macroscopiques du matériau diélectrique. Ces charges proviennent des impuretés et des défauts présents dans la structure

crystalline du matériau. Elles ont tendance à se concentrer aux interfaces des grains du matériau et au niveau des défauts.

II.3.2.4 La polarisation dipolaire P_d

La polarisation d'orientation, présente uniquement dans les milieux polaires, est liée à l'alignement, dans le sens du champ électrique, des dipôles permanents. Parfois, une molécule composée de différents types d'atomes possède un moment dipolaire permanent spontané, même en l'absence de champ, qui est initialement orienté de manière aléatoire. Cependant, en présence d'un champ électrique, tous les moments dipolaires des molécules du matériau diélectrique ont tendance à s'aligner dans la direction et le sens du champ, ce qui entraîne une polarisation résultante, appelée polarisation d'orientation.

La polarisation totale est obtenue en additionnant les différentes formes de polarisation présentes :

$$P = P_e + P_a + P_d + P_c \quad (1.9)$$

Les matériaux diélectriques peuvent être polarisés électriquement par un champ électrique externe :

$$P = \epsilon \cdot E \quad (1.10)$$

Où P est la polarisation électrique (C/m^2) et E est le champ électrique ($V.m^{-1}$).

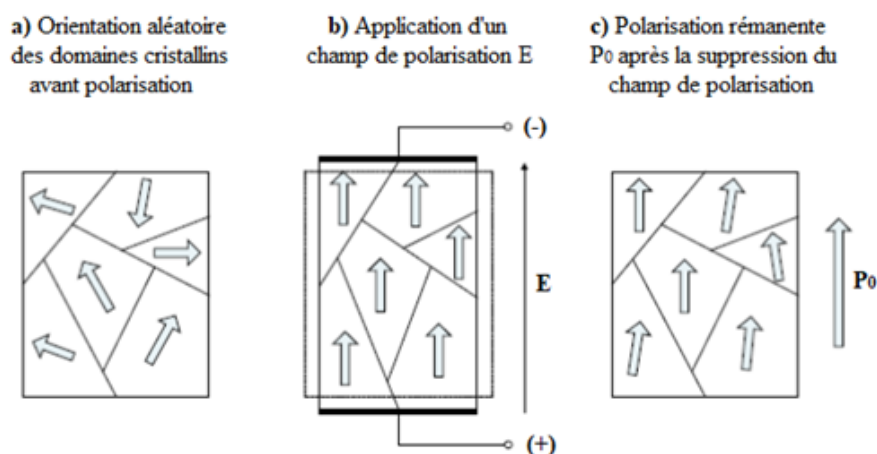


Figure 1. 6 Représentation du processus de polarisation dans un matériau ferroélectrique à l'échelle microscopique : (a) avant la polarisation, (b) application d'un champ électrique, (c) champ électrique supprimé [31].

CHAPITRE 1. Etat de l'art

Le tableau suivant montre les différentes contributions qui provoquent la polarisation dans un diélectrique.

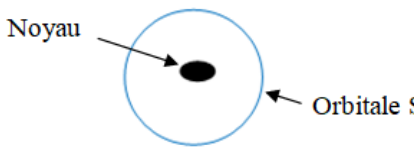

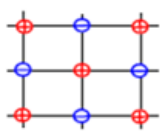
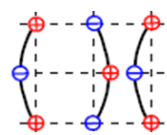
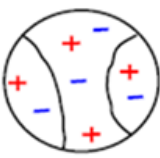
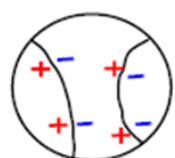


Type de polarisation	$E = 0$	$E \neq 0$
Electronique (P_e)		
Atomique (P_a)	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p>⊕ Ion +</p> <p>⊖ Ion -</p> </div>	
Inter-faciale (P_c)	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p>Charges réparties de façon aléatoire</p> </div>	
Dipolaire (P_d)	 <div style="display: inline-block; vertical-align: middle; margin-left: 10px;"> <p>Dipôle électrique</p> </div>	

Tableau 1. 4 Les différents types de polarisation d'un matériau ferroélectrique [32].

II.3.3 Cycle d'hystérésis

Lorsqu'un champ extérieur suffisamment intense est appliqué à un matériau ferroélectrique, celui-ci se polarise. Les domaines qui sont alignés avec le champ extérieur augmentent en taille aux dépens des autres domaines. Plus le champ est élevé, plus le nombre de dipôles alignés augmente, ce qui contribue à l'augmentation progressive de la polarisation. Ainsi, à la polarisation de saturation (P_s), tous les dipôles de ces domaines sont alignés dans la même direction. En diminuant le champ extérieur, certains domaines instables retrouvent leur état initial et la polarisation diminue jusqu'à atteindre la polarisation rémanente (P_r) lorsque le champ appliqué s'annule. De plus, la polarisation devient nulle lorsque le champ électrique atteint le champ coercitif (E_C). Cette variation de la polarisation est illustrée par un cycle d'hystérésis $P = f(E)$ (figure 1.7).

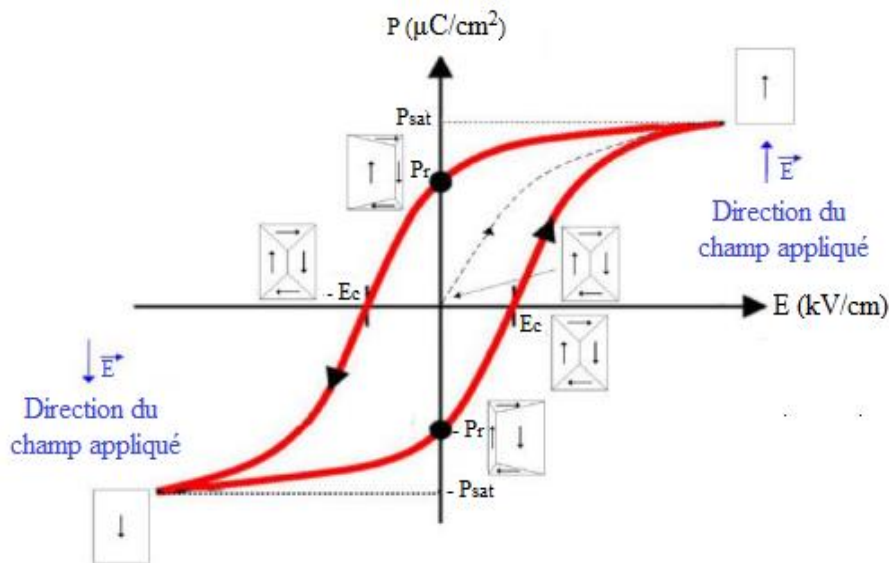


Figure 1. 7 Cycle d'hystérésis d'un matériau ferroélectrique [32].

II.4 Piézoélectricité

II.4.1 Définition

Le phénomène de la piézoélectricité a été découvert pour la première fois par l'Abbé René Haüy en 1817 et a été étudié par les frères Jacques et Pierre Curie en 1880 [37]. Ce phénomène caractérise la propriété de certains matériaux, qui présentent une anisotropie cristalline, de se polariser électriquement en réponse à une contrainte mécanique (effet piézoélectrique direct), et inversement, de se déformer sous l'effet d'un champ électrique (effet piézoélectrique inverse). La piézoélectricité peut être décrite au niveau de la maille élémentaire de la manière suivante :

- **Effet piézoélectrique direct** : Il se produit lorsque l'action mécanique éloigne le centre de gravité des charges positives du centre de gravité des charges négatives, ce qui entraîne une polarisation P dans le matériau, comme illustré dans la figure 1.8.
- **Effet piézoélectrique inverse** : Il se produit lorsque la présence d'un champ électrique écarte le centre de gravité des charges positives et négatives, ce qui se traduit par une déformation du matériau.

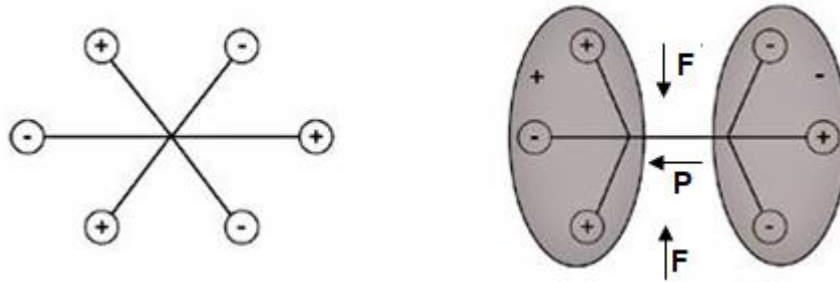


Figure 1. 8 Effet piézoélectrique à l'échelle microscopique [33].

II.4.2 Matériaux piézoélectriques

Selon la classification cristalline des matériaux diélectriques résumée sur la figure 1.9, certains présentent l'effet piézoélectrique. Parmi ces matériaux, il existe ceux qui possèdent une polarisation spontanée en l'absence d'un champ extérieur. Cette polarisation dépend de la température d'où leur dénomination, matériaux pyroélectriques. Les matériaux ferroélectriques quant à eux, forment une sous-classe des matériaux pyroélectriques. Ils présentent la particularité de se polariser sous un champ électrique externe [39].

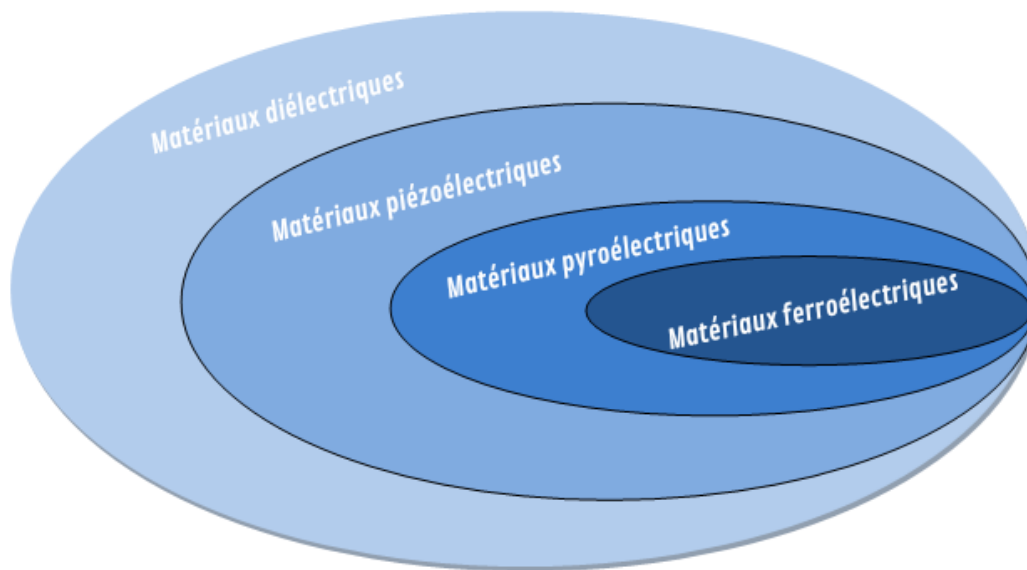


Figure 1. 9 Classification des matériaux diélectriques [34].

Plusieurs familles de matériaux piézoélectriques peuvent être listées. Ces dernières peuvent se regrouper en quatre classes principales : les cristaux, les céramiques, les polymères et les composites.

II.4.2.1 Les cristaux

Les cristaux sont sans doute la famille la plus connue. Ils ont des caractéristiques stables dans le temps, mais représentent des coefficients de couplage très faibles et une mise en forme délicate [35]. **Le cristal piézoélectrique** le plus connu est le quartz ou dioxyde de silicium (SiO_2) [36] qui présente des propriétés peu attrayantes pour les applications médicales : son impédance acoustique est relativement élevée et son coefficient de couplage très faible.

Malgré les bonnes propriétés piézoélectriques de ces matériaux naturels (quartz SiO_2 , sel de Rochelle, etc.), leur utilisation dans les applications de type capteurs, est limitée à cause de leurs piètres performances. Les polarisations spontanées associées aux domaines de ces monocristaux étant initialement orientées aléatoirement, la sensibilité globale d'un échantillon n'est pas optimale [35]. De plus, la fragilité et le coût élevé de ces cristaux piézoélectriques expliquent que l'on ne les retrouve que très peu dans les produits industriels actuels [37].

II.4.2.2 Les céramiques

Afin de remédier aux problèmes liés à l'utilisation des cristaux, **les céramiques piézoélectriques** ont été introduites. Ces dernières n'existent pas à l'état naturel et sont apparues pour la première fois au cours des années 50 pour la construction de sonars et ont été obtenues par soudage de monocristaux élémentaires par un procédé de traitement thermique appelé frittage [34]. Une céramique est donc un matériau polycristallin à fort couplage électromécanique et à haute densité, qui peut être composé de grains orientés d'une manière aléatoire ou préconisé dans une direction donnée [34]. La plupart des matériaux ont une structure cristalline de type pérovskite. La céramique étant un matériau ferroélectrique, les dipôles de ces grains peuvent être alignés dans une direction donnée par le processus de polarisation électrique. Ses propriétés piézoélectriques, qui dépendent de son état de polarisation rémanente, de sa géométrie et de ses dimensions, peuvent être déterminées [38]. Comparés au quartz, ces matériaux font apparaître des propriétés piézoélectriques dont l'ordre de grandeur est largement supérieur en termes de quantité de charge apparue ramenée à la contrainte appliquée [38].

La céramique $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{T}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT) joue un rôle dominant dans les matériaux piézoélectriques, qui restent les plus utilisés dans l'industrie en raison de leurs très bonnes propriétés piézoélectriques et la maîtrise de leur fabrication.

Au-dessous d'une certaine température, dite température de Curie T_c , la structure cristalline de ce matériau est cubique simple. Cette structure consiste en une structure cubique ABO_3 ,

autrement dit, les cations sont situés au centre de la cage d'oxygène et dans ce cas les sites avec des charges positives et négatives ne coïncident avec aucun dipôle. Cette structure est appelée centrosymétrique avec polarisation nulle (figure 1.10(a)). Au-dessus de T_c , ces cristallites prennent une symétrie tétragonale dans laquelle les cations sont décalés du centre. Cela crée les sites de charges positifs et négatifs avec des dipôles électriques qui peuvent être commutés à certaines directions autorisées par l'application d'un champ électrique. La structure est non symétrique avec la polarisation nette comme le montre la figure 1.10(b).

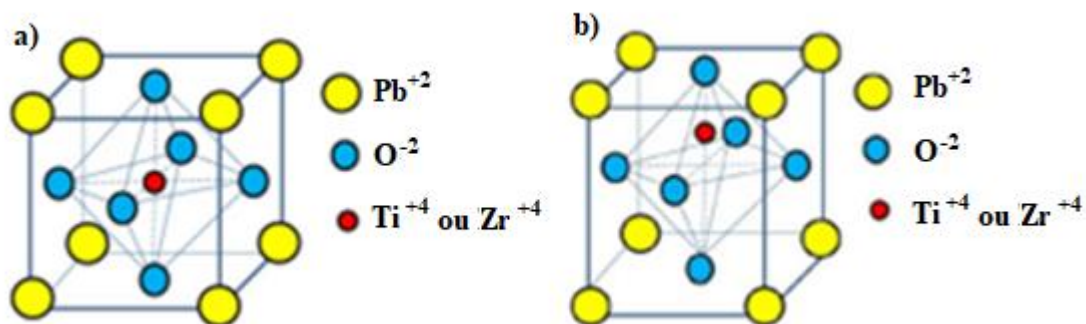


Figure 1. 10 Structure cristalline de PZT : (a) au-dessous et (b) au-dessus de la température de Curie.

L'inconvénient majeur de la céramique PZT est sa teneur en plomb (Pb) qui est élevée et par conséquent son évaporation au cours du frittage est nocive pour la santé humaine et l'environnement de manière générale. Ces dernières années, la tendance à la protection de l'environnement a mené à la recherche de nouveaux types de matériaux piézoélectriques sans ou à faible teneur en plomb. C'est pourquoi notre choix s'est porté sur un matériau composite exempt de plomb.

II.4.2.3 Les polymères

Les polymères forment un groupe de matériaux organiques, constitués de macromolécules dont les noms usuels sont les matières plastiques, caoutchoucs, etc. [39]. Ils sont définis comme des composés légers, flexibles et capables de réagir à une stimulation électrique en modifiant leurs dimensions et leur forme [40].

Comparés aux céramiques, les polymères sont caractérisés par des pertes diélectriques élevées, des coefficients piézoélectriques et des couplages électromécaniques modestes : 12 à 15 % pour le poly-fluorure de vinylidène (PVDF) et jusqu'à 30 % pour le copolymère P(VDF-

TrFE) [41]. En revanche, ils présentent d'autres propriétés qui leur permet d'être très utiles telles que leur flexibilité et leur possible fabrication sur de grandes surfaces et à faible coût [41].

II.4.2.4 Les composites

II.4.2.4.a Définition

Un matériau composite piézoélectrique, également appelé piézocomposite, est composé d'au moins deux constituants, appelés "phases" : une phase piézoélectrique, généralement une céramique, et une phase flexible non piézoélectrique, telle qu'un polymère. La structure du matériau composite est déterminée par l'arrangement géométrique des deux phases (voir figure 1.11) [47]. Les matériaux constitutifs ne se mélangent pas (non miscibles) et créent un matériau composite très hétérogène et anisotrope. De plus, cette association confère au matériau composite des propriétés uniques que les matériaux d'origine n'ont pas individuellement.

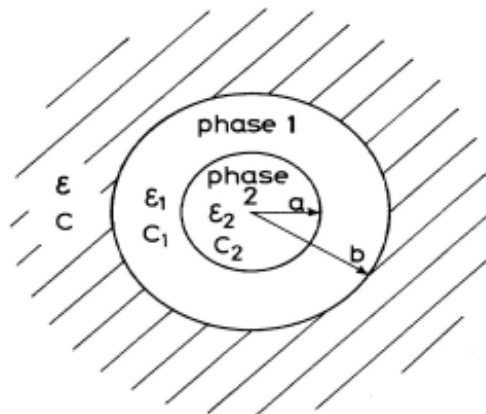


Figure 1. 11 Représentation d'un composite à deux phases : (a) charge et (b) matrice [42].

Le composite est généralement décrit comme une matrice qui est le matériau de base, renforcée par des fibres (renforts) ou des particules (charges) plus ou moins grosses d'un autre matériau. Il faut distinguer entre la charge et le renfort. La charge, souvent sous forme d'éléments fragmentaires, de poudres ou de liquides, modifie une propriété spécifique du matériau auquel elle est ajoutée (comme la résistance aux chocs, le comportement au feu, etc.). Le renfort, quant à lui, se présente sous la forme de fibres organiques ou inorganiques et contribue principalement à améliorer la résistance mécanique à la traction et la rigidité du

matériau composite. Les propriétés d'un composite dépendent de la nature de la matrice, des charges ajoutées, et également de :

- ❖ La fraction volumique de chacun des constituants ;
- ❖ La morphologie et de la dispersion des charges ;
- ❖ La qualité de l'adhésion de la matrice sur les charges.

Les **matériaux composites** sont considérés comme une classe de matériaux très compliquée. L'objectif principal lors de la création de ce genre de matériau est le couplage entre plusieurs propriétés de différents autres matériaux. Même si le choix des constituants est une étape critique, il n'est pas le seul paramètre à affecter les propriétés finales de ce matériau. Le type de **connectivité** entre les constituants joue un rôle très important aussi et il réagit sur la distribution du champ et la concentration des forces à l'intérieur du composite. Plusieurs autres paramètres peuvent influencer les caractéristiques finales des composites, dont [43] :

- Les dimensions des charges.
- Les phénomènes interfaciaux et les interactions entre la matrice et les charges.
- La possibilité de présence des pores à cause du procédé de fabrication.

En général, les composites piézoélectriques à deux phases typiques sont classés en 10 types en fonction de la connectivité physique de chaque phase comme illustré sur la figure ci-dessous. Cette connectivité est identifiée par deux numéros : le premier indique la phase active (céramique) et le second la phase passive (matrice). Si la phase passive est connectée à elle-même dans les trois directions x, y et z, on l'appelle alors connectivité dimensionnelle « 3 » et si la phase active n'est connectée que dans la direction z, elle a une connectivité dimensionnelle « 1 » et donc le composite est désigné comme composite 1-3 [43], [44]. Une représentation schématique de tous les types de connectivité possibles d'un matériau composite piézoélectrique biphasé est représentée sur la figure suivante :

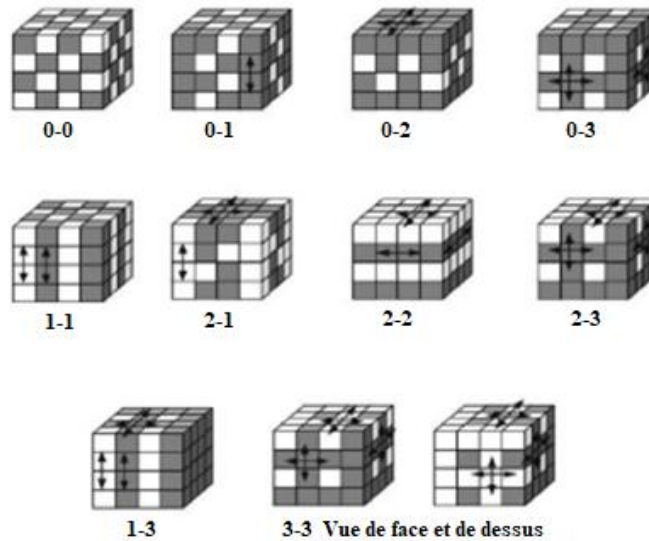


Figure 1. 12 Représentation schématique de plusieurs types de piézocomposites basés sur une connectivité différente [45].

II.4.2.4.b Composites piézoélectriques avec une connectivité 0-3

Ce type de composite est constitué de particules ou de fibres dispersées dans une matrice continue. La notation "0-3" fait référence à la configuration du matériau composite où "0" désigne la matrice continue (par exemple, un polymère) et "3" désigne les particules ou fibres dispersées dans cette matrice [45].

Dans un matériau composite de connectivité 0-3, les particules ou fibres sont bien dispersées, et il n'y a pas de contact direct entre elles. La connectivité 0-3 présente l'avantage d'avoir un bon compromis entre les propriétés du matériau de la matrice et celles des particules ou fibres, ce qui peut conduire à des propriétés combinées intéressantes, telles que la conductivité électrique, la rigidité mécanique, ou les propriétés piézoélectriques [44]. Ce type de matériau est souvent utilisé dans des applications telles que les capteurs, les actionneurs, les matériaux composites fonctionnels et les dispositifs électroniques.

II.4.2.4.c Piézocomposites à deuxième phase conductrice

Les composites piézoélectriques sont couramment utilisés comme des générateurs en raison de leur facilité de mise en forme et de leur faible coût. Cependant, ils sont limités en termes de quantité de charges ferroélectriques incorporées dans le polymère. Ainsi l'amélioration de la

qualité de conversion électromécanique par ce genre de composites représente actuellement un grand challenge pour les scientifiques. Cependant, il existe de nombreuses méthodes pour améliorer les propriétés diélectriques de ces matériaux. La première est d'augmenter la fraction volumique des grains de céramique dans le composite. Une constante diélectrique maximale de 68 a été atteinte pour le composite à 50% de chargement céramique. Toutefois, pour une telle fraction volumique ou plus, de nombreux problèmes se produisent notamment : la porosité, l'agglomération de ces particules et l'absence d'adhérence des électrodes au matériau [46]. Une deuxième solution est l'utilisation de composites triphasés où Chao et al. ont développé un composite à trois phases pour des applications de condensateurs multifonctionnels en utilisant une résine ester de cyanate (CE), des fibres de verre et des particules de BaTiO_3 [47]. Cependant, la constante diélectrique et l'énergie stockée étaient très faibles, car la quantité de BaTiO_3 dans le composite était limitée par la présence de fibres de verre. Pour remédier à ce problème, des matériaux composites avec des charges conductrices ont été étudiés. Par exemple, Lin et al. ont utilisé des fibres de carbone et ont observé une excellente amélioration de la densité d'énergie récupérée [48]. Dans d'autres travaux, des particules d'argent ont été ajoutées et de bonnes propriétés diélectriques et un faible facteur de dissipation ont été observés pour le composite ainsi obtenu.

❖ Composites à base de matériaux carbonés : CB, CNT, C-fibre, Graphite

Les nanoparticules carbonées sont de plus en plus utilisées comme additifs dans les polymères pour améliorer leurs propriétés mécaniques, électriques et thermiques. Ces nanoparticules sont généralement conductrices, voire semi-conductrices, ce qui les rend intéressantes pour des applications électriques. Le carbone peut prendre différentes formes, telles que la poudre de noir de carbone (CB pour Carbon Black), qui est la forme la plus simple, les feuilles de graphène ou les multicouches de graphite, les nanofibres de carbone (CF), les nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNT pour Single-Walled Carbon Nanotube) ou à parois multiples (MWCNT pour Multi-Walled Carbon Nanotube). Étant donné que ces particules sont mélangées à la matrice polymère, le paramètre le plus important et qui influence l'ensemble des propriétés est la compatibilité entre la matrice et la phase ajoutée, en termes de dispersion, de distribution, d'interaction à l'interface et de solubilité.

Les particules conductrices utilisées pour renforcer nos matériaux composites sont les fibres de carbone (Tissu Fiber, C-Weave Carbone). Le choix de ces dernières, repose sur leur grande rigidité, leur excellente résistance à la traction ainsi que leur bonne conduction électrique [49].

L'incorporation de fibres de carbone dans un polymère est une méthode très répandue pour améliorer les propriétés mécaniques des mélanges. Cette approche offre l'avantage potentiel d'améliorer à la fois les caractéristiques mécaniques et électriques de la matrice, ce qui double l'intérêt de cet additif.

❖ Phénomène de percolation

La percolation (du latin "percolare", couler à travers) est un processus physique critique (changement brusque) qui décrit pour un système, un changement d'un comportement vers un autre [7]. L'incorporation de particules conductrices dans une matrice isolante améliore les propriétés diélectriques, particulièrement la constante diélectrique. Cette dernière est maximale à des pourcentages de particules proches du seuil de percolation ρ_c [50], [51]. Cette fraction correspond à la quantité de particules nécessaire à la formation d'un agrégat conducteur. Le but est d'optimiser cette valeur afin d'améliorer les propriétés diélectriques tout en préservant la flexibilité du composite.

La valeur ρ_c (sans dimension) dépend fortement des microstructures du composite, de la distribution des charges dans la matrice (influencée par les paramètres géométriques, telles que la taille, la forme et l'orientation des particules). L'inconvénient majeur de charger un polymère par des particules conductrices est l'augmentation systématique des pertes diélectriques avec la conduction. Des résultats prometteurs suggèrent que cette méthode de charge offre de grandes perspectives pour améliorer les propriétés électromécaniques des polymères électro-actifs.

Dans plusieurs travaux traitant de ce type de matériaux, l'ajout d'une grande quantité de particules conductrices dégrade les propriétés mécaniques du composite [52] [53] [54]. Pour cette raison, il est primordial de minimiser le seuil de percolation sans sacrifier les propriétés électromécaniques. Le calcul de ce seuil se base sur le même principe de percolation expliqué auparavant. En effet les particules conductrices représentent les liens actifs dans le système étudié. Cela permet de modéliser la conductivité électrique par rapport à la fraction volumique des particules par la loi suivante :

$$\sigma = \sigma_0 (\rho - \rho_c)^t : \rho > \rho_c \quad (1.11)$$

Où σ est la conductivité électrique du composite, σ_0 correspond à la conductivité des charges, ρ est la fraction volumique des particules, ρ_c sa valeur au seuil de percolation et t est une constante universelle qui dépend de la forme des particules ($t = 1,1$ à $1,3$ pour un système à deux dimensions et $t = 1,6$ à 2 pour un système à trois dimensions) [55], [56].

L'évolution de la conductivité d'un matériau composite contenant des particules conductrices en fonction de la fraction volumique de la charge prend en général l'allure de la figure 1.14, dans laquelle trois régions sont observées. Dans la première région, le matériau est isolant, puisque la quantité de charge est inférieure au seuil de percolation. Dans la deuxième, une formation d'agglomérations est possible, mais ces dernières restent séparées les unes des autres. Finalement, dans la troisième région, le pourcentage des charges atteint le seuil de percolation et les agglomérations deviennent plus présentes et constituent un chemin de passage pour le courant. Le composite devient alors conducteur.

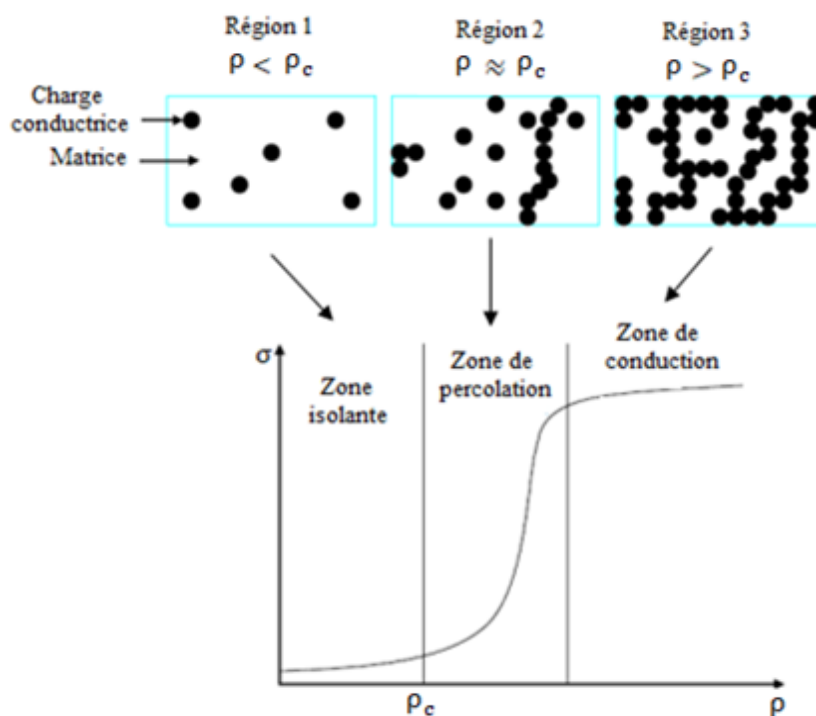


Figure 1. 13 Région de percolation [51].

L'amélioration de la constante diélectrique par l'incorporation de charges conductrices dans des matériaux composites les rends plus performants et de ce fait, les plus employés dans divers domaines d'applications. Par conséquent, ce type de matériaux représente des caractéristiques avantageuses par rapport aux composites céramiques/polymères conventionnels, en particulier une constante diélectrique élevée avec des propriétés mécaniques équilibrées, y compris la résistance à l'adhérence [51]. Les particules métalliques ou les charges conductrices les plus connues et utilisées dans plusieurs travaux de recherche pour préparer les composites conducteurs triphasés sont : l'argent (Ag), l'aluminium (Al), le nickel (Ni), le noir de carbone et les fibres ou nanofibres de carbone (FCs).

II.4.3 Equations et coefficients piézoélectriques

Au niveau macroscopique, le phénomène de la piézoélectricité est décrit par des équations intrinsèques du matériau. Les deux effets : direct et inverse peuvent être exprimés en liant les grandeurs électriques et mécaniques.

➤ **L'effet piézoélectrique direct** : Il se manifeste par la génération de charges électriques lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique, agissant ainsi en tant que **générateur** ou **capteur**.

➤ **L'effet piézoélectrique inverse** : se manifeste par la déformation du matériau lorsque celui-ci est soumis à une tension (ou à un champ électrique), permettant ainsi au matériau d'agir en tant qu'**actionneur**.

II.4.3.1 Mise en équations

La figure 1.14 illustre les différents liens entre les grandeurs physiques d'un matériau piézoélectrique à savoir le champ électrique E (exprimé en V/m), la contrainte T (N/m²), le déplacement électrique D (C/m²) et la déformation S (sans unité).

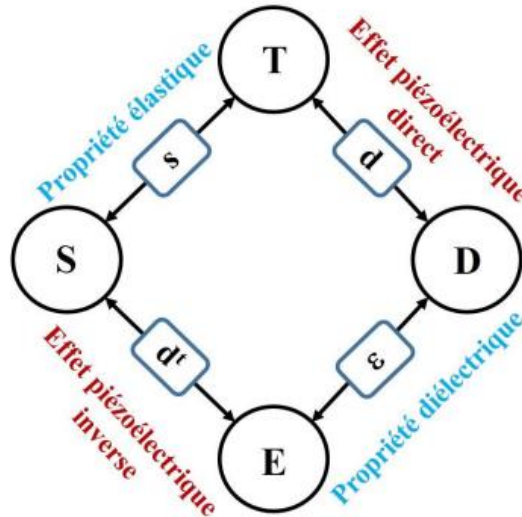


Figure 1. 14 Différentes grandeurs physiques [[57]].

A partir de cette figure, on peut donc écrire les relations fondamentales de la piézoélectricité :

$$\begin{cases} D = dT + \varepsilon^T E & \rightarrow & \text{Effet direct} \\ S = s^E T + d^t E & \rightarrow & \text{Effet inverse} \end{cases} \quad (1.12)$$

Le terme du tenseur des permittivités est écrit avec exposant ε^T pour indiquer que c'est la contrainte qui intervient dans l'expression du déplacement. De même, le terme du tenseur des souplesses est écrit avec exposant s^E pour indiquer qu'il est mesurable à un champ constant ou nul.

On peut reformuler les équations de la piézoélectricité sous d'autres formes dépendant du mode de fonctionnement du matériau. Par exemple, en résolvant les relations fondamentales par rapport à la déformation, on aura :

$$\begin{cases} T = c^E S - e^t E \\ D = e S + \varepsilon^S E \end{cases} \quad (1.13)$$

Avec :

$$c^E = (s^E)^{-1} \quad (1.14)$$

$$e = d c^E \quad (1.15)$$

$$\varepsilon^S = \varepsilon^T - d c^E d^t \quad (1.16)$$

Le terme c^E est nommé **module de Young**¹

En exprimant S et E en fonction de T et D , on trouve :

$$\begin{cases} S = s^D T + g^t D \\ E = -g T + \beta^T D \end{cases} \quad (1.17)$$

Avec :

$$s^D = s^E - d^t \beta^T d \quad (1.18)$$

$$g = \beta^T d \quad (1.19)$$

$$\beta^T = (\varepsilon^T)^{-1} \quad (1.20)$$

L'inverse de la permittivité est appelé la **constante d'imperméabilité**.

¹ **module de Young ou module d'élasticité**, est la constante qui relie la contrainte de traction (ou de compression) et le début de la déformation d'un matériau élastique isotrope.

CHAPITRE 1. Etat de l'art

En choisissant T et E comme variables indépendantes, les relations précédentes s'écrivent comme suit :

$$\begin{cases} T = c^D S - h^t D \\ E = -hS + \beta^S D \end{cases} \quad (1.21)$$

Avec :

$$c^D = c^E + e^t \beta^S e \quad (1.22)$$

$$h = \beta^T e \quad (1.23)$$

$$\beta^S = (\varepsilon^S)^{-1} \quad (1.24)$$

Les matériaux piézoélectriques présentent une nature anisotrope. Les phénomènes décrits par ces équations sont dépendants des orientations spatiales (voir figure 1.16). Par conséquent, les constantes associées sont des tenseurs qui peuvent être représentés sous forme matricielle

Le tableau ci-dessous donne la définition, la nature ainsi que la dimension du tenseur de chaque constante.

	Paramètre	Définition	Unité	Dimension
Electrique	ε	Permittivité diélectrique	F.m ⁻¹	3×3
	B	Perméabilité électrique	m.F ⁻¹	3×3
Mécanique	s	Souplesse (compliance)	m ² .N ⁻¹	6×6
	c	Raideur (rigidité élastique)	N.m ⁻²	6×6
Piézoélectrique	d	Constante de charge	C.N ⁻¹ ou m.V ⁻¹	3×6
	e	Constante piézoélectrique	C.m ⁻²	3×6
	g	Constante de tension	m ² .C ⁻¹	3×6
	h	Constante piézoélectrique	V.m ⁻¹ ou N.C ⁻¹	3×6

Tableau 1. 5 Définition des différentes constantes.

Contrairement aux matrices des souplesses et permittivités, la matrice des constantes piézoélectriques d est asymétrique car elle relie six termes de contraintes à trois composantes de déplacement (équation 1.13).

Les expressions de ces nouvelles constantes sont données par [58] comme suit :

➤ **La constante de charge d** : représente la relation entre la contrainte mécanique et le déplacement électrique lorsque le champ électrique est nul ou constant. Elle exprime la quantité de charge électrique générée par unité de surface en réponse à une force appliquée.

➤ **La constante piézoélectrique e** : exprime la relation de proportionnalité entre la déformation mécanique et le déplacement électrique lorsque le champ électrique est nul ou constant.

➤ **La constante de tension g** : représente la relation entre la contrainte mécanique et le champ électrique lorsque le déplacement électrique est nul ou constant. Elle traduit la quantité de tension électrique générée par unité de surface en réponse à une contrainte appliquée.

➤ **La constante piézoélectrique h** : exprime la relation de proportionnalité entre la déformation mécanique et le champ électrique lorsque le déplacement électrique est nul ou constant. Elle traduit la quantité de déformation générée par unité de surface en réponse à un champ électrique appliqué.

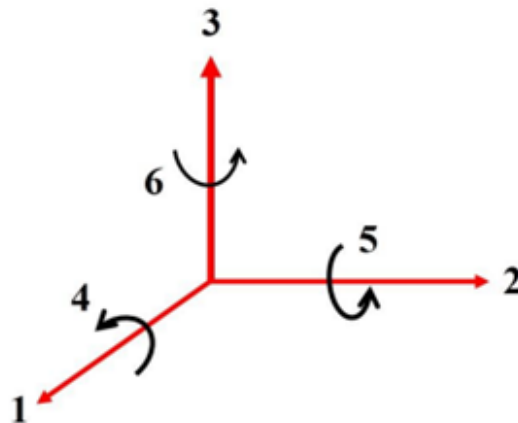


Figure 1. 15 Axes de référence [59].

Étant donné que les quatre couples d'équations mentionnés ci-dessus sont équivalents, il est possible d'établir des relations matricielles entre les différentes constantes piézoélectriques, comme illustré dans le système d'équations ci-dessous [60] :

$$\begin{pmatrix} d = \mathcal{E}^T \cdot g = e \cdot S^E \\ e = \mathcal{E}^S \cdot h = d \cdot c^E \\ g = \beta^T \cdot d = h \cdot S^D \\ h = \beta^S \cdot e = g \cdot c^D \end{pmatrix} \quad (1.25)$$

II.4.3.2 Coefficient de couplage k_t

La propriété de la piézoélectricité permet, sous l'action d'un champ électrique externe, l'apparition de déformations dans une direction précise. Ce fonctionnement caractéristique du matériau piézoélectrique est généralement appelé **mode**. Pour chaque mode est attribué un coefficient de couplage (symbolisé par la lettre k_t). Ce coefficient est le rapport entre l'énergie transformée et l'énergie fournie (norme IEEE Std 176-1987 [61]). Il combine les effets mécaniques et électriques, et il reflète l'efficacité de la conversion électromécanique. À partir des équations constitutives mentionnées précédemment, trois modes de couplage élémentaires peuvent être distingués : mode **longitudinal (33)**, **transversal (31)** et **de cisaillement (15)** :

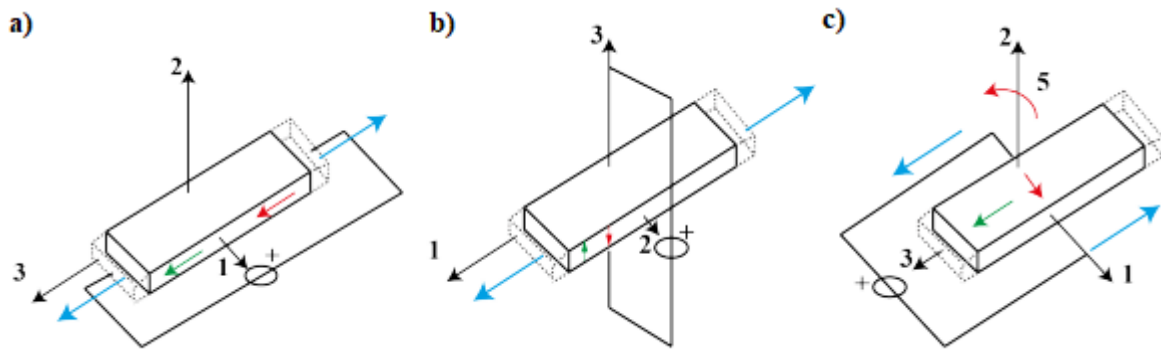


Figure 1. 16 Couplages élémentaires piézoélectriques : (a) mode longitudinal 33, (b) mode transversal 31 et (c) mode de cisaillement [62].

Le coefficient de couplage est un outil largement utilisé et efficace pour analyser les propriétés des générateurs piézoélectriques. Sa valeur est déterminée en fonction des différentes composantes des tenseurs, en tenant compte de l'axe, de la géométrie du matériau et du mode de vibration considéré. Les formules 1.27 et 1.28 expriment respectivement les coefficients de couplage pour le mode longitudinal et le mode transversal :

$$k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{\mathcal{E}_{33}^T S_{33}^E}} \quad (1.26)$$

$$k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{\mathcal{E}_{33}^T S_{31}^E}} \quad (1.27)$$

II.4.3.3 Facteur de qualité mécanique Q_m

Tout matériau piézoélectrique est soumis à un ensemble de pertes diélectriques ou mécaniques. Ces dernières sont déterminées par la surtension du pic de résonance et elles sont traduites par un coefficient nommé coefficient ou facteur de qualité mécanique noté Q_m .

Ce facteur représente le rapport entre l'énergie emmagasinée dans une période et l'énergie dissipée dans la même période.

II.4.4 Applications des matériaux piézoélectriques (capteurs et actionneurs)

Ces matériaux piézoélectriques, également appelés "matériaux intelligents", sont abondamment utilisés dans les capteurs et les actionneurs, jouant ainsi un rôle essentiel dans notre vie quotidienne et dans diverses industries. Leur capacité à convertir l'énergie électrique en énergie mécanique et vice versa les rend particulièrement précieux pour de nombreuses applications.

II.4.4.1 Dispositifs piézoélectriques en mode : capteurs

Un capteur est un dispositif électronique qui permet de transformer une grandeur physique (lumière, son, chaleur, etc.) en une autre grandeur généralement électrique (tension) exploitable par le biais d'un instrument approprié.

Grâce à l'effet piézoélectrique direct, les capteurs piézoélectriques trouvent leur utilité dans la mesure de forces, de pressions, de vibrations ou d'accélération. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur un matériau piézoélectrique, il génère des charges électriques qui peuvent être mesurées électroniquement. Ainsi, ces matériaux sont utilisés dans des applications liées à la détection de contraintes.

Les capteurs de pression piézoélectriques sont employés dans divers domaines tels que l'industrie automobile (pour mesurer la pression des pneus), l'aéronautique (pour contrôler la pression dans les tuyères), les applications quotidiennes (comme les pèse-personnes), voire dans les instruments de musique (notamment les batteries électroniques). Xiaojuan Hou s'est basé sur l'effet direct de la piézoélectricité pour la réalisation d'un capteur de pression flexible à base de PZT/PDMS pour la surveillance autonome des mouvements humains (Self-Powered Human Motion Monitoring) [2]. La plupart de ces capteurs font l'objet d'une attention particulière en raison de leurs applications dans les domaines suivants : dispositifs électroniques portables (wearable electronic devices), systèmes interactifs homme-machine (human-machine

interactive systems), surveillance des signaux physiologiques (surveillance physiological signal monitoring) et de la santé humaine (human motion monitoring) [63]–[71]. Panahi *et al* ont réalisé un capteur piézoélectrique de forme triangulaire à faible coût et basse fréquence pour des applications de surveillance continue de la respiration d'un patient atteint du covid-19 [25].

II.4.4.2 Dispositifs piézoélectriques en mode : actionneurs

Les actionneurs et moteurs piézoélectriques tirent profit de l'effet piézoélectrique inverse : dans ces dispositifs, un champ électrique est utilisé pour commander une déformation ou un déplacement. Les actionneurs piézoélectriques, également appelés actionneurs monoblocs, sont contrôlables et utilisent la déformation induite par une tension électrique pour effectuer un déplacement. Quant aux moteurs piézoélectriques, ils se différencient des actionneurs par le fait qu'ils ne sont pas monoblocs, mais composés de plusieurs parties mobiles entre elles [5].

Les matériaux ferroélectriques, notamment les PZT, sont largement utilisés dans les MEMS en raison de leurs excellentes propriétés piézoélectriques. Bien que des études aient été menées et continuent de se concentrer sur l'utilisation du ZnO et de l'AlN, les PZT restent les matériaux les plus couramment utilisés. De nombreuses recherches portent également sur la fabrication de micro-actionneurs simples tels que des membranes ou des poutres.

Hoffmann *et al.* ont fabriqué des poutres en SiN/PZT qui peuvent se déformer jusqu'à environ 10 μm pour des longueurs allant de 200 à 1000 μm [78]. Des dispositifs complets utilisant ces poutres à base de PZT ont déjà été réalisés, notamment des pointes d'AFM [79], [80], ainsi que des scanners optiques [72]. Olivares *et al.* mènent des recherches sur l'utilisation de l'AlN pour actionner un commutateur RF [82]. Ils ont développé une poutre en SiN/AlN encastrée capable de présenter une déviation de 4 μm sous 20 V. Par ailleurs, des membranes actionnées piézoélectriquement ont également été développées dans leurs études. Parmi les nombreuses recherches menées dans ce domaine, on peut citer les travaux de Guirardel *et al.* sur des membranes en Si/PZT [83], ainsi que ceux de Murali *et al.* sur des membranes circulaires en SiN/PZT [84]. Ces membranes ont de nombreuses applications, notamment dans la fabrication de micro-pompes [85] et de micro-miroirs déformables [86]. Ruffieux *et al.* ont également réalisé un réseau d'actionneurs en AlN capable de produire de petits déplacements linéaires [4].

Des chercheurs européens ont identifié le besoin de développer de nouveaux actionneurs afin de les coupler aux moteurs électromagnétiques destinés aux systèmes de freinage pour les

avions. Ils ont lancé le projet **Pibrac Piezo brake actuator** dans le but de concevoir un actionneur de frein **intelligent** permettant une forte réduction du poids et de la consommation crête tout en apportant plus de sécurité [73], [74].



Figure 1. 17 Système de freinage intelligent pour les avions [74].

L'un des premiers domaines d'application des actionneurs piézoélectriques a été le domaine spatial, où leur faible échauffement et leur haute densité énergétique sont des avantages majeurs. Ils trouvent également des utilisations dans le nano-positionnement, la génération de vibrations et le contrôle actif des vibrations.

II.4.5 Applications de récupération d'énergie des matériaux composites piézoélectriques

La récupération d'énergie ambiante fait l'objet de maintes recherches auprès des ingénieurs, et ce depuis des décennies [75]. Différentes études ont confirmé que la récupération d'énergie piézoélectrique est une technique prometteuse pour diverses applications, notamment l'auto-alimentation des réseaux de capteurs, en raison de son rendement élevé. Les générateurs piézoélectriques sont très demandés et généralement dédiés à l'alimentation de circuits de très faibles puissances [76], [77]. Les matériaux utilisés pour cet usage doivent alors présenter une grande efficacité énergétique [78].

Les composites piézoélectriques ont trouvé d'immenses applications dans différents domaines, notamment les actionneurs, les réseaux de capteurs sans fil et les systèmes de récupération d'énergie [79]. Ces applications ont révolutionné la tendance du marché en raison de leur multifonctionnalité, de leur meilleure fiabilité, de leur faible coût et de leur plus grande précision [80]. Les composites piézoélectriques à base de polymères présentent d'excellentes propriétés de flexibilité mécanique. Cependant, il existe un grand nombre d'applications dans

le domaine de la récupération d'énergie à base de ces matériaux allant des dispositifs biomédicaux (portables ou implantables) aux biomédecines [81], robotique, optique, surveillance de l'environnement [82], dispositifs ultrasoniques et acoustiques [83], transducteurs sous-marins et électroacoustiques [84] et enfin les routes piézoélectriques [85].

Récemment, D.Y. Park et al. [86] ont développé un capteur de pouls piézoélectrique flexible et autoalimenté, basé sur un film mince de PZT pour un système de surveillance médicale en temps réel. Ce capteur piézoélectrique épidermique permet une fixation entièrement conforme sur la peau pour répondre au minuscule pouls humain. Pour étudier le mécanisme de fonctionnement du capteur, un potentiel piézoélectrique induit par la pression a été calculé théoriquement par une analyse par **éléments finis (FEA)**. Le capteur piézoélectrique flexible présente une sensibilité de $0,018 \text{ kPa}^{-1}$, un temps de réponse de 60 ms et une bonne stabilité mécanique sous 5000 cycles de poussée. Le capteur piézoélectrique a également répondu à des vibrations de basse fréquence (0,2-5 Hz) et à des ondes sonores de plus haute fréquence (240 Hz). Les propriétés des matériaux et les performances de sortie du capteur de pression flexible ont été caractérisées en fonction de différents modes de force/fréquence et de conditions du processus. Des capteurs de pouls ultraminces placés sur le poignet et le cou d'un être humain ont détecté les signaux de l'artère radiale et carotide, le rythme respiratoire et les mouvements de la trachée. Le capteur de pouls piézoélectrique autoalimenté a été intégré à un circuit électronique composé d'amplificateurs, de comparateurs et de modules de sortie pour identifier le minuscule pouls artériel. Enfin, le signal a été transmis à un téléphone intelligent via le bluetooth pour un système de surveillance en temps réel.

Ces dernières années, les chercheurs se sont concentrés sur le développement de dispositifs de récupération d'énergie à partir des mouvements du corps humain. Sur la base de cette technique, des chaussures piézoélectriques [18], des patches pour la surveillance de la santé et de la peau électronique [87], [88], des e-textiles [89] et un pavé de danse piézoélectrique [90] sont développés en utilisant les vibrations produites par les activités du corps humain telles que la marche, la course, la respiration et la danse pour alimenter des dispositifs électroniques à basse puissance. En plus des travaux cités ci-dessus, d'autres chercheurs ont présenté les générateurs alimentés par le talon [18], [91]. Ils ont utilisé des morphes rectangulaires en PZT et des plaques en PVDF pour alimenter un système RFID (Radio Fréquence IDentification) comme le montre la figure 1.19. Compte tenu de l'efficacité de la conversion, la limite théorique de l'énergie récupérée par le corps humain est de 1,27 W. Cependant, l'application du poids corporel par la frappe du talon n'est pas un véritable mouvement de chute libre et l'énergie

réelle disponible pour la génération d'énergie provient de la compression du matériau élastique (talon de chaussure) contre le sol au lieu du déplacement du corps.

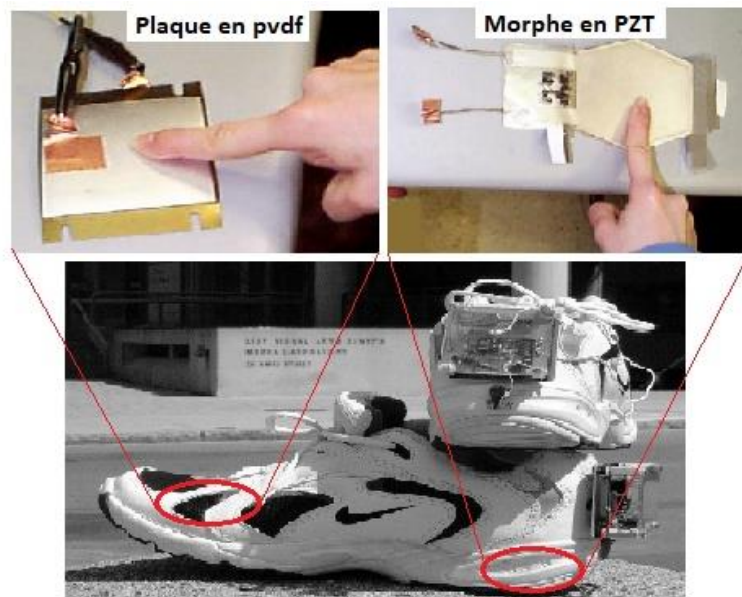


Figure 1. 18 La récupération d'énergie à partir du talon de chaussure [18].

II.5 Electrostriction

L'électrostriction est la caractéristique d'un matériau ferroélectrique à se déformer lors de l'application d'un champ électrique extérieur. Plusieurs polymères sont connus par leur effet électrostrictif. Ce type de matériau montre une large déformation ($\geq 3\%$) et une énergie mécanique associée intéressante. Notamment, le polyuréthane et le P(VDF-TrFE) irradié. D'autre part, l'effet inverse de la piézoélectricité peut générer la même chose. Néanmoins l'énergie obtenue par les matériaux piézoélectriques est plus importante que celle obtenue par électrostriction. Pour cette raison, les composites céramiques/polymères sont les plus utilisés.

Dans les travaux effectués par K.S. Lam *et al.*, [92], la déformation du composite PZT/PU par application d'un champ électrique extérieur en fonction de la fraction volumique des grains de PZT (de 5% à 30%) a été étudiée (voir la figure 1.19). Dû à l'effet **électrostrictif** du polyuréthane, ce dernier se déforme d'une manière parabolique, en fonction du champ appliqué. Cependant, lorsque la quantité des charges piézoélectriques est plus élevée dans le composite, un cycle d'hystérésis apparaît. Cela est le résultat de la compétition entre l'effet électrostrictif de la matrice et l'effet inverse de la piézoélectricité des particules céramiques. Par contre, l'amplitude de ce cycle s'accroît en augmentant la fraction volumique de la phase ferroélectrique dans le composite, même à un champ faible. Cela montre que la variation de la

déformation non quadratique est principalement due à la phase piézoélectrique. Autrement dit, la piézoélectricité est le phénomène dominant dans la réponse électromécanique de ce type de composite. L'effet électrostrictif est nécessaire en cas d'utilisation du matériau comme actionneur.

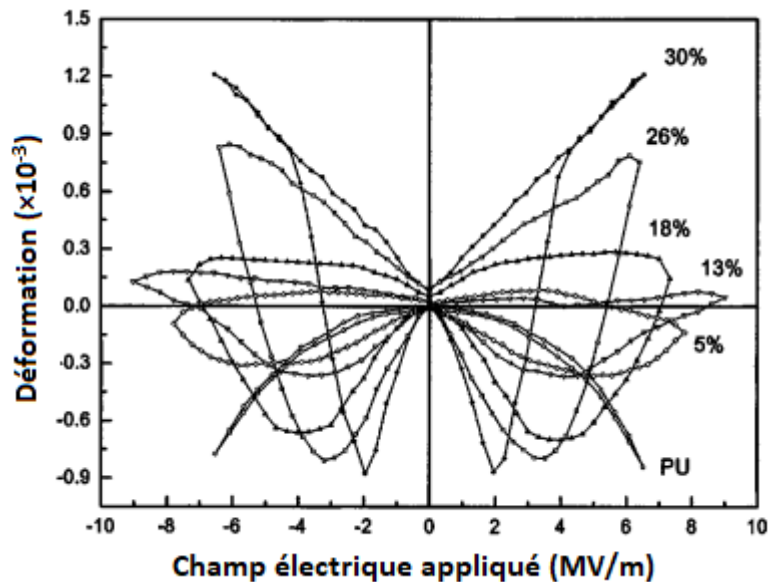


Figure 1. 19 Electrostriction du PU et des composites PU/PZT en fonction du champ appliqué [92].

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons abordé différentes sources d'énergie ambiante ainsi que les propriétés générales des matériaux diélectriques, ferroélectriques, pyroélectriques et piézoélectriques. Grâce à une étude bibliographique sur les divers types de générateurs d'énergie, il est apparu que la conversion piézoélectrique représente l'une des méthodes les plus simples pour récupérer directement l'énergie à partir des vibrations environnantes, avec une densité d'énergie générée élevée et constante, même à petite échelle.

CHAPITRE 2. Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

La fabrication de nouveaux matériaux est soumise aux exigences des constructeurs, ces derniers cherchant toujours des matériaux plus performants, plus économiques et durables. Le choix d'une méthode de synthèse adéquate est essentiel dans la mise en forme des matériaux. Il a pour objectif d'imposer une géométrie en attribuant une forme déterminée au matériau dans le but d'obtenir un objet ayant les propriétés désirées.

I. Différentes méthodes de synthèses de poudres ferroélectriques

Le choix et la maîtrise de la méthode d'élaboration des matériaux céramiques jouent un rôle essentiel dans l'obtention de propriétés performantes (notamment électriques et diélectriques) adaptées à différentes applications. En effet, les caractéristiques d'une céramique dépendent de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre utilisée. On distingue généralement deux catégories de méthodes de synthèse des céramiques : la synthèse par la méthode solide et la synthèse par la méthode liquide (chimique).

I.1 Synthèse par voie solide

La synthèse par voie solide est largement utilisée en raison de sa simplicité et de son faible coût. Elle est considérée comme la méthode la plus directe pour préparer des poudres céramiques [107]. Ce procédé implique la réaction d'un mélange pulvérulent d'oxydes et/ou de carbonates des différentes espèces à introduire. En combinant ces matières premières, on obtient une réaction chimique qui conduit à la formation de la céramique désirée. Grâce à sa praticité et son efficacité, la synthèse par voie solide est privilégiée pour produire des céramiques aux propriétés spécifiques dans l'industrie.

I.1.1 Choix des matières premières

Les matières premières utilisées dans la synthèse par voie solide sont constituées de poudres d'oxydes et de carbonates. Une poudre idéale serait composée de grains de petite taille, de forme régulière, et aurait une répartition de taille très étroite. Avant d'être utilisées, ces poudres sont soumises à un processus de séchage dans une étuve à 100°C, puis stockées dans un dessiccateur pour préserver leur qualité. Ensuite, elles sont soigneusement pesées dans les proportions stœchiométriques nécessaires pour obtenir la composition désirée de la céramique à synthétiser [32].

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

I.1.2 Mélange et broyage

Le mélange des produits de départ s'effectue par attrition en utilisant un moteur électrique, nommé attritor, pendant environ deux heures (figure 2.1). Cette étape de mélangeage vise à homogénéiser la préparation en combinant la désagglomération et le mélange intime des constituants. Les poudres sont soumises à un broyage en présence d'isopropanol et de billes de zircons ($ZrSiO_4$). Ce processus de broyage permet de réduire la taille des grains, favorisant ainsi une densification élevée du produit final. Une fois le mélangeage et le broyage terminés, la barbotine est séparée des billes à l'aide d'un tamis aux mailles appropriées. La barbotine ainsi récupérée est ensuite rincée avec de l'isopropanol, puis séchée pendant 12 heures dans une étuve à 100°C pour éliminer le solvant résiduel.

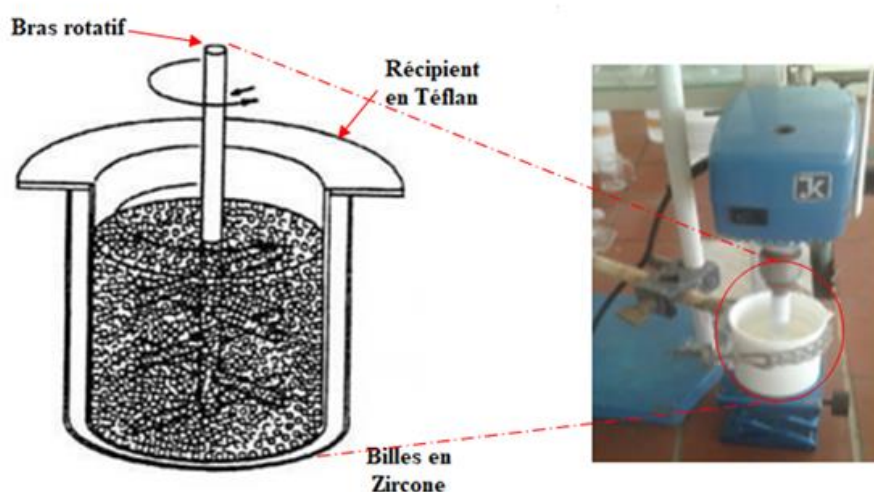


Figure 2. 1 Broyage par attrition.

I.1.3 Chamottage ou calcination

Cette étape permet de transformer le mélange de poudre en un matériau unique, avec une structure cristalline et une composition bien définie. Le traitement thermique est réalisé dans des fours programmables qui offrent la possibilité d'ajuster les principaux paramètres du processus, tels que la vitesse de montée en température, la température de traitement, la durée des paliers thermiques, ainsi que la vitesse de refroidissement.

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

I.1.4 Broyage de la chamotte

Après le traitement thermique, la poudre, maintenant appelée chamotte, subit un broyage à sec dans un mortier en agate, puis par attrition, dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment. Cette étape vise à réduire la taille des agglomérats, à homogénéiser la poudre et à augmenter sa réactivité. Au fur et à mesure de la durée de broyage, la taille des particules diminue progressivement pour atteindre une échelle de l'ordre de nanomètres [93].

I.2 Synthèse par voie liquide (chimique)

Contrairement à la synthèse par voie solide, qui présente comme principal inconvénient le manque d'homogénéité chimique de la solution solide, la synthèse par voie liquide permet d'obtenir des poudres avec une répartition chimique homogène. Ce procédé utilise des précurseurs finement divisés et plus réactifs que ceux utilisés dans les procédés par voie solide, ce qui permet une calcination à des températures plus basses. Parmi les techniques principales, on retrouve : le procédé sol-gel, le procédé hydrothermal, la synthèse par co-précipitation et la méthode par combustion.

I.2.1 Procédé sol gel

Ce procédé repose sur la formation d'un solide à partir de précurseurs en solution [109]. Les précurseurs utilisés sont généralement des oxydes (organométalliques) de formule générale $M(OR)_n$, où M représente le métal et R le groupe alkyl. Cette technique, également appelée chimie douce (synthèse à basse température), implique des réactions de polymérisation inorganique en phase aqueuse, ce qui permet la formation de deux états : le sol et le gel. Le sol correspond à une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans un solvant. Par une hydrolyse partielle de ce sol en milieu acide, une structure tridimensionnelle appelée gel se forme. Ce processus de polymérisation évite les phénomènes de ségrégation. Ensuite, le gel est séché pour former le xérogel, qui est ensuite calciné à une température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré.

Le procédé sol-gel est très flexible car il permet d'intervenir à différents stades du processus de gélification pour modifier la sphère de coordination du précurseur en remplaçant un ligand par un nouveau. Cette synthèse conduit à des poudres d'excellente qualité, à la fois

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

chimiquement et géométriquement homogènes. Cependant, il est important de noter que ce procédé est coûteux et peut être difficile à mettre en œuvre.

I.2.2 Procédé hydrothermal

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxydes [94]. Typiquement, la réaction se produit généralement entre 100 et 350 °C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15 MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est particulièrement approprié pour préparer les poudres céramiques.

I.2.3 Procédé par coprécipitation

I.2.4 Ce procédé est une technique "par voie liquide" ancienne largement utilisée pour préparer des oxydes mixtes. Il consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces chimiques et à provoquer leur insolubilisation en utilisant les effets d'ions communs. Le précipité ainsi formé est séparé de la phase aqueuse par filtration, puis il est séché et décomposé thermiquement pour obtenir l'oxyde mixte souhaité. La poudre de précurseurs peut être composée d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de dioxalates [95].

I.2.5 Procédé par combustion

La synthèse par combustion offre une alternative intéressante aux méthodes de synthèse traditionnelles pour produire une large gamme de matériaux tels que des alliages, des matériaux composites, des céramiques et des matériaux métalliques, dotés de diverses propriétés physiques telles que la réfractarité, l'optique, l'électronique, le magnétisme et la catalyse [112], [113]. Son attrait réside principalement dans sa simplicité et sa rapidité de mise en œuvre, son efficacité énergétique et l'état divisé du matériau obtenu. Elle a été largement utilisée pour produire des oxydes simples [96].

I.3 Procédés d'élaboration des composites

Les problèmes majeurs à surmonter dans l'élaboration des matériaux composites sont la répartition non homogène des particules et la présence d'agrégation des nanoparticules au sein

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

du matériau (figure 2.2). Il existe trois principales méthodes d'élaboration des matériaux composites pouvant être utilisées pour optimiser la dispersion des particules dans le polymère, à savoir la voie solvant, la voie fondue et la polymérisation in-situ.

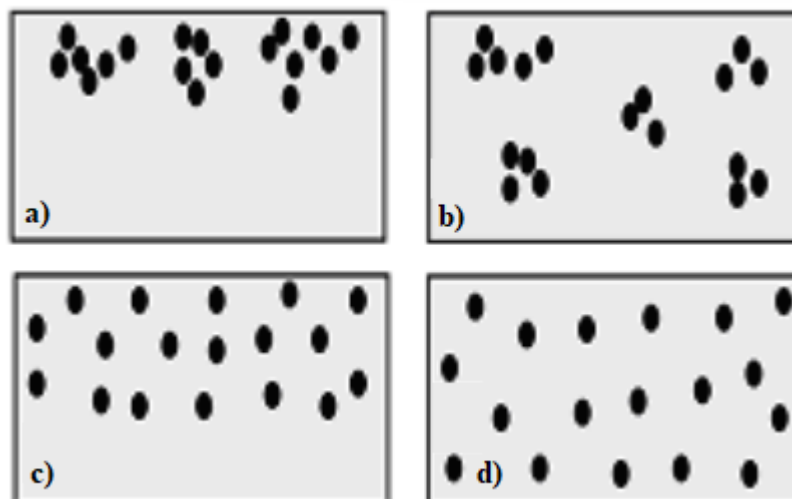


Figure 2. 2 Distribution des nano-renfort dans les composites.

I.3.1 Dispersion par voie solvant

La méthode par voie solvant offre une approche simplifiée pour élaborer des composites [114]. Dans ce procédé, le polymère est dissous dans un solvant, puis les particules sont ajoutées dans ce mélange à faible viscosité. Ensuite, une agitation mécanique est appliquée à l'aide de pales, d'un barreau magnétique ou d'ultrasons. La méthode d'agitation par ultrason est la plus utilisée pour une meilleure dispersion et homogénéisation de la solution. Un des inconvénients de toutes ces méthodes est la coupure des charges [115] et leur dégradation [116] au cours du traitement. L'utilisation des ultrasons peut induire des défauts de différents types, tels que des dislocations, courbures, boucles et fractures, qui conduisent à la formation de fragments de particules [11]. Un autre inconvénient de cette méthode de dispersion réside dans le choix du solvant, qui est souvent imposé par la nature du polymère constituant la matrice finale. Cependant, l'utilisation d'un solvant permet de considérablement réduire la viscosité du composite et ainsi de préparer des composites avec une teneur élevée en particules. Il est à noter que l'étape d'évaporation lente peut entraîner une ré-agglomération des particules, d'où l'intérêt d'autres méthodes alternatives telles que la précipitation, le spin-coating ou le drop-casting.

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

I.3.2 La voie fondue

Dans le cas plus particulier des polymères thermoplastiques, la voie fondue est envisagée lorsque la toxicité des solvants est trop importante et/ou pour des applications à grande échelle. Elle consiste à réaliser le mélange à haute température dans une extrudeuse ou un mélangeur interne, ce qui induit des forces de cisaillement permettant la dispersion des charges. Cette technique présente l'avantage d'être couramment utilisée dans l'industrie, offrant ainsi la possibilité d'être couplée, si nécessaire, à toutes les techniques habituelles de mise en forme telles que l'extrusion, l'injection ou le soufflage. Cependant, l'inconvénient de la voie fondue est qu'elle conduit souvent à une moins bonne dispersion des charges par rapport à la voie solvant. Par ailleurs, la quantité de charges pouvant être ajoutée est limitée en raison de l'augmentation très importante de la viscosité. Pour améliorer la dispersion, il est possible d'augmenter l'énergie de cisaillement, soit en prolongeant le temps de cisaillement, soit en augmentant la vitesse de cisaillement. Cependant, tout comme pour la voie solvant, le cisaillement nécessaire pour la dispersion entraîne une réduction de la longueur des particules [97].

I.3.3 Dispersion par polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ implique l'introduction des particules pendant une réaction de polymérisation. Les charges sont mélangées avec les monomères nécessaires à la réaction chimique. En général, la polymérisation est effectuée sous agitation aux ultrasons pour assurer une bonne dispersion des particules [118]. Cette méthode offre l'avantage de produire des composites très homogènes, mais elle est réalisable de manière raisonnable uniquement dans certains cas de polymères.

II. Techniques de caractérisation

II.1 Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet de visualiser la morphologie microscopique des matériaux. Elle fournit des informations sur la forme et la taille des grains, permettant ainsi d'évaluer la distribution granulométrique et de détecter qualitativement la présence de porosité.

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

Cette technique repose sur les interactions entre les électrons et la matière, où un faisceau d'électrons est dirigé vers l'échantillon à analyser (figure 2.3). L'interaction des électrons avec l'échantillon génère des électrons secondaires. L'ensemble de ces électrons génère un signal électrique dont l'intensité dépend à la fois de la nature de l'échantillon, en déterminant le rendement en électrons secondaires, et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Des détecteurs spécifiques d'électrons (secondaires, rétrodiffusés, parfois absorbés, etc.) permettent de recueillir des signaux significatifs lors du balayage de la surface, permettant ainsi de former différentes images informatives [43].

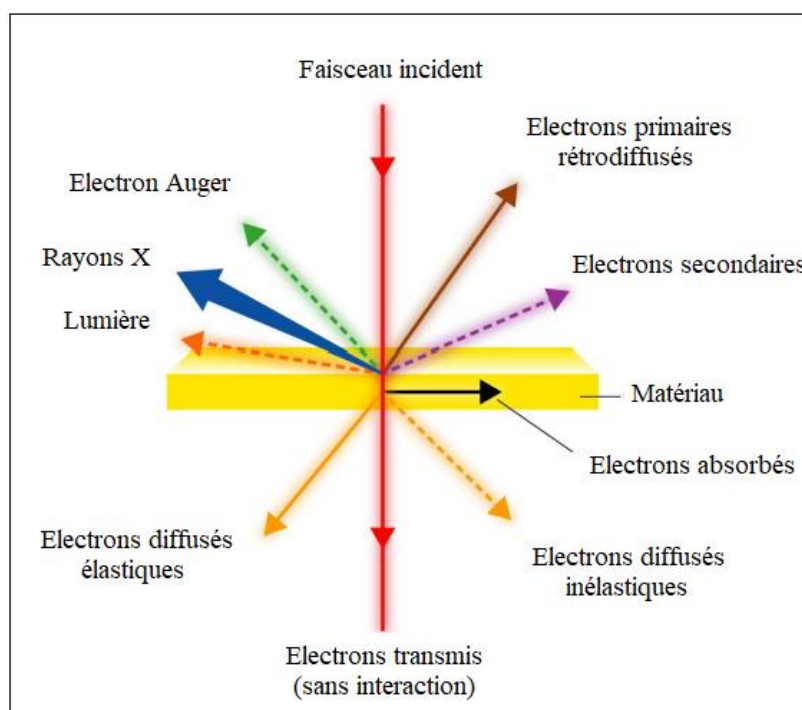


Figure 2. 3 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau incident et l'échantillon.

II.2 Caractérisations structurales

II.2.1 Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans les composés analysés. Cette technique repose sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle produit des spectres présentant des bandes d'absorption dont la position

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

est caractéristique des liaisons chimiques en jeu, car elle dépend de la masse des atomes et de la force de la liaison [42]. La figure 2.4 montre le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S utilisé pour réaliser nos caractérisations.



Figure 2. 4 Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

II.2.2 Par Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier les phases et déterminer les paramètres cristallins d'un matériau. Elle fournit des informations sur la pureté, la cristallinité et les dimensions de la maille cristalline. Pour cette étude, l'identification des phases a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de poudre D8 Advance Eco de la société Bruker AXS GmbH (figure 2.5).

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

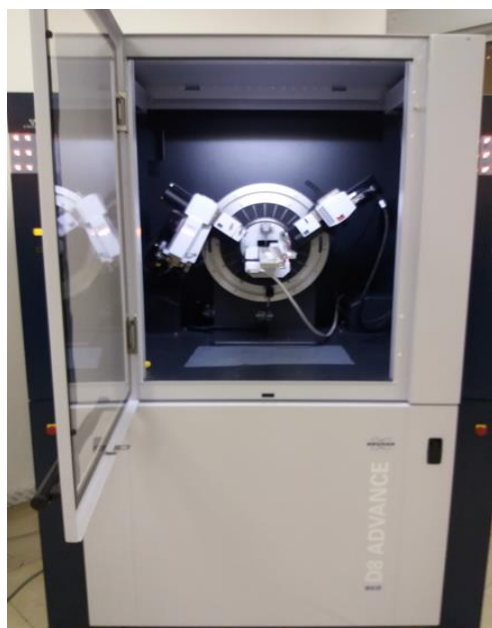


Figure 2. 5 Diffractomètre RX de poudre.

II.3 Caractérisations diélectriques

Cette étape nous permettra d'identifier les variations des constantes diélectriques et électriques en fonction des paramètres extérieurs. Ces caractéristiques sont essentielles non seulement pour analyser le rôle des particules céramiques et leur impact sur les performances du polymère, mais aussi pour interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour le composite céramique/polymère.

La permittivité d'un matériau reflète sa capacité à stocker les charges électriques, tandis que la conductivité indique sa capacité à les transférer. Les propriétés diélectriques fournissent des données essentielles pour analyser les réponses des composites en termes de récupération d'énergie. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un impédancemètre 1255A, comme illustré dans la figure 2.6. Cet appareil permet d'appliquer une tension alternative de 1V sur une plage de fréquence de 1 à 20 Hz entre les deux électrodes du matériau, à température ambiante.

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation



Figure 2. 6 Banc de mesure des propriétés diélectriques.

L'angle de pertes diélectriques est défini comme étant l'angle du déphasage δ entre la tension sinusoïdale U appliquée aux bornes du matériau et l'intensité du courant I qui le traverse. Le facteur de pertes est donné par :

$$tg(\delta) = \frac{1}{wCR} \quad (2.1)$$

Avec :

w : Vitesse angulaire du circuit oscillant (rd/s) ;

C : Capacité entre les deux armatures du matériau ;

R : Résistance d'isolement du matériau.

Pour un diélectrique idéal (c-à-d sans pertes), l'angle du déphasage est de 90° , mais dans la réalité il est légèrement inférieur à 90° à cause des pertes, comme indiqué dans la figure 2.7.

Le terme $tg(\delta)$ est appelé aussi le facteur de dissipation diélectrique, caractérise la qualité du matériau :

- Bon isolant : résistance R élevée et δ faible.
- Mauvais isolant : résistance R faible et δ élevé.

CHAPITRE 2.

Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation

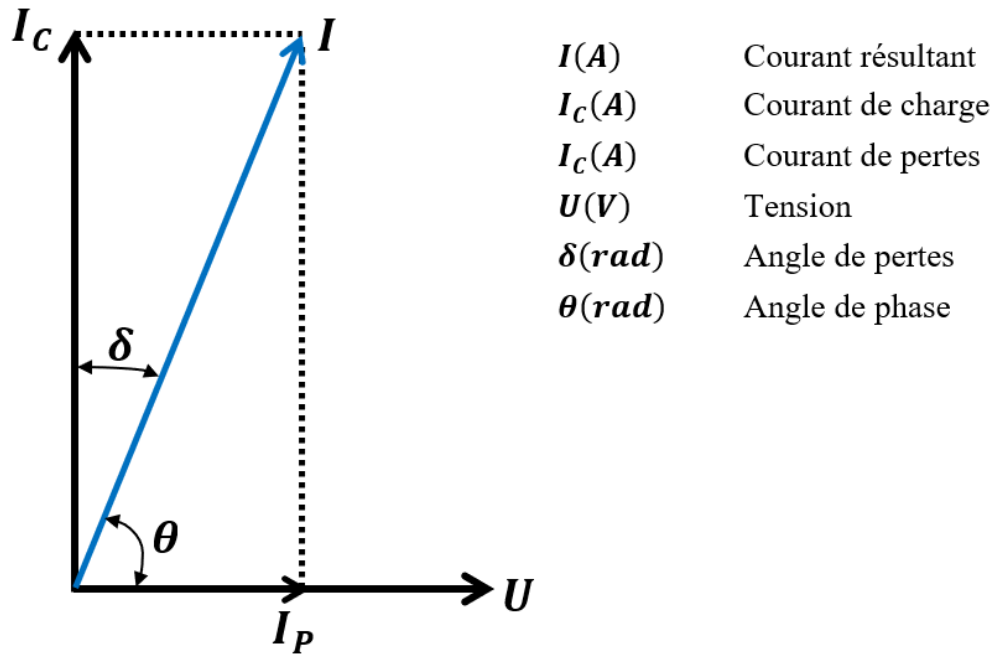


Figure 2. 7 Représentation de l'angle de pertes diélectriques [98].

CHAPITRE 3 :
Simulation des composites PU/NKLNT
par la méthode des éléments finis

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

La prédiction d'une réponse électromécanique d'un matériau piézoélectrique est possible en construisant un ensemble de fonctions mathématiques qui décrivent le phénomène piézoélectrique selon les différents paramètres qui varient dans le système. Ceci est communément appelé modélisation numérique.

Actuellement, La **méthode des éléments finis (MEF)** est très utilisée afin de résoudre numériquement les équations à dérivées partielles. Malgré une apparition précoce (en 1943), elle n'a été appliquée qu'aux années 70 pour la résolution des équations d'élasticité et de mécanique des structures [99]. Elle est amplement employée dans des problèmes définis dans une géométrie quelconque à une, deux ou trois dimensions.

La MEF permet d'approcher les variables inconnues par un polynôme de degré fini aux nœuds du maillage. **Différentes** formes de mailles (tétraèdres, hexaèdres, prismes, etc.) peuvent être définis pour les éléments finis, permettant ainsi de mailler la géométrie d'une façon plus précise et dense. Un problème physique peut être transformé en modèles mathématiques à l'aide d'une formulation intégrale et par la suite numérisé pour parvenir à un système d'équations algébriques. Pour implémenter la **MEF**, il faudra diviser le volume en éléments finis dont le calcul de chacun d'eux est effectué par interpolation de ce volume et de sa dérivée normale $\frac{\partial V}{\partial n}$ avec les valeurs correspondantes [100].

Un matériau composite de connectivité 0-3 est essentiellement constitué de particules ferroélectriques dispersées dans une matrice polymère sans aucun contact entre [101]. Dans le but d'interpréter l'effet de ces particules, une étude numérique a été réalisée. Le meilleur moyen à adopter pour y arriver, est l'**analyse par éléments finis (FEA)** en utilisant le logiciel de simulation numérique **COMSOL Multiphysics**. Cette modélisation permet de prédire le comportement électrique et électromécanique du composite avec une haute précision. Dans le **logiciel COMSOL**, un seul élément de volume est suffisant pour étudier le comportement du matériau, et par la suite, on généralise l'étude pour le composite entier [43].

I. Présentation du logiciel COMSOL

I.1 Définition

COMSOL Multiphysics est une plateforme de simulation qui propose des capacités de modélisation multiphysique et monophysique entièrement couplées. Cette plateforme est utilisée pour simuler des conceptions, des dispositifs et des procédés dans tous les domaines de

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

l'ingénierie en utilisant une analyse basée sur la méthode des éléments finis, qui sera présentée dans la section I.3. COMSOL Multiphysics prend en charge toutes les étapes du processus de modélisation : depuis la définition de la géométrie, le choix et les propriétés des matériaux, jusqu'à la création et l'analyse des modèles physiques, le maillage, et enfin, le post-traitement des résultats pour produire et afficher des données précises. Ce logiciel est utilisable sous les différents types de systèmes d'exploitation tels que : Windows, Linux et MacOS. De plus, il est également doté d'une interface avec MATLAB permettant de nombreuses fonctionnalités de programmation, de pré-traitement et de post-traitement [102].



Figure 3. 1 Logo du logiciel COMSOL multiphysics.

I.2 Présentation de l'interface utilisateur de COMSOL multiphysics 5.5

L'interface d'utilisation du **COMSOL multiphysics** est constituée de cinq grandes parties comme le montre la figure suivante :

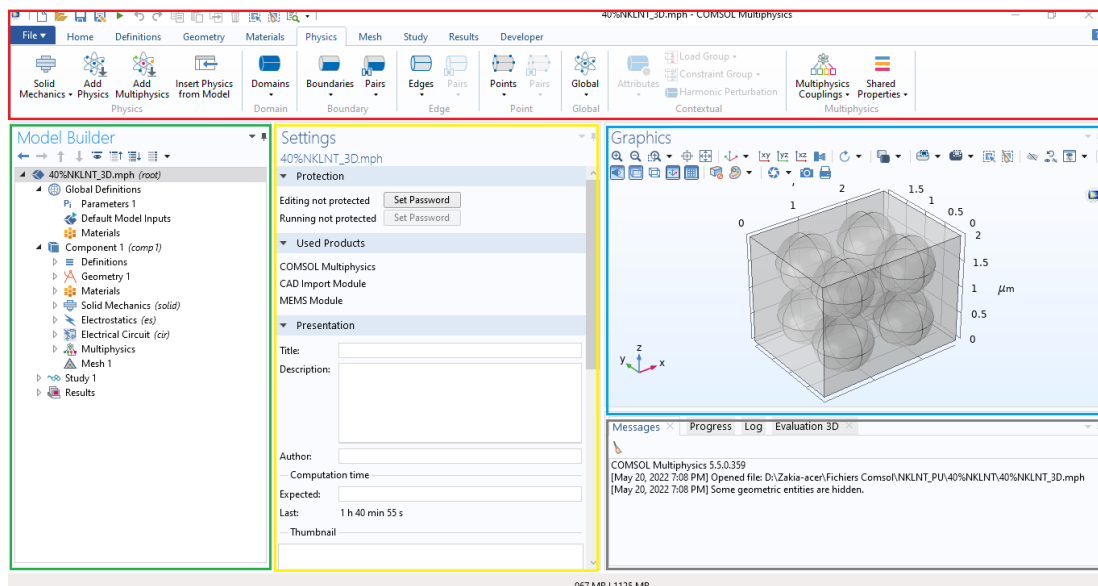


Figure 3. 2 Différentes fenêtres de l'interface utilisateur COMSOL 5.5.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

La partie encadrée en rouge représente tous les raccourcis nécessaires pour la physique, le maillage et la géométrie. La partie encadrée en vert représente le **constructeur de modèles** dans lequel est défini le problème à étudier. Cette section englobe l'ensemble des étapes de la méthodologie de travail en modélisation, allant de la définition des géométries et des propriétés des matériaux à la spécification de la physique décrivant les phénomènes à résoudre, jusqu'au post-traitement des modèles permettant de générer les résultats. La partie encadrée en jaune, intitulée « paramètres », permet d'entrer les données relatives aux options sélectionnées dans le constructeur de modèles. Par exemple, les dimensions du système créé dans « Géométrie ». C'est aussi dans cette fenêtre que les valeurs initiales et les conditions aux limites de la simulation et les modèles physiques nécessaires sont choisis. La partie encadrée en bleu est la fenêtre d'affichage graphique qui permet de visualiser la géométrie, le maillage ou les résultats. Finalement, La partie encadrée en gris permet de visualiser les messages d'erreurs et la progression de la simulation.

I.3 Principe de la MEF

La méthode des éléments finis permet de résoudre des équations aux dérivées partielles. Elle consiste à subdiviser le domaine d'études en plusieurs sous-domaines. Chaque sous-domaine renferme des éléments discrets dont chaque côté est muni de deux nœuds qui permettent de relier un élément à un ou plusieurs autres éléments. **Avec la MEF**, chaque sous-domaine est considéré comme un domaine géométrique indépendant [102]. Bien qu'elle soit difficile à mettre en œuvre, compte tenu de la grande capacité mémoire et du temps de calcul important qu'elle nécessite, la méthode des éléments finis reste largement utilisée en électromécanique. Ceci est principalement dû à son adaptation aux géométries complexes et à la prise en considération des non-linéarités.

I.4 Création du modèle de simulation

Les différentes étapes à suivre pour créer un modèle de simulation sous COMSOL sont résumées comme suit :

- ❖ Choix de la dimension du matériau : 3D, 2D, axisymétrique...
- ❖ Choix des modules physiques à utiliser : transfert de chaleur, transport d'espèces...
- ❖ Choix du type d'étude : stationnaire, temporelle, fréquentielle...
- ❖ Construction de la géométrie ;

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

- ❖ Choix du (des) matériau(x) ;
- ❖ Identification du module physique ;
- ❖ Introduction des conditions aux limites et des fonctions générant le modèle
- ❖ Maillage ;
- ❖ Compilation du modèle
- ❖ Représentation graphique et traitement des résultats.

II. Simulation d'un matériau composite pour la récupération d'énergie

II.1 Géométrie du matériau étudié

La définition de la géométrie du domaine est une phase primordiale dans la constitution d'un modèle. Cette géométrie peut varier, selon les dimensions du domaine, en 0D, 1D, 2D et 3D [102]. Pour ce travail, un modèle 3D a été créé pour une application de récupération d'énergie. La géométrie proposée est un cube représentant la matrice en polymère PU d'environ $10^{-3} \mu\text{m}^3$ et remplie de particules piézoélectriques sphériques NKLNT avec un diamètre de 50 nm. Le nombre de particules change avec la fraction volumique des grains ajoutés. La figure suivante montre les différentes géométries créées pour simuler les composites PU/NKLNT.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

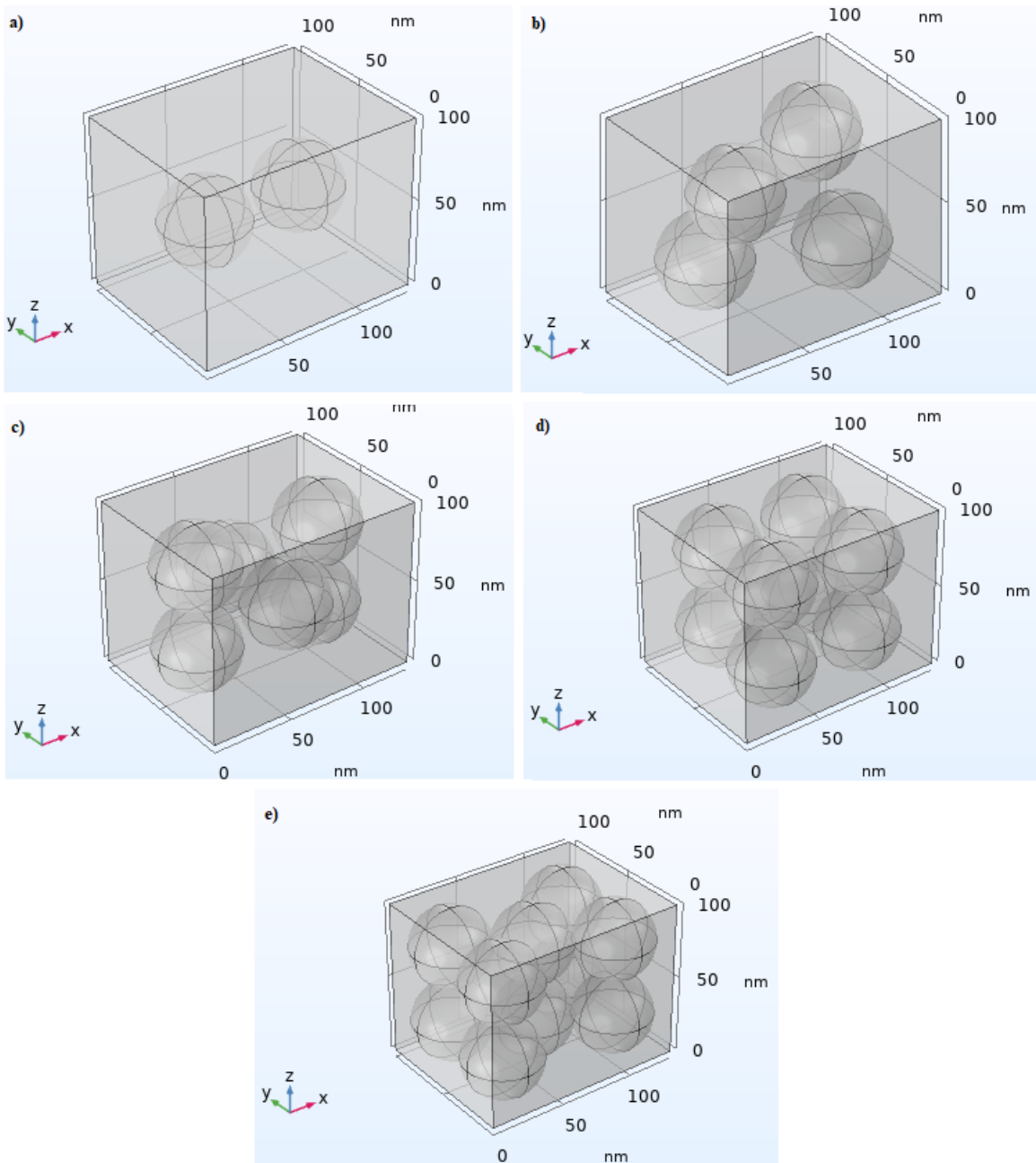


Figure 3. 3 Géométrie des différents matériaux étudiés : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT.

II.2 Propriétés des matériaux

Une fois la géométrie définie, les paramètres du matériau doivent être déterminés à partir des propriétés des matériaux inclus dans la bibliothèque de COMSOL, ou bien en choisissant un matériau vierge et en introduisant ses propriétés manuellement. Le tableau ci-dessous (Tableau 3.1) résume les propriétés diélectriques et mécaniques de chaque phase :

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

Particules NKLNT		
Propriété	Valeur	Unité
Densité	4650	kg/m ³
Matrice d'élasticité	$\begin{bmatrix} 14.62056 & 6.325932 & 6.325932 & 0 & 0 & 0 \\ 6.325932 & 14.62056 & 6.325932 & 0 & 0 & 0 \\ 6.325932 & 6.325932 & 14.62056 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 14.62056 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 14.62056 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 14.62056 \end{bmatrix}$	10 ¹⁰ × Pa
Matrice de couplage	$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1.676580 & -1.676580 & 9.571341936 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$	C/m ²
Permittivité relative	800	1
Matrice PU		
Densité	1130	kg/m ³
Coefficient de Poisson ²	0.21	1
Module de Young	4.53	MPa
Permittivité relative	7	1

Tableau 3. 1 Différentes propriétés diélectriques et mécaniques des nanoparticules NKLNT et de la matrice PU.

² Le Coefficient de Poisson traduit la compressibilité du matériau et il est déterminé par le rapport entre la déformation relative transversale et la déformation relative longitudinale. Généralement, il est compris entre 0 et 1/2.

II.3 Interfaces physiques utilisées

A partir du moment où toutes les propriétés de notre matériau sont introduites, nous ajoutons la ou les interfaces physiques nécessaire(s) au modèle créé. Suite au choix de la physique du modèle, les équations et les formules mathématiques ainsi que les éléments finis sont également présents et intégrés dans le système étudié. Les conditions aux limites sont aussi déterminées sur les sous-domaines et les frontières du domaine, ainsi que les points qui interconnectent les frontières. Les différentes physiques ajoutées sont les suivantes :

II.3.1 Piézoélectricité

L'interface **Piezoelectricity multiphysics** combine la mécanique des solides et l'électrostatique avec les relations constitutives requises pour modéliser les matériaux piézoélectriques. Les deux effets de la piézoélectricité directs et inverses peuvent être modélisés et le couplage piézoélectrique est exprimé en utilisant les formes déformation-charge ou contrainte-charge.

II.3.1.1 Mécanique des solides (Solid)

Cette interface traite de la partie mécanique de la physique liée à la piézoélectricité, elle est basée sur la résolution des équations du déplacement avec un modèle constitutif pour un matériau solide. Dans cette partie on définit la force à appliquer, l'encastrement, les matériaux élastiques et piézoélectriques, etc.

La force imposée sur les différents composites est illustrée dans la figure suivante :

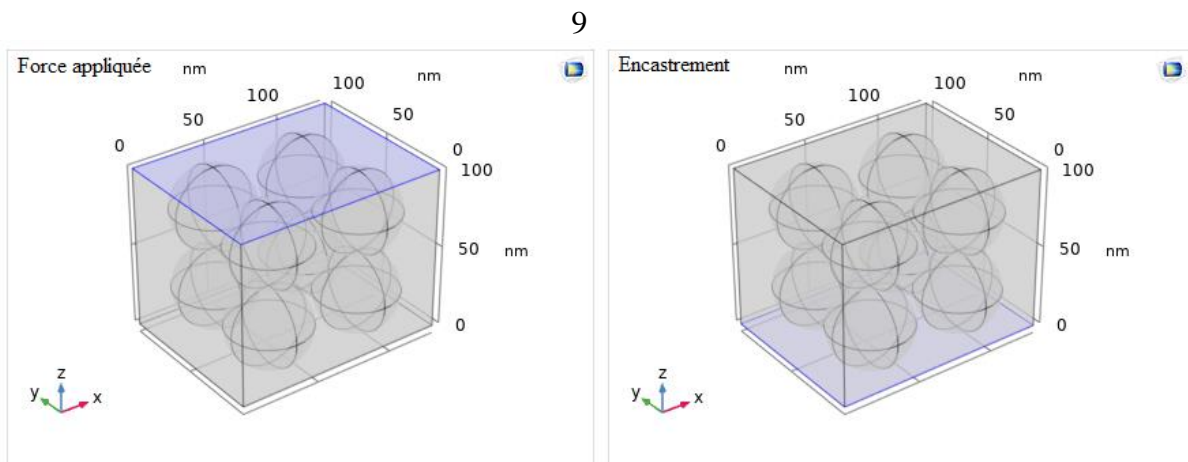


Figure 3. 4 Conditions aux limites mécaniques.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

II.3.1.2 Electrostatique (Es)

C'est une interface qui est utilisée pour calculer le champ électrique, le déplacement électrique et les distributions du potentiel dans les matériaux. Lorsque cette interface est ajoutée, des nœuds par défaut (Conservation de la charge, Charge nulle et Valeurs initiales) sont également ajoutés dans le constructeur du modèle. Ensuite, à partir de la barre d'outils de la physique électrostatique, on peut ajouter d'autres nœuds tels que le terminal et la masse (figure 3.5). Dans cette partie, seul le matériau piézoélectrique est concerné.

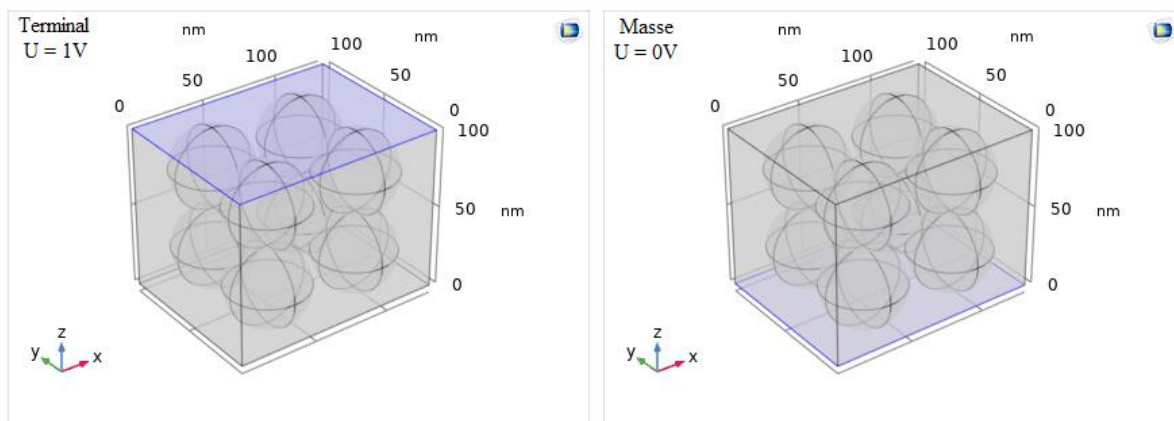


Figure 3. 5 Conditions aux limites électriques.

II.3.2 Circuit Electrique (Cir)

L'interface Circuit Electrique est utilisée pour définir par exemple un terminal ou circuit externe, résistance de charge, etc. Lorsque cette interface est ajoutée, elle ajoute une fonction de nœud de masse par défaut et l'associe au nœud zéro du circuit électrique. Cette interface permet la modélisation dans les domaines stationnaire, fréquentiel et temporel et résout les lois de conservation de Kirchhoff pour les tensions, les courants et les charges associés aux éléments du circuit.

II.4 Maillage

Le maillage est une étape très importante lors de la simulation d'un modèle COMSOL par éléments finis. Le type de maillage dépend des dimensions de la géométrie : (1D), (2D) et (3D). Le maillage dans une 2D comporte deux types d'éléments (le triangle et le rectangle). Par contre, pour la 3D, il comprend plusieurs types d'éléments (tétraédrique, hexaédrique, pyramidal et prismatique). Le maillage est constitué de nombreuses cellules de même taille ou de tailles différentes. Plus la taille des cellules est petite, plus la solution des équations

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

physiques est plus précise mais avec un temps de calcul plus long. Et à contrario, plus la taille des cellules est grande, plus les résultats deviennent imprécis et flous. En fonction des paramètres et des différentes physiques utilisées, le maillage peut être réalisé automatiquement par le logiciel COMSOL en choisissant simplement le niveau de raffinement.

Pour notre étude, nous avons choisi un maillage automatique de taille normale. Le maillage obtenu est présenté dans la figure 3.6 :

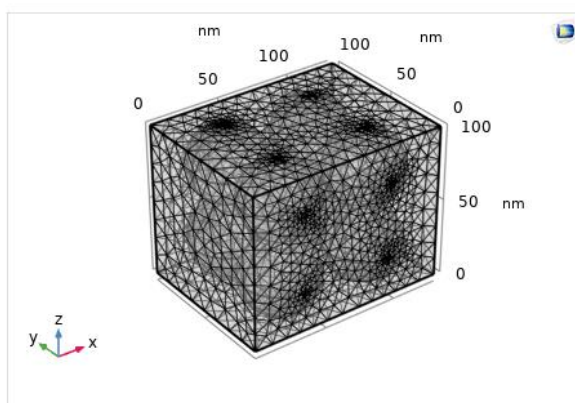


Figure 3. 6 Maillage du composite PU/40%NKLNT.

III. Résultats et discussion

III.1 Résultats de la simulation

Dans cette partie, des outils de post-traitement et d'analyse des résultats des simulations effectuées sont présentés, notamment des graphiques et des rapports d'études. La simulation utilisant le logiciel COMSOL nous a permis d'observer la réaction des grains NKLNT à une force appliquée de 500 N/m^2 (figure 3.7).

Initialement, une fraction volumique de 10% des particules NKLNT a été incorporée dans la matrice PU. Ce qui fait que le matériau garde toujours sa flexibilité. En lui appliquant une contrainte, cette dernière est absorbée entièrement par la matrice, c-à-d que l'énergie mécanique n'atteint presque pas les charges piézoélectriques NKLNT ce qui explique le faible potentiel électrique généré par ce matériau (figure 3.8).

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

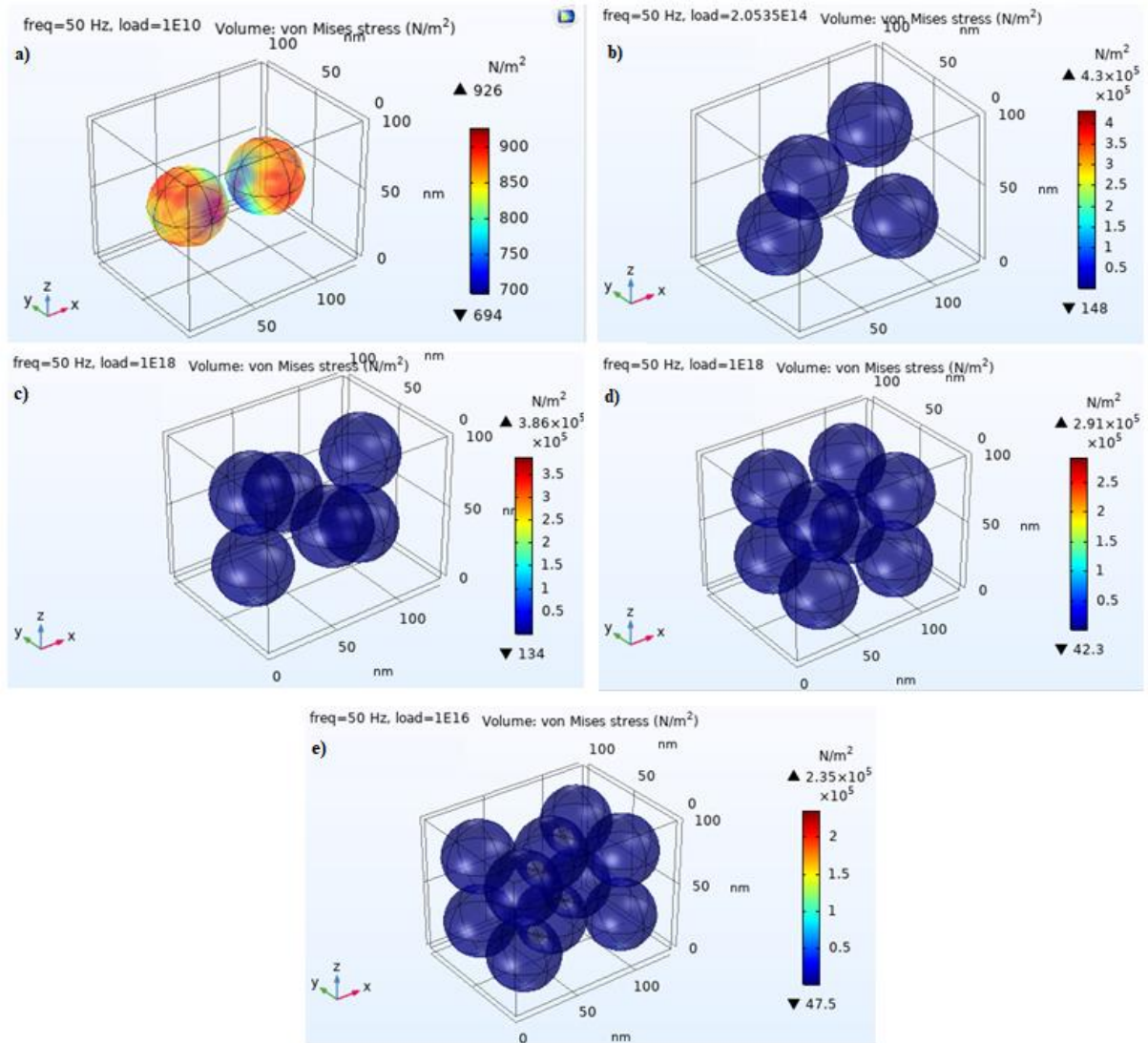


Figure 3. 7 Variation de la contrainte mécanique appliquée pour : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT.

En augmentant le nombre des particules piézoélectriques (20 et 30%) dans le matériau, ce dernier perd sa flexibilité et une énergie mécanique plus grande atteint ces particules. Le matériau se déforme alors et génère un potentiel électrique plus grand.

A fur et à mesure qu'on augmente la fraction volumique des charges NKLNT (40 et 50%), la structure devient plus rigide. Lorsqu'on lui applique une contrainte, une faible énergie mécanique atteint les charges et par conséquent le déplacement mécanique de la matrice PU est réduit et le potentiel électrique diminue.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

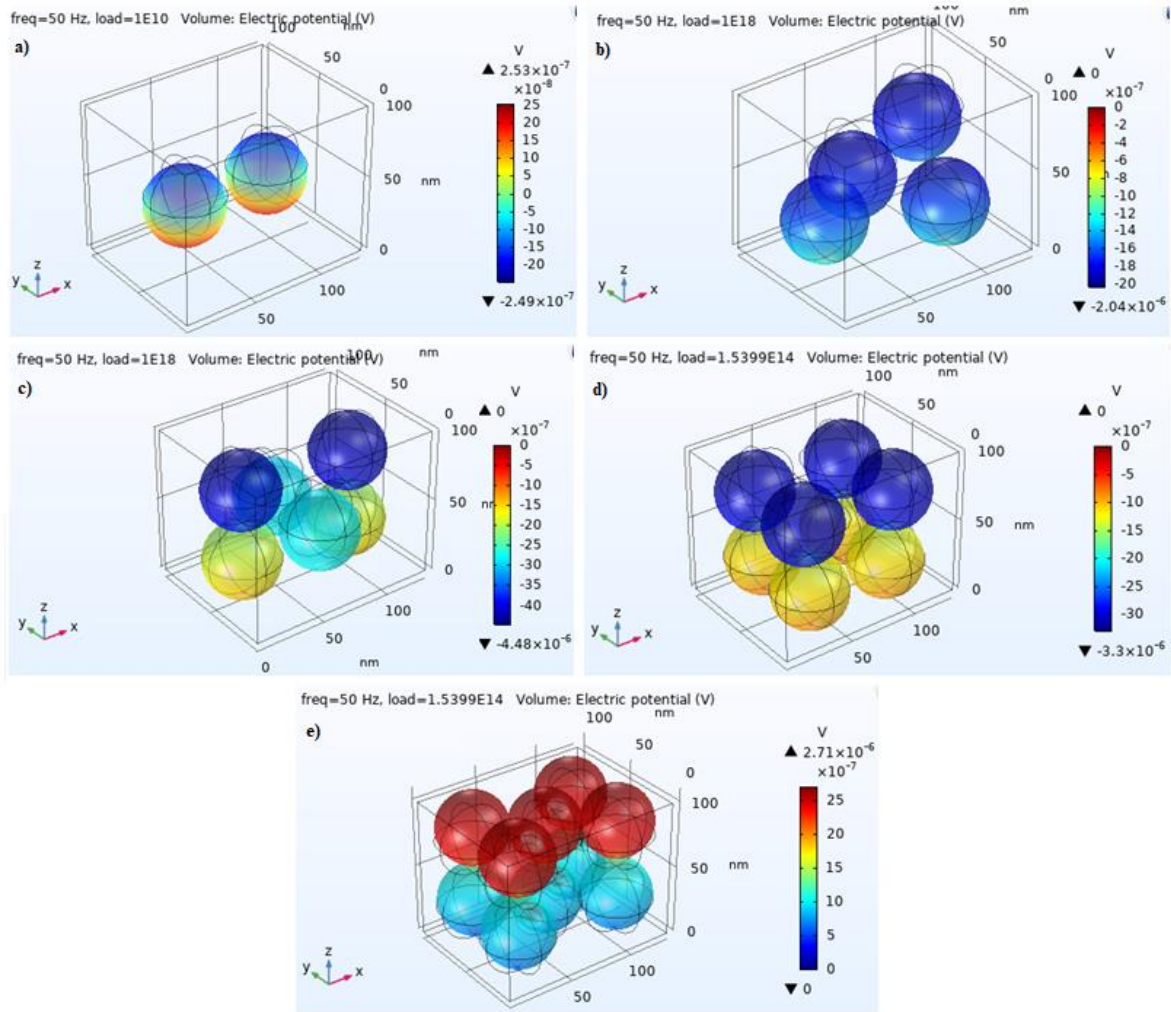


Figure 3. 8 Variation du potentiel électrique généré par : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT.

Afin de valider les hypothèses faites par rapport aux résultats obtenus vis-à-vis du comportement électrostatique de notre matériau, une analyse mécanique a été faite. La figure 3.9 montre la réponse des particules NKLNT à la force appliquée par un déplacement mécanique. Ce dernier diminue en augmentant le nombre des particules NKLNT, ce qui est expliqué par la rigidité de la structure. Un déplacement mécanique important est observé sur les faces supérieures des particules piézoélectriques et lorsqu'on se rapproche de la face inférieure ou des parois, le déplacement tend vers 0, cela est justifié par le rapprochement de la face inférieure qui est encastree.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

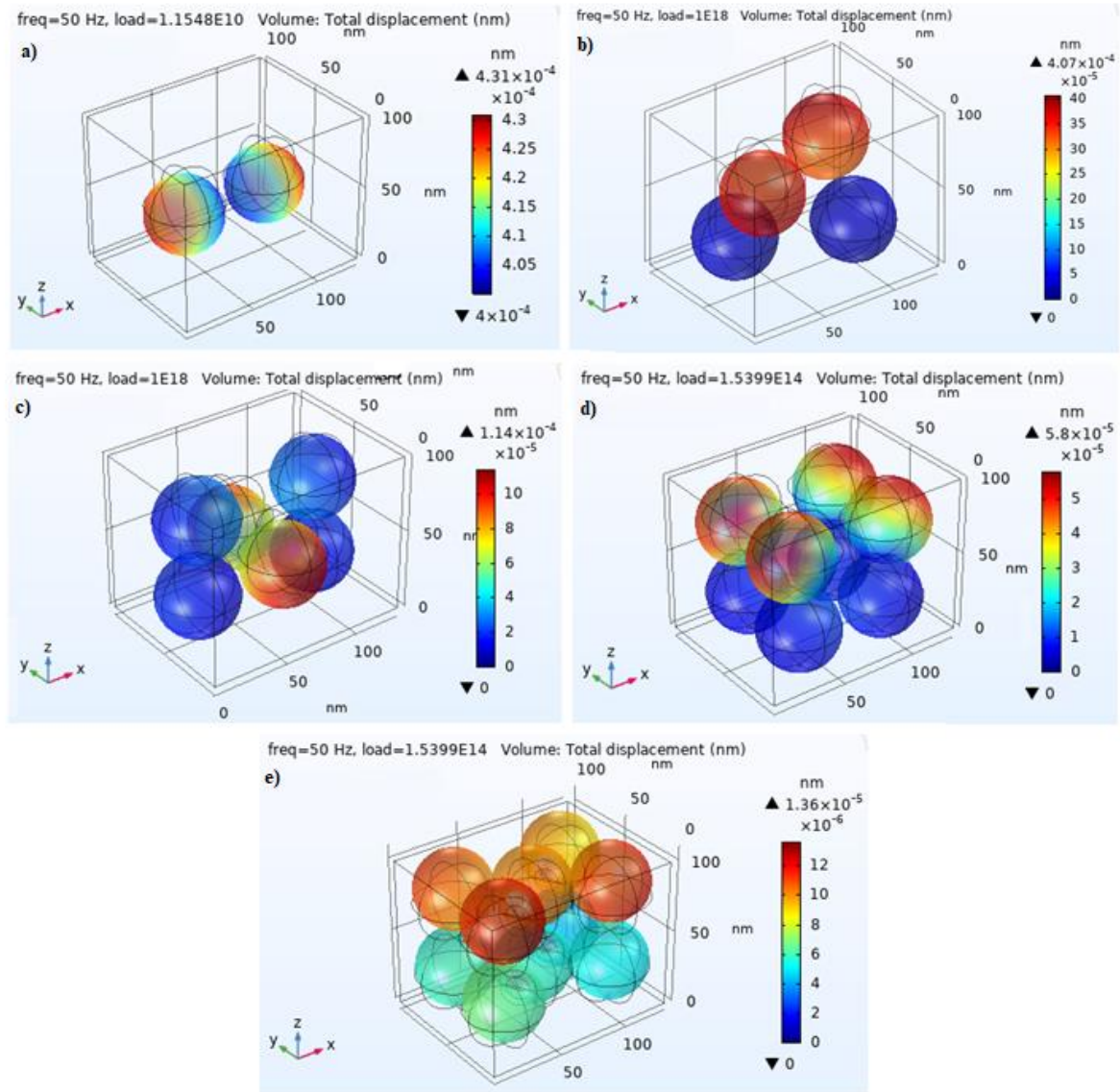


Figure 3. 9 Variation du déplacement mécanique : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT.

L'impact de la fraction volumique des nanoparticules NKLNT sur le champ électrique local est illustré par la figure 3.9. D'après les travaux de Furukawa *et al.* [129], le champ électrique local L_E de chaque phase est différent par rapport à celui du composite. Le champ et le déplacement électrique des deux composants sont liés en fonction de la fraction volumique de la phase céramique (phase 2) par les relations :

$$D = (1 - \Phi)D_1 + \Phi D_2 \quad (3.1)$$

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

$$E = (1 - \Phi)E_1 + \Phi E_2 \quad (3.2)$$

D, le déplacement électrique moyen du composite, est donné en fonction du champ électrique moyen E par la relation :

$$D = D_0 + \varepsilon E \quad (3.3)$$

Où D_0 est le déplacement diélectrique moyen à $E = 0$.

Cette expression est valable dans un milieu homogène et dans les phases polymère et céramique :

$$D_1 = D_{01} + \varepsilon_1 E_1 \quad (3.4)$$

$$D_2 = D_{02} + \varepsilon_2 E_2 \quad (3.5)$$

Supposons que le champ E est appliqué au composite dans les conditions $D_0 = D_{01} = D_{02} = 0$. En remplaçant les équations 3.3, 3.4 et 3.5, dans l'équation 3.1, on trouve :

$$\varepsilon E = (1 - \Phi) \varepsilon_1 E_1 + \Phi \varepsilon_2 E_2 \quad (3.6)$$

En éliminant E_1 des équations 3.2 et 3.6, on trouve alors l'expression suivante du champ électrique local :

$$L_E = \frac{E_2}{E} = \frac{(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\Phi(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \quad (3.7)$$

D'après l'équation précédente, on peut noter que le champ local diminue lorsque la fraction volumique Φ augmente. Cela est aussi confirmé dans les résultats de simulation présentés dans la figure suivante :

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

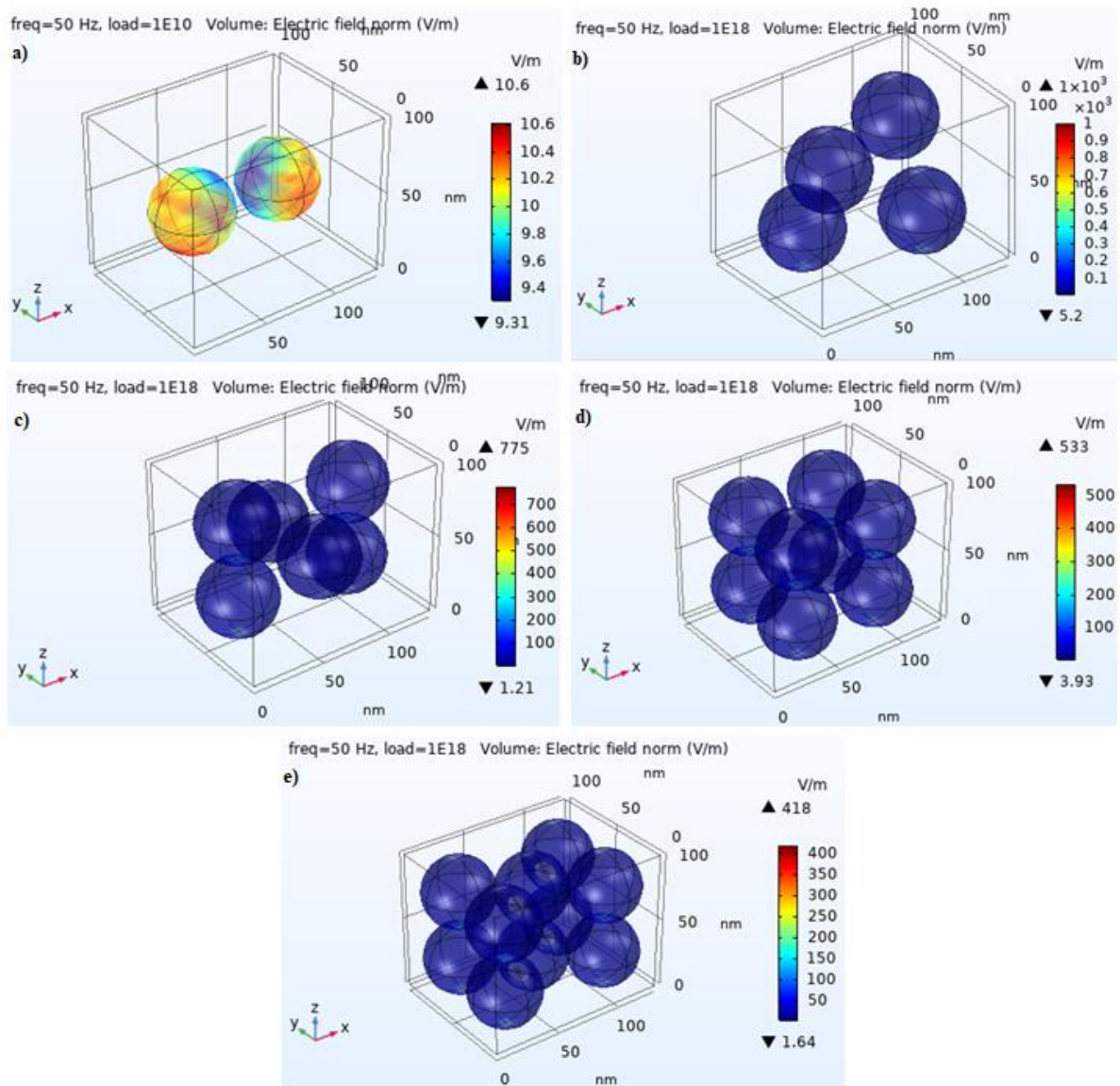


Figure 3. 10 Variation du champ électrique local pour : a) PU/10%NKLNT, b) PU/20%NKLNT, c) PU/30%NKLNT, d) PU/40%NKLNT et e) PU/50%NKLNT.

L'incorporation des charges dans la matrice PU est un paramètre important pour la récupération d'énergie ; plus la quantité de ces particules est grande, plus le courant généré est important, ce qui est expliqué par la présence de nombreux sites actifs. À un pourcentage élevé des charges piézoélectriques dans le composite, les paramètres intrinsèques s'améliorent, notamment les propriétés piézoélectriques et diélectriques. En effet, le composite PU/50%NKLNT donne un courant élevé.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

Dans le but de visualiser le comportement électrique des différents matériaux PU/NKLNT ainsi élaborés, le courant et la puissance récupérés sont représentés dans les figures 3.11 et 3.12 :

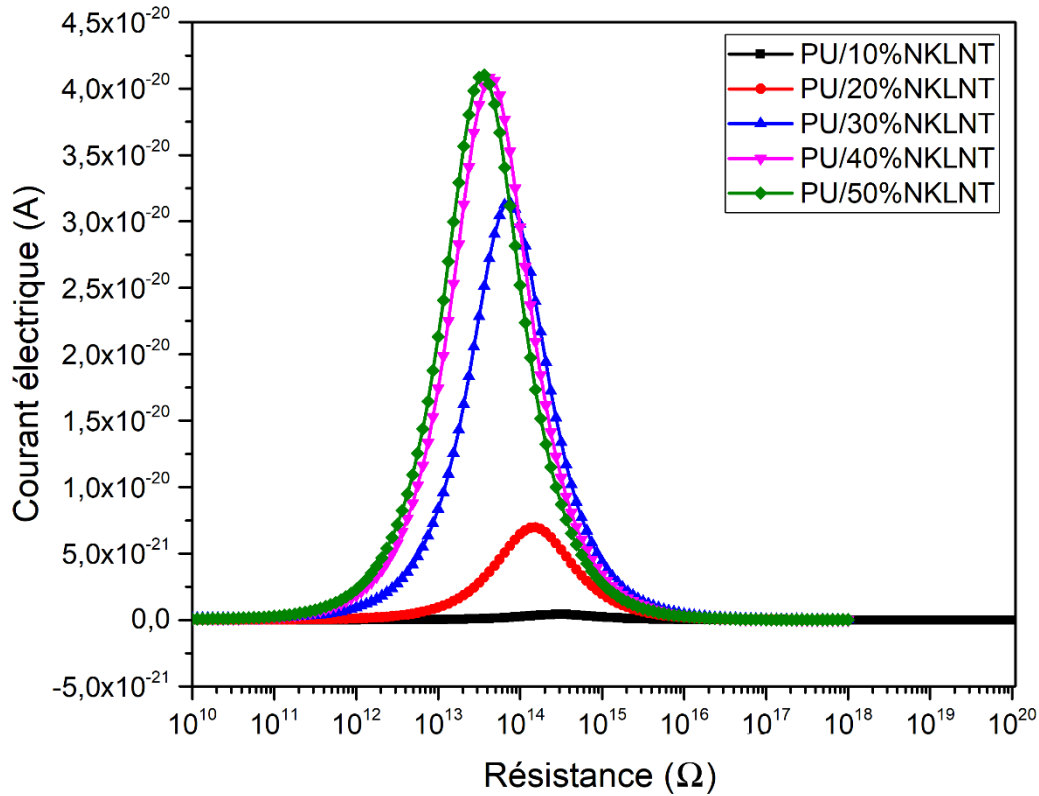


Figure 3. 11 Répartition du courant généré par les différents composites PU/NKLNT.

La puissance récupérée dépend non seulement du courant électrique généré, mais aussi du potentiel électrique. En effet, bien que la quantité de courant augmente avec la fraction volumique des charges, le potentiel possède une évolution en forme de cloche et atteint un maximum pour PU/30%NKLNT (figure 3.8). Cela fait que la puissance maximale est atteinte pour le composite PU/40%/NKLNT comme c'est illustré sur la figure suivante :

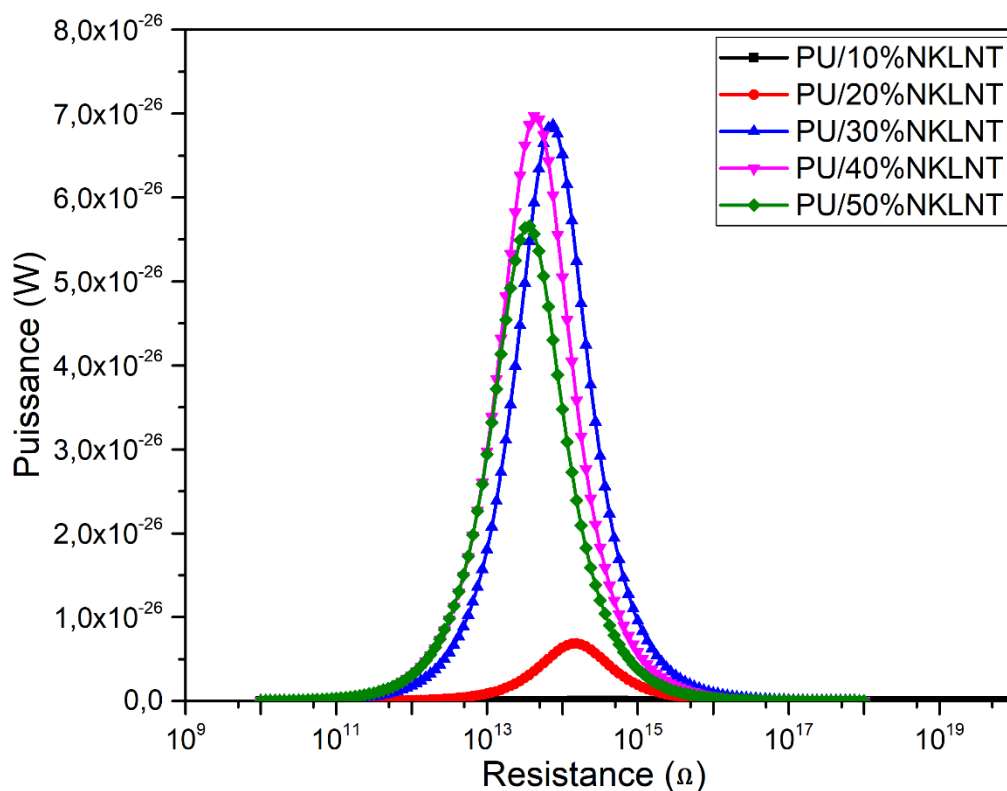


Figure 3. 12 Evolution de la puissance récupérée en fonction de la charge pour les différents composites PU/NKLNT.

L'incorporation de charges piézoélectriques influence nettement le rendement des composites. Néanmoins, il existe d'autres paramètres intrinsèques qui rentrent dans la conversion mécano-électrique, particulièrement le module d'Young qui diminue la limite d'élasticité du matériau ce qui explique la faible puissance récupérée par le composite PU/50%NKLNT.

III.2 Résultats expérimentaux

Afin de valider les résultats de simulation de la puissance générée par le composite PU/40%NKLNT, un test expérimental a été mis en place. Le tableau suivant montre les différents résultats obtenus de la densité de puissance en fonction des résistances, que ce soit par simulation ou par expérimentation à une fréquence de 50 Hz.

CHAPITRE 3.

Simulation des composites PU/NKLNT par la méthode des éléments finis

	Densité de puissance ($\mu\text{W}/\text{m}^3$)	Resistance optimale (Ω)
Résultats de la simulation	55,8	3.10^{13}
Résultats pratiques	20,6	2.10^6

Tableau 3. 2 Comparaison entre la densité de puissance récupérée par simulation et l'expérimental.

D'après le tableau ci-dessus, une cohérence entre les résultats pratiques et ceux de la simulation est observée. La raison de la différence entre les résistances optimales est probablement due à la soudure des électrodes et l'influence de l'air sur le matériau qui n'ont pas été prises en considération dans la simulation.

IV. Conclusion

Une simulation des composites PU/NKLNT est effectuée à l'aide du logiciel **COMSOL Multiphysics 5.5**. Ce dernier résout un modèle d'équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis.

Un modèle de géométrie 3D est d'abord créé puis, les propriétés des matériaux utilisés (la matrice PU et les nanoparticules NKLNT) sont attribuées à chaque domaine. Afin d'évaluer la puissance générée par les différents composites, nous avons fait appel dans l'interface de COMSOL à la physique liée à la piézoélectricité qui combine la mécanique des solides et l'électrostatique. Les conditions aux limites mécaniques et électriques sont ensuite appliquées et un maillage de taille normale est attribué automatiquement par le logiciel COMSOL. Enfin, après avoir résolu les équations physiques, différentes options de tracés 2D et 3D sont employées pour visualiser les résultats dans l'interface graphique. Le maximum du potentiel et du courant électriques générés ont été enregistrés pour PU/30%NKLNT et PU/50%NKLNT respectivement, ce qui nous a permis de récupérer une densité de puissance maximale de $55,8 \mu\text{W}/\text{m}^3$ par le composite PU/40%NKLNT.

Le résultat de la densité de puissance atteint dans l'expérimentation confirme la possibilité d'utiliser ce composite comme un matériau de base de dispositifs autonomes pour la récupération de l'énergie vibratoire ambiante.

CHAPITRE 4.
Elaboration et caractérisation des
composites PU/NKLNT

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

Dans ce chapitre, nous avons opté pour de la poudre NKLNT et une matrice PU comme matériaux de base pour l'élaboration de nos composites. Nous nous intéresserons d'abord à la synthèse des particules NKLNT par la voie solide et à l'élaboration des films composites par la méthode tape casting. Puis, nous étudierons l'influence de l'ajout des fibres de carbone (FCs) dans le composite. Enfin, une série de caractérisations morphologiques, structurales et diélectriques de la poudre NKLNT, des films composites PU/NKLNT et PU/NKLNT/FCs seront présentées.

I. Choix des matériaux de base

Le choix d'un bon matériau pour la conversion d'énergie par effet piézoélectrique est un problème qui a suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs au fil des années [103]. Il s'agit de faire intervenir, pour une application donnée, différentes propriétés du matériau, qui seront combinées au mieux. Certaines doivent être maximisées (résistance mécanique, coefficients piézoélectriques, résistance au claquage électrique, etc.), d'autres au contraire, minimisées (poids, coût, impact environnemental, etc.). Cette étape consiste dans un premier lieu à considérer le matériau comme un ensemble de propriétés, à partir desquelles le chercheur perçoit sa conception.

I.1 Choix de la matrice PU

Dans ces travaux de recherches, nous avons choisi la matrice élastomère électro-active de type polyuréthane (PU) qui présente des caractéristiques intéressantes en vue de sa facilité d'intégration dans des systèmes micro-électromécaniques (MEMS). Dès les années 1960, les PUs ont été largement étudiés. Ils ont montré des caractéristiques uniques grâce à leur composition chimique. Ce genre de matériaux est généralement constitué de deux segments avec des caractéristiques différentes (polarisabilité et solubilité) [51].

Les polyuréthanes (molécules organiques) sont des polymères d'uréthane qui sont produit par la réaction d'un isocyanate et d'un alcool. Ils occupent une place importante dans l'industrie des matières plastiques en raison de :

➤ La diversité des structures : Elles peuvent être linéaires, éventuellement segmentées (les thermoplastiques) ou réticulées (les thermodurcissables) ;

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

➤ La diversité des compositions chimiques : outre les groupements uréthane, ces polymères peuvent contenir d'autres précurseurs (des groupements ester, éther : chaîne de segments souples, ainsi qu'urée, biuret, allophanate) pour aboutir aux propriétés désirées.

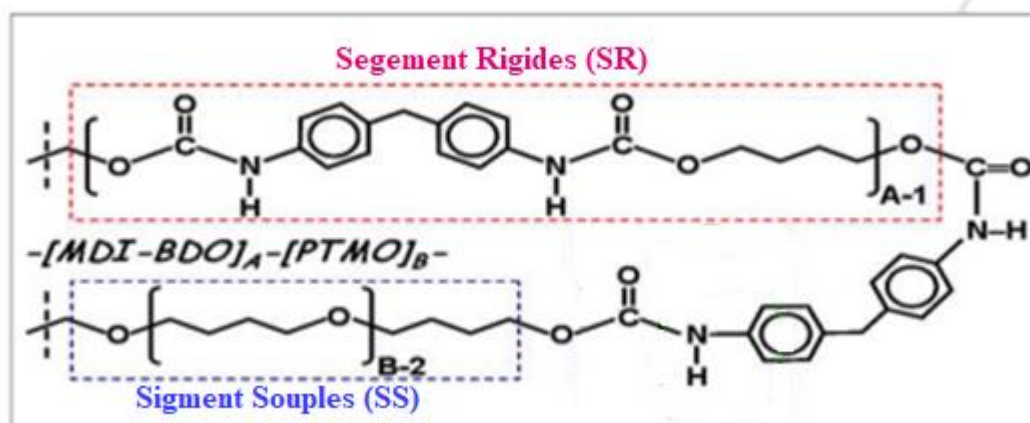


Figure 4. 1 Schéma représentant : (a) la structure d'une chaîne de PU en domaine riche en segments rigides (b) domaines riches en segments souples [104].

Comme il est montré dans la figure 4.1, la chaîne de PU est constituée de deux types de domaines : domaines riches en segments rigides (DSR) et domaines riches en segments souples (DSS). Les DSR sont composés de 4,4' méthylène bis (phényl isocyanate) (MDI) et de 1,4-butanediol (BDO) par contre le poly(oxyde de tétraméthylène) (PTMO) est utilisé en tant que DSS.

Les propriétés intrinsèques du PU dépendent de plusieurs paramètres, à savoir : la longueur des segments [105]–[107], la séquence de distribution de ces segments dans la chaîne de PU, les réticulations qui lient les chaînes et les segments [108], le degré de cristallinité et son histoire thermique [109]–[111]. Le contrôle des phases d'un matériau est essentiel pour la détermination de ses propriétés. Notamment, la maîtrise de sa morphologie et sa structure micro et macroscopique. Les liaisons hydrogènes, uréthane et uréthane-éther présentes dans la chaîne de PU sont à l'origine de la complexité de la structure de ce polymère. Cette structure est contrôlée par la façon dont sont distribués ces segments, la réticulation et le degré de ramification en plus de l'orientation des chaînes en trois dimensions. L'élastomère PU se constitue de trois composants : les diisocyanates, les diols allongeurs qui s'arrangent sous forme de SR et les polyols qui sont généralement des polyéthers ou polyesters. Ces derniers présentent une longue

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

chaîne et s'arrangent en SS dans le PU. Ils sont responsables du comportement élastomère du matériau polymère [104]. Les SR quant à eux jouent le rôle de la phase non-résiliente à température ambiante. Elle peut être cristalline, semi-cristalline ou vitreuse. Cette phase est considérée comme étant un agent réticulant dans une matrice souple (Segments souples).

La matrice principale choisie pour ce travail est l'Estane 58888 NAT 021 fourni par Lubrizol sous forme de granules transparents. Aussi, l'élastomère PU a été utilisé dans plusieurs applications de récupération d'énergie [112], [113]. Les composites à base de la matrice PU ont montré une grande déformation électromécanique pour un champ électrique faible et une saturation à fort champ [114], [115]. Très rapidement, il est devenu évident que la reproductibilité de la fabrication des films en polyuréthane constituait un problème crucial en soi. Les facteurs suivants ont une influence considérable : l'homogénéité et la viscosité des solutions, la dispersion des nanoparticules, la méthode de fabrication des films et l'épaisseur du film obtenue après séchage.

Les propriétés physico-chimiques de PU-Estane 58 888 sont représentées dans le tableau suivant :

Caractérisations	Polyuréthane (TPU58 888)
Poids Moléculaire g.mol^{-1}	1000
Densité g.cm^3	1.13
Température de fusion $^{\circ}\text{C}$	160
Contrainte de rupture MPa	38
Allongement de rupture	640%

Tableau 4. 1 Propriétés physico-chimiques de la matrice PU Estane [7].

Pour mieux améliorer les propriétés diélectriques et électromécaniques du PU, des matériaux composites à base de ce polymère ont été élaborés. L'incorporation des métaux [116], [117] ou bien particules ferroélectriques [118] conduit à une augmentation de la constante diélectrique et piézoélectrique. Au vu de cette structure particulière, l'ajout de ces différents types de

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

charges dans une matrice de polyuréthane semble très prometteur, car cela permet d'accroître les espaces de piégeages des charges.

I.2 Choix des nanoparticules ferroélectriques NKLNT

Afin d'augmenter l'activité électromécanique des polyuréthanes, des particules ferroélectriques de formule chimique $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ abrégée NKLNT, ont été incorporées dans la matrice PU. Exemptes de Plomb et de structure pérovskite, ces charges présentent de bonnes propriétés diélectriques avec une constante diélectrique élevée et d'intéressantes propriétés piézoélectriques.

Le tableau suivant présente un comparatif des matériaux piézoélectriques les plus utilisés ainsi que leurs caractéristiques :

	Quartz SiO ₂	PVDF	PZT	NKLNT
Densité (g/cm ³)	2.65	1.76	7.5	4.65
Constante diélectrique ϵ_r	4.5	12	200-4000	1500
Constante de charge d_{33} (pC/N)	2	20	40-750	147
Température de Curie T _c (°C)	573	180	<350	400
Coefficient de couplage K _p (%)	10	14	40-70	32.6

Tableau 4. 2 Caractéristiques de quelques matériaux piézoélectriques [19] [29].

I.3 Processus d'élaboration des composites PU/NKLNT

Jusqu'à maintenant, le choix de la matrice PU ainsi que des particules de renfort NKLNT, a été justifié en détail. La description des processus de synthèse des particules NKLNT et de fabrication des films composites PU/NKLNT est notre prochain point à aborder.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

I.3.1 Méthode de synthèse de la poudre NKLNT

La synthèse de nos particules NKLNT a été réalisée par la voie solide, avec les étapes de synthèse suivantes :

Les matières premières utilisées sont les carbonates de sodium (Na_2CO_3), les carbonates de potassium (K_2CO_3), les carbonates de lithium (Li_2CO_3), l'oxyde de tantale (TaO_5) et l'oxyde de niobium (Nb_2O_5). Elles sont préalablement séchées dans une étuve à 100°C , puis pesées selon des proportions stœchiométriques pour obtenir la composition souhaitée. Ces poudres sont ensuite broyées pendant deux heures en présence d'isopropanol et de billes de zircone dans un attritor. Cette opération permet de réduire la taille des particules et d'assurer l'homogénéité du mélange. Après le mélange et le broyage, la barbotine est séparée des billes grâce à un tamis aux mailles adaptées. La barbotine récupérée est ensuite rincée à l'isopropanol, puis séchée pendant 12 heures dans une étuve à 100°C pour éliminer complètement le solvant. Après le séchage, la poudre est broyée manuellement dans un mortier, puis soumise à une calcination à 850°C pendant 2 heures, selon le cycle thermique suivant :

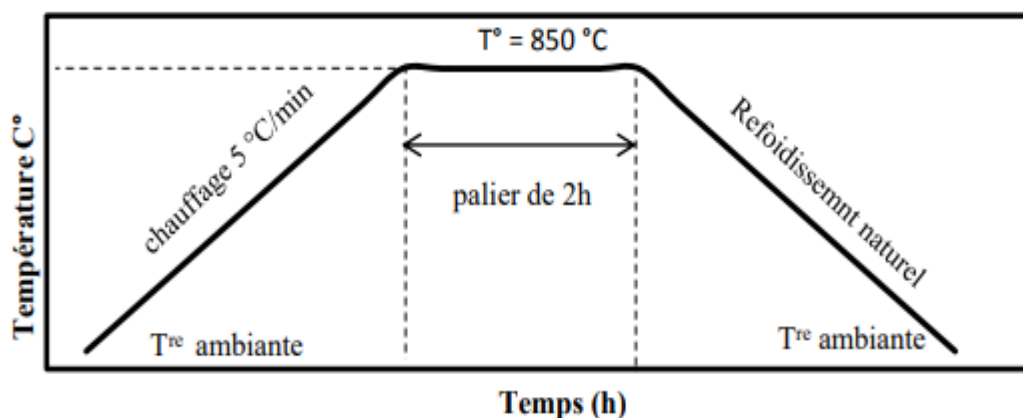


Figure 4. 2 Cycle thermique de calcination.

Les propriétés physico-chimiques des précurseurs utilisés sont données dans le tableau suivant :

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

Les composés	La formule chimique	Masse molaire (g/mol)	Pureté (%)
Pentoxyde de tantale	Ta ₂ O ₅	441.89	99.99
Pentoxyde de niobium	Nb ₂ O ₅	265.81	99.5
Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	138.20	99
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.98	99.8
Carbonate de lithium	Li ₂ CO ₃	73.88	98

Tableau 4. 3 Propriétés physicochimiques des précurseurs utilisés.

I.3.2 Elaboration des composites PU/NKLNT

La technique choisie pour la fabrication des composites PU/NKLNT est la voie solvante. Cette méthode est plus facile à mettre en œuvre et moins coûteuse. La figure 4.3 décrit en détail le procédé de fabrication des composites. Le procédé décrit ci-dessous est destiné à la fabrication d'un composite en utilisant du polyuréthane, mais il peut être étendu à d'autres types de matrices.

➤ La première étape consiste à dissoudre la matrice dans le solvant, qui est le cyclohexane. Les granules de polyuréthane sont dissous dans le cyclohexane à 80°C, tout en étant agités mécaniquement à l'aide d'un barreau magnétique. L'agitation et le chauffage sont maintenus jusqu'à ce que les granules soient entièrement dissous, ce qui aboutit à l'obtention d'une solution d'une viscosité moyenne (environ 1 heure).

➤ La deuxième étape consiste en l'ajout de charges NKLNT, avec différents pourcentages (de 10 à 50%), à la matrice de polymère qui est dissoute dans du cyclohexane, le tout sous les mêmes conditions avec un temps de traitement variable selon la quantité désirée. Il faut attendre que la solution soit non seulement homogène mais aussi peu visqueuse. La solution est ensuite

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

versée sur des plaques en verre par la méthode de coulage en bande (tape casting) qui est une méthode de mise en forme des céramiques. Cette étape est réalisée sous hotte pour se débarrasser complètement du solvant.

➤ Dans la dernière étape, l'échantillon sera placé dans une étuve à 60°C durant 12h au minimum avant d'être décollé de la plaque. Celui-ci est alors recuit pendant 3 h à 125 °C pour faire évaporer complètement le solvant.

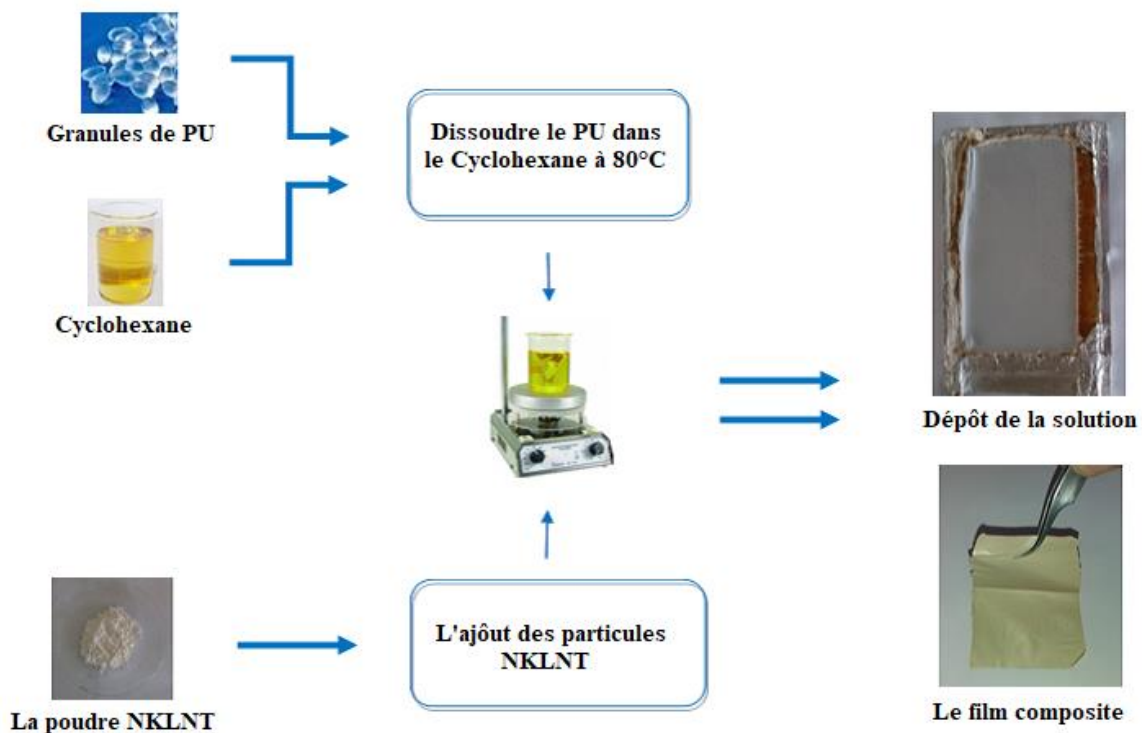


Figure 4. 3 Processus d'élaboration des composites PU/NKLNT.

Finalement, de minces films composites avec différentes fractions volumiques de NKLNT ont été élaborés (0, 10, 20, 30, 40 et 50 %). Au-delà de 50 %, des problèmes de non-homogénéisation de la solution et de rigidité des composites ont été rencontrés. Les films obtenus sont minces d'une épaisseur qui varie entre 100 et 150 μm .

L'étape finale, réalisée au sein du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Energie (LabSIPE) de l'Ecole Nationale des Sciences Appliquées (ENSA) d'El-Jadida, Maroc, consiste en le dépôt d'électrodes par métallisation en utilisant une machine à évaporation sous vide (Edwards Auto 306) (figure 4.4).

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

Une très fine couche de chrome (environ 10 μm) a été déposée sur les deux surfaces de l'échantillon suivi d'une couche d'or plus épaisse d'environ 50 μm . Si l'or a été choisi en raison de sa haute conductivité électrique, la couche de chrome quant à elle, est utilisée pour améliorer l'adhérence des électrodes d'or sur les échantillons.



Figure 4. 4 Protocole de métallisation par évaporation sous vide.

I.4 Elaboration du composite PU/NKLNT/FC

Parmi les différentes façons pouvant améliorer la permittivité diélectrique on peut citer le développement de composites contenant des charges conductrices. En outre, de tels composites sont très intéressants du fait de la possibilité de manier leurs propriétés électriques en choisissant la concentration appropriée. Les propriétés électriques sont directement liées à la permittivité et à la conductivité du matériau. Elles dépendent fortement de la dispersion des charges dans tout le polymère ainsi que de la microstructure effective du composite. La concentration des charges conductrices s'est révélée être un paramètre important, régissant le comportement électrique des composites charges-polymères.

Afin d'étudier l'effet de l'ajout des fibres de carbone (FCs) pour le composite PU/NKLNT, un autre matériau composite de type PU/NKLNT/FCs a été élaboré par la même méthode que celle détaillée dans la section I.3.2. Une fraction volumique de 38 % de charges piézoélectriques NKLNT a été utilisée et a conduit à une amélioration des propriétés diélectriques.

Après mélange et homogénéisation de la solution de base (dissolution de la matrice PU dans du Cyclohexane), la quantité de charges NKLNT mélangée avec trois pourcentages massiques différents de FCs (0.25, 0.5 et 1%) a été ajoutée progressivement.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

Les différentes étapes suivies pour l'élaboration du composites PU/NKLNT/FCs sont illustrés sur la figure 4. 5(a-f).

Après l'étape de séchage du film composite, deux couches conductrices en Aluminium d'épaisseur 20 μm , ont été placées sur les deux faces du composite en tant qu'électrodes. Pour des mesures ultérieures, du polyamide a été incorporé pour extraire les charges électriques produites. En outre, pour protéger les échantillons et les électrodes, vulnérables aux étirements et relâchements, ils ont été emballés dans du polypropylène. Enfin, le composite est polarisé électriquement sous une tension électrique de 120 kV/cm pendant deux heures à température ambiante pour aligner les dipôles ferroélectriques des nanoparticules NKLNT. La surface réelle du film composite PU/NKLNT/CFs est d'environ $(29 \times 20) \text{ mm}^2$.

La figure 4. 5(g) montre la structure finale du dispositif piézoélectrique ainsi réalisé, plié sur le dos de la main.



Figure 4. 5 Etapes d'élaboration du composite PU/NKLNT/FCs.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

I.5 Protocole de polarisation

I.5.1 Echantillon métallisé avec des électrodes en Or

En premier lieu, l'échantillon est chauffé jusqu'à 80 °C dans un bain d'huile de silicone alors qu'une tension de polarisation lui est appliquée progressivement jusqu'à saturation. À ce stade, le champ appliqué est maintenu pendant le chauffage ainsi que pendant la phase de refroidissement jusqu'à température ambiante (figure 4.6). D'une part, la haute température aide à orienter facilement les dipôles et, d'autre part, le refroidissement permet de maintenir leur position dans la matrice dans la direction désirée.



Figure 4. 6 Protocole de polarisation.

I.5.2 Echantillons métallisés avec des électrodes en Aluminium

L'inconvénient de l'utilisation du bain d'huile de silicone pour ce type de matériaux, c'est que les électrodes en aluminium se détachent du film composite. Pour cette raison, l'échantillon est placé entre deux armatures en métal à l'air libre, en lui appliquant un champ électrique intense et suffisant jusqu'à saturation. Le temps de polarisation est d'environ deux heures.

II. Caractérisations des matériaux

II.1 Caractérisations des nanoparticules NKLNT

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

II.1.1 Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La figure 4.7 présente la micrographie MEB de la poudre NKLNT calcinée à 850°C pendant 2 heures. Ce cliché montre que la poudre est composée de petits grains de forme sphérique et de l'ordre nanométrique.

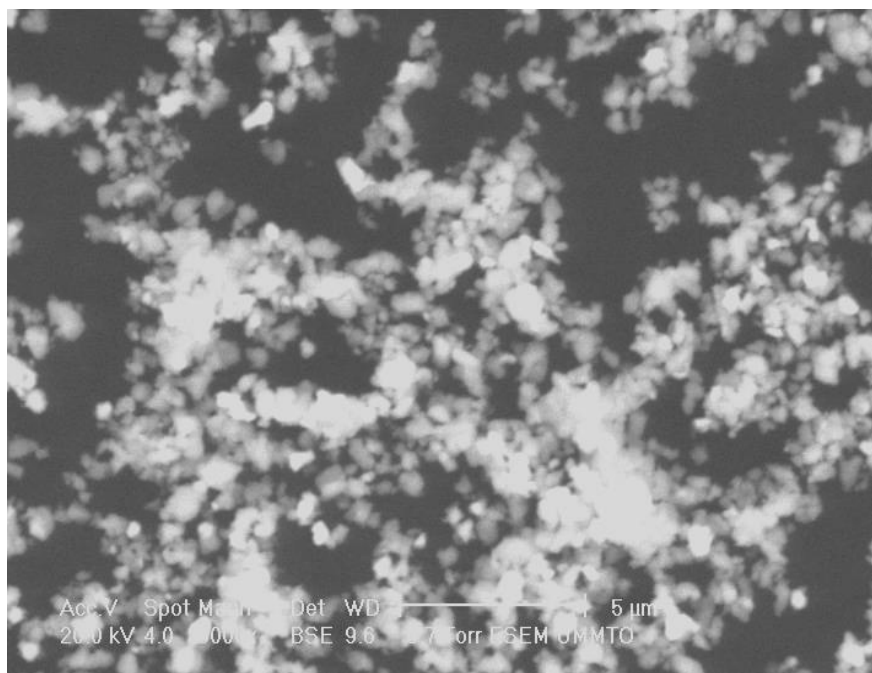


Figure 4. 7 Micrographie MEB de la poudre NKLNT.

II.1.2 Caractérisations Structurales :

II.1.2.1 Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre infrarouge de la poudre NKLNT calcinée à 850°C est représentée sur la figure 4.8. Ce spectre montre une bande caractéristique, observée aux environs d'un nombre d'ondes de 499 cm^{-1} , qui est dû aux vibrations des liaisons Nb-O et Ta-O et représentant les signaux caractéristiques de la poudre NKLNT.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

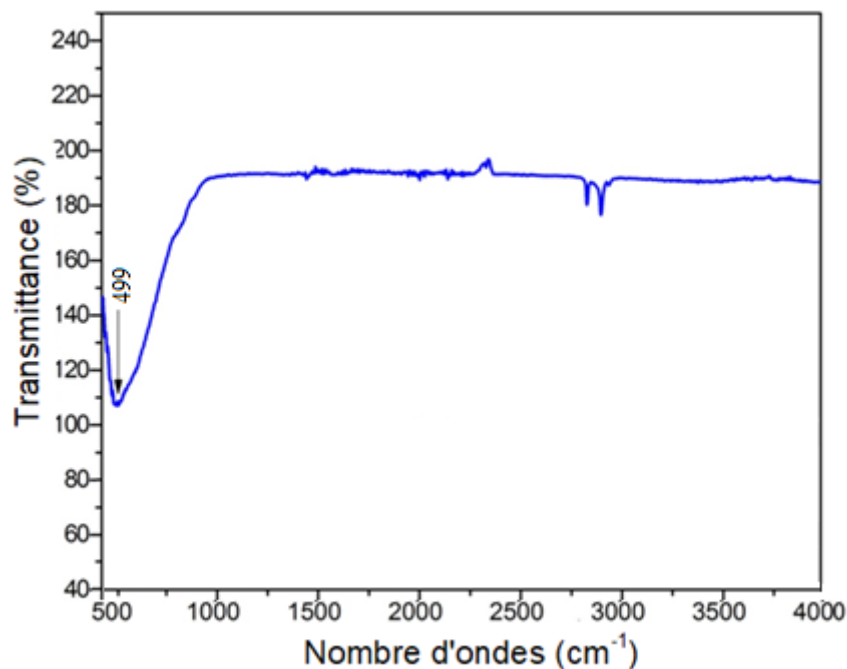


Figure 4. 8 Spectre IR de la poudre NKLNT.

II.1.2.2 Par Diffraction des Rayons X (DRX)

La poudre NKLNT synthétisée par voie solide et calcinée à 850°C est caractérisée par diffraction aux rayons X. La figure 4.9 montre le diffractogramme obtenu qui révèle des pics caractéristiques montrant la formation de la structure pérovskite. Ceci confirme le bon choix de la méthode de synthèse des particules NKLNT.

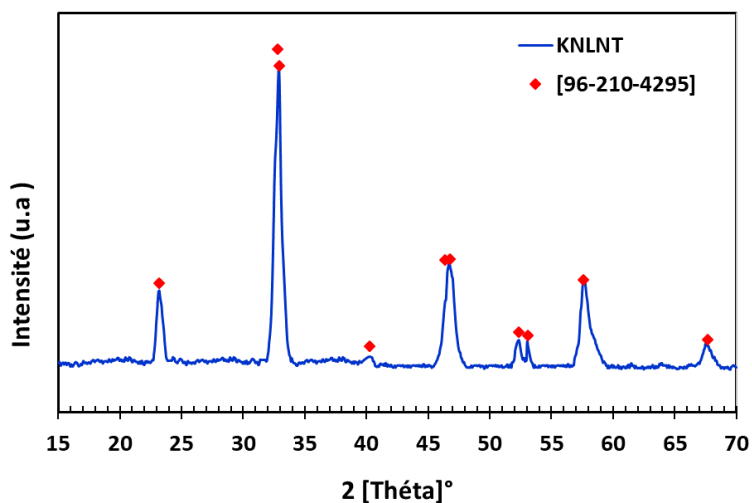


Figure 4. 9 Diffractogramme RX caractéristique des particules NKLNT.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

II.2 Caractérisations des composites PU/NKLNT

II.2.1 Caractérisations morphologiques par Microscopie Electronique à Balayage

Pour étudier la microstructure de nos matériaux composites synthétisés auparavant, un microscope électronique à balayage (Philips, XL30 FEG) interfacé par un logiciel Inca Oxford Instruments pour les analyses EDS a été utilisé.

La figure ci-dessous montre les images MEB obtenues pour les composites avec une fraction volumique de 10, 30 et 50 % de NKLNT. Ces images révèlent une bonne dispersion des particules NKLNT dans la matrice PU. Les particules ne forment pas d'agrégats pour les trois types de composites.

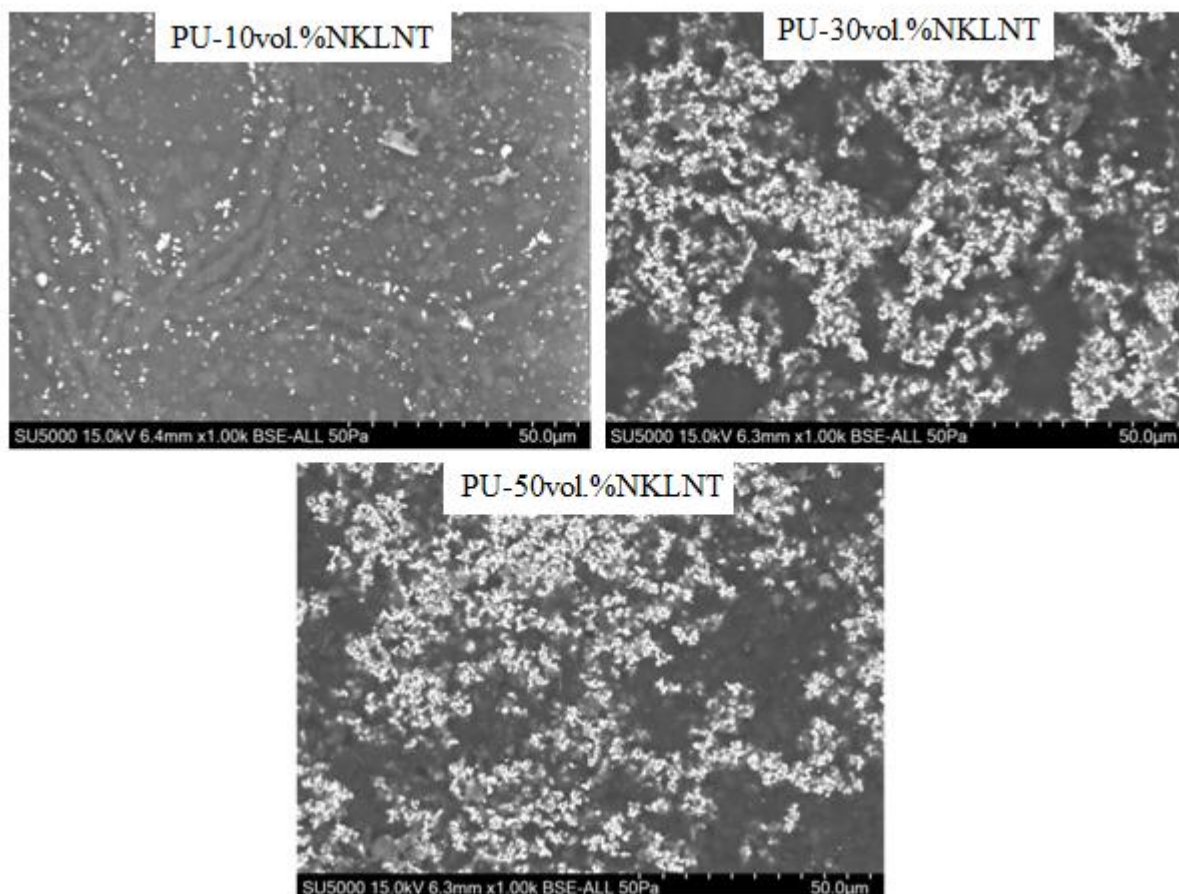


Figure 4. 10 Micrographies MEB des composites à : 10, 30 et 50 % de NKLNT.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

II.2.2 Par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Dans l'analyse structurale des différents films composites élaborés (10, 20, 30, 40 et 50 % NKLNT) (Figure 4.11), les différents pics caractéristiques observés sont :

- Le pic 3330 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques correspondent à la large absorption N-H.
- Les deux groupes de pics 2953 et 2872 cm^{-1} sont produits par les vibrations d'étirement de C-H dans le méthyle et le méthylène.
- Le pic d'absorption à 1760 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement asymétrique C = O (N-CO-O).
- Le pic moyen près de 1601 cm^{-1} est causé par la vibration d'étirement de C = C dans le cycle benzénique.
- Le pic moyen à 1505 cm^{-1} confirme la vibration de flexion dans le plan N-H.
- La bande à 1430 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement du C-O aliphatique.
- Un pic faible près de 1230 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement C-N d'une amine aliphatique secondaire.
- Un pic moyen à 1100 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-O-C.
- La bande à 850 cm^{-1} caractérise les vibrations de flexion hors plan =C-H.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

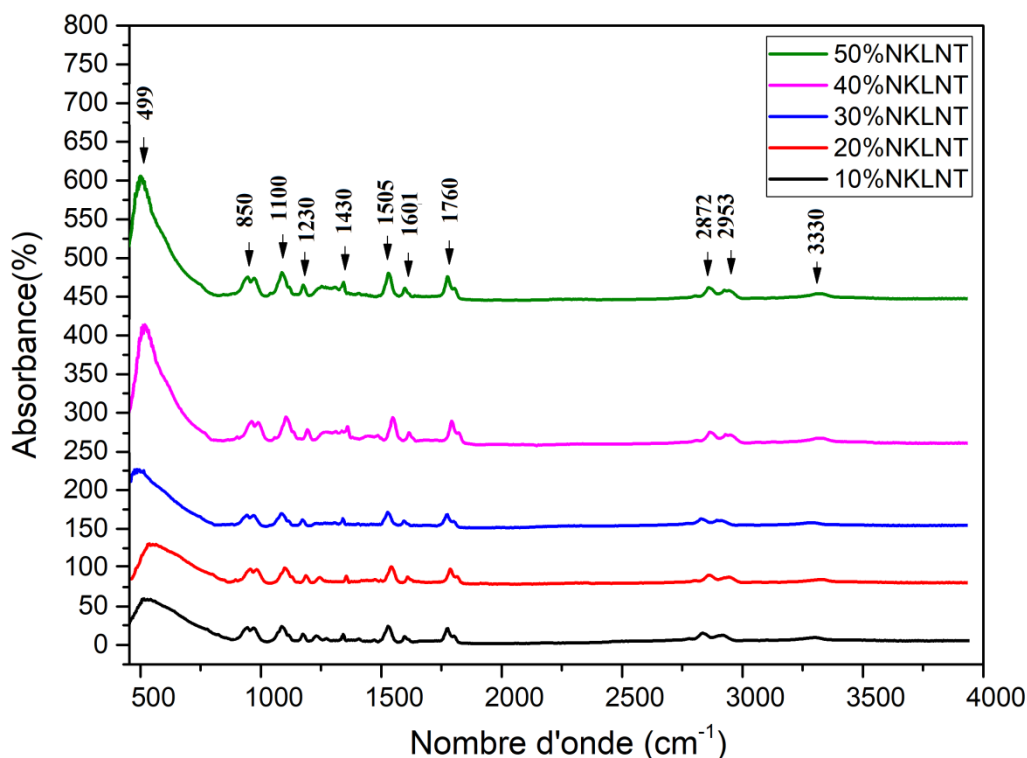


Figure 4. 11 Spectres infrarouges des composites à 10, 20, 30, 40 et 50% de NKLNT.

Toutes les mesures FTIR effectuées en mode réflexion confirment que la plupart des bandes apparentes dans la matrice de polyuréthane et dans la poudre NKLNT apparaissent également dans tous les matériaux élaborés avec des intensités différentes selon la fraction volumique ajoutée, ce qui confirme la formation des composites [119].

II.2.3 Caractérisations diélectriques

Dans cette section, le comportement diélectrique et électrique des composites PU/NKLNT a été étudié. Les échantillons sont de formes rectangulaires avec une longueur de 30 mm, une largeur de 20 mm, une épaisseur de 150 μm et une surface active de 459 mm^2 .

II.2.3.1 La permittivité relative et le facteur de pertes

Comme il a été mentionné dans le premier chapitre, la permittivité relative ϵ_r est donnée en fonction de la capacité C du matériau. Cette dernière est représentée dans la figure suivante :

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

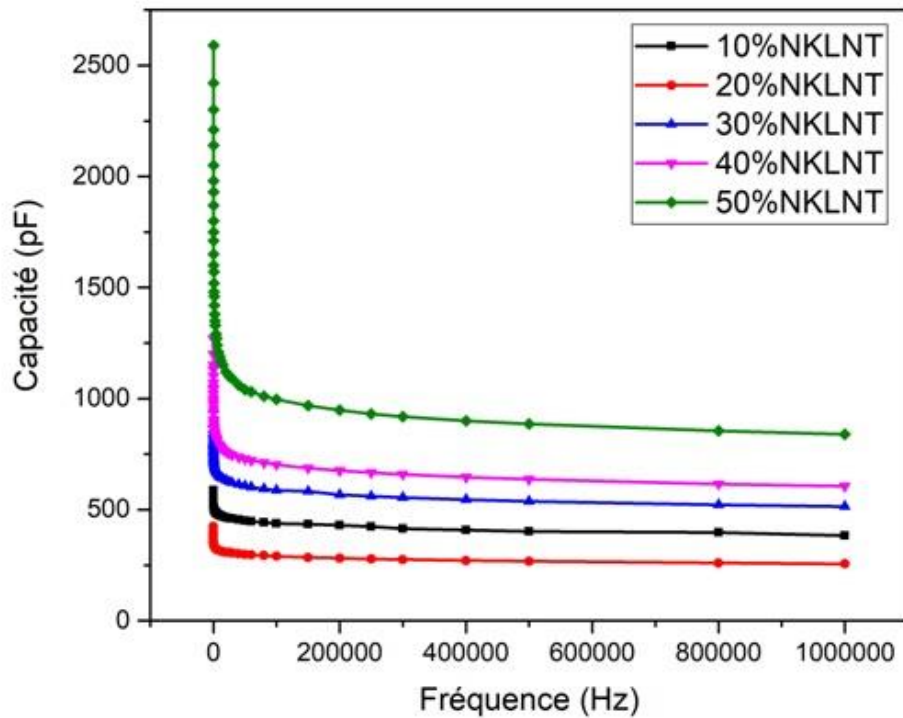


Figure 4. 12 Evolution de la capacité en fonction de la fréquence.

Les figures 4.13 et 4.14 montrent la variation de la permittivité relative et du facteur des pertes en fonction de la fréquence.

A une fréquence de 100 Hz, une valeur maximale de la permittivité relative et du facteur de perte a été observée. Ce résultat est dû aux quatre phénomènes de polarisations qui interviennent à cette fréquence. En augmentant la fréquence, on remarque que la permittivité relative et le facteur de pertes des différents composites diminuent et c'est la relaxation diélectrique de la phase active dans le composite qui en est la cause. Concernant la phase passive, le temps de relaxation diminue avec l'augmentation de la fréquence car les segments de la matrice PU ne pourraient pas suivre le sens du champ oscillant [51].

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

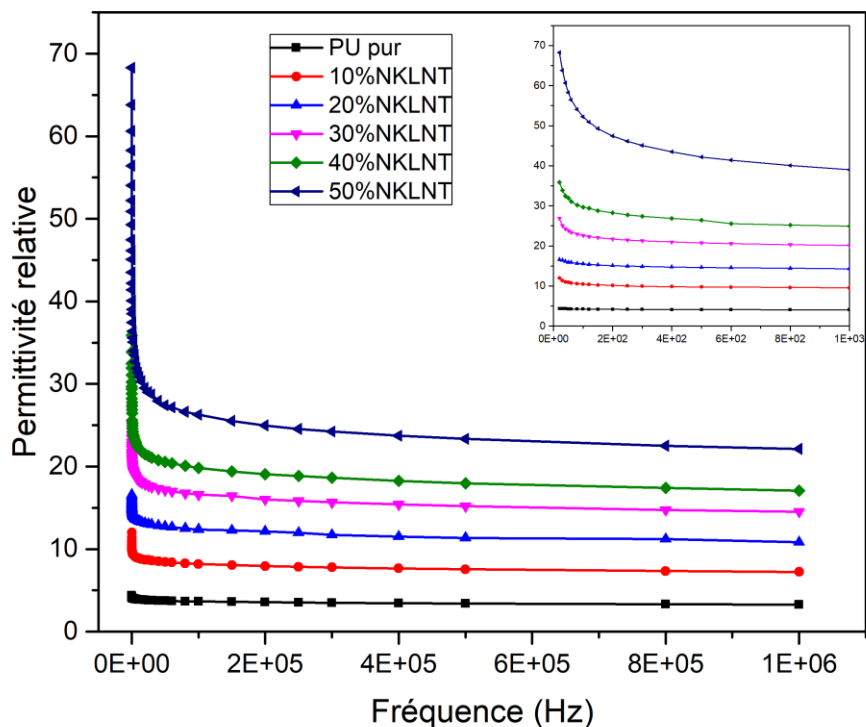


Figure 4. 13 Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

La permittivité relative des composites PU/NKLNT est plus élevée que celle de la matrice polyuréthane pur. En effet, l'incorporation des particules piézoélectriques dans le polymère a ajouté de nouveaux dipôles électriques à la matrice. Ces particules engendrent un déséquilibre dans la structure de la matrice d'où une amélioration de la polarisation d'orientation qui est traduite par une augmentation de la permittivité relative.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

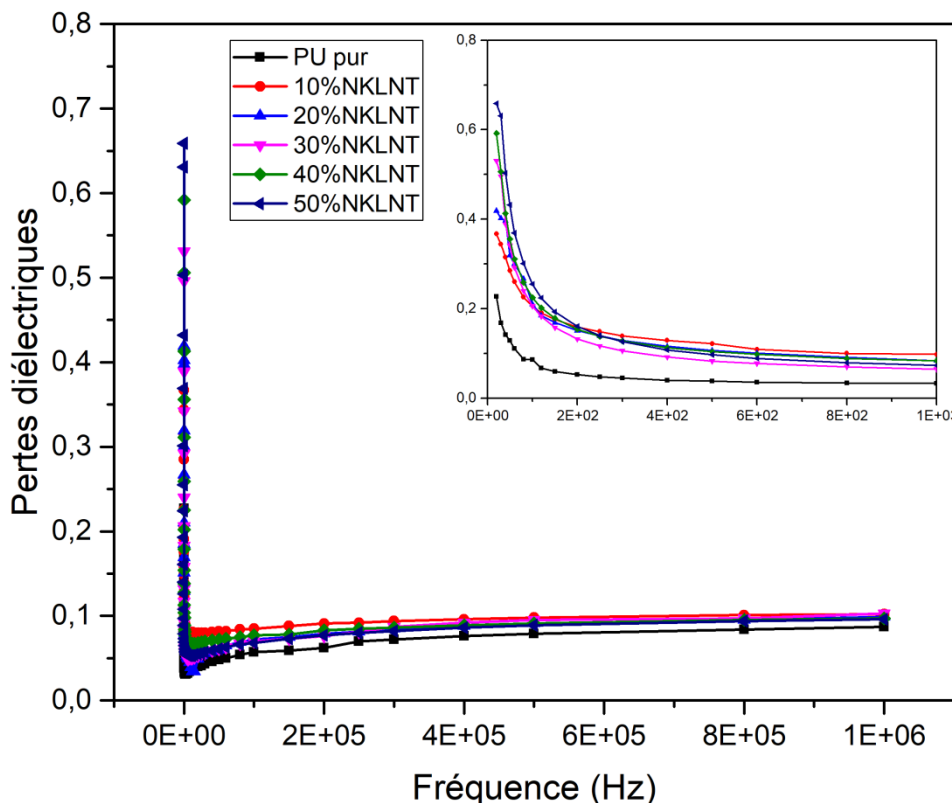


Figure 4. 14 Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Selon les valeurs du champ électrique appliqué E et de fréquences f , les pertes doivent être maintenues aussi faibles que possible pour éviter les pertes d'énergie qui se traduisent par un claquage dû à un échauffement du matériau.

II.2.3.2 Effet de la polarisation

Le composite PU/NKLNT est un assemblage entre le polymère thermoplastique PU et les particules ferroélectriques NKLNT. Ces dernières présentent une permittivité relative élevée dans leur phase ferroélectrique. En revanche, le PU est un polymère polaire qui possède une permittivité relative faible égale à 6,8 à une fréquence $f = 0,1$ Hz [92]. La combinaison entre ces deux matériaux en un seul matériau composite PU/NKLNT serait judicieuse car il combine les caractéristiques intéressantes de deux matériaux à savoir les propriétés diélectriques et piézoélectriques élevées de la céramique NKLNT et la flexibilité et la tolérance mécanique du PU. Pareillement, la propriété de transduction électromécanique du polyuréthane est intrinsèquement réglée par la permittivité diélectrique du matériau. C'est pourquoi, il est crucial de mesurer la permittivité relative ; celle-ci peut être employée afin d'évaluer la transduction

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

électromécanique ainsi que la pertinence du matériau pour des applications de récupération d'énergie.

La figure ci-dessous montre la dépendance en fréquence de la permittivité relative du composite PU/20%NKLNT avant et après sa polarisation. Initialement, la valeur de la permittivité relative était de 16 à $f = 100$ Hz, avant qu'elle augmente pratiquement à 24 après la polarisation. Cette augmentation peut être liée à la polarisation interfaciale du matériau qui se produit en matériaux hétérogènes (ici, le polyuréthane et NKLNT) [62].

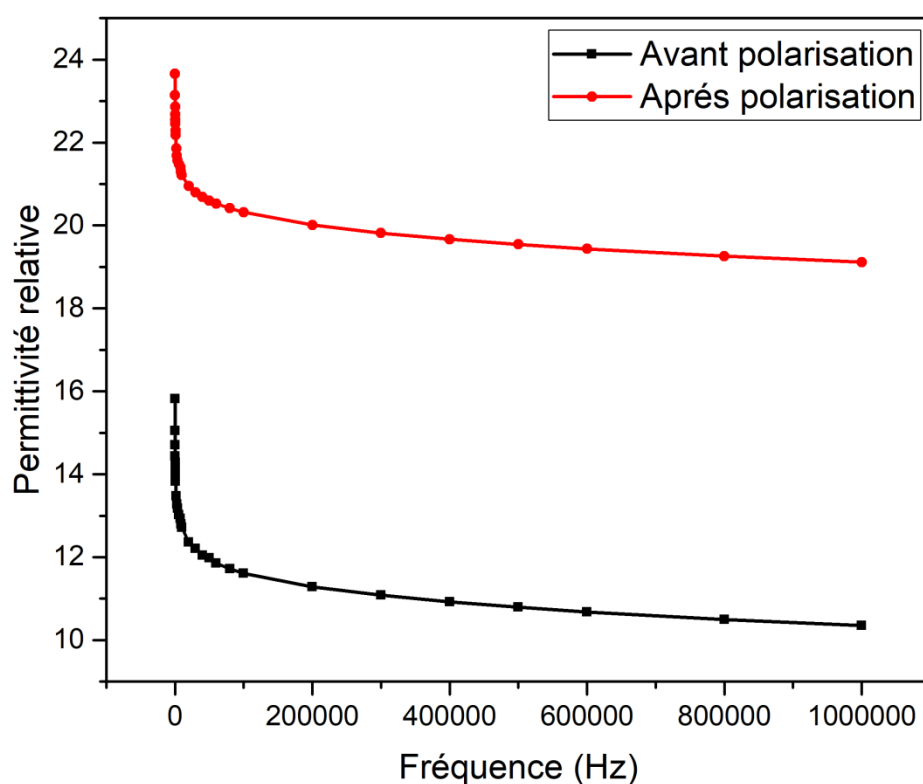


Figure 4. 15 Evolution de la permittivité relative du composite PU/20%NKLNT en fonction de la fréquence avant et après la polarisation.

II.3 Caractérisation du composite PU/38%NKLNT/FCs

II.3.1 Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage

Trois compositions ont été fabriquées en ajoutant consécutivement 0.25, 0.5 et 1% des fibres de carbone au composite de base PU/38%NKLNT. La morphologie et la dispersion des nanoparticules de NKLNT et les particules conductrices FCs ont été analysées par microscopie

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

électronique à balayage (MEB FEG Hitachi SU5000) couplée à la spectrométrie de rayons X à dispersion d'énergie (EDS Thermo Scientific Pathfinder).

Deux types de particules sont présents dans le composite : des charges NKLNT pseudo-sphériques d'une taille de 50 nm et des particules de fibres de carbone plus grandes d'environ 20 μm de longueur. Les images MEB représentées sur la figure 4.16, nous permettent d'observer la dispersion homogène des nanoparticules NKLNT dans la matrice PU pour les trois types de composites.

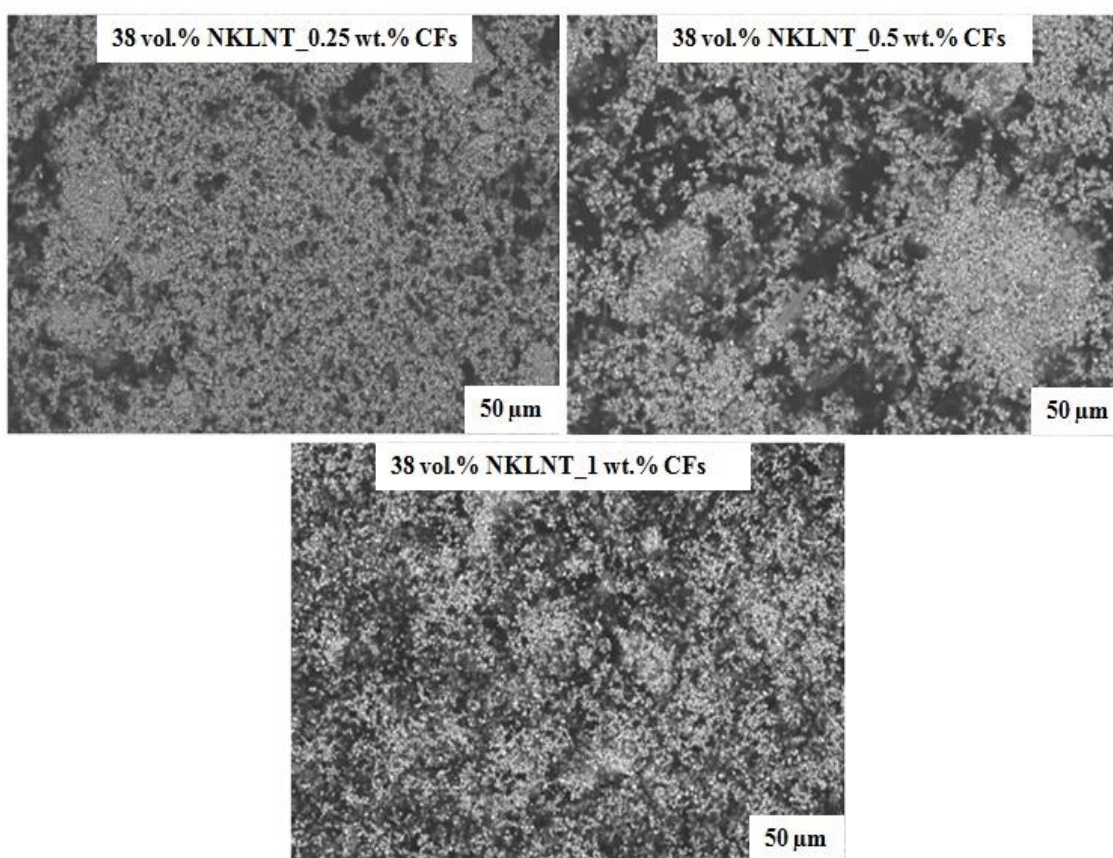


Figure 4. 16 Micrographies MEB du composite contenant : 0.25, 0.5 et 1wt.% de FCs.

La composition chimique des trois types de matériaux a été estimée par microanalyse X, technique dite EDS (Energy Dispersive Spectrometry), couplée à un microscope électronique à balayage (MEB). L'appareillage utilisé est un EDS Thermo Scientific Pathfinder.

Comme le montrent les spectres EDS de la figure 4.17, à l'exception du lithium qui est trop léger pour être détecté par EDS, tous les cations présents dans la poudre NKLNT sont visibles. De manière surprenante, un peu d'aluminium a été détecté par EDS. Toutefois, il faut noter que

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

sa quantité est très faible, puisqu'elle est d'environ 0,2 % en poids. La détection de l'aluminium peut être due au porte-échantillon qui a été utilisé pendant les mesures.

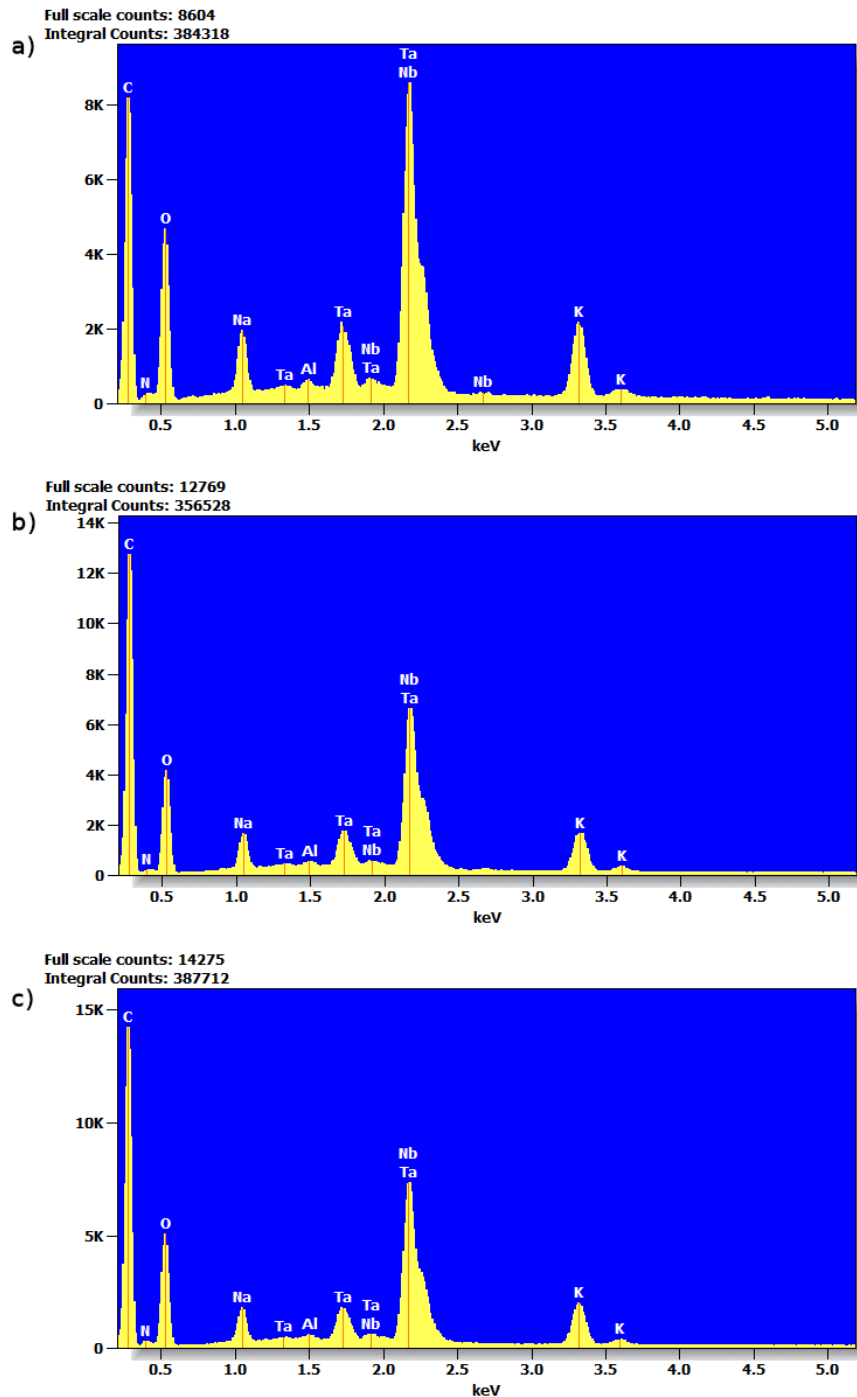


Figure 4. 17 Analyse EDS du composite contenant : (a) 0.25, (b) 0.5 et (c) 1wt.% de FCs.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

II.3.2 Caractérisation structurale par FTIR

La spectroscopie FTIR de la figure 4.18 montre l'analyse structurale de la matrice polyuréthane et des différents composites PU/38vol.% NKLNT (avec 0,25%, 0,5% et 1% en masse de FCs) ainsi élaborés. On peut voir que les trois matériaux présentent les mêmes pics caractéristiques avec des intensités différentes. Pour le PU, les vibrations d'étirement symétriques et asymétriques de N-H correspondent à la large absorption à $3333,8\text{ cm}^{-1}$. Pour les polyéthers à segments souples, les deux groupes de pics près de $2861,9$ et $2966,5\text{ cm}^{-1}$ sont causés par les vibrations d'étirement de C-H dans le méthyle et le méthylène. Le pic d'absorption à 1715 cm^{-1} correspond à la vibration d'étirement asymétrique C = O (N-CO-O). Un pic moyen près de 1596 cm^{-1} est causé par la vibration d'étirement de C = C dans le cycle benzénique. Le pic moyen à 1503 cm^{-1} confirme la vibration de flexion dans le plan N-H. Le pic à 1409 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement du C-O aliphatique. Le pic faible à 1226 cm^{-1} caractérise la vibration d'étirement C-N d'une amine aliphatique secondaire.

Un pic moyen à 1082 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement C-O-C. La bande à 808 cm^{-1} caractérise les vibrations de flexion hors plan =C-H. D'autre part, un pic important est observé près de 525 cm^{-1} dû aux liaisons Nb-O et Ta-O représentant les signaux caractéristiques de la poudre NKLNT. La plupart des bandes apparentes dans la matrice de polyuréthane et la bande caractéristique de la poudre NKLNT (section précédente) apparaissent également dans les différents composites. Les spectres des différents matériaux élaborés montrent les bandes caractéristiques de la matrice PU et du NKLNT, confirmant la formation des composites.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

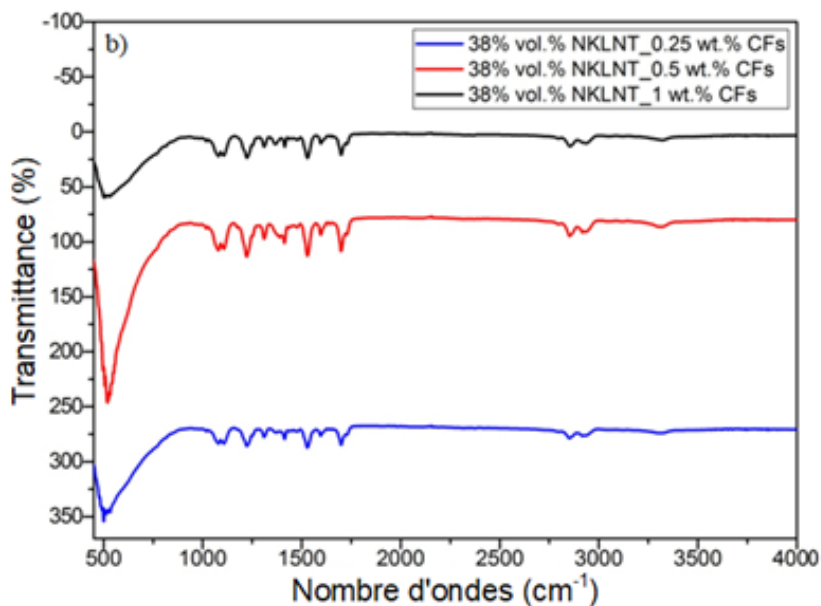


Figure 4. 18 Spectres IR des composites PU/38%NKLNT à 0.25, 0.5 et 1wt.% de FCs.

La figure 4.19 nous confirme que l'effet de l'ajout de FCs n'a pas été observé dans les composites PU/38%NKLNT/CFs, ce qui est dû au fait que les fréquences de vibration des molécules de carbone ne sont pas incluses dans l'analyse infrarouge.

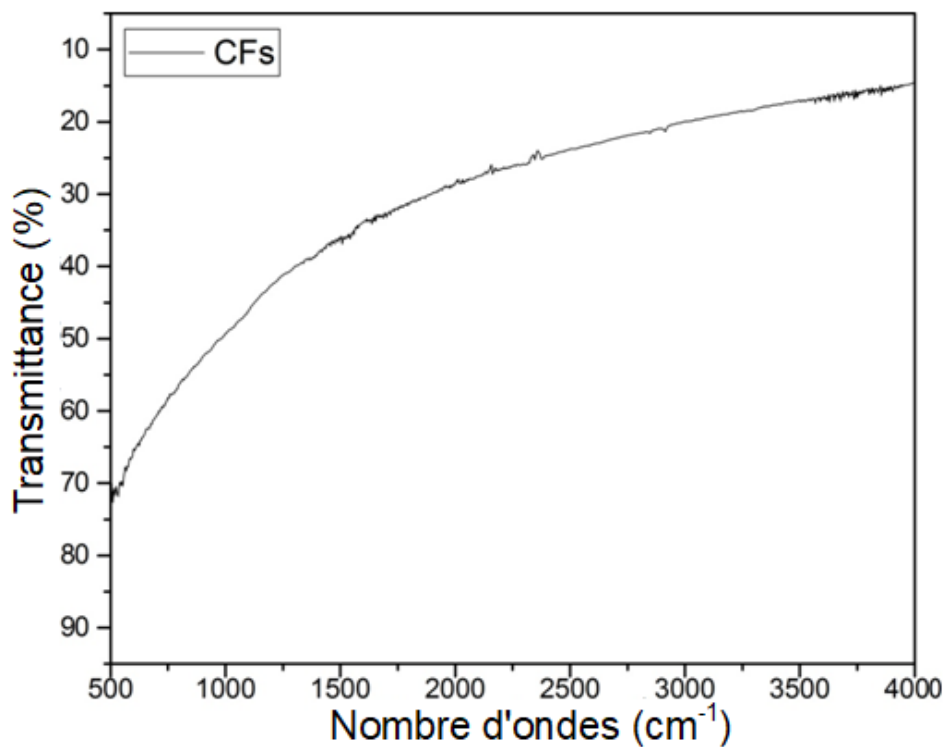


Figure 4. 19 Spectre IR des fibres de carbone.

II.3.3 Caractérisations diélectriques

Bien que l'énergie soit stockée dans la phase céramique (permittivité relative élevée), il est important d'améliorer les propriétés diélectriques de la matrice polymère car l'augmentation du champ moyen dans la matrice peut aider à améliorer la constante diélectrique du composite, et donc, l'énergie récupérée et celle stockée. Pour cette raison, des charges conductrices (fibres de carbone) ont été ajoutées aux composites PU/NKLNT.

La figure 4.20(a) montre la dépendance en fréquence des composites PU/NKLNT avec différents pourcentages massiques de FCs (0.25, 0.5, et 1%). La mesure a été effectuée sur une gamme de fréquences allant de 100 Hz à 1 MHz. Une amélioration de la permittivité relative est constatée et une valeur maximale est atteinte pour le composite à un pourcentage massique de 0.5% de FCs (figure 4.20(b)). Une très petite quantité de ces charges a permis une amélioration considérable de la capacité intrinsèque du matériau et ainsi de l'énergie générée.

La valeur de la constante diélectrique indique la capacité du matériau à stocker l'énergie à partir du champ électrique appliqué, comme il a été montré dans l'équation :

$$C = \frac{Q}{V} = \epsilon \frac{S}{e} \quad (4.1)$$

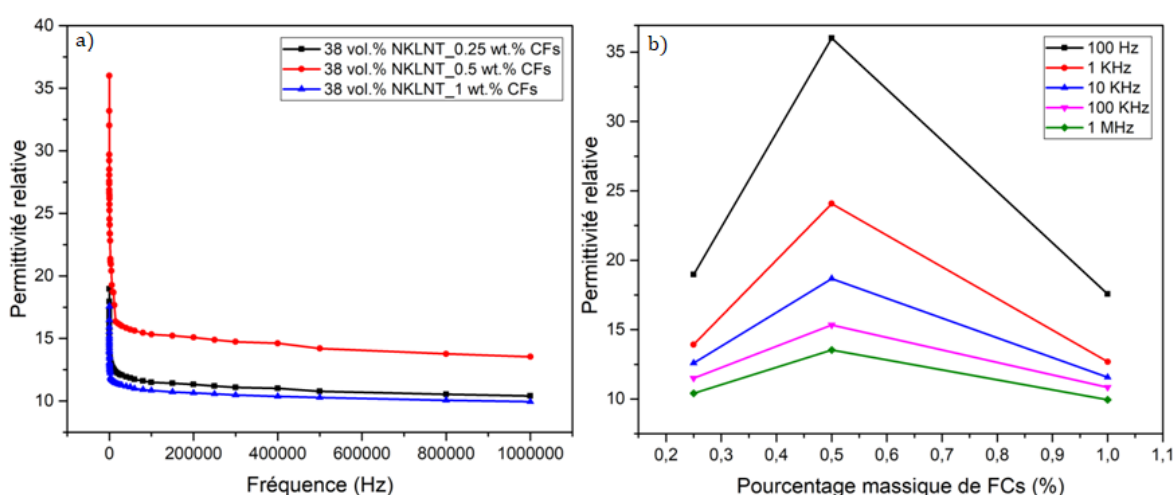


Figure 4. 20 Evolution de la permittivité relative des composites PU/38%NKLNT/FCs : (a) en fonction de la fréquence et (b) en fonction du pourcentage de FCs.

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

En général, une grande valeur de constante diélectrique entraîne une augmentation des pertes diélectriques, en raison de la transition isolant-conducteur près du seuil de percolation ρ_c [120]. Pour les applications de stockage et de récupération d'énergie, les pertes doivent être les plus faibles possible. De nombreuses méthodes ont été utilisées à cette fin. Par exemple, Nan *et al.* [15] ont recouvert les particules métalliques avec une couche de matériau organique diélectrique et ils ont obtenu un matériau diélectrique stable ayant des propriétés élevées avec de faibles pertes diélectrique. Sarah *et al.* ont ajouté des charges conductrices d'aluminium et lorsque ces particules sont exposées à l'air, une mince couche d'oxyde d' Al_2O_3 est formée, ce qui permet au composite de rester isolant même à un chargement élevé d'aluminium [121]. Cependant, dans notre cas, les pertes sont raisonnablement faibles, en particulier à haute fréquence (figure 4.21).

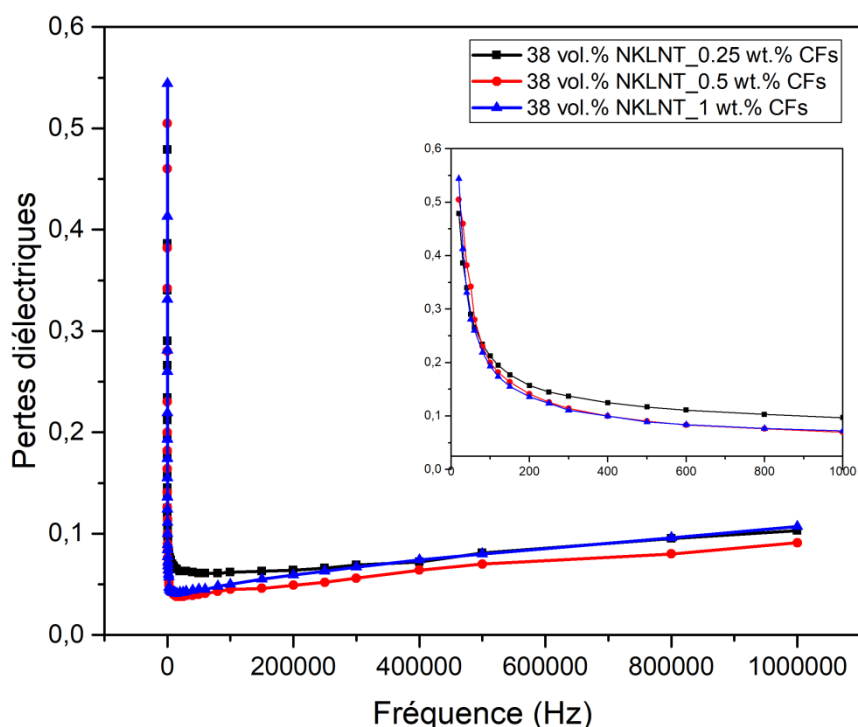


Figure 4. 21 Evolution des pertes diélectriques des composites PU/38%NKLNT/FCs en fonction de la fréquence.

La conductivité, qui représente la capacité d'un matériau à conduire des charges, est étroitement liée à la facilité avec laquelle les électrons peuvent se déplacer entre les atomes et les molécules. Plus un matériau est conducteur, plus cette mobilité électronique est élevée. La

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

conductivité dépend à la fois de la permittivité du matériau et de la fréquence d'excitation, et elle est exprimée par la relation suivante :

$$\sigma = \omega tg\delta\epsilon_0\epsilon \quad (4.2)$$

Où, ω est la fréquence angulaire du champ appliqué, $\tan(\delta)$ les pertes diélectriques, ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ la constante diélectrique du matériau.

La percolation est un phénomène physique qui marque le changement d'état de la matière. En ce qui concerne la conductivité électrique, il s'agit d'une concentration critique d'un additif qui facilite le passage des électrons. Dans notre cas, la conductivité augmente rapidement jusqu'à atteindre le seuil de percolation (0,5% FCs), comme illustré dans la figure 4.22.

Après ce point, surcharger le matériau en fibres de carbone n'a que peu d'incidence sur la conductivité électrique. Par conséquent, il est peu souhaitable de continuer à modifier les caractéristiques du matériau.

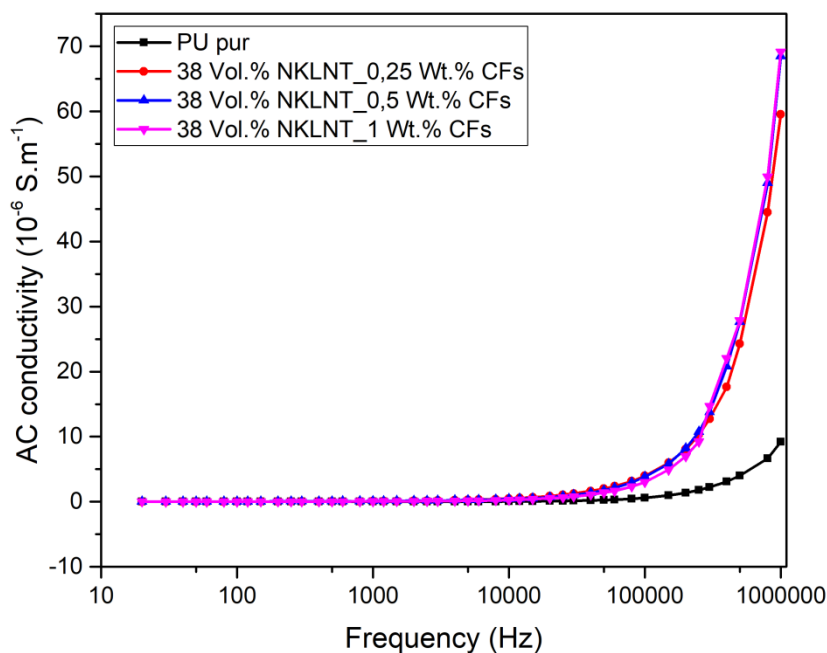


Figure 4. 22 Evolution de la conductivité des composites PU/NKLNT/FCs en fonction de la fréquence.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté le processus d'élaboration et de caractérisation des films composites PU/NKLNT. Dans un premier temps, une étude générale portant sur les

CHAPITRE 4.

Elaboration et caractérisation des composites PU/NKLNT

propriétés de la matrice PU et des nanoparticules NKLNT, ainsi que la méthode de synthèse de ces dernières, a été présentée, ce qui nous a permis de consolider notre choix de ces deux matériaux. Par la suite, nous avons présenté les différentes méthodes d'élaboration des composites afin de justifier le choix de la méthode par voie solide, moins coûteuse et plus simple à mettre en œuvre. Enfin, nous avons évoqué les différentes techniques de caractérisations physicochimiques, structurales et diélectriques des particules NKLNT, des composites PU/NKLNT et des composites PU/NKLNT/FCs.

Un diffractogramme RX a confirmé la formation de la phase pérovskite dans la poudre NKLNT et une bonne dispersion de ces particules dans la matrice PU ainsi qu'une homogénéisation des films ont été confirmées par le MEB. Une caractérisation structurale par FTIR a permis de connaître la nature des liaisons chimiques présentes dans nos composites. Une mesure des propriétés diélectriques a montré :

- ❖ Que la permittivité relative des composites augmente par un facteur de 10 pour le composite chargé de 50%NKLNT par rapport à la matrice PU pur,
- ❖ Un faible facteur de pertes diélectriques.

Une augmentation de la permittivité relative avec l'augmentation de la fraction massique des fibres de carbone jusqu'au seuil de percolation avec de faibles pertes a été observée.

CHAPITRE 5 :
Applications des composites
PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

Ce dernier chapitre présentera trois applications du matériau PU/38%NKLNT/FCs dans le domaine de la récupération d'énergie et capteurs. Dans un premier temps, ce matériau avec un pourcentage massique de 0.5 % de FCs sera utilisé comme générateur d'énergie électrique. Puis, nous nous servirons de sa flexibilité pour la mesure du degré de flexion des doigts liée au langage des signes. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus avec le même composite employé comme capteur de vibrations d'une machine électrique, travail élaboré dans le cadre d'un autre travail de thèse soutenue dernièrement.

I. Application à la récupération d'énergie

Il a été montré dans le chapitre précédant que l'augmentation de la permittivité diélectrique des matériaux piézoélectriques est l'un des facteurs clés permettant l'amélioration de la récupération d'énergie. Il est aussi à noter que la constante diélectrique de notre composite PU/38%NKLNT/FCs accroît avec l'augmentation de la concentration des FCs jusqu'au seuil de percolation.

I.1 Puissance récupérée par le composite PU/NKLNT/FCs

La figure 5.1 présente le montage expérimental employé pour la récupération d'énergie utilisant les composites PU/38%NKLNT/FCs. Sa fonction principale est de générer des vibrations périodiques en utilisant un générateur de signaux SINOCERA YE1311, dans le but d'appliquer des contraintes mécaniques sur l'échantillon à une fréquence de 50 Hz. C'est à cette valeur que l'amplitude maximale du signal généré par le composite est atteinte et cette fréquence est dite de **résonance**.

La variation de la puissance récupérée par ces nouveaux matériaux est calculée en utilisant la relation V^2/R , et représentée en fonction de la charge (figure 5.2). À partir de ce modèle, la résistance optimale pour les différents types de composites a été trouvée égale à $5.10^5 \Omega$.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

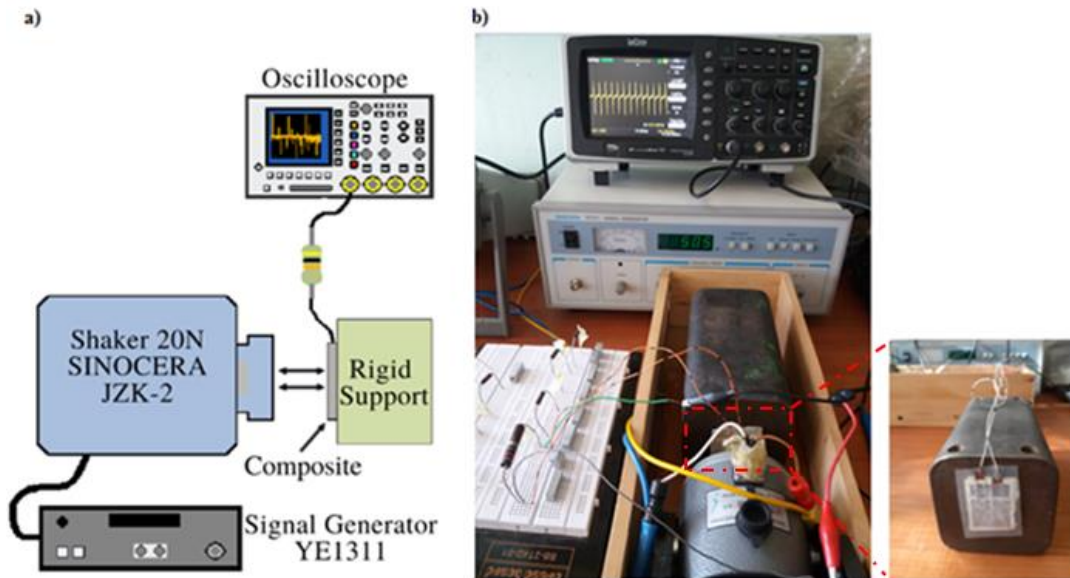


Figure 5. 1 Représentation (a) schématique et (b) expérimentale du montage utilisé pour la récupération d'énergie.

Une puissance maximale de $4.38 \mu\text{W}$ est récupérée pour la résistance optimale R_c^{opt} , qui est donnée par l'équation 5.1 à partir du circuit électrique équivalent, représenté dans la figure 5.3.

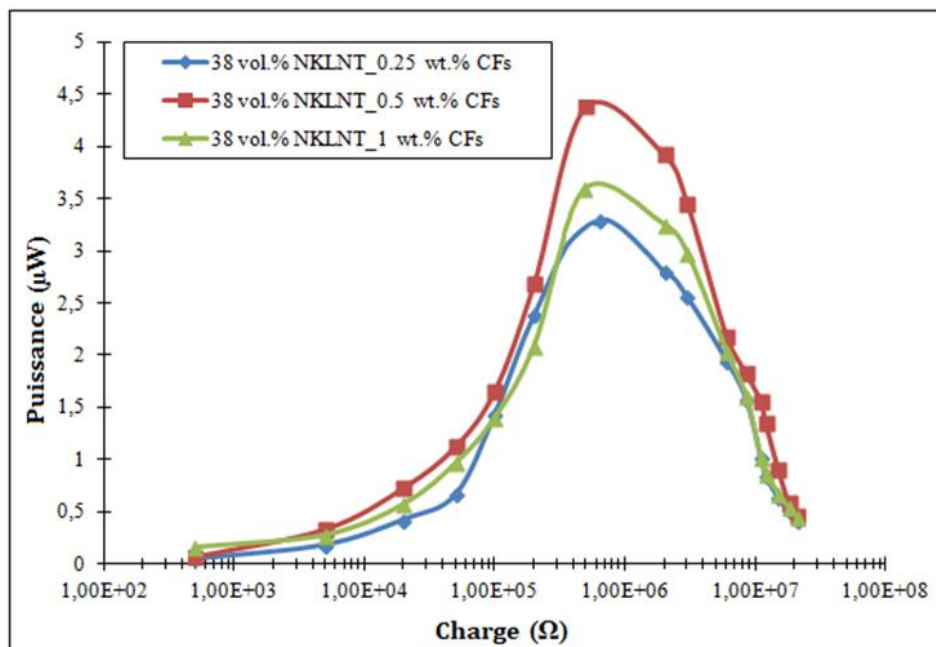


Figure 5. 2 La puissance récupérée par les composites PU/NKLNT/FCs.

$$R_c^{opt} = \left| R_s + \frac{1}{j\omega C} \right| \quad (5.1)$$

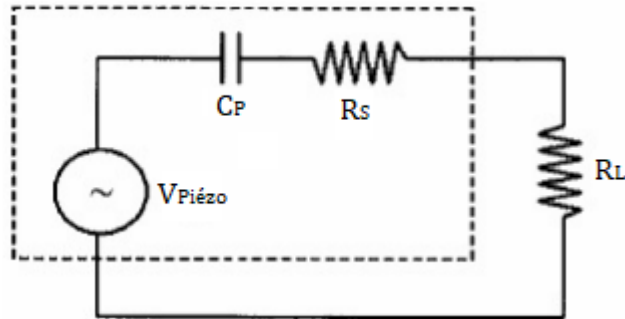


Figure 5. 3 Circuit électrique équivalent d'un GPE.

La résistance équivalente du circuit dépend alors de sa résistance interne ainsi que de la capacité du matériau. Généralement, cette résistance est $R_s \ll 1/j\omega C$. Théoriquement, la résistance optimale est approximativement égale à [122]:

$$R_c^{opt} = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \quad (5.2)$$

À partir de cette relation, il est clair que la résistance optimale diminue lorsque la capacité du matériau augmente. Ce qui explique le décalage entre les trois courbes dans la figure 5.2. L'ajout d'une quantité de 0.5% de fibres de carbone au composite n'a pas amélioré d'une façon apparente la puissance récupérée, mais cela a joué sur la résistance optimale du composite. Ces résultats sont la conséquence de l'amélioration de la constante diélectrique du matériau.

I.2 Circuit de conversion d'énergie

Les caractéristiques de la charge électronique alimentée par le **GPE**, définissent la tension et la puissance requise pour une condition de fonctionnement donnée. La tension nécessaire est généralement une basse tension continue comprise dans la gamme 1-20 V en fonction de l'application, alors que la tension fournie par l'élément piézoélectrique n'est pas continue, mais alternative. Un circuit de gestion de puissance doit être mis en œuvre. Ce circuit est une interface d'adaptation d'impédances entre le générateur piézoélectrique et la charge afin de redresser le signal alternatif issu du générateur piézoélectrique et l'adapter pour un transfert maximal d'énergie vers la charge.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

Des travaux antérieurs ont montré que le circuit électronique peut influencer de manière significative sur l'efficacité de la récupération d'énergie. De plus, une autre méthode d'optimisation de la puissance a récemment été étudiée avec la technique dite **Récupération d'énergie par commutation synchronisée sur inductance** ou **Synchronized Switching Harvesting with Inductor (SSHI)**. Dans cette dernière, un interrupteur synchrone et une bobine sont connectés au GPE en parallèle ou en série comme le montre la figure 5.4. Cette méthode amplifie l'amplitude de la tension piézoélectrique et la synchronise avec la vitesse de vibration, ce qui permet d'extraire davantage d'énergie.

Les performances des circuits SSHI dépendent toujours de la charge, et la puissance maximale est atteinte lorsqu'une adaptation d'impédance spécifique est réalisée. [123].

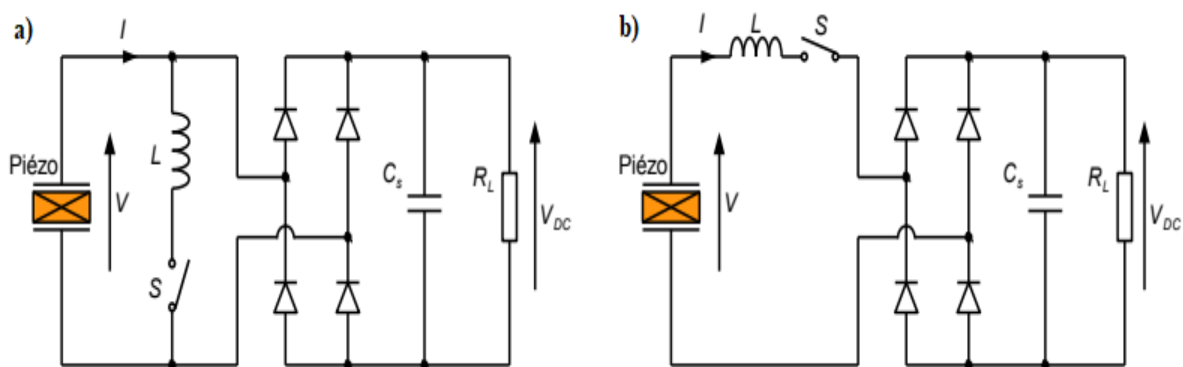


Figure 5. 4 Circuits SSHI : (a) parallèle et (b) série.

Par la suite, on a développé seulement l'approche d'optimisation utilisant le **circuit standard**, qui est l'approche la plus fréquemment utilisée dans les dispositifs de la récupération d'énergie piézoélectrique.

Le mécanisme de génération des charges électriques par un matériau piézoélectrique peut être facilement expliqué par un alignement des dipôles électriques sous l'application d'un champ de polarisation et d'une contrainte mécanique externe. Il convient de noter qu'en l'absence du champ de polarisation ou de force externe appliquée au matériau, le moment dipolaire est nul, ce qui entraîne l'absence de toute génération de charges électriques entre les électrodes (figure 5.5(a)). Les dipôles électriques peuvent être orientés dans une direction particulière après l'application du champ de polarisation grâce à la propriété ferroélectrique des charges NKLNT, et sous une contrainte mécanique, les électrons induits circulent de l'électrode supérieure vers

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

l'électrode inférieure (figure 5.5(b)). Lorsque la contrainte est éliminée, les électrons retournent de l'électrode inférieure vers l'électrode supérieure, et un potentiel électrique est observé dans la direction opposée (figure 5.5(c)). Une tension de sortie maximale en circuit ouvert de l'ordre de 17 V est générée en pliant et en relâchant de manière répétée le générateur piézoélectrique à la main (figure 5.5(d)).

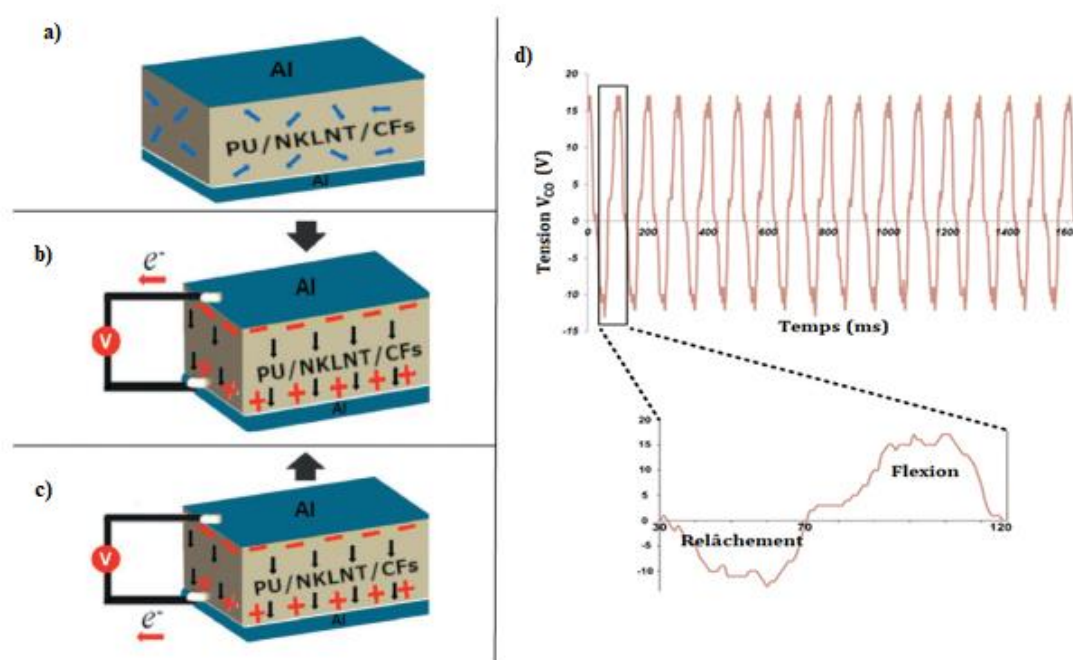


Figure 5. 5 Tension générée par la piézocomposite PU/NKLNT/FC en circuit ouvert.

Le circuit électronique représenté sur la figure 5.6 est composé d'un **pont de diodes** et d'un **condensateur de filtrage**. C'est l'un des circuits les plus simples permettant le redressement et lissage d'une tension alternative issue des matériaux piézoélectriques.

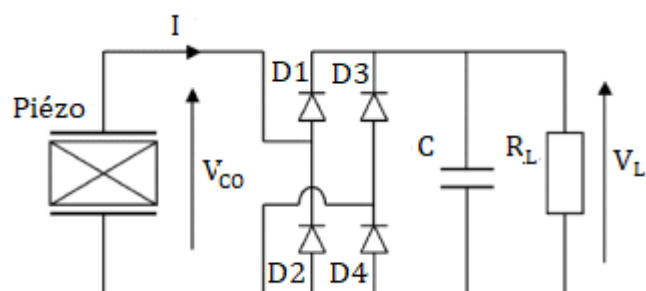


Figure 5. 6 Circuit standard de la récupération d'énergie.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

❖ Le **pont de diodes** est un redresseur double alternance composé d'un pont de Graetz. Dans ce cas, la tension électrique produite par le générateur doit être supérieure à la tension de seuil des diodes. Étant donné que la tension produite par le transducteur piézoélectrique est faible, des diodes Schottky, caractérisées par une faible tension de seuil, sont employées.

Lorsque la tension d'entrée est positive, les diodes D1 et D4 dans le circuit ci-dessus sont passantes, alors que les autres sont bloquées. Cependant, quand la tension d'entrée est négative, les diodes D2 et D3 sont passantes, alors que les autres sont bloquées. La tension d'entrée est alors inversée et la tension négative est donc convertie en tension positive. Ainsi, en utilisant le pont redresseur double alternance, la tension aux bornes de la résistance est uniquement positive et son amplitude maximale est égale à la tension crête aux bornes du piézoélectrique moins la tension de seuil de chaque diode traversée.

❖ Le **filtrage** a pour objectif de réduire la composante alternative du signal et d'augmenter la tension moyenne continue d'un circuit redresseur. Le condensateur de filtrage est placé en parallèle avec la résistance de charge R, et il permet de lisser la tension de sortie. En effet, lorsque la tension augmente, le condensateur se charge, et à chaque fois que la tension pulsée devient inférieure à la tension à ses bornes, le condensateur se décharge progressivement à travers la résistance de charge R selon la constante de temps $\tau = RC$. Il est essentiel de choisir judicieusement la valeur de τ afin de minimiser les ondulations. Dans notre cas, la valeur du condensateur est de 4.7 μF .

La figure suivante montre une photo réelle d'une application d'allumage d'une LED commerciale utilisant le composite PU/38%NKLNT/FCs. Quand ce dernier est au repos c.à.d. qu'aucune contrainte n'est appliquée, la LED reste éteinte car le condensateur est toujours déchargé (figure 5.7(a)).

Cependant, dès qu'une contrainte est appliquée (en pliant et en dépliant le composite), le condensateur se charge progressivement. L'énergie stockée génère alors un courant qui allume la LED (figure 5.7(b)).

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

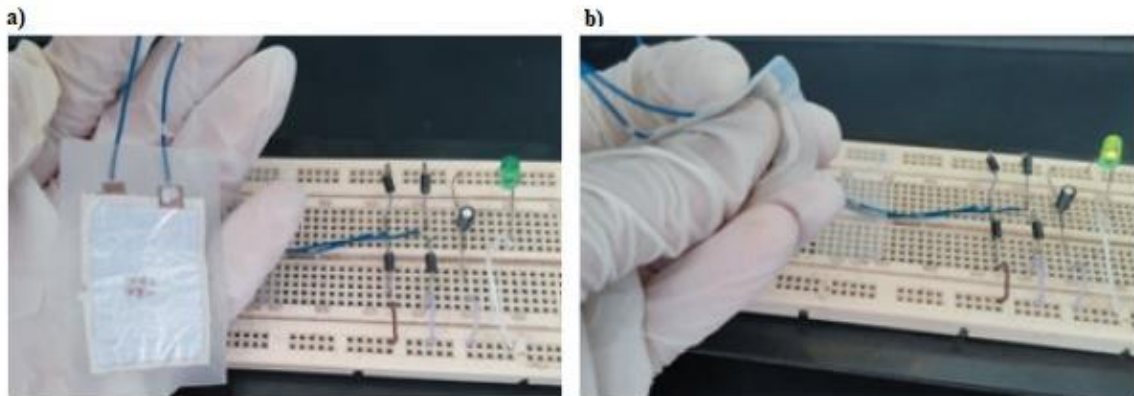


Figure 5. 7 Allumage d'une LED commerciale : (a) au repos et (b) en pliant le composite.

II. Conception d'applications à base de capteurs piézoélectriques flexibles

Un grand nombre de matériaux piézoélectriques utilisés en tant que capteurs sont exploités avec succès dans divers domaines d'applications tels que l'instrumentation médicale, l'industriel, l'automobile, l'aérospatiale et le nucléaire. Ces matériaux sont destinés à réaliser des systèmes dits intelligents. Les capteurs piézoélectriques sont considérés comme des outils polyvalents pour la mesure de diverses grandeurs. Récemment, ils sont utilisés activement dans des recherches en laboratoire, ils présentent une grande précision et une bonne conductivité. Serra *et al*, ont ainsi conçu un capteur à base d'un polymère piézoélectrique pour la détection des chutes des personnes âgées en milieu hospitalier permettant une prise en charge rapide de ce type d'accidents [124]. Morales *et al*, proposent quant à eux, le développement d'un capteur piézoélectrique portable à base d'un film PVDF qui peut être fixé à du textile pour la mesure de forces d'impact élevées (~50 kN) [125].

Le capteur objet de notre étude se limitera aux dispositifs qui convertissent des grandeurs mécaniques (force, pression, accélération) en grandeurs électriques utilisables.

II.1 Conditionnement du capteur piézoélectrique

L'amplificateur de charge transforme la charge générée par un capteur piézoélectrique en une tension proportionnelle qui peut être exploitée par un système d'acquisition de données. Cet amplificateur est principalement constitué d'un amplificateur inverseur à gain élevé et d'une rétroaction capacitive (figure 5.8). Son principe repose sur l'imposition, à travers l'amplificateur, d'une différence de potentiel nulle entre les deux électrodes du capteur, dans le

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

but d'éliminer l'influence des capacités (du câblage ou du capteur). Les charges sont dirigées vers la capacité C , aux bornes de laquelle on mesure la tension pour déterminer la quantité de charges selon la relation suivante :

$$V_s = -\frac{Q}{C} \quad (5.3)$$

L'ajout de la résistance R permet d'effectuer un filtrage passe haut pour éliminer les parasites, la fréquence de coupure est donnée par l'équation suivante :

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} \quad (5.4)$$

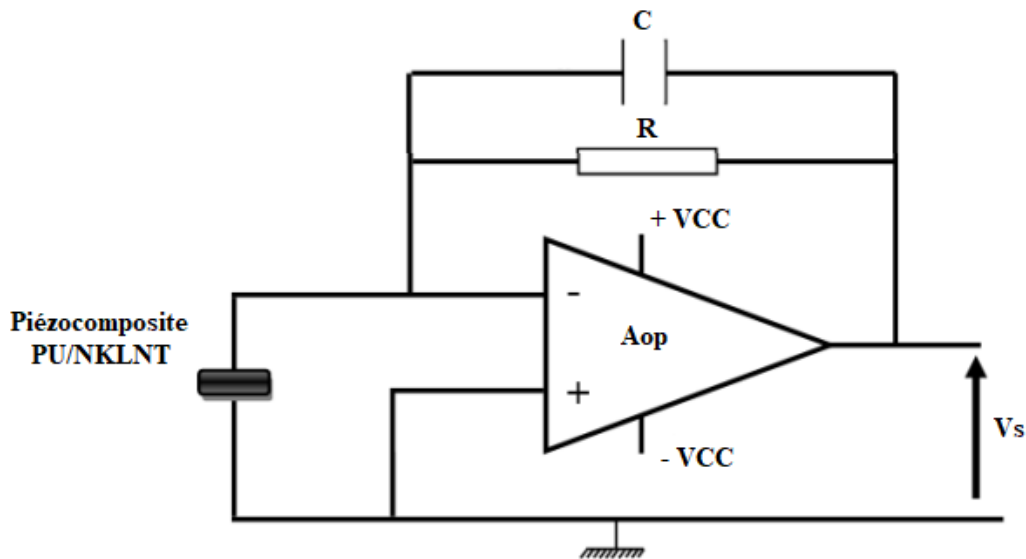


Figure 5. 8 Circuit de conditionnement du capteur piézoélectrique.

II.2 Capteur de flexion

Dans cette deuxième application, nous exploiterons la flexibilité du dispositif élaboré pour détecter le degré de flexion des doigts qui sera convertit en une variation de résistance électrique (tension électrique) [126]. Un gant muni d'un capteur par doigts a été réalisé dans le but de traduire la langue des signes en un texte lisible. La figure suivante montre l'image du gant réalisé.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs



Figure 5. 9 Photo du gant réalisé.

Ce gant est doté de capteurs de flexions piézoélectriques constitués de matériaux composites flexibles PU/38%NKLNT/FCs. Dans le but de rendre la traduction plus précise, ces capteurs sont placés sur les doigts d'une main permettant de convertir les mouvements des doigts (tendus ou fermés) en signaux électriques. Chaque mouvement de doigt correspond à un signal électrique. Lorsque plusieurs doigts remuent (en flexion) simultanément, les signaux générés sont enregistrés et traités par une carte de développement ESP32 qui permet de traduire un geste unique de la main en combinant les signaux reçus.

Les figures suivantes montrent les signaux électriques générés par les capteurs piézoélectriques PU/38%NKLNT/FCs pour quatre exemples de gestes de la main. Elles correspondent aux lettres : A, B, H et L dans la langue des signes. Les tracés en vert représentent le signal électrique au repos (doigt tendu), ceux en rouge la réponse électrique à une flexion des doigts.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs



Figure 5. 10 (a) Présentation du geste correspondant à la lettre « A », (b) affichage de la lettre « A » dans le moniteur série de l'ESP32, (c) réponses électriques des capteurs au repos et (d-g) réponses électriques des capteurs en flexion.

Si on prend l'exemple de la lettre « A », le pouce reste tendu et les autres doigts (index, majeur, annulaire et auriculaire) sont en mode flexion (figure 5.13(a)). La valeur crête du signal électrique enregistré par le capteur collé sur le pouce est de 200 mV, cela confirme l'absence de charges électriques (figure 5.13(c)). Par contre les capteurs collés aux quatre autres doigts génèrent des signaux électriques qui peuvent atteindre une valeur crête de 3.7 V due à la contrainte subit par les capteurs (figure 5.13(d-g)).

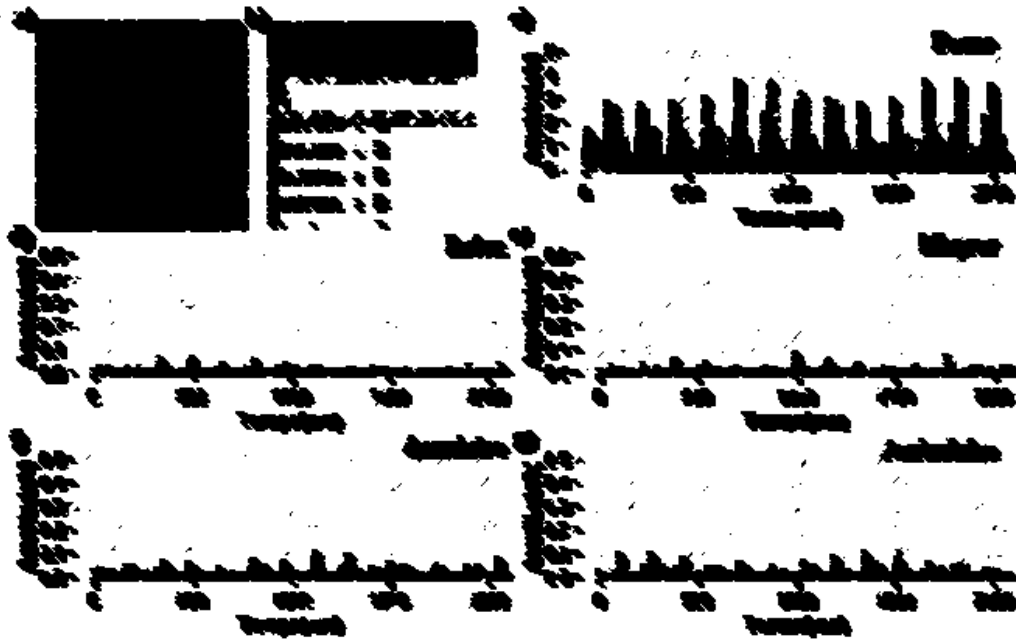


Figure 5. 11 (a) Présentation du geste correspondant à la lettre « B », (b) affichage de la lettre « B » dans le moniteur série de l'ESP32, (c) réponses électriques des capteurs avec flexion et (d-g) réponses électriques des capteurs au repos.

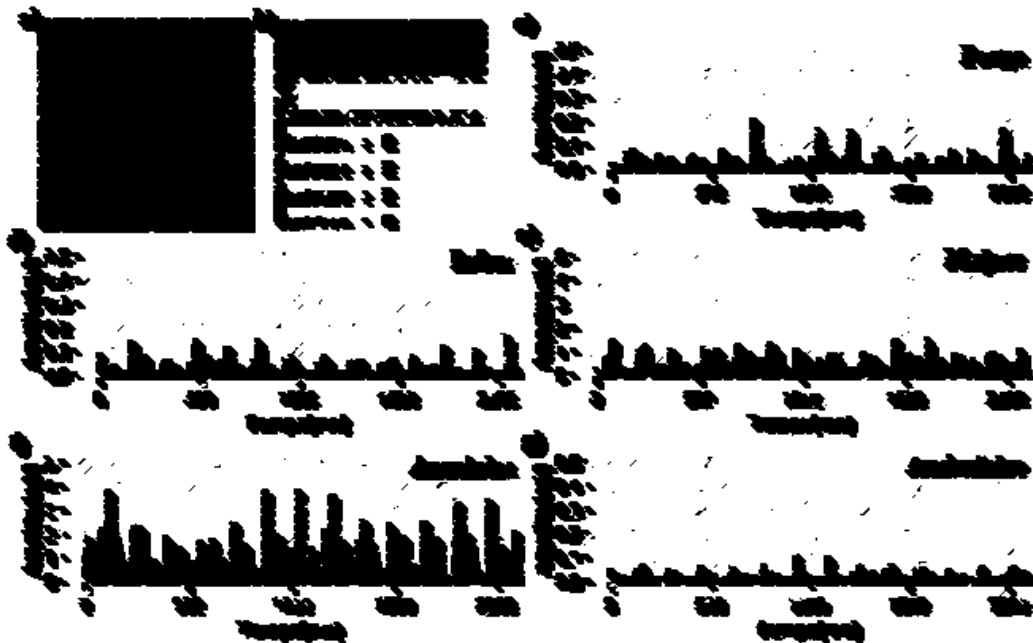


Figure 5. 12 (a) Présentation du geste correspondant à la lettre « H », (b) Affichage de la lettre « H » dans le moniteur série de l'ESP32, (c, d et g) réponses électriques des capteurs au repos et (e et f) réponses électriques des capteurs avec flexion.



Figure 5. 13 (a) Présentation du geste correspondant à la lettre « L », (b) Affichage de la lettre « L » dans le moniteur série de l'ESP32, (c et d) réponses électriques des capteurs au repos et (e-g) réponses électriques des capteurs avec flexion.

II.3 Capteur de vibrations

Tout comme les ondes acoustiques, les vibrations sont caractérisées par une fréquence et une amplitude. Il est ainsi essentiel d'avoir un dispositif qui permet d'obtenir à la fois toutes les informations requises pour d'éventuelles utilisations, que ce soit sous forme analogique ou bien numérique [127]. L'emploi des matériaux piézoélectriques dans la détection de vibrations est devenu une alternative attrayante ce qui nous a encouragés à collaborer dans le cadre d'un autre travail de thèse, au développement d'une application à base d'un capteur piézoélectrique flexible qui permet de mesurer les vibrations dans des moteurs électriques de manière non invasive. Ce travail réalisé en collaboration avec M. GANA dans le cadre de ses travaux de thèse soutenu récemment, a abouti à un article intitulé «**Non-invasive intelligent monitoring system for fault detection in induction motor based on lead-free-piezoelectric sensor using ANN** » publié dans le journal « **Measurement Science and Technology** » [128]. En effet, la flexibilité du transducteur a assuré un placement adéquat et sans danger sur le palier du moteur. La figure suivante illustre le système embarqué réalisé.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

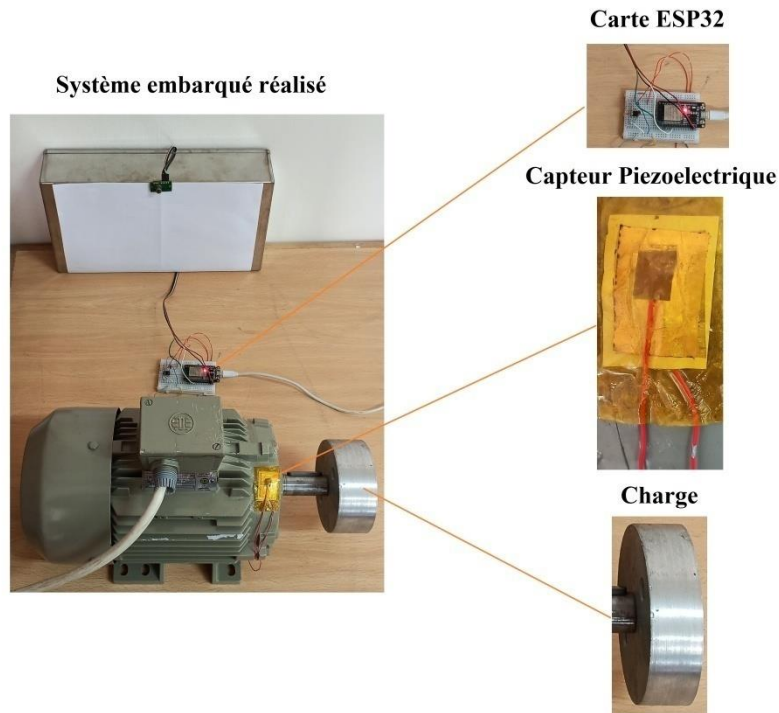


Figure 5. 14 Montage réel du système embarqué de détection de défauts.

Le signal vibratoire acquis illustré dans la figure 5.10 est représenté dans le domaine fréquentiel en utilisant la **Transformée de Fourier Rapide (FFT)** afin d'avoir l'information sur deux composantes principales : la fréquence du pic maximal et, surtout, son amplitude pour évaluer le degré du défaut détecté.

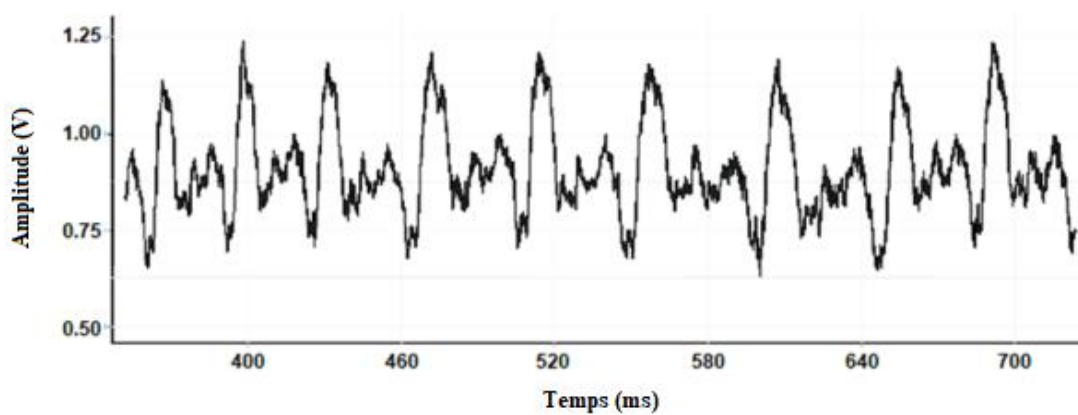


Figure 5. 15 Signal issu du composite 38%PU/NKLNT/FCs dans le domaine temporel.

CHAPITRE 5.

Applications des composites PU/NKLNT : nano-générateur et capteurs

La figure suivante montre la différence entre deux signaux issus d'un moteur sain et d'un autre présentant un défaut de balourd. La figure 5.11(a) offre une information d'un léger pic autour de 25Hz (celle-ci représente la fréquence de rotation du moteur). En déséquilibrant le moteur (création d'un défaut de balourd), le pic augmente fortement offrant une information pertinente sur la présence du défaut de balourd (figure 5.11(b)).

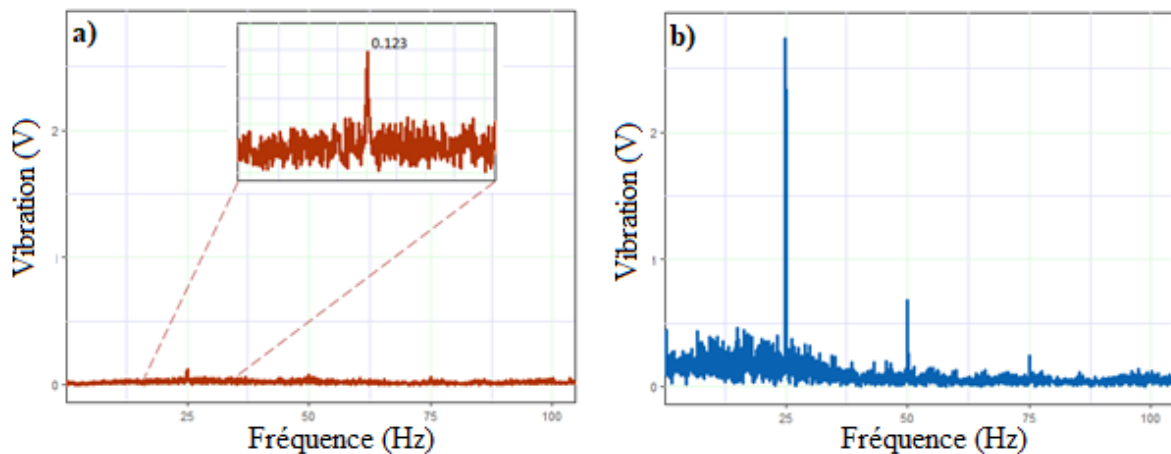


Figure 5. 16 Signal issu d'un moteur (a) sans défaut (b) avec défaut de balourd.

Le système développé est simple à installer et peu coûteux. En outre, il pourra aussi être utilisé pour la mesure et la détection d'autres défauts (roulements, engrenages, désalignement, etc.).

III. Conclusion

Dans ce dernier chapitre, le composite PU/38%NKLNT/FCs a été utilisé dans le domaine de la récupération d'énergie et en tant que capteur. En premier lieu, ce matériau a été excité par des vibrations à une fréquence de 50 Hz. Ceci a permis de générer une puissance maximale de $4.38 \mu\text{W}$ par le matériau contenant un pourcentage massique 0,5 % de FCs. Le GPE ainsi fabriqué a été utilisé pour alimenter une LED commerciale sans aucune alimentation externe. En second lieu, le même composite a été employé comme capteur de flexion utilisant la position des doigts et de la main pour traduire le langage des signes en texte. Enfin, le même dispositif a été utilisé comme capteur de vibrations pour détecter les défauts de balourd dans les machines tournantes.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit concernent l'élaboration, la caractérisation et la simulation d'un nouveau matériau composite piézoélectrique flexible exempt de plomb et ses applications dans le domaine de la récupération d'énergie et en tant que capteurs.

Après un état de l'art sur les différentes ressources énergétiques ambiantes et les techniques de la récupération d'énergie, des généralités sur les matériaux diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques ont été présentées. Puis l'effet direct de la piézoélectricité a été exploité pour la récupération d'énergie vibratoire.

Le deuxième point de ce travail a été consacré au rapport des procédés de synthèse des particules NKLNT et à l'élaboration des composites PU/NKLNT. Une caractérisation structurale par DRX a été réalisée pour de la poudre NKLNT, ce qui nous a permis de confirmer la formation de la phase Pérovskite. Les composites PU/NKLNT ont été aussi caractérisés par différentes techniques d'analyses : MEB, FTIR et impédancemétrie. Les images MEB obtenues ont montrées une bonne dispersion des nanoparticules NKLNT dans la matrice PU pour tous les composites élaborés. Les spectres IR ont permis de connaître la nature des liaisons chimiques de nos composites, et une augmentation de la permittivité relative selon la fraction volumique de NKLNT avec de faibles pertes a été observée.

Le troisième point a été consacré à la simulation des composites PU/NKLNT par le logiciel COMSOL multiphysics 5.5 pour une application de la récupération d'énergie. La matrice PU est modélisée par un cube chargée par des sphères NKLNT. Le nombre de sphères change selon la fraction volumique des charges (10%, 20%, 30%, 40% et 50%). Une densité de puissance maximale de $55,8 \mu\text{W}/\text{m}^3$ a été récupérée pour le composite PU/40%NKLNT ce qui confirme l'utilité de ce nouveau matériau dans l'auto-alimentation des dispositifs électroniques autonome.

L'analyse du choix des matériaux potentiels à notre étude a été effectuée dans le quatrième chapitre. Le choix de la matrice polyuréthane (PU) et des nanoparticules ferroélectriques de la composition $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ notée NKLNT pour l'élaboration de nos composites, était basé sur les propriétés résultantes et les caractéristiques intrinsèques des deux composants. En effet, les particules NKLNT choisies sont sans plomb et elles sont connues pour leurs propriétés piézoélectriques intéressantes. La matrice PU quant à elle a été choisie pour sa grande souplesse, ce qui a permis l'élaboration de structures piézoélectriques flexibles.

Dans le dernier chapitre, des applications de composites PU/NKLNT/FCs dans le domaine de la récupération d'énergie et capteurs ont été présentées :

- ❖ Une troisième phase (FCs) a d'abord été ajoutée au composite PU/38%NKLNT, pour étudier son influence sur les propriétés diélectriques de ce composite dans le domaine de la récupération d'énergie. Une amélioration considérable de la permittivité relative est observée ce qui entraîne une augmentation de la puissance récupérée de 3,42 à 4,38 μ W par le matériau contenant un pourcentage massique 0,5 % de FCs.

- ❖ L'effet direct piézoélectrique des composites ainsi élaborés a été appliqué dans le domaine de capteurs. Le composite PU/38%NKLNT/FCs a été utilisé comme capteur de flexion pour traduire la courbure des doigts liée au langage des signes afin de faciliter la communication entre les personnes sourdes et muettes avec les autres personnes.

- ❖ Le même matériau a été employé comme capteur de vibrations des moteurs électriques, où des mesures de vibrations ont été effectuées de manière non invasive afin de détecter des défauts liés à ces moteurs.

Les perspectives de ces travaux de recherche se reposent sur l'amélioration et l'optimisation de nos composites PU/NKLNT pour la récupération d'énergie, en tant que capteurs et éventuellement actionneurs, les points essentiels proposés sont :

- ❖ Réalisation des circuits de transfert et d'optimisation d'énergie pour minimiser les pertes.

- ❖ Recherches d'autres charges à incorporer dans la matrice afin d'améliorer la propriété de conversion électromécanique.

- ❖ Exploitation de l'effet pyroélectrique en plus de l'effet piézoélectrique des nanoparticules NKLNT pour la réalisation de systèmes hybrides.

- ❖ Exploitation de l'effet électrostrictif de la matrice PU pour des applications spécifiques dans le but d'améliorer la puissance générée.

- ❖ Exploitation de la flexibilité et souplesse de la matrice PU pour des applications utilisant l'effet inverse de la piézoélectricité.

Références bibliographiques

- [1] S. Quignon, « Synthèse et caractérisations de couches minces de matériaux piézoélectriques sans plomb », phdthesis, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2013. Consulté le: 20 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00985252>
- [2] X. Hou *et al.*, « Flexible Piezoelectric Nanofibers/Polydimethylsiloxane-Based Pressure Sensor for Self-Powered Human Motion Monitoring », *Energy Technology*, vol. 8, n° 3, p. 1901242, mars 2020, doi: 10.1002/ente.201901242.
- [3] A. Brkan, A. Amelot, et C. Pillot-Loiseau, « Utilisation d'un accéléromètre piezoélectrique pour l'étude de la nasalité du Français Langue Étrangère », in *Conférence conjointe JEP-TALN-RECITAL 2012*, L. B. B. L. G. Sérasset, Éd., Grenoble, France, juin 2012, p. 689-696. Consulté le: 21 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00748717>
- [4] D. Ruffieux, M. A. Dubois, et N. F. de Rooij, « An AlN piezoelectric microactuator array », in *Proceedings IEEE Thirteenth Annual International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (Cat. No.00CH36308)*, janv. 2000, p. 662-667. doi: 10.1109/MEMSYS.2000.838597.
- [5] S. Peng *et al.*, « Modeling of a micro-cantilevered piezo-actuator considering the buffer layer and electrodes », *Journal of Micromechanics and Microengineering*, vol. 22, n° 6, p. 065005, 2012.
- [6] H. Haïdara, « Échographie dans le diagnostic des masses pelviennes non gravidique au CS Réf CV de Bamako. », Thesis, USTTB, 2021. Consulté le: 23 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.bibliosante.ml/handle/123456789/4645>
- [7] M. Meddad, « Etude de l'énergie renouvelable dans l'environnement humain pour alimenter les systèmes électroniques portables », Thesis, 2018. Consulté le: 10 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://dspace.univ-setif.dz:8888/jspui/handle/123456789/2040>
- [8] C. Jean-Mistral, « Récupération d'énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants », phdthesis, Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Consulté le: 23 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://theses.hal.science/tel-00356265>
- [9] T. Starner, « Human-powered wearable computing », *IBM Systems Journal*, vol. 35, n° 3.4, p. 618-629, 1996, doi: 10.1147/sj.353.0618.
- [10] M. Kanda, « High strain electrostrictive polymers: elaboration methods and modelization », These de doctorat, Lyon, INSA, 2011. Consulté le: 24 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2011ISAL0067>
- [11] M. Geisler, « Récupération d'énergie mécanique pour vêtements connectés autonomes », phdthesis, Université Grenoble Alpes, 2017. Consulté le: 10 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01730865>
- [12] S. Basagni, M. Y. Naderi, C. Petrioli, et D. Spenza, « Wireless Sensor Networks with Energy Harvesting », in *Mobile Ad Hoc Networking*, S. Basagni, M. Conti, S. Giordano, et I. Stojmenovic, Éd., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, p. 701-736. doi: 10.1002/9781118511305.ch20.
- [13] M. Bashahu et P. Nkundabakura, « Review and tests of methods for the determination of the solar cell junction ideality factors », *Solar Energy*, vol. 81, n° 7, p. 856-863, juill. 2007, doi: 10.1016/j.solener.2006.11.002.

- [14] O. Lundberg, M. Edoff, et L. Stolt, « The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells », *Thin Solid Films*, vol. 480-481, p. 520-525, juin 2005, doi: 10.1016/j.tsf.2004.11.080.
- [15] S. J. Blundell et K. M. Blundell, *Concepts in Thermal Physics*. OUP Oxford, 2010.
- [16] K. A. Cook-Chennault, N. Thambi, et A. M. Sastry, « Powering MEMS portable devices—a review of non-regenerative and regenerative power supply systems with special emphasis on piezoelectric energy harvesting systems », *Smart Mater. Struct.*, vol. 17, n° 4, p. 043001, juin 2008, doi: 10.1088/0964-1726/17/4/043001.
- [17] J. R. Lim, J. F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M. A. Ryan, et N. V. Myung, « Fabrication Method for Thermoelectric Nanodevices », *Advanced Materials*, vol. 17, n° 12, p. 1488-1492, 2005, doi: 10.1002/adma.200401189.
- [18] J. Kymissis, C. Kendall, J. Paradiso, et N. Gershenfeld, « Parasitic power harvesting in shoes », in *Digest of Papers. Second International Symposium on Wearable Computers (Cat. No.98EX215)*, oct. 1998, p. 132-139. doi: 10.1109/ISWC.1998.729539.
- [19] B. Yang et K.-S. Yun, « Piezoelectric shell structures as wearable energy harvesters for effective power generation at low-frequency movement », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 188, p. 427-433, déc. 2012, doi: 10.1016/j.sna.2012.03.026.
- [20] S. Roundy, P. K. Wright, et J. Rabaey, « A study of low level vibrations as a power source for wireless sensor nodes », *Computer Communications*, vol. 26, n° 11, p. 1131-1144, juill. 2003, doi: 10.1016/S0140-3664(02)00248-7.
- [21] S. J. Roundy, *Energy scavenging for wireless sensor nodes with a focus on vibration to electricity conversion*. University of California, Berkeley, 2003.
- [22] C. R. Saha, T. O'Donnell, N. Wang, et P. McCloskey, « Electromagnetic generator for harvesting energy from human motion », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 147, n° 1, p. 248-253, sept. 2008, doi: 10.1016/j.sna.2008.03.008.
- [23] A. R. M. Siddique, S. Mahmud, et B. V. Heyst, « A comprehensive review on vibration based micro power generators using electromagnetic and piezoelectric transducer mechanisms », *Energy Conversion and Management*, vol. 106, p. 728-747, déc. 2015, doi: 10.1016/j.enconman.2015.09.071.
- [24] S. P. Beeby *et al.*, « A micro electromagnetic generator for vibration energy harvesting », *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, n° 7, p. 1257-1265, juin 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/7/007.
- [25] S. Kulkarni *et al.*, « Design, fabrication and test of integrated micro-scale vibration-based electromagnetic generator », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 145-146, p. 336-342, juill. 2008, doi: 10.1016/j.sna.2007.09.014.
- [26] C. Wei et X. Jing, « A comprehensive review on vibration energy harvesting: Modelling and realization », *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, p. 1-18, juill. 2017, doi: 10.1016/j.rser.2017.01.073.
- [27] S. Roundy, P. K. Wright, et K. S. J. Pister, « Micro-Electrostatic Vibration-to-Electricity Converters », présenté à ASME 2002 International Mechanical Engineering Congress and Exposition, American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, juin 2002, p. 487-496. doi: 10.1115/IMECE2002-39309.

- [28] P.-J. Cottinet, « Actionnement et récupération d'énergie à l'aide de polymères électro-actifs », These de doctorat, Lyon, INSA, 2010. Consulté le: 7 avril 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2010ISAL0094>
- [29] C. Putson, « Energy conversion from electroactive materials and Modeling of behaviour on these materials », Theses, INSA Lyon, 2010. Consulté le: 11 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01777501>
- [30] J. C. Trotier et F. Micheron, « INTERACTIONS DES PROPRIÉTÉS PHOTOCONDUCTRICES ET ÉLECTRO-OPTIQUES DANS LES MATÉRIAUX FERRO-ÉLECTRIQUES ET APPLICATIONS », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 35, n° C3, p. C3-119, 1974.
- [31] A. Hajjaji, D. Guyomar, S. Pruvost, S. Touhtouh, K. Yuse, et Y. Boughaleb, « Temperature/electric field scaling in Ferroelectrics », *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, n° 13, p. 2757-2761, juill. 2010, doi: 10.1016/j.physb.2010.03.023.
- [32] M. Saidi, « Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectrique, ferroélectriques et piezoélectriques de la composition [(Na_{0.535K} 0.480) 0.966 li_{0.058}](Nb_{0.90Ta} 0.10) O₃ », PhD Thesis, Université Mouloud Mammeri, 2017.
- [33] M. Defosseux, M. Allain, E. Defay, et S. Basrour, « Highly efficient piezoelectric micro harvester for low level of acceleration fabricated with a CMOS compatible process », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 188, p. 489-494, déc. 2012, doi: 10.1016/j.sna.2012.07.002.
- [34] D. Damjanovic, « Ferroelectric, dielectric and piezoelectric properties of ferroelectric thin films and ceramics », *Rep. Prog. Phys.*, vol. 61, n° 9, p. 1267-1324, sept. 1998, doi: 10.1088/0034-4885/61/9/002.
- [35] R. M. L. Baker et B. S. Baker, « Double-Helix, High-Frequency Gravitational Wave Generator Utilizing Nano Piezoelectric Crystals », p. 11, 2015.
- [36] F. Tong, Y. Lian, H. Zhou, X. Shi, et F. He, « Multichannel Series Piezoelectric Quartz Crystal Cell Sensor for Real Time and Quantitative Monitoring of the Living Cell and Assessment of Cytotoxicity », *Anal. Chem.*, vol. 86, n° 20, p. 10415-10421, oct. 2014, doi: 10.1021/ac502926k.
- [37] N. Zidi, « Recherche de nouvelles compositions ceramiques piezoelectriques performantes exemptes de plomb », nov. 2016, Consulté le: 23 septembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ummtto.dz/dspace/handle/ummtto/1538>
- [38] A. Hajjaji *et al.*, « Nonlinearity and scaling behavior in a soft lead zirconate titanate piezoceramic », *Journal of Applied Physics*, vol. 108, n° 6, p. 064103, sept. 2010, doi: 10.1063/1.3486510.
- [39] P. Combette et I. Ernoult, *Physique des polymères*. Presses inter Polytechnique, 2005.
- [40] P.-J. Cottinet, « Actionnement et récupération d'énergie à l'aide de polymères électro-actifs », These de doctorat, Lyon, INSA, 2010. Consulté le: 29 novembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2010ISAL0094>
- [41] C. B. Williams et R. B. Yates, « Analysis of a micro-electric generator for microsystems », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 52, n° 1, p. 8-11, mars 1996, doi: 10.1016/0924-4247(96)80118-X.

- [42] T. Furukawa, K. Fujino, et E. Fukada, « Electromechanical Properties in the Composites of Epoxy Resin and PZT Ceramics », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 15, n° 11, p. 2119, nov. 1976, doi: 10.1143/JJAP.15.2119.
- [43] A. SARAH, « Amélioration de la conversion électromécanique de composite piézoélectriques pour le contrôle vibratoire et la récupération d'énergie: Réalisation des systèmes autonomes en énergie », 2016.
- [44] N. K. James, « Piezoelectric and dielectric properties of polymer-ceramic composites for sensors », 2015, Consulté le: 29 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid%3A7923c925-d1a9-4ad7-aa58-3d6376dcc210>
- [45] R. A. Badcock et E. A. Birt, « The use of 0-3 piezocomposite embedded Lamb wave sensors for detection of damage in advanced fibre composites », *Smart Mater. Struct.*, vol. 9, n° 3, p. 291-297, juin 2000, doi: 10.1088/0964-1726/9/3/307.
- [46] Y. Lin et H. A. Sodano, « Characterization of multifunctional structural capacitors for embedded energy storage », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, n° 11, p. 114108, déc. 2009, doi: 10.1063/1.3267482.
- [47] F. Chao, N. Bowler, X. Tan, G. Liang, et M. R. Kessler, « Three phase composites for multifunctional structural capacitors », *International SAMPE Technical Conference*, janv. 2008.
- [48] Y. Lin, Z. Zhou, et H. A. Sodano, « Barium titanate and barium strontium titanate coated carbon fibers for multifunctional structural capacitors », *Journal of Composite Materials*, vol. 47, n° 12, p. 1527-1533, juin 2013, doi: 10.1177/0021998312449029.
- [49] L. Gornet, « Généralités sur les matériaux composites », p. 52.
- [50] S. Orłowska, « Conception et prédiction des caractéristiques diélectriques des matériaux composites à deux et trois phases par la modélisation et la validation expérimentale », p. 141.
- [51] A. Sarah, « Amélioration de la conversion électromécanique de composite piézoélectriques pour le contrôle vibratoire et la récupération d'énergie: Réalisation des systèmes autonomes en énergie », juill. 2016, Consulté le: 8 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://otrohatitest.imist.ma/handle/123456789/38764>
- [52] N. Chisholm, H. Mahfuz, V. K. Rangari, A. Ashfaq, et S. Jeelani, « Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites », *Composite Structures*, vol. 67, n° 1, p. 115-124, janv. 2005, doi: 10.1016/j.compstruct.2004.01.010.
- [53] S.-Y. Fu, X.-Q. Feng, B. Lauke, et Y.-W. Mai, « Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites », *Composites Part B: Engineering*, vol. 39, n° 6, p. 933-961, sept. 2008, doi: 10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [54] J. Manhart, K.-H. Kunzelmann, H. Y. Chen, et R. Hickel, « Mechanical properties and wear behavior of light-cured packable composite resins », *Dental Materials*, vol. 16, n° 1, p. 33-40, janv. 2000, doi: 10.1016/S0109-5641(99)00082-2.
- [55] M. Sahimi, *Applications Of Percolation Theory*. London: CRC Press, 2014. doi: 10.1201/9781482272444.

- [56] L. Flandin, J.-Y. Cavallé, G. Bidan, et Y. Bréchet, « New nanocomposite materials made of an insulating matrix and conducting fillers: Processing and properties », *Polymer Composites*, vol. 21, p. 165-174, avr. 2004, doi: 10.1002/pc.10174.
- [57] J. Pu, Y. Mo, S. Wan, et L. Wang, « Fabrication of novel graphene–fullerene hybrid lubricating films based on self-assembly for MEMS applications », *Chem. Commun.*, vol. 50, n° 4, p. 469-471, déc. 2013, doi: 10.1039/C3CC47486K.
- [58] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [59] M. Di Donato, « Development of composite piezoelectric materials for tactile sensing », *Politecnico di Torino*, 2015.
- [60] B. Ahmed-Seddik, « Systèmes de récupération d'énergie vibratoire large bande », phdthesis, Université de Grenoble, 2012. Consulté le: 13 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00778437>
- [61] IEEE, « IEEE standard on piezoelectricity ». IEEE New York, 1987.
- [62] A. Rjafallah, « Récupération d'énergie mécanique à l'aide de composites polyuréthane/titano-zirconate de plomb », 2019.
- [63] Y. Lee, J. Kim, H. Joo, M. S. Raj, R. Ghaffari, et D.-H. Kim, « Wearable sensing systems with mechanically soft assemblies of nanoscale materials », *Advanced Materials Technologies*, vol. 2, n° 9, p. 1700053, 2017.
- [64] Y. Zang, F. Zhang, C. Di, et D. Zhu, « Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications », *Materials Horizons*, vol. 2, n° 2, p. 140-156, 2015, doi: 10.1039/C4MH00147H.
- [65] J. Li, R. Bao, J. Tao, Y. Peng, et C. Pan, « Recent progress in flexible pressure sensor arrays: from design to applications », *J. Mater. Chem. C*, vol. 6, n° 44, p. 11878-11892, nov. 2018, doi: 10.1039/C8TC02946F.
- [66] Y. Liu, M. Pharr, et G. A. Salvatore, « Lab-on-Skin: A Review of Flexible and Stretchable Electronics for Wearable Health Monitoring », *ACS Nano*, vol. 11, n° 10, p. 9614-9635, oct. 2017, doi: 10.1021/acsnano.7b04898.
- [67] M. Amjadi, K.-U. Kyung, I. Park, et M. Sitti, « Stretchable, Skin-Mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review », *Advanced Functional Materials*, vol. 26, n° 11, p. 1678-1698, 2016, doi: 10.1002/adfm.201504755.
- [68] M. D. Dickey, « Stretchable and Soft Electronics using Liquid Metals », *Adv. Mater.*, vol. 29, n° 27, p. 1606425, juill. 2017, doi: 10.1002/adma.201606425.
- [69] Q. Zhong *et al.*, « Paper-Based Active Tactile Sensor Array », *Advanced Materials*, vol. 27, n° 44, p. 7130-7136, 2015.
- [70] J. Zhong *et al.*, « Stretchable Self-Powered Fiber-Based Strain Sensor », *Advanced Functional Materials*, vol. 25, n° 12, p. 1798-1803, 2015, doi: 10.1002/adfm.201404087.
- [71] L. Huang *et al.*, « Fiber-based energy conversion devices for human-body energy harvesting », *Advanced Materials*, vol. 32, n° 5, p. 1902034, 2020.
- [72] J. Tsaour, L. Zhang, R. Maeda, et S. Matsumoto, « 2D micro scanner actuated by sol-gel derived double layered PZT », in *Technical Digest. MEMS 2002 IEEE International Conference. Fifteenth IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical*

Systems (Cat. No.02CH37266), janv. 2002, p. 548-551. doi: 10.1109/MEMSYS.2002.984330.

- [73] B. Gao, H. Chen, Q. Liu, et H. Chu, « Position Control of Electric Clutch Actuator Using a Triple-Step Nonlinear Method », *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, vol. 61, n° 12, p. 6995-7003, déc. 2014, doi: 10.1109/TIE.2014.2317131.
- [74] A. G. Amelchenko, V. A. Bardin, V. A. VasiFev, V. D. Krevchick, P. S. Chernov, et M. A. Shcherbakov, « Piezo actuators and piezo motors for driving systems », in *2016 Dynamics of Systems, Mechanisms and Machines (Dynamics)*, nov. 2016, p. 1-4. doi: 10.1109/Dynamics.2016.7818963.
- [75] H. Wang, A. Jasim, et X. Chen, « Energy harvesting technologies in roadway and bridge for different applications – A comprehensive review », *Applied Energy*, vol. 212, p. 1083-1094, févr. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.12.125.
- [76] J. Xu, K.-S. Moon, C. Tison, et C. P. Wong, « A novel aluminum-filled composite dielectric for embedded passive applications », *IEEE Transactions on Advanced Packaging*, vol. 29, n° 2, p. 295-306, mai 2006, doi: 10.1109/TADVVP.2006.874701.
- [77] Q. M. Zhang *et al.*, « An all-organic composite actuator material with a high dielectric constant », *Nature*, vol. 419, n° 6904, Art. n° 6904, sept. 2002, doi: 10.1038/nature01021.
- [78] M. Yessari, H. Lifi, A. Hajjaji, M. Rguiti, M. Benjelloun, et A. Arbaoui, « Elaboration and characterization of PMN–xPT solid ceramics used in a numerical simulation of a piezoelectric transducer for a loudspeaker application », *Opt Quant Electron*, vol. 48, n° 5, p. 302, avr. 2016, doi: 10.1007/s11082-016-0557-3.
- [79] C. Baur, D. J. Apo, D. Maurya, S. Priya, et W. Voit, « Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Vibrational Energy Harvesting », in *Polymer Composites for Energy Harvesting, Conversion, and Storage*, in ACS Symposium Series, no. 1161, vol. 1161. American Chemical Society, 2014, p. 1-27. doi: 10.1021/bk-2014-1161.ch001.
- [80] D. Shen, *Piezoelectric energy harvesting devices for low frequency vibration applications*. Auburn University, 2009.
- [81] C. H. Sun, G. Q. Shang, Y. Y. Tao, et Z. R. Li, « A Review on Application of Piezoelectric Energy Harvesting Technology », *Advanced Materials Research*, vol. 516-517, p. 1481-1484, 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.516-517.1481.
- [82] S. Crossley, R. A. Whiter, et S. Kar-Narayan, « Polymer-based nanopiezoelectric generators for energy harvesting applications », *Materials Science and Technology*, vol. 30, n° 13, p. 1613-1624, 2014.
- [83] Y.-P. Zhu *et al.*, « Novel ferroelectrics-based micro-acoustic devices and their ultrasonic applications », in *IEDM Technical Digest. IEEE International Electron Devices Meeting, 2004.*, déc. 2004, p. 51-54. doi: 10.1109/IEDM.2004.1419061.
- [84] H. Li, Z. D. Deng, et T. J. Carlson, « Piezoelectric Materials Used in Underwater Acoustic Transducers », *Sensor Letters*, vol. 10, n° 3-4, p. 679-697, mars 2012, doi: 10.1166/sl.2012.2597.
- [85] M. Khalili, S. Ahmed, et A. T. Papagiannakis, « Developing and Modeling a Piezoelectric Energy Harvester (PEH) for Highway Pavements », in *Proceedings of the 9th International Conference on Maintenance and Rehabilitation of Pavements—Mairepav9*, C. Raab, Éd., in Lecture Notes in Civil Engineering. Cham: Springer International Publishing, 2020, p. 211-220. doi: 10.1007/978-3-030-48679-2_21.

- [86] D. Y. Park *et al.*, « Self-powered real-time arterial pulse monitoring using ultrathin epidermal piezoelectric sensors », *Advanced Materials*, vol. 29, n° 37, p. 1702308, 2017.
- [87] N. Wu *et al.*, « Cellular polypropylene piezoelectret for human body energy harvesting and health monitoring », *Advanced Functional Materials*, vol. 25, n° 30, p. 4788-4794, 2015.
- [88] Z. Lou, S. Chen, L. Wang, K. Jiang, et G. Shen, « An ultra-sensitive and rapid response speed graphene pressure sensors for electronic skin and health monitoring », *Nano Energy*, vol. 23, p. 7-14, 2016.
- [89] F. Carpi et D. De Rossi, « Electroactive polymer-based devices for e-textiles in biomedicine », *IEEE Transactions on Information Technology in Biomedicine*, vol. 9, n° 3, p. 295-318, sept. 2005, doi: 10.1109/TITB.2005.854514.
- [90] A. Gupta, M. Imran, R. Agarwal, R. Yadav, P. Jangir, et R. Poonia, « Energy harvesting through dance floor using piezoelectric device », *International Journal of Engineering and Management Research (IJEMR)*, vol. 6, n° 2, p. 36-39, 2016.
- [91] N. S. Shenck et J. A. Paradiso, « Energy scavenging with shoe-mounted piezoelectrics », *IEEE Micro*, vol. 21, n° 3, p. 30-42, mai 2001, doi: 10.1109/40.928763.
- [92] K. S. Lam, Y. Zhou, Y. W. Wong, et F. G. Shin, « Electrostriction of lead zirconate titanate/polyurethane composites », *Journal of Applied Physics*, vol. 97, n° 10, p. 104112, mai 2005, doi: 10.1063/1.1906285.
- [93] S. Kennour, « Effet de la technique et des conditions de synthèses de la composition (Na_{0.5}Bi_{0.5})_{0.94}Ba_{0.06}TiO₃ sur les propriétés diélectriques et piézo-électriques. », Thesis, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 2022. Consulté le: 5 décembre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.ummo.dz/dspace/handle/ummo/18573>
- [94] A. Rabenau, « The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry », *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 24, n° 12, p. 1026-1040, déc. 1985, doi: 10.1002/anie.198510261.
- [95] K. R. Mohana Rao, A. V. P. Rao, et S. Komarneni, « Reactive PZT precursor powder by coprecipitation », *Materials Letters*, vol. 28, n° 4, p. 463-467, oct. 1996, doi: 10.1016/0167-577X(96)00106-1.
- [96] J. J. Moore et H. J. Feng, « Combustion synthesis of advanced materials: Part I. Reaction parameters », *Progress in Materials Science*, vol. 39, n° 4, p. 243-273, janv. 1995, doi: 10.1016/0079-6425(94)00011-5.
- [97] L. A. Wilen, J. S. Wettlaufer, M. Elbaum, et M. Schick, « Dispersion-force effects in interfacial premelting of ice », *Phys. Rev. B*, vol. 52, n° 16, p. 12426-12433, oct. 1995, doi: 10.1103/PhysRevB.52.12426.
- [98] P. Quennehen, « Étude de la dégradation de la fonction isolation de câbles HT isolés au PVC ».
- [99] P. P. Silvester et R. L. Ferrari, *Finite Elements for Electrical Engineers*. Cambridge University Press, 1996.
- [100] Y. Yang et L. Tang, « Equivalent Circuit Modeling of Piezoelectric Energy Harvesters », *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, vol. 20, n° 18, p. 2223-2235, déc. 2009, doi: 10.1177/1045389X09351757.

- [101] C. Rosen, B. V. Hiremath, et R. Newnham, *Piezoelectricity*. Springer Science & Business Media, 1992.
- [102] B. Qaddah, « Modélisation numérique de la dynamique et de l'évolution thermique d'une goutte métallique en chute libre dans un milieu visqueux », PhD Thesis, Aix-Marseille, 2020.
- [103] K. S. Ramadan, D. Sameoto, et S. Evoy, « A review of piezoelectric polymers as functional materials for electromechanical transducers », *Smart Mater. Struct.*, vol. 23, n° 3, p. 033001, janv. 2014, doi: 10.1088/0964-1726/23/3/033001.
- [104] M. H. Jomaa, L. Seveyrat, L. Lebrun, K. Masenelli-Varlot, et J. Y. Cavaille, « Dielectric properties of segmented polyurethanes for electromechanical applications », *Polymer*, vol. 63, p. 214-221, avr. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.03.008.
- [105] F. Li *et al.*, « Crystallinity and morphology of segmented polyurethanes with different soft-segment length », *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 62, n° 4, p. 631-638, 1996, doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19961024)62:4<631::AID-APP6>3.0.CO;2-U.
- [106] K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, et Sudaryanto, « Microphase separation and surface properties of segmented polyurethane—Effect of hard segment content », *International Journal of Adhesion and Adhesives*, vol. 16, n° 4, p. 233-239, janv. 1996, doi: 10.1016/S0143-7496(96)00009-7.
- [107] A. Elidrissi, O. Krim, et S. Ousslimane, « Effect of sequence concentrations on segmented polyurethanes properties », *Pigment & Resin Technology*, vol. 37, n° 2, p. 73-79, janv. 2008, doi: 10.1108/03699420810860419.
- [108] M. Xu, W. J. MacKnight, C. H. Y. Chen, et E. L. Thomas, « Structure and morphology of segmented polyurethanes: 1. Influence of incompatibility on hard-segment sequence length », *Polymer*, vol. 24, n° 10, p. 1327-1332, oct. 1983, doi: 10.1016/0032-3861(83)90068-X.
- [109] L. M. Leung et J. T. Koberstein, « DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00157a038> (consulté le 8 octobre 2022).
- [110] J. T. Koberstein et A. F. Galambos, « Multiple melting in segmented polyurethane block copolymers », *ACS Publications*, 1 mai 2002. <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00047a010> (consulté le 25 décembre 2021).
- [111] P. Laity *et al.*, « Morphological changes in thermoplastic polyurethanes during heating », *Journal of Applied Polymer Science - J APPL POLYM SCI*, vol. 100, p. 779-790, avr. 2006, doi: 10.1002/app.22644.
- [112] D. Guyomar, L. Lebrun, C. Putson, P.-J. Cottinet, B. Guiffard, et N. Muensit, « Electrostrictive energy conversion in polyurethane nanocomposites », *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 014910-014910, août 2009, doi: 10.1063/1.3159900.
- [113] L. Lebrun, D. Guyomar, B. Guiffard, P.-J. Cottinet, et C. Putson, « The Characterisation of the harvesting capabilities of an electrostrictive polymer composite », *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 153, n° 2, p. 251-257, août 2009, doi: 10.1016/j.sna.2009.05.009.
- [114] B. Guiffard, L. Seveyrat, G. Sebald, et D. Guyomar, « Enhanced electric field-induced strain in non-percolative carbon nanopowder/polyurethane composites », *Journal of*

- Physics D Applied Physics*, vol. 39, p. 3053-3057, juill. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/14/027.
- [115] B. Guiffard *et al.*, « Enhanced electroactive properties of polyurethane films loaded with carbon-coated SiC nanowires », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 5, p. 055503, févr. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/5/055503.
- [116] Y.-J. Li, M. Xu, J.-Q. Feng, et Z.-M. Dang, « Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, n° 7, p. 072902, août 2006, doi: 10.1063/1.2337157.
- [117] S. K. Bhattacharya, *Metal Filled Polymers*. CRC Press, 1986.
- [118] M. Arbatti, X. Shan, et Z.-Y. Cheng, « Ceramic–Polymer Composites with High Dielectric Constant », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 10, p. 1369-1372, 2007, doi: 10.1002/adma.200601996.
- [119] M. Strankowski, D. Włodarczyk, Ł. Piszczyk, et J. Strankowska, « Polyurethane Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies », *Journal of Spectroscopy*, vol. 2016, p. e7520741, août 2016, doi: 10.1155/2016/7520741.
- [120] Y. Shen, Y. Lin, M. Li, et C.-W. Nan, « High Dielectric Performance of Polymer Composite Films Induced by a Percolating Interparticle Barrier Layer », *Advanced Materials*, vol. 19, n° 10, p. 1418-1422, 2007, doi: 10.1002/adma.200602097.
- [121] S. Aboubakr, A. Hajjaji, K. Benkhrouja, M. Rguiti, et C. Courtois, « Optimization and improvement of energy storage efficiency in a flexible dielectric capacitor », in *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, nov. 2016, p. 921-924. doi: 10.1109/IRSEC.2016.7983894.
- [122] M. Shahinpoor, « Electrically activated artificial muscles made with liquid crystal elastomers », in *Smart Structures and Materials 2000: Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD)*, SPIE, juin 2000, p. 187-192. doi: 10.1117/12.387777.
- [123] Y. Wu, « Récupération d'énergie vibratoire large bande à partir de transducteurs piézoélectriques », These de doctorat, Grenoble, 2014. Consulté le: 8 octobre 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2014GRENA018>
- [124] R. Serra, D. Knittel, P. Di Croce, et R. Peres, « Activity Recognition With Smart Polymer Floor Sensor: Application to Human Footstep Recognition », *IEEE Sensors Journal*, vol. 16, n° 14, p. 5757-5775, juill. 2016, doi: 10.1109/JSEN.2016.2554360.
- [125] A. R. R. Morales et M. E. Zaghoul, « Highly sensitive wearable piezoelectric force sensor with quasi-static load testing », *IEEE Sensors Journal*, vol. 18, n° 24, p. 9910-9918, 2018.
- [126] G. Saggio, F. Riillo, L. Sbernini, et L. R. Quitadamo, « Resistive flex sensors: a survey », *Smart Mater. Struct.*, vol. 25, n° 1, p. 013001, déc. 2015, doi: 10.1088/0964-1726/25/1/013001.
- [127] A. Kachroudi, « Développement de nouveaux matériaux polymères pour micro-capteurs de vibrations », p. 197.
- [128] M. Gana, H. Achour, K. Belaid, Z. Chelli, M. Laghrouche, et A. Chaouchi, « Non-invasive intelligent monitoring system for fault detection in induction motor based on lead-free-piezoelectric sensor using ANN », *Meas. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 6, p. 065105, mars 2022, doi: 10.1088/1361-6501/ac4b8f.

