

Titre: Impression 3D de capteurs piézoélectriques et intégration aux polymères renforcés
Title:

Auteur: Alban Morali
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Morali, A. (2023). Impression 3D de capteurs piézoélectriques et intégration aux polymères renforcés [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
Citation: <https://publications.polymtl.ca/55105/>

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

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/55105/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Sampada Bodkhe, & Maksim A. Skorobogatiy
Advisors:

Programme: Génie mécanique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTREAL

Affilié à l'Université de Montréal

**Impression 3D de capteurs piézoélectriques et intégration aux polymères
renforcés**

ALBAN MORALI

Département de génie mécanique

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

Août 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

Affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Impression 3D de capteurs piézoélectriques et intégration aux polymères renforcés

présenté par **Alban MORALI**

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

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

Daniel THERRIAULT, président

Sampada BODKHE, membre et directrice de recherche

Maksim SKOROBOGATY, membre et codirecteur de recherche

Christian JALAIN, membre

DÉDICACE

À mes parents, mon frère

Ainsi qu'à mes amis et collègues

Pour leur soutien inconditionnel...

Sans oublier la mémoire d'Antoine Yvon-Villarceau

(Centrale Paris 1837-1840)

REMERCIEMENT

Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de cette maîtrise. Sampada Bodkhe pour m'avoir acceptée comme un de ses premiers étudiants et pour m'avoir donné l'opportunité de découvrir le monde de la recherche en lien avec un sujet qui me passionne : l'impression 3D. Elle a su se rendre disponible pour m'accompagner au mieux tout au long de mes travaux de maîtrise tout en restant très attentionnée et à l'écoute. Je tiens à remercier également mon co-directeur Maksim Skorobogatiy pour avoir accepté de se joindre à l'aventure et de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de ses connaissances pour m'aider à résoudre les problèmes rencontrés et améliorer la qualité de mes rédactions scientifiques.

J'ai eu le grand plaisir de travailler dans un laboratoire aussi harmonieux que le Laboratoire de mécanique multiéchelle (LM2). Ainsi, j'aimerais remercier tout particulièrement les membres de mon bureau au JAB5040 qui sont bien plus que des collègues Reza Damansabz, Arijit Mandal et Michael Mastroianni. Ici je voudrais remercier une fois encore Sampada de m'avoir sans hésiter intégré dans une équipe aussi multiculturelle où chacun peut apprendre des autres. J'ai eu la chance de côtoyer la grande famille du LM2 pour laquelle « entraide » est le mot qui la caractériserait le mieux. Je souhaite remercier de manière plus particulière ceux qui j'ai eu l'occasion de rencontrer régulièrement et qui n'ont pas hésité à m'aider ou me conseiller: Rui Tao, Juliette Pierre, Jean-François Chauvette, Olivier Duchesne, Alessandra Lingua, Corentin Tuloup, Dogan Arslan, Gabriel Chenier. Merci aussi à Prof. Eduardo Ruiz, Natalia Cardona Vasquez et Ali Jadidinia pour leur aide dans le domaine des composites. Merci à tous les stagiaires avec qui j'ai pu travailler, mais aussi ceux du groupe de recherche et qui ont contribué à rendre l'ambiance de travail aussi agréable Chris Kamal Youssef, Hariharan R, Brandon Li, Aymen Mtar, Chethan Girish, Ashok Vemparala, King Fung So. Une pensée également pour Reesha Devina Lobo et Adriana Vazquez pour la bonne humeur qu'elles ont pu apporter au bureau lors de leur stage à Polytechnique.

Je remercie Yanik Landry-Ducharme, Bénédicte Besner, Fabrice Danet, Christian Charles Martelet Kambiz Chizari, pour leurs conseils et leur soutien technique. Je remercie Claire Cerclé, Matthieu Gauthier, Claire Cerclé, Edith-Roland Fotsing, Olivier Sioui-Latulippe, pour leurs aides techniques dans la formation et l'utilisation de différentes machines. Je remercie Hasna Ait L'Houssain et Carole Fraiser pour leur aide dans la gestion administrative et les achats.

Je n'oublierai pas non plus mes amis de France et d'ici qui ont toujours été là pour moi et m'ont soutenu dans les moments difficiles.

Enfin, je suis reconnaissant envers ma famille d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui...

Sincèrement,

Alban

RÉSUMÉ

Les matériaux piézoélectriques ont la propriété remarquable de générer des signaux électriques lorsqu'ils sont soumis à une déformation mécanique. Pour ces matériaux, l'étape initiale vers le comportement piézoélectrique implique l'application d'un champ électrique, qui aligne les atomes des chaînes moléculaires dans une direction cohérente. De manière significative, dans le cas du polymère Polyfluorure de vinylidène (PVDF), l'alignement de sa chaîne moléculaire est intimement lié à la phase bêta (β), qui est responsable de ses propriétés piézoélectriques. Cependant, après l'impression 3D du film PVDF, nous avons observé que seule la phase gamma était présente (qui est électroactive, mais pas autant piézoélectrique que la phase β), sans les caractéristiques piézoélectriques souhaitées. Par conséquent, la première partie de cette étude est centrée sur l'induction d'une transition de phase de la phase gamma (γ) à la phase β , dans le but d'améliorer le comportement piézoélectrique des films. Grâce à nos recherches, nous avons réussi à obtenir une augmentation remarquable de 40 % de la teneur en phase bêta par polarisation (application d'un champ électrique), ce qui a permis d'améliorer considérablement la réponse piézoélectrique des films PVDF. Sur la base des résultats obtenus, j'ai pu obtenir un film piézoélectrique et passer ensuite à la fabrication du capteur en lui-même. Je me suis ensuite concentré sur l'impression du capteur complet, c'est-à-dire l'électrode et la couche d'isolation. Ce travail présente donc une méthode de fabrication du capteur piézoélectrique complet par fabrication additive.

Parallèlement, les composites renforcés de fibres de carbone sont connus pour leurs propriétés mécaniques supérieures et leur poids réduit par rapport aux matériaux traditionnels tels que l'acier. L'intégration du capteur directement dans le matériau composite au cours de son processus de fabrication offre des avantages tels qu'une sensibilité accrue et une meilleure protection à l'environnement extérieur. Cependant, l'intégration du capteur dans les matériaux composites, en particulier pour les composites traités à haute température et à haute pression tels que les pré-imprégnés, présente des difficultés pour préserver le capteur intact ou l'intégrité structurelle du composite. C'est pourquoi la deuxième partie de mon travail se concentre sur l'étude de l'intégration des capteurs piézoélectriques PVDF-BTO (titanate de baryum) dans les matériaux pré-imprégnés à base de polymères renforcés de fibres de carbone. L'objectif est de démontrer la capacité du capteur à détecter les contraintes mécaniques telles que la compression, la flexion et la tension, démontrant

ainsi la faisabilité de l'intégration de capteurs dans les matériaux pré-imprégnés. J'étudie également les différentes formes et tailles des capteurs, afin d'exploiter les avantages des techniques d'impression 3D. Cette recherche fournit des indications précieuses sur la manière d'intégrer avec succès un capteur sans compromettre sa fonctionnalité.

Le capteur développé présente des avantages par rapport aux capteurs actuellement utilisés. Premièrement, il utilise la piézoélectricité, ce qui signifie qu'il n'a pas besoin d'énergie pour fonctionner, ce qui en fait un dispositif de choix pour l'intégration dans des systèmes où l'accès pour la maintenance ou le remplacement de la batterie peut être difficile ou indésirable. Deuxièmement, contrairement à d'autres capteurs piézoélectriques, celui-ci peut être entièrement imprimé, ce qui permet une grande souplesse de conception pour optimiser le signal que l'on souhaite détecter, ce qui en fait un choix plus fiable et plus efficace pour diverses applications dans différents secteurs.

En conclusion ce travail constitue une base vers la fabrication d'une entité qui combine les **capacités de perception**, de décision et d'action pour améliorer ou maintenir ses performances face à des conditions ou des situations changeantes: une structure intelligente.

ABSTRACT

Piezoelectric materials have the remarkable property of generating electrical signals when subjected to mechanical deformation. For these materials, the initial step towards piezoelectric behavior involves the application of an electric field, which aligns the atoms of the molecular chains in a coherent direction. Significantly, in the case of the polymer Polyvinylidene fluoride (PVDF), the alignment of its molecular chain is intimately linked to the beta (β) polymorph, which is responsible for its piezoelectric properties. However, following the 3D printing of the PVDF film, we observed that only the gamma phase was present (which is electroactive but not as piezoelectric as β phase), lacking the desired piezoelectric characteristics. Therefore, the initial part of this study centers on inducing a phase transition from gamma (γ) to β , with the objective of enhancing the piezoelectric behavior of the films. Through our investigations, we have successfully achieved a remarkable increase of up to 40% in the content of the beta phase through poling, thereby significantly enhancing the piezoelectric response of the PVDF films. Based on the results obtained, I was able to obtain a piezoelectric film and then go on to manufacture the sensor itself. I then concentrated on printing the complete sensor, i.e. the electrode and insulation layer. This work therefore presents a method for manufacturing the entire piezoelectric sensor using additive manufacturing.

At the same time, the of carbon fiber-reinforced composites are known for their superior mechanical properties and reduced weight compared with traditional materials such as steel. Integrating the sensor directly into the composite material during its manufacturing process offers advantages such as increased sensitivity and better environmental protection. However, integrating the sensor into composite materials, particularly for high-temperature and high-pressure treated composites such as prepregs, presents difficulties in safeguarding the sensor or the structural integrity of the composite. This is why the second part of my work focusses on studying the integration of the PVDF-BTO (barium titanate) piezoelectric sensors into Carbon-fiber reinforced polymer prepreg materials. The aim is to demonstrate the sensor's ability to detect mechanical stresses such as compression, bending and tension, thereby demonstrating the feasibility of integrating sensors into prepreg materials. I also study the different forms and sizes of the sensors, to leverage the advantages of 3D printing techniques. This research provides valuable insights into how to successfully integrate a sensor without compromising its functionality.

The sensor developed has advantages over sensors currently in use. Firstly, it uses piezoelectricity, which means it does not require power to operate, making it the device of choice for integration into systems where access for maintenance or battery replacement may be difficult or undesirable. Secondly, unlike other piezoelectric sensors, this one can be completely printed, allowing great flexibility in design to optimize the signal we want to detect, making it a more reliable and efficient choice for various applications in different industries.

In conclusion, this work provides a basis for the manufacture of an entity that combines the **capacities of perception**, decision and action to improve or maintain its performance in the face of changing conditions or situations: an intelligent structure.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENT	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT	VIII
TABLE DES MATIÈRES	X
LISTE DES FIGURES.....	XIV
LISTE DES TABLEAUX.....	XVIII
LISTES DES SIGLES ET ABRÉVIATION	XIX
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
2.1 Piézoélectricité.....	4
2.1.1 Historique de la piézoélectricité.....	4
2.1.2 Définition des coefficients piézoélectrique	5
2.1.3 Fabrication d'un capteur à partir d'un film piézoélectrique.....	6
2.1.4 Propriétés piézoélectriques.....	7
2.1.5 Matériaux piézoélectriques	7
2.2 Technique de fabrication additive pour les matériaux piézoélectriques.....	8
2.2.1 Dépôt de filament fondu (Fused Filament Fabrication, FFF)	8
2.2.2 Fabrication additive assistée par évaporation de solvant (Solvent evaporation-assisted 3D printing).....	9
2.2.3 Frittage sélectif par laser (Selective laser sintering)	10
2.2.4 Stéréolithographie (Stereolithography).....	10
2.3 Polyvinylidenedifluoride (PVDF)	10

2.3.1	Techniques de fabrication utilisées pour le PVDF.....	10
2.3.2	Techniques permettant de caractériser les différentes phases du PVDF.....	14
2.3.3	Avantages du PVDF par rapport à d'autres matériaux	17
2.4	Techniques d'intégration des capteurs pour la surveillance de l'état des structures	18
2.5	Exigences relatives aux capteurs intégrés	19
2.6	Capteurs piézoélectriques pour le SHM	19
2.7	Apport de l'impression 3D	24
2.8	Aperçu des travaux sur l'impression complète de capteurs piézoélectriques	24
CHAPITRE 3 JUSTIFICATION DU PROJET DE RECHERCHE		28
3.1	Résumé de la problématique.....	28
3.2	Objectif général	29
3.3	Objectifs spécifiques.....	29
3.4	Présentation des articles.....	29
CHAPITRE 4 ARTICLE 1: UNLEASHING THE PIEZOELECTRIC POTENTIAL OF PVDF: A STUDY ON PHASE TRANSFORMATION FROM GAMMA (γ) TO BETA (β) PHASE THROUGH THERMAL CONTACT POLING		31
4.1	Abstract.....	31
4.2	Introduction	32
4.3	Results and discussion	35
4.3.1	Effect of drying	36
4.3.2	Effect of poling.....	37
4.4	Conclusion.....	43
4.5	Experimental Section.....	44
4.5.1	Sample preparation.....	44
4.5.2	3D printing of samples	44

4.5.3	Drying.....	45
4.5.4	Poling process	45
4.5.5	Characterization	46
4.6	Author Contributions.....	46
4.7	Conflicts of interest	47
4.8	Acknowledgements	47
4.9	Supporting information.....	47
CHAPITRE 5 ARTICLE 2: INVESTIGATING THE SUITABILITY OF PVDF PIEZO SENSORS FOR INTEGRATION INTO COMPOSITE MATERIALS		49
5.1	Abstract.....	49
5.2	Introduction	49
5.3	Experimental section	51
5.3.1	Sample preparation.....	51
5.3.2	Polarization process.....	51
5.3.3	Sensor and smart composite preparation.....	52
5.3.4	Testing setup	52
5.4	Result and discussion.....	53
5.4.1	Piezoelectric sensor	53
5.4.2	Smart composite	55
5.5	Conclusion	56
5.6	Acknowledgements	56
CHAPITRE 6 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES.....		57
6.1	Introduction	57
6.2	Étude de l'état de surface des films piézoélectriques.....	57
6.3	Tests sur machine de traction	58

6.4	Capteur complètement imprimé	59
6.4.1	Fabrication du capteur complètement imprimé.....	60
6.4.2	Tests du capteur complètement imprimé	61
6.5	Développement d'une nouvelle forme de capteur	63
CHAPITRE 7	DISCUSSION GÉNÉRALE.....	67
CHAPITRE 8	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	69
RÉFÉRENCES	71

LISTE DES FIGURES

Figure 2-1: Schémas de deux types d'effets piézoélectriques : (a) effet piézoélectrique direct, et (b) effet piézoélectrique inverse. [7]	4
Figure 2-2: Constantes piézoélectriques associées à différentes déformations [5]	6
Figure 2-3: Schéma représentatif d'un capteur	6
Figure 2-4: Illustration de l'inversion de la polarité [2]	7
Figure 2-5: Différentes familles de matériaux piézoélectriques [6]	8
Figure 2-6: Schéma de principe pour l'impression FFF [18]	9
Figure 2-7: Technique d'impression 3D par coulée de solvant pour fabriquer une spirale carrée de forme libre en 3D. (a) Schéma de l'extrusion de la solution ; (b) évaporation du solvant ; (c) structure 3D de forme libre ; (d) image SEM de la spirale d'acide polylactique (PLA) imprimée en 3D. [9]	9
Figure 2-8: (a) Schéma de l'électrofilage de la membrane PVDF[10] (b) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) de la membrane PVDF électrofilée. [11]	11
Figure 2-9: Schéma du EPAM[1]	12
Figure 2-10: Impression 3D du matériau piézoélectrique [19]	13
Figure 2-11: Structure moléculaire des phases (α), (β) et (γ) [8]	14
Figure 2-12: FTIR des différentes phases du PVDF, Différenciation entre la phase bêta et gamma [3]	15
Figure 2-13: XRD des différentes phases du PVDF (a) alpha, (b) bêta, (c) gamma [3]	16
Figure 2-14: Pics des différences phases analysés avec DSC [4]	17
Figure 2-15: Capteur collé sur le composite [53]	19
Figure 2-16: Capteur entre les couches de matériau composite [54]	20
Figure 4-1: Schematic illustrating the processing steps involved in the fabrication of the PVDF nanocomposite sensors.	35

Figure 4-2: Average film mass evolution during drying on 6 PVDF nanocomposite film samples: (a) in air for 24 h, (b) followed by 6 h in vacuum oven at 90 °C. The red and green lines represent the thermodynamic equilibrium at room temperature and at 90 °C in the vacuum oven, respectively.....	36
Figure 4-3: (A) FTIR spectra of unpoled films in (a) and (c) printed in contact with air, (b) and (d) printed in contact with glass, for neat (c and d) and vacuum-dried (a and b) films. Glass side refers to the side of the sample that was in contact with the 3D printer's glass build plate, while the air side refers to the one in contact with air during the printing process. (B and C) ATR-FTIR and XRD spectra and enlarged view (insets) of films in (a) printed with contact to air, vacuum-dried and poled in contact to positive electrode, (b) printed in contact with glass, vacuum-dried and poled in contact to negative electrode, (c) vacuum-dried unpoled. Deconvoluted ATR-FTIR spectra of vacuum-dried films (D) and printed films poled in contact with positive (E) or negative (F) electrodes. Purple curve corresponds to the γ -phase (peak at 1234 cm^{-1}) and green curve corresponds to the β -phase (peak at 1275 cm^{-1}).....	38
Figure 4-4: (A) Schematic of the measurement's locations on the samples area. Mapping bar chart of F_{β} (B) and d_{33} (C) values of samples (1-5) depending of the locations (a-c).....	41
Figure 4-5: DSC curves showing melting temperatures of poled and unpoled samples.....	42
Figure 4-6: Modified version of traditional Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printer by incorporating a dispensing system for solvent- evaporation-assisted 3D printing, enabling the printing of piezoelectric films.	45
Figure 4-7: Schematic of thermal contact poling for the nanocomposite films.	45
Figure 4-8: Spatially resolved measurements of $F_{\beta\gamma}$, ΔH_{γ} and F_{β} . Sample nomenclature for different films is denoted with by numbers (10-13) and scan locations are labelled with by letters (a-f). The data is arranged from the worst values of $F_{\beta\gamma}$ in red to the better one in green.	47
Figure 4-9: ATR-FTIR used for the measurements	48
Figure 4-10: d_{33} -meter with an enlarged view of the measurement tool.....	48
Figure 5-1: (a) schematic of the stack up of layers (b) piezo electric sensor	52

Figure 5-2: Schematic of (a) tension (b) bending (c) 3- point bending and (d) compression testing setup. (e) Photograph of the custom-built compression testing setup.....	53
Figure 5-3: Characterization of the sensor and smart composite. (a) Responses of the sensors subjected to compression (980 kPa), stretching (7.6 MPa) and bending (14 mm) (scale: 5 V/div, signals centered at 0 V) (b) Test of reverse polarity on sensor for compression, stretching and bending (c-f) Performance of the sensors and smart composite under varying excitations: (c) bending, (d) compression, (e) stretching and (f) 3-point bending.....	55
Figure 6-1: Vue microscopique des films piézoélectriques avec un grossissement de 90x (barre de calibration de 1mm)	57
Figure 6-2: Schéma de principe de tests en tension et flexion (a et d). Photo de la machine de tests pour les modes tension et flexion (b et e). Exemple illustratif du signal obtenu par le capteur intégré dans le composite (c et f).	58
Figure 6-3: Empilement du capteur, vue éclatée (a), vu de dessus en transparence (b) 35x35 mm	59
Figure 6-4: Imprimante FFF modifié pouvant accueillir deux seringues sur sa tête d'impression	60
Figure 6-5: Empilement des différentes couches du capteur: a) PVDF, b) encre conductrice, c) PVDF, d) encre conductrice, e) PVDF.....	60
Figure 6-6: Test de polarité	61
Figure 6-7: (a) capteur sur le composite et couche de supérieur de composite avant durcissement du composite (b) capteur incorporé entre les deux morceaux de composites après durcissement (c) schéma de l'empilement final	62
Figure 6-8: Amplitude pic à pic du signal résultant du capteur complètement imprimé et intégré dans le composite pour différentes valeurs de compression	63
Figure 6-9: Schéma d'une jauge de déformation.....	64
Figure 6-10: Dispositif d'essai de traction réalisé en interne.....	64
Figure 6-11: Comparaison du signal de sortie du capteur en forme carré et jauge de déformation lors d'une déformation selon l'axe x (A et C) et selon l'axe y (B et D)	65

Figure 6-12: (A) Différentes formes de capteurs avec une variation du ratio L_y/L_x (B) Concept d'utilisation de deux capteurs pour détecter la direction d'une force appliqué sur une structure.

..... 66

Figure 8-1: Schéma de principe de SHM avec un film piézoélectrique jouant le rôle d'actuateur et l'autre de capteur..... 70

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2-1: Comparaison des propriétés du PVDF et des céramiques piézoélectriques [15, 26, 32]	18
Tableau 2-2: Capteurs piézoélectriques encapsuler dans les matériaux composites	21
Tableau 2-3: Capteurs piézoélectriques imprimés à l'aide de la fabrication additive	26
Tableau 4-1: Spatially resolved measurements of $F_{\beta\gamma}$, $\Delta H\gamma$, F_{β} and d_{33} . Sample nomenclature for different films denoted with by numbers (1-8) and scan locations labelled with by letters (a-f). The data is arranged from the worst values of $F_{\beta\gamma}$ in red.	39
Tableau 4-2: Summary of DSC analysis with melting temperature and total crystallinity of the poled and unpoled samples	42
Tableau 6-1: Ra et Rz pour chaque côtés des films piézoélectriques	58

LISTES DES SIGLES ET ABRÉVIATION

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnelle
3D	Tridimensionnelle
FA/AM	Fabrication additive
BaTiO ₃	Titanate de baryum
DIW	Écriture à encre directe
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Sulfoxyde de diméthyle
FFF	Fabrication par filament fondu
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
N/A	Sans objet
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
PZT	Titanate de zirconate de plomb
PET	Polytéréphtalate d'éthylène
SLA	Stéréolithographie
TPU	Polyuréthane thermoplastique
UV	Ultraviolet
A_{α}	Fraction d'absorption de la phase α
A_{β}	Fraction d'absorption de la phase β
d_c	Coefficient piézoélectrique inverse
d^d ou d	Coefficient piézoélectrique direct
D	Déplacement électrique
E	Champ électrique

F_{EA}	Fraction de phase $\beta + \gamma$
$F(\beta)$	Fraction de phase β
$F(\gamma)$	Fraction de phase γ
k	Facteur de couplage électromécanique
s	Conformité élastique
s^D	Conformité élastique à déplacement électrique constant
S	Déformation
V_{pp}	Tension crête à crête
ε	Permissivité diélectrique
ε_γ	Perméabilité diélectrique relative
ε_0	Permittivité diélectrique du vide ($8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)
ε_σ	Perméabilité diélectrique à contrainte constante
ρ	Densité
$\Delta H_{\beta'}$	Différences de hauteur (différences d'absorbance) entre le pic autour de 1275 cm^{-1} et la vallée la plus proche autour de 1260 cm^{-1}
$\Delta H_{\gamma'}$	Différences de hauteur (différences d'absorbance) entre le pic autour de 1234 cm^{-1} et la vallée la plus proche autour de 1225 cm^{-1}

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Dès les âges les plus reculés, l'être vivant pour survivre dut connaître et se situer dans ses environnements. Pour cela que ce soit le végétal, l'animal et enfin l'humain, tous sont pourvus de capteurs. Les capteurs naturels pour l'humain sont les sens du toucher, de l'ouïe, de la vue et de l'odorat. Ces organes sont essentiels pour la survie, de détecter les prédateurs, de trouver de la nourriture et de reconnaître les changements climatiques. Au fil du temps, les humains ont développé des capteurs technologiques plus sophistiqués pour explorer les continents, surveiller les machines, etc. En fait, la vie est possible par le recueil de l'information, son analyse et la réponse par des comportements, des actions appropriées, ce qui permet aux organismes vivants de s'adapter.

Nous voyons donc là l'importance de l'acquisition, du traitement des données. Aujourd'hui avec le développement du numérique, la donnée est vitale, monnayable et constitue une source de plus en plus importante pour les sociétés. En effet, les familles de capteurs et leurs applications sont de plus en plus nombreuses dans le domaine médical, aéronautique ou encore de l'industrie.

Il apparaît donc clairement que le recueil de l'information à différents niveaux est primordial pour l'optimisation des procédés voire de la sécurité des humains. L'objectif est n'a pas changé : "aller vers une meilleure compréhension du monde qui nous entoure". Cette acquisition de données passe par un outil majeur : les capteurs. Si hier, les données remontées par les capteurs naturels étaient traitées par nos cerveaux, aujourd'hui devant le développement du nombre et ce type de capteurs, l'analyse, le traitement des données est confié à des centres de calculs ou intervient de plus en plus de l'intelligence artificielle.

Ainsi, devant le développement des sciences et des techniques, les données récoltées doivent être fiables, de très bonne qualité, pour un traitement rapide. Par ailleurs, la diversité des domaines d'application : industrie, médecine, environnement implique une complexité croissante dans la conception et la spécialisation des capteurs.

Ces derniers existent sous une multitude de formes (plus ou moins ergonomiques, plus ou moins fiables, ils peuvent avoir besoin, ou pas d'énergie pour fonctionner). De nombreuses technologies différentes sont utilisées pour les capteurs dans les applications mécaniques, notamment les jauges

de déformation, les accéléromètres et les capteurs de pression. Cependant, les capteurs piézoélectriques sont souvent considérés comme plus intéressants que les autres types pour plusieurs raisons.

En effet, le terme piézoélectricité nous vient du grec « piézein » signifiant presser ou appuyer et désigne la propriété que présentent certains corps d'être polariser électriquement, c.-à-d. de générer un potentiel électrique sous l'action d'une contrainte mécanique. Cela signifie que les capteurs basés sur l'effet piézoélectrique créent une charge électrique en réponse à une contrainte mécanique appliquée. En d'autres termes, ces derniers sont autoalimentés, éliminant ainsi le besoin d'une source d'énergie externe et en faisant donc un dispositif de choix pour l'incorporation dans des systèmes où l'accès pour l'entretien ou le remplacement des piles pourrait être difficile ou indésirable.

Un des autres avantages des capteurs piézoélectriques est leurs capacités à mesurer de très petites déformations. Cela signifie que de tels capteurs sont capables de générer un signal électrique mesurable en réponse à des déformations même très faibles. Cette propriété les rend particulièrement utiles pour des applications telles que « la surveillance de la santé des structures », où de petites déformations peuvent indiquer la présence de dommages ou de "fatigue".

Outre leurs capacités à mesurer de petites déformations, les capteurs piézoélectriques présentent plusieurs autres avantages. Ils sont généralement petits et légers, ce qui les rend faciles à installer dans des espaces restreints ou sur de petites structures. Ils ont également un temps de réponse rapide et sont capables de fournir des données en temps réel, ce qui les rend utiles pour les applications dynamiques. Enfin, les capteurs piézoélectriques sont relativement simples à utiliser et nécessitent une maintenance minimale, ce qui en fait un choix rentable pour de nombreuses applications. [12]

Le mémoire est structuré de manière à offrir une exploration approfondie de la fabrication automatisée de structures intelligentes et de l'intégration de capteurs piézoélectriques. Il débute par une introduction générale au sujet, suivie d'une revue critique de la littérature. Cette dernière couvre l'histoire et les propriétés de la piézoélectricité, les techniques de fabrication additive pour les matériaux piézoélectriques, une exploration détaillée du PVDF, et l'importance des capteurs piézoélectriques pour la surveillance de l'état des structures. Le mémoire poursuit avec la justification du projet de recherche, présentant la problématique, l'objectif général et les objectifs spécifiques. Deux articles majeurs sont ensuite présentés : le premier est une étude approfondie sur

la transformation de phase du PVDF et le second est une enquête sur l'adéquation des capteurs piézoélectriques PVDF pour leur intégration dans les matériaux composites. Les résultats complémentaires présentent des informations supplémentaires, notamment sur la fabrication et les tests de capteurs. Le mémoire se conclut par une discussion générale sur les résultats et les implications des recherches menées, suivie d'une conclusion et recommandations qui résument les principales conclusions et proposent des recommandations pour les recherches futures.

CHAPITRE 2 REVUE CRITIQUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Piézoélectricité

2.1.1 Historique de la piézoélectricité

L'effet piézoélectrique direct a été démontré par deux membres de la famille Curie en 1880. Non pas par Pierre et sa femme Marie, mais par Pierre et son frère Jacques. Ce dernier était également un éminent scientifique. En 1880, Pierre Curie et son frère Jacques, alors âgés respectivement de 21 et 25 ans, découvrent le phénomène de piézoélectricité. C'est la propriété de certains cristaux, dont fait partie le quartz, d'émettre des petites quantités d'électricité lorsqu'ils sont comprimés ou étirés le long d'axes de symétrie particuliers. De cette découverte découle une invention nommée quartz piézoélectrique, un instrument de mesure des faibles charges électriques.

Quartz, sucre de canne ou encore sel de La Rochelle présentent des propriétés piézoélectriques, mises en lumière grâce à leurs travaux. [13]

Le principe en est le suivant et est représenté Figure 2-1 (a): sous l'effet d'une déformation ou d'une pression, le matériau, cité supra, va produire une charge mesurable par la suite pour en

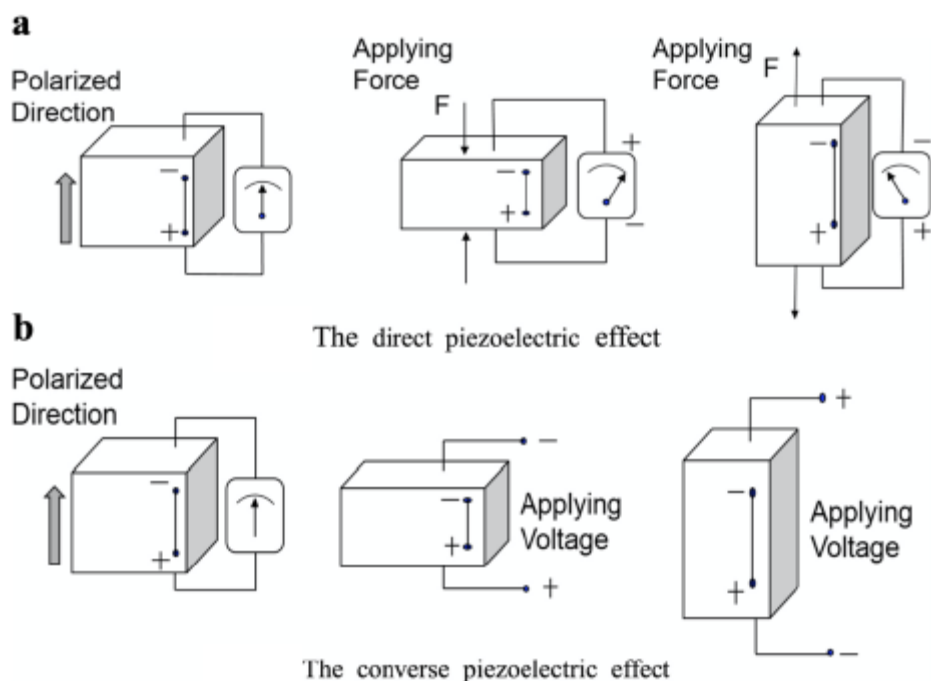


Figure 2-1: Schémas de deux types d'effets piézoélectriques : (a) effet piézoélectrique direct, et (b) effet piézoélectrique inverse. [7]

déduire de l'information. Cette caractéristique leur permet de s'autoalimenter, éliminant ainsi le besoin d'une source d'énergie externe telle que des piles. Par conséquent, les dispositifs utilisant des matériaux piézoélectriques, tels que les capteurs ou les collecteurs d'énergie, nécessitent souvent moins d'entretien et sont plus respectueux de l'environnement. Il existe également l'effet piézoélectrique indirect comme montré Figure 2-1 (b). Dans ce cas, lorsqu'une tension est appliquée aux bornes du matériau, celui-ci va se déformer de manière proportionnelle à la tension. L'effet indirect quant à lui a d'abord été théorisé par Gabriel Lippman puis la théorie a été validée par les expérimentations des frères Curie. [14]

2.1.2 Définition des coefficients piézoélectrique

L'effet direct se met en équation de la manière suivante [15]:

$$D = \varepsilon^\sigma E + d\sigma \quad (1)$$

Où, D ($C.m^{-2}$) est la polarisé résultant d'un stress appliqué σ ($N.m^{-2}$), E ($V.m^{-1}$) le champ électrique engendré par cette contrainte, ε^σ la permittivité diélectrique du matériau et d la matrice du coefficient piézoélectrique direct. De manière plus explicite, la même équation (1) peut s'exprimer comme il suit :

$$\begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11}^\sigma & \varepsilon_{12}^\sigma & \varepsilon_{13}^\sigma \\ \varepsilon_{21}^\sigma & \varepsilon_{22}^\sigma & \varepsilon_{23}^\sigma \\ \varepsilon_{31}^\sigma & \varepsilon_{32}^\sigma & \varepsilon_{33}^\sigma \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} d_{11}^d & d_{12}^d & d_{13}^d & d_{14}^d & d_{15}^d & d_{16}^d \\ d_{21}^d & d_{22}^d & d_{23}^d & d_{24}^d & d_{25}^d & d_{26}^d \\ d_{31}^d & d_{32}^d & d_{33}^d & d_{34}^d & d_{35}^d & d_{36}^d \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (2)$$

Pour l'effet indirect, le stress S résultant d'une polarisé D s'exprime :

$$S = s^D \sigma + gD \quad (3)$$

Avec s^D la compliance élastique ($m^2.N^{-1}$) à déplacement électrique constant et g le coefficient piézoélectrique inverse ($m.V^{-1}$).

La relation entre les coefficients d et g est la suivante :

$$d_{ij} = \varepsilon_\gamma \varepsilon_0 g_{ij} \quad (4)$$

Où ε_γ et ε_0 ($8,854 \times 10^{-12} F.m^{-1}$) sont la permittivité diélectrique relative du matériau piézoélectrique et la permittivité diélectrique du vide, respectivement.

Le caractère plus ou moins piézoélectrique du matériau se quantifie par des coefficients. Le d_{33} et d_{31} correspond à la configuration de la 1^{re} et 2^e figure du schéma ci-dessous respectivement (Figure 2-2). Dans cette étude les capteurs seront étudiés selon les configurations 31 et 33.

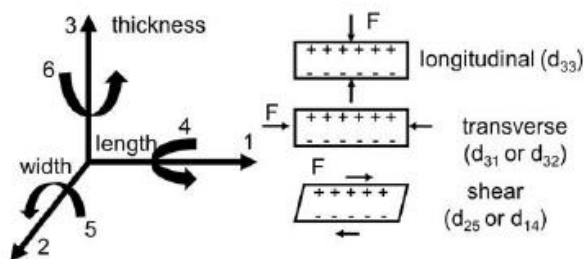


Figure 2-2: Constantes piézoélectriques associées à différentes déformations [5]

2.1.3 Fabrication d'un capteur à partir d'un film piézoélectrique

Pour passer d'un simple matériau piézoélectrique à un capteur, il est nécessaire d'ajouter des électrodes. Les électrodes sont un élément essentiel des capteurs piézoélectriques. Une électrode est un conducteur par lequel le courant électrique entre ou sort d'un milieu non métallique, comme dans le cas qui nous intéresse ici : un matériau piézoélectrique. Dans un capteur piézoélectrique, il y a généralement deux électrodes qui enserrant le matériau piézoélectrique. Ces électrodes servent à collecter la charge électrique produite par l'effet piézoélectrique et à la transférer au circuit électronique associé. Enfin, à cela s'ajoute la couche isolante. Elle isole les électrodes, ce qui permet d'éviter toute décharge électrique indésirable ou court-circuit entre elles. Cette couche peut également protéger le matériau piézoélectrique et les électrodes des facteurs environnementaux tels que l'humidité, la poussière ou les substances corrosives, ceci garantissant ainsi la longévité et la fiabilité du capteur. La Figure 2-3 résume les couches constituantes du capteur.



Figure 2-3: Schéma représentatif d'un capteur

2.1.4 Propriétés piézoélectriques

Une des propriétés des capteurs piézoélectriques est le caractère symétrique du signal. [16, 17] Pour une configuration d'électrode, le signal doit avoir un certain sens (diminution lors la pression exercée et augmentation lors de la relâche par exemple). Dans la configuration inverse, le signal doit avoir le sens inverse (augmentation lorsque la pression exercée et diminution lors de la relâche en gardant le même exemple que précédemment) comme présenté Figure 2-4.

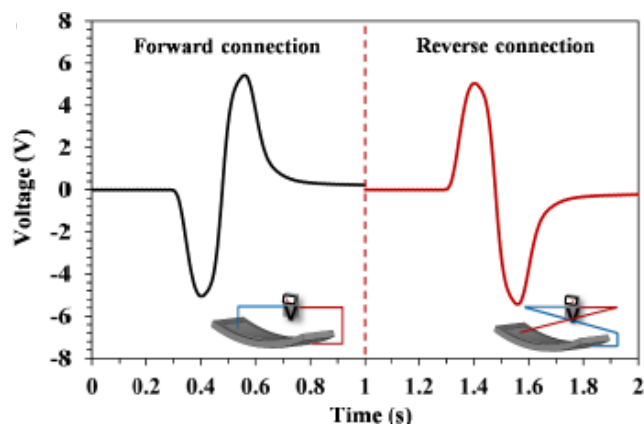


Figure 2-4: Illustration de l'inversion de la polarité [2]

2.1.5 Matériaux piézoélectriques

Il existe trois grandes sous-catégories de matériaux piézoélectriques:

- les cristaux simples comme le Quartz,
- les céramiques comme le titane-zirconates de plomb (PZT) ou le titanate de baryum (BTO)
- les polymères dont fait partie le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF)

Mon étude traite d'un mélange de deux familles pour créer le composite **PVDF-BTO** qui peut être considéré comme une quatrième famille représentée par la Figure 2-5. [6]

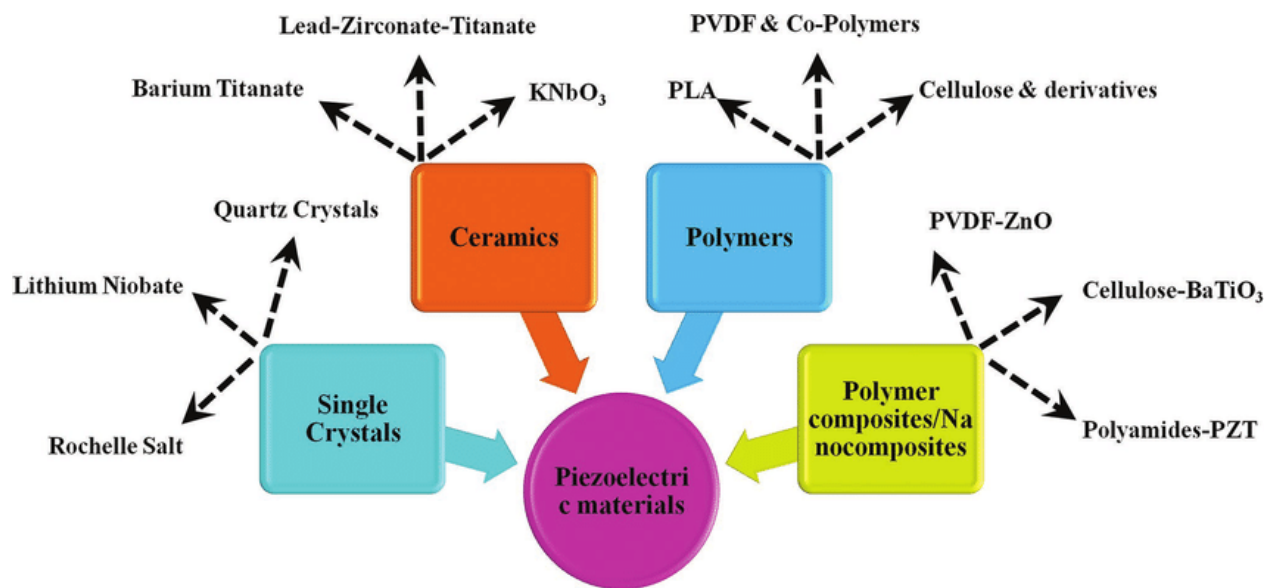


Figure 2-5: Différentes familles de matériaux piézoélectriques [6]

2.2 Technique de fabrication additive pour les matériaux piézoélectriques

Pour mettre en forme les matériaux piézoélectriques, il est possible de faire de l'électrospinning, de l'impression FFF ou solventcast evaporation. Ces techniques sont majoritaires actuellement, mais il en existe bien d'autres.

2.2.1 Dépôt de filament fondu (Fused Filament Fabrication, FFF)

Cette méthode se base sur l'impression FFF. Le matériau piézoélectrique se présente sous la forme d'une bobine de plastique avec un diamètre de fil de 1.75 mm. Ce fil est amené à une buse d'impression à l'aide d'un moteur et d'une roue crantée pour être chauffé puis déposé couche par couche à partir du filament réduit par le passage dans la buse à un diamètre plus faible – 0.4 mm généralement. La buse d'impression peut se déplacer selon les trois directions X, Y et Z. Une couche est déposée en 2D selon X et Y, puis la buse se déplace en Z pour effectuer la seconde couche et ainsi de suite jusqu'à l'obtention de la forme désirée.

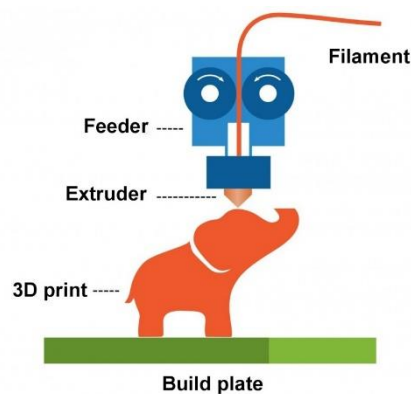


Figure 2-6: Schéma de principe pour l'impression FFF [18]

2.2.2 Fabrication additive assistée par évaporation de solvant (Solvent evaporation-assisted 3D printing)

Notre étude utilise la méthode solvant évaporation based direct-write. Elle consiste à dissoudre le polymère à l'aide d'un solvant. Lors de l'impression du mélange polymère-solvant, le solvant va s'évaporer puis après un séchage complet, il restera uniquement le polymère. Cette méthode présente des avantages comme la facilité de mise en place, la possible réalisation de forme libre (freeform) ou encore l'inutilité de chauffer la tête/plateau d'impression.[9, 18]

Mon étude se positionne dans la continuité du travail de (BODKHE *et al*)[19].

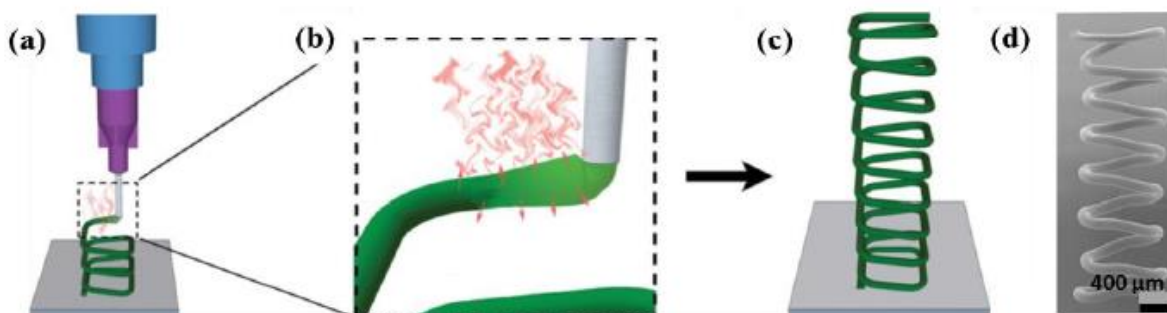


Figure 2-7: Technique d'impression 3D par coulée de solvant pour fabriquer une spirale carrée de forme libre en 3D. (a) Schéma de l'extrusion de la solution ; (b) évaporation du solvant ; (c) structure 3D de forme libre ; (d) image SEM de la spirale d'acide polylactique (PLA) imprimée en 3D. [9]

2.2.3 Frittage sélectif par laser (Selective laser sintering)

SLS ou Selective Laser Sintering utilise une poudre en tant que matière première. Une fine couche de poudre est déposée sur le plateau d'impression à l'aide d'un rouleau. Puis un laser vient solidifier la poudre en apportant une grande quantité d'énergie. Le plateau descend ensuite et une nouvelle couche de poudre est déposée. Le processus se répète jusqu'à la création complète de la forme. [20-22]

2.2.4 Stéréolithographie (Stereolithography)

Ce procédé ressemble très fortement au SLS. Ici, une résine photosensible est utilisée. Cette dernière se solidifie au contact du laser. Une fine couche de liquide est coincée entre le bac de résine et le plateau d'impression. Le laser vient dessiner la forme en 2D sur cette couche de résine. Une fois la couche solidifiée, le plateau monte pour laisser une couche de liquide entre la couche précédente et le fond du bac afin de créer une nouvelle couche. Cela se reproduit jusqu'à l'obtention de la pièce 3D finale. [23-25]

Bien que chacune de ces technologies présente des avantages notables, le choix s'est porté sur la fabrication additive assistée par évaporation de solvant pour ce travail de recherche. En effet cette dernière est la seule permettant de réaliser des hauteurs de couches de l'ordre de la dizaine de microns à température ambiante. Cette contrainte de pouvoir imprimer des couches très fines permet d'obtenir une épaisseur finale de capteur très faible également et ainsi pouvoir l'intégrer dans les matériaux composites par exemple.

2.3 Polyvinylidenedifluoride (PVDF)

2.3.1 Techniques de fabrication utilisées pour le PVDF

Les techniques de fabrication spécifiques au PVDF sont nombreuses et ne cessent de se diversifier au fur et à mesure que la recherche avance. Solution casting, spin coating, electrospinning, extrusion, mais également plus récemment le near-field electrospinning, electric poling assisted additive manufacturing, lithographie et ink-jet printing.

Dans ce document les techniques les plus utilisées et proches de celle utilisée dans ce travail de recherche sont détaillées.

1.1.1.1 Extrusion

La matière première utilisée se présente sous forme de granules ou de poudre qui est ensuite fondue. Le liquide visqueux passe en effet dans un extrudeur entre 190 °C et 220 °C et ressort par une buse d'impression sous la forme d'un filament, généralement de 0.4 mm de diamètre comme détaillé section 2.2.1. [25, 26] Il est possible également d'ajouter en petite quantité un autre matériau lors de la fonte du PVDF afin d'augmenter certaines des propriétés. Enfin pour obtenir la phase bêta (β), liée à la piézoélectricité il est nécessaire d'effectuer un étirage pour transformer la phase alpha (α) en phase β . À cela, la température et la vitesse d'impression vont également jouer un rôle dans la formation de phase β . [2]

1.1.1.2 Electrospinning

À partir du polymère fondu ou sous forme de solution liquide, le PVDF est transformé en fibres très fines.[27] Le matériau est éjecté d'une seringue grâce à une grande différence de potentiel entre la seringue et le collecteur, ici le plateau d'impression. Cette grande différence de potentiel, généralement entre 5 à 20 kV, permet au liquide de franchir la tension superficielle au niveau de l'aiguille et de venir se déposer sur le collecteur. Cette tension est appelée "tension critique". Sur leur chemin vers le collecteur, qui se trouve généralement à environ 15-25 cm de l'embout de la seringue, les fibres se solidifient en raison de l'évaporation rapide du solvant. Le diamètre des fibres et le pourcentage de phase β dépendent principalement de la concentration en PVDF, de la vitesse

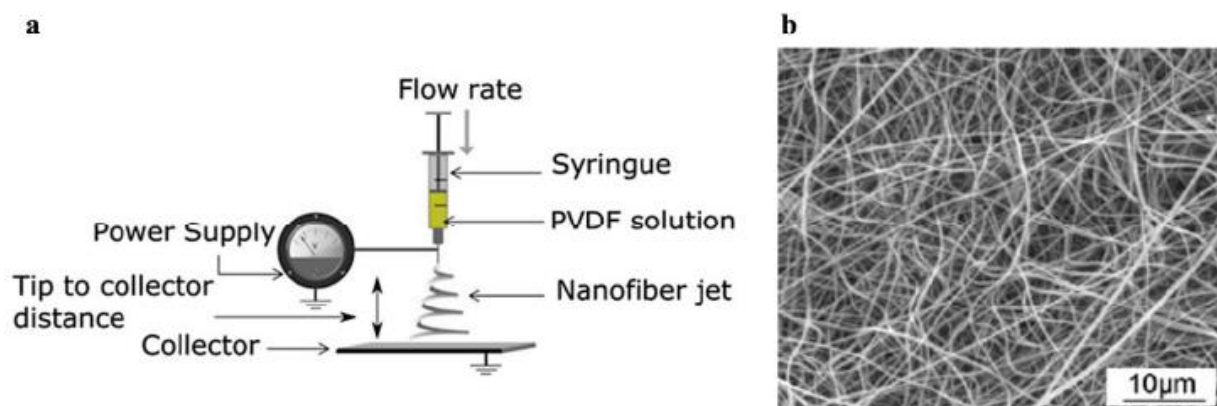


Figure 2-8: (a) Schéma de l'électrofilage de la membrane PVDF[10] (b) Image par microscopie électronique à balayage (MEB) de la membrane PVDF électrofilée. [11]

d'alimentation, de la solution de polymère, de la distance et de la différence de potentiel entre la sortie de la seringue et le collecteur, et de la concentration en PVDF.

Le nearfield electrospinning utilise exactement le même concept avec une distance entre l'aiguille et le collecteur plus faible. Ainsi il est plus facile de contrôler le placement des fibres sur le collecteur. [10, 11, 28]

1.1.1.3 Electric poling assisted additive manufacturing

Cette technique se base sur l'extrusion en rajoutant l'application d'un potentiel électrique entre la buse d'impression et le plateau. Cela permet ainsi d'orienter les chaînes moléculaires de la même manière et d'obtenir de la piézoélectricité directement après impression. [1]

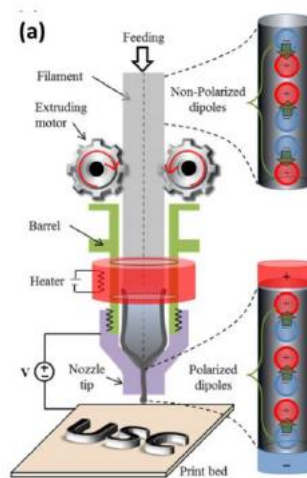


Figure 2-9: Schéma du EPAM[1]

1.1.1.4 Direct Ink Writing (DIW)

Je vais exposer succinctement le travail de Bodkhe *et al.* Celui-ci se concentre sur le développement d'un système de matériau imprimable en 3D avec des propriétés piézoélectriques inhérentes. Les chercheurs ont utilisé des nanoparticules de titanate de baryum (BTO) et du fluorure de polyvinylidène (PVDF) pour créer des nanocomposites piézoélectriques. Les nanoparticules de BTO et le PVDF ont été préparés par broyage à billes, extrusion et sonication. Le broyage de billes est un processus dans lequel les matériaux sont broyés en fines particules. L'extrusion est un

procédé utilisé pour créer des objets d'un profil transversal fixe en poussant ou en tirant le matériau à travers une filière de la section souhaitée. La sonication est l'utilisation de l'énergie sonore pour agiter les particules d'un échantillon, à des fins diverses telles que l'extraction de composés de plantes. Les chercheurs ont testé les propriétés piézoélectriques des nanocomposites en fonction des différentes méthodes de mixage et avec différents pourcentages en poids de BTO (5, 10 et 15 %). La tension de crête à crête en fonction de la force à une fréquence d'excitation de 45 Hz a été mesurée pour chacune des méthodes et des compositions. Les résultats ont montré que la tension crête à crête augmentait avec le pourcentage de BTO (entre 5 et 10 %), mais après une certaine concentration (entre 10 et 15 %) le mélange entre BTO et PVDF ne s'effectue pas correctement ce qui réduit les propriétés piézoélectriques. Les meilleurs résultats ont finalement été obtenus avec un mixage par broyage à billes et une composition de 10 % en poids de BTO. Bodkhe *et al* ont également utilisé le processus d'impression 3D avec évaporation de solvant pour créer des structures 3D à base du nanocomposite comme illustré Figure 2-10. Le processus d'impression 3D

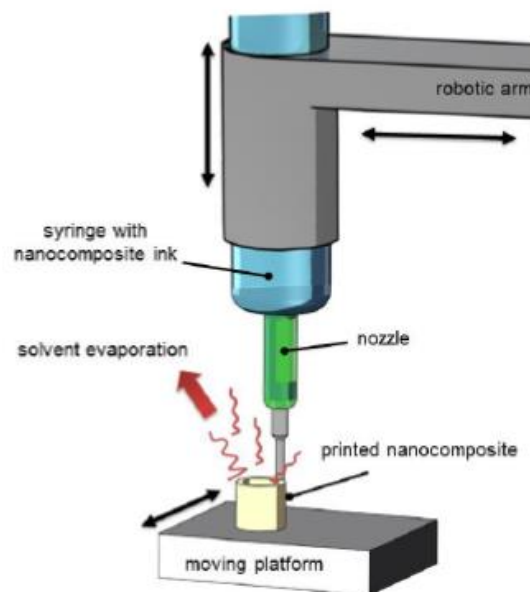


Figure 2-10: Impression 3D du matériau piézoélectrique [19]

a été réalisé à température ambiante, et les paramètres d'impression étaient d'environ 1 MPa à 20 mm.s⁻¹ avec une buse de 100 µm. Ce processus a permis de créer des structures piézoélectriques couche par couche et autoportantes à une échelle allant du micromètre au millimètre.

2.3.2 Techniques permettant de caractériser les différentes phases du PVDF

Le PVDF dispose de 3 phases principales alpha (α), bêta (β) et gamma (γ), mais c'est la phase bêta qui permet d'obtenir le comportement piézoélectrique.[29] Ces phases sont différenciables par plusieurs méthodes : X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning (SEM) and tunnelling electron microscopy (TEM). Pour obtenir la quantité de phases α , β et γ les méthodes les plus utilisées sont FTIR, XRD et DSC.

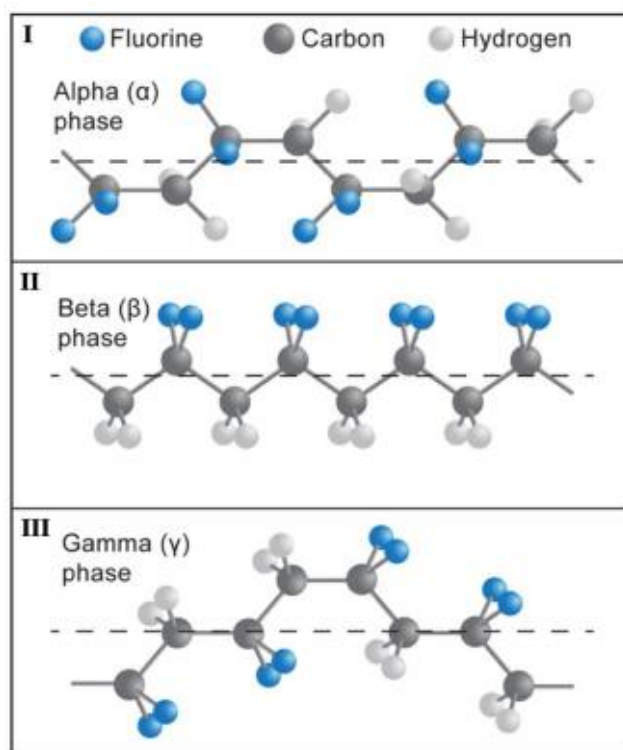


Figure 2-11: Structure moléculaire des phases (α), (β) et (γ) [8]

2.3.2.1 FTIR

Grâce à la littérature, il est possible, en fonction des pics présents dans le spectre du matériau, de connaître les quantités présentes des différentes phases. Des exemples de spectres pour différentes phases majoritaires sont présentés Figure 2-12. Bien que les phases possèdent plusieurs pics, seuls certains sont pris en compte pour déterminer le ratio entre ces dernières. Notamment les pics FTIR correspondants à la phase α sont 763, 614, et 1071 cm^{-1} [4]. À la phase β sont 840 et 1275 cm^{-1} ,

[30, 31], et à la phase γ sont 840 et 1234 cm^{-1} [32, 33], respectivement. Ensuite, d'après la loi de Beer-Lambert, la quantité de phases α et β est donnée par [32] la formule suivante :

$$F_{EA} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (5)$$

où, A_{α} et A_{β} sont les fractions d'absorption des phases α et β à 763 cm^{-1} et 840 cm^{-1} , respectivement, et $1,26$ est le rapport des coefficients d'absorption $7,7 \times 10^4$ et $6,1 \times 10^4\text{ cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ des phases α et β , respectivement.

Bien que cette formule (5) soit utilisée dans de nombreux articles, elle est correcte dans le cas où il y a présence uniquement de phase β , mais ne fonctionne pas dans le cas général. En effet la phase β regroupe en réalité ici la phase β et γ . [3]

Ainsi pour obtenir le vrai ratio, il est nécessaire d'utiliser les formules :

$$F(\beta) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% \quad (6)$$

$$F(\gamma) = F_{EA} \times \left(\frac{\Delta H_{\gamma'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% \quad (7)$$

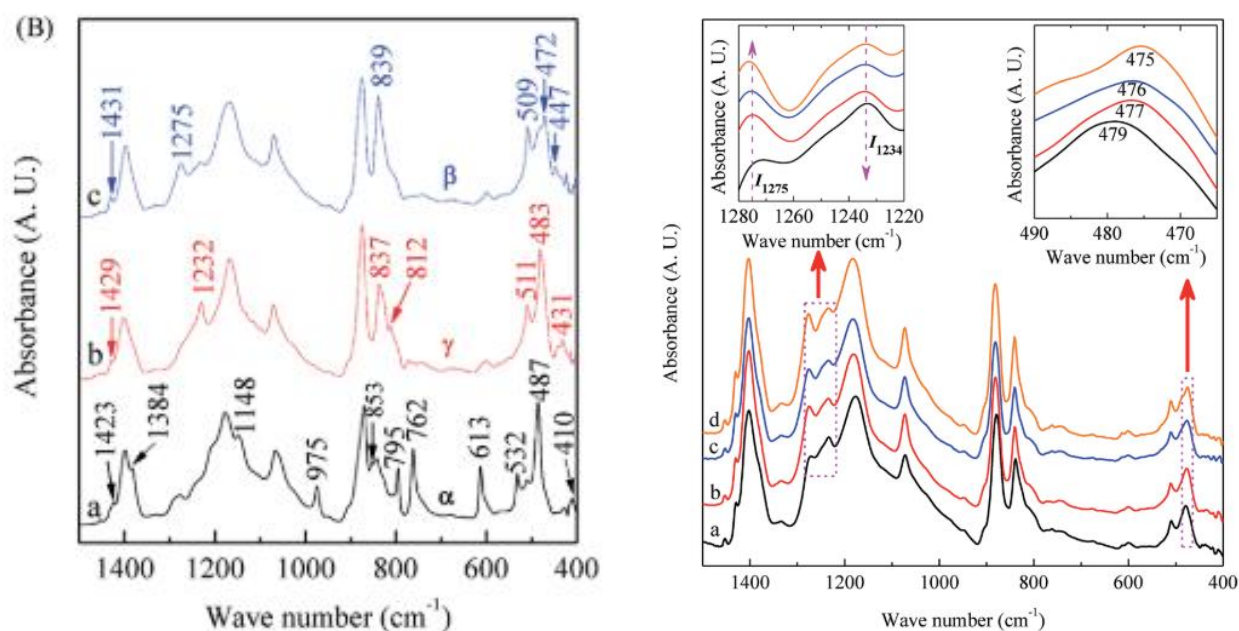


Figure 2-12: FTIR des différentes phases du PVDF, Différenciation entre la phase bêta et gamma [3]

où, $\Delta H_{\beta'}$ et $\Delta H_{\gamma'}$ sont les différences de hauteur (différences d'absorbance) entre le pic autour de 1275 cm^{-1} et la vallée la plus proche autour de 1260 cm^{-1} , et le pic autour de 1234 cm^{-1} et la vallée la plus proche autour de 1225 cm^{-1} , respectivement.

2.3.2.2 XRD

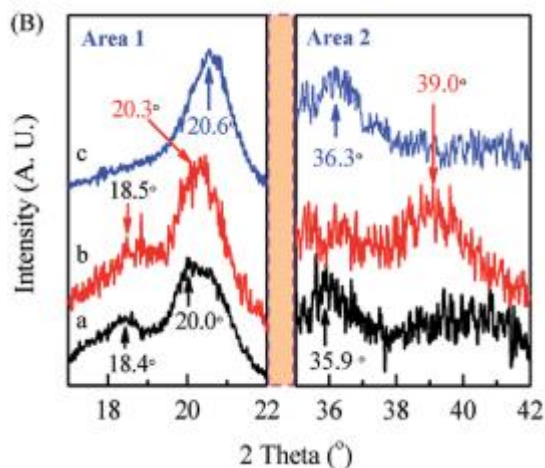


Figure 2-13: XRD des différentes phases du PVDF (a) alpha, (b) bêta, (c) gamma [3]

La XRD permet d'identifier les différentes phases du PVDF. Toutes les phases cristallines du PVDF ont leurs pics distinctifs dans son diffractogramme aux rayons X et un exemple est donné Figure 2-13. Les pics correspondant à la phase α sont à $17,7$, $18,4$, $19,9$, $26,56^\circ$ et $35,9^\circ$ tandis que ceux de la phase γ sont à $20,04$, $26,8^\circ$ et 39° . [3, 34, 35] La phase β est caractérisée par un pic bien défini à $20,26^\circ$ et $36,3^\circ$ [3, 34, 35], un élargissement du pic α à $20,1^\circ$ et une diminution des pics α à $18,4$ et $26,7^\circ$. [36]

2.3.2.3 DSC

En plus de permettre de calculer le taux de cristallinité du polymère, c'est-à-dire le pourcentage de partie amorphe et de partie cristalline, la DSC permet également d'analyser les phases du PVDF. Un décalage du pic de fusion va également avoir lieu en fonction des différentes phases présentes dans le polymère comme le montre la Figure 2-14. [4]

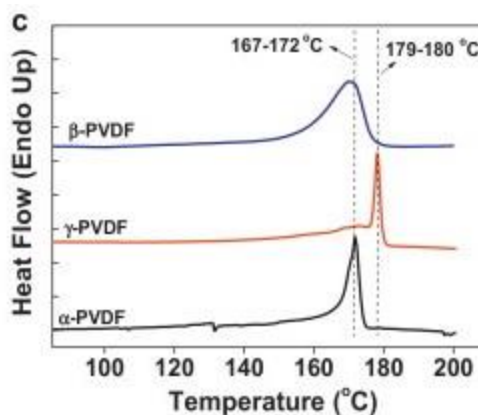


Figure 2-14: Pics des différences phases analysés avec DSC [4]

2.3.3 Avantages du PVDF par rapport à d'autres matériaux

Le PVDF étant un polymère, il est facile à mettre en forme, il possède des valeurs de module d'Young et de densité plus faible comme le présente le Tableau 2-1. L'ajout de céramique au PVDF permet d'augmenter la quantité de phase β et donc le caractère piézoélectrique. À la différence du PZT qui contient du plomb, ce qui le rend nocif, le BTO est biocompatible. Cette biocompatibilité ouvre le champ des possibles dans le domaine biomédical en offrant, par exemple, la possibilité de créer des nanogénérateurs pouvant alimenter des dispositifs médicaux implantables [37].

De manière plus générale, le PVDF présente également plusieurs autres avantages par rapport aux autres matériaux piézoélectriques. Par exemple, il est chimiquement stable et résistant à la dégradation chimique, ce qui permet de l'utiliser dans des environnements divers. Il a également un point de fusion relativement élevé (≈ 180 °C) pour un polymère et résiste à la dégradation thermique, ce qui le rend approprié pour une utilisation dans des applications à température modérément élevées [38]. Le PVDF présente également une bonne résistance mécanique et une bonne résistance à la traction et la pression, ce qui permet de l'utiliser dans des applications structurelles et porteuses. En outre, il présente une faible perte diélectrique, ce qui signifie qu'il est capable de maintenir une charge électrique élevée avec une perte minimale dans le temps, ce qui le rend utile pour les applications de collecte et de stockage d'énergie. Enfin, le PVDF est résistant aux rayons UV, ce qui le rend adapté aux applications extérieures. [39]

Tableau 2-1: Comparaison des propriétés du PVDF et des céramiques piézoélectriques [15, 26, 32]

Propriétés	PZT	BTO	Quartz crystal	PVDF
Densité (kg m^{-3})	7500	5700	2650	1780
Permittivité Relative (ϵ_r)	1200	1700	4.5	12
Constante d_{31} (pC N^{-1})	110	78	2.3-4.6	23
Constante g_{31} (mV m N^{-1})	10	5	18.2	216
Impédance Acoustique ($\text{kg m}^{-2}\text{s}^{-1}$)	30×10^6	30×10^6		2.7×10^6
Module d'Young (N m^{-2})	$49 - 63 \times 10^9$	67×10^9	$0.07-0.1 \times 10^6$	2×10^9
Rigidité Spécifique (N m kg^{-1})	$\sim 7.3 \times 10^6$	12×10^6	32	1.1×10^6

2.4 Techniques d'intégration des capteurs pour la surveillance de l'état des structures

La connaissance du comportement d'un matériau dans différentes conditions est digne d'intérêt.

Si les comportements génériques et courants ayant de surcroît de fortes amplitudes peuvent être vérifiés, mesurés macroscopiquement, pour ce qui est du comportement intime de la structure, cela est plus difficile. Cette lacune d'informations fines peut être compensée par l'intégration de capteurs. Ceci permet de collecter de la donnée qui peut par la suite permettre de connaître des informations sur le matériau. Ces informations peuvent être variées : température, contraintes, état de santé du matériau. Les matériaux composites sont assez récents et leurs comportements ne sont donc pas aussi faciles à prédire que pour des métaux traditionnels qui sont anisotropes. C'est là que l'intérêt réside, en effet la pose de capteurs sur les matériaux composites est un atout très intéressant et un domaine prometteur. Parmi la grande variété de capteurs existants, chacune de celles-ci présente des avantages qui leur sont propres et des applications métiers.

Citons ici quelques technologies employées dans les capteurs: les jauges de déformation[40, 41], les fibres optiques[42, 43], les ultrasons[44, 45], l'émission acoustique[46, 47] ou l'infrarouge [48, 49]. Les capteurs résistifs sont de conception simple et leur coût d'une bonne rentabilité [40, 41], les capteurs optiques sont immunes aux interférences électromagnétiques [42, 43] et les capteurs à ultrasons peuvent détecter d'infimes changements dans les propriétés des matériaux [44, 45]. Les capteurs piézoélectriques, quant à eux, présentent de nombreux avantages par rapport à d'autres, comme par exemple : une grande sensibilité, large gamme de fréquences de travail, une bonne longévité, une compatibilité avec différents matériaux. Ils sont également d'une installation facile et non intrusive et ils permettent d'être surveillés en temps réel [50-52]. À cela s'ajoute que les

capteurs piézoélectriques présentent un intérêt particulier intéressant en ce qui concerne leur alimentation en énergie car pour fonctionner ils sont autonomes.

2.5 Exigences relatives aux capteurs intégrés

Les capteurs intégrés pour le SHM doivent répondre à plusieurs exigences pour garantir leur efficacité. Pour ne pas affecter l'intégrité structurelle du système qu'ils surveillent, ils doivent être petits et légers, robustes et durables pour résister aux conditions difficiles souvent rencontrées dans les systèmes structurels. Une sensibilité et une précision élevées sont essentielles pour détecter et quantifier les petits changements dans l'état du système. En outre, les capteurs doivent avoir une forme et position ergonomique qui puisse s'adapter ainsi aux formes du composant à surveiller.

2.6 Capteurs piézoélectriques pour le SHM

Il existe plusieurs méthodes pour intégrer les capteurs. Soit comme E.Guzman *et al*, en les collant simplement sur la couche externe du matériau composite Figure 2-15[53]. Ce type de fixation va permettre au capteur de se déformer selon la déformation du matériau composite lui-même, créant ainsi un signal identique en tout point à celle du support.

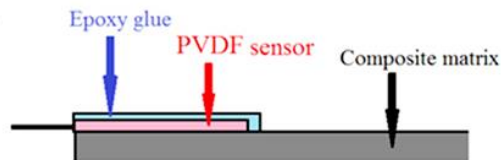


Figure 2-15: Capteur collé sur le composite [53]

Soit comme M.Lin *et al*, en les intégrant directement lors du processus de fabrication du composite, entre deux couches de composite Figure 2-16[54]. Cette deuxième option permet de protéger le capteur de l'environnement extérieur afin d'en préserver sa durabilité et également de s'assurer un transfert des contraintes optimal car il n'y a pas de décollement possible du capteur vis-à-vis de son support.

Le Tableau 2-2 synthétise les différents travaux relatifs à l'intégration des capteurs piézoélectrique à base de PVDF dans les matériaux composites.

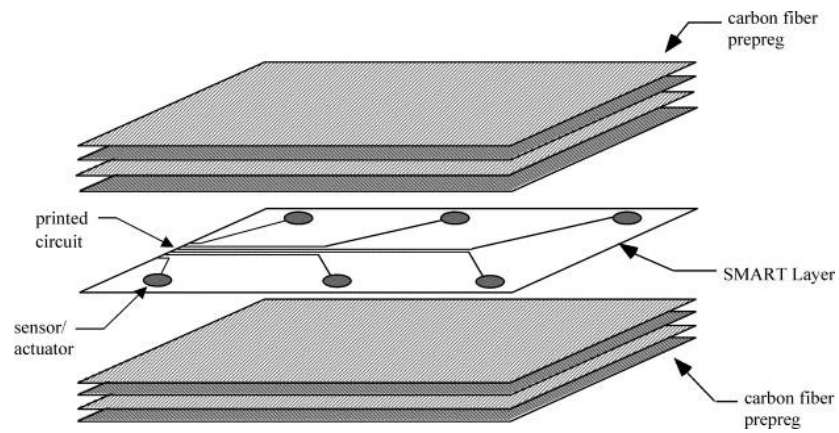


Figure 2-16: Capteur entre les couches de matériau composite
[54]

Tableau 2-2: Capteurs piézoélectriques encapsuler dans les matériaux composites

Type de capteur	Méthode d'obtention phase β	Type d'encapsulation	Information détectée	Autres	Ref
fabriqué en interne	Electrospinning	Couche intérieure d'un composite par une méthode d'injection sous vide	Fatigue et dommages dans la surveillance des composites	Comparaison des performances avec l'extensomètre	[55]
fabriqué en interne	PVDF-TrFE + polarisé	en 2 couches de composite	Fatigue et dommages dans la surveillance des composites Influence de l'intégration du capteur dans le composite	Principaux aspects de l'utilisation du ZnO décoré comme capteur piézoélectrique	[56]
fabriqué en interne	direct-write et technique de in situ polarisation NFES	N/A	N/A	N/A	[57]
fabriqué en interne	Polarisation après l'intégration	autour de la couche composite comme matrice avec du kevlar comme isolant entre les électrodes	N/A	N/A	[58]

fabriqué en interne	Polarisation après l'intégration	autour de la couche composite comme matrice avec du kevlar comme isolant entre les électrodes	N/A	Qualifient le matériau en lui trouvant des propriétés mécaniques et piézoélectriques.	[59]
fabriqué en interne	polarisation après l'intégration	autour de la couche composite comme matrice avec du kevlar comme isolant entre les électrodes	N/A	Qualifient le matériau en lui trouvant des propriétés mécaniques et piézoélectriques.	[60]
fabriqué en interne	Étiré et corona polarisé	dans la couche intermédiaire de l'empilement des couches fait à la main	N/A	Étude de l'influence de la position du capteur entre les couches sur la réponse piézoélectrique	[61]
fabriqué en interne	Étiré et corona polarisé	dans la couche intermédiaire de l'empilement des couches fait à la main	N/A	Étude de la diminution de la résistance à la traction et de la durée de vie en fatigue due à intégration du capteur.	[62]
Acheté dans le commerce	Déjà polarisé	collage au composite entre les couches	Coefficients E et G	Démonstration de la fiabilité du capteur piézoélectrique pour la surveillance des composites	[53]

Acheté dans le commerce	Déjà polarisé	Collage au composite entre les couches	les fréquences naturelles du matériau composite	N/A	[63]
Acheté dans le commerce	Déjà polarisé	entre la couche supérieure et l'empilement composite	N/A	Montrent que l'intégration n'affecte pas les propriétés mécaniques du stratifié	[64]
X	N/A	entre deux couches de composite au milieu (6 couches au total)	N/A	Comparatif des résultats des thermocouples, des jauges de contrainte et des capteurs PVDF	[65]

2.7 Apport de l'impression 3D

Si les méthodes traditionnelles d'intégration de capteurs piézoélectriques dans les systèmes structurels peuvent être efficaces, elles impliquent souvent des processus complexes et fastidieux. En outre, ces méthodes ne permettent pas toujours un positionnement/forme optimal des capteurs, ce qui peut limiter leur efficacité.[66]

La possibilité de combiner la fabrication de capteurs piézoélectriques avec l'impression 3D ouvre de nouvelles perspectives pour leur conception et leur intégration. Les capteurs peuvent être imprimés en utilisant du PVDF comme matériau de détection et intégrés directement dans la structure à surveiller, ce qui améliore leur sensibilité et leur résolution [55, 56, 59]. Il n'est donc plus nécessaire d'utiliser des capteurs externes, qui peuvent être encombrants, coûteux et susceptibles d'être endommagés. En outre, la polyvalence de l'impression 3D permet de produire des capteurs de formes et de tailles variées, ce qui permet de les adapter à différentes géométries et applications. Les capteurs peuvent être conçus dans une variété de configurations, y compris des formes linéaires, rectangulaires et circulaires, qui peuvent être utilisées à différentes fins de mesure, telle que la déformation, l'accélération ou la pression. Enfin, l'utilisation de la technologie d'impression 3D peut simplifier le processus de fabrication, en réduisant le temps et le coût de production des capteurs.

2.8 Aperçu des travaux sur l'impression complète de capteurs piézoélectriques

Cette section vise à présenter une revue des travaux de recherche effectués utilisant l'impression 3D pour fabriquer les capteurs piézoélectriques. Les avantages de la technologie d'impression 3D ont été exploités dans diverses études pour créer des capteurs de plus en plus fonctionnels directement à partir de l'imprimante en imprimant des couches d'électrodes et piézoélectriques. Le Tableau 2-3 ci-après regroupe les résultats issus de mes travaux de recherche bibliographique sur le sujet. Fort de ce savoir, je me suis donc tournée vers la technologie d'impression 3D, plus précisément la fabrication additive assistée par évaporation de solvant. En effet cette technique permet notamment d'imprimer le matériau piézoélectrique et le matériau pour les électrodes, mais également autorise des épaisseurs de couches très faibles (de l'ordre de la dizaine de microns) et ainsi il en résulte un capteur final le plus fin donc plus facile à intégrer. Il est intéressant de noter que malgré mes recherches sur le sujet à ce jour, aucun article n'indique que la couche isolante est

également imprimée. Toutefois, dans de nombreuses applications, telles que l'intégration de capteurs dans des polymères renforcés au carbone, le capteur doit être isolé de l'environnement externe qui est conducteur, pour éviter une altération dans le comportement du capteur. Mon travail de recherche, ainsi que les voies associées explorées s'appliquent à l'impression complète de capteurs : les couches d'isolation, les électrodes et la partie piézoélectrique proprement dite.

Tableau 2-3: Capteurs piézoélectriques imprimés à l'aide de la fabrication additive

X : informations non disponibles dans l'article

Type d'impression pour le PVDF	Composition du matériau piézoélectrique	Type d'impression pour l'électrode	Composition de l'électrode	Type d'impression pour les isolants	Composition de l'isolant	Épaisseur (μm)	Valeur de d_{33} (pC/N)	Ref
solvent-assisted precipitation direct-write 3D printing	PVDF	X	X	X	X	200	0.4 V/N	[67]
FFF	PVDF	Solvent-cast	silver in iso-butyl methyl ketone, Ted Pella, Inc.	X	X	270-240	47.76	[68]
solvent-assisted precipitation direct-write 3D printing	TVES-BTO/PVDF-TrFE	Solvent-cast	X	X	PET film	90	50	[69]

FFF	PVDF	Solvent-cast	silver in iso-butyl methyl ketone, Ted Pella, Inc.	X	X	200-380	X	[70]
Direct ink - UV cured	PDMS-BTO	Direct ink - UV cured	PDMS-MWCNT	X	X	3000	11.5	[71]
FFF	PZT-TPU	FFF	Carbon black - TPU	X	X	5000	6.8	[72]
Inkjet	P(VDF-TrFE)	Inkjet	commercial silver nanoparticles dispersion (from Sigma Aldrich)	X	X	≈16	X	[73]
Aerosol jet printing	Tellurium nanowires	Aerosol jet printing	Silver nanowires	X	X	X	32.1 nW /m ²	[74]
Inkjet	P(VDF-TrFE-CTFE)	Inkjet	carbon black nanoparticle	X	PET film	X	X	[75]

CHAPITRE 3 JUSTIFICATION DU PROJET DE RECHERCHE

3.1 Résumé de la problématique

Nous avons vu l'importance de la collecte de données et donc que la recherche concernant les capteurs connaît un grand succès. En effet, la collecte des données brutes qui peuvent être ensuite traitées en un atout indéniable pour ensuite pour connaître l'état d'une structure et de son comportement sous contraintes, et surtout connaître son état d'endommagement.

Parmi les capteurs, ceux de type piézoélectrique suscitent un intérêt particulier de par leur variabilité, car le même dispositif peut avoir soit une fonction de capteur, d'actuateur ou de moyen pour emmagasiner de l'énergie. De plus, ces capteurs offrent une grande sensibilité, une réponse rapide et ne nécessitent pas d'alimentation externe pour fonctionner. Leur nature autogénératrice et leur fiabilité les rendent idéaux pour une multitude d'applications. Aussi, les dispositifs piézoélectriques sont capables de générer leur propre énergie, ce qui élimine la nécessité de recourir à des sources d'énergie externes. Cette nature autonome en fait un choix idéal pour l'intégration dans des systèmes où l'entretien ou le remplacement des piles peut s'avérer difficile ou non souhaitable. Plus récemment, grâce à de nouvelles techniques de fabrication additive, la réalisation de capteur piézoélectrique devient plus efficace et offre une grande flexibilité dans le choix de forme, taille. Pour ces diverses raisons, des travaux de recherche ont été effectués par des membres du Laboratoire de Mécanique Multi-échelle (LM2) par le passé et notamment le travail de Bodkhe *et al.* représente une base pour ce travail. [19, 72] L'impression 3D multimatériaux - utilisée dans le but d'automatiser le plus possible la fabrication du capteur en imprimant non pas seulement le matériau piézoélectrique, mais également les électrodes pour créer le capteur – fait également partie des sujets de recherche menés par le LM2, mais également dans le monde scientifique.

Toutefois, il reste encore à explorer plus avant cette technique d'impression pour arriver à la fabrication d'une structure intelligente. Notamment la compréhension des mécanismes de piézoélectricité du PVDF, l'intégration mécanique de capteurs piézoélectriques dans les composites, et le développement de capteurs complètement imprimés en 3D représentent des défis cruciaux.

3.2 Objectif général

Pour répondre à la problématique, cette étude vise à la fabrication d'un capteur piézoélectrique complètement imprimé au moyen d'une imprimante 3D avec la méthode d'écriture direct (DIW). Par la suite, afin de promouvoir la capacité de ces capteurs, leur intégration dans les matériaux composites est également étudiée.

3.3 Objectifs spécifiques

L'objectif général de cette étude peut se diviser trois objectifs spécifiques (OS) :

1. OS1 : Analyser physico-chimiquement la transition du PVDF de sa phase non piézoélectrique à sa phase piézoélectrique
2. OS2 : Concevoir et fabriquer des capteurs piézoélectriques, les évaluer par des tests mécaniques, puis les intégrer dans un matériau composite pour vérifier leur fonctionnalité post-intégration.
3. OS3 : Développer des capteurs piézoélectriques entièrement imprimé en 3D, puis les intégrer avec succès dans les matériaux composites de type préimprégné.

3.4 Présentation des articles

Le premier article présente une investigation pour comprendre l'obtention de la piézoélectricité à travers les transformations physico-chimiques du PVDF dans le but de répondre à l'objectif OS1. La majorité du travail a été effectué par mes soins. Les tests de cristallinités effectués et la rédaction du paragraphe correspondant a été effectuée par mon collègue Arijit. Ce travail a été soumis sous la forme d'un article au journal *RSC Advanced*. Cette investigation est nécessaire pour la suite du travail, car elle permet de comprendre comment obtenir la phase β au sein du matériau. Cette phase est liée au caractère piézoélectrique du matériau. Autrement dit, ce processus est primordial pour passer d'un matériau ayant une prédisposition à être piézoélectrique sans en avoir le comportement à un matériau ayant effectivement des propriétés piézoélectriques. L'article met donc en lumière, de manière concrète, au moyen d'un protocole détaillé, quels traitements appliquer aux matériaux afin de le rendre piézoélectrique. Le travail explore également des résultats moins voire pas présentés dans la littérature à notre connaissance, comme par l'exemple le fait que la phase β obtenue n'est pas uniforme au sein des films de PVDF. Cet article permet donc de créer une base

de connaissance solide sur l'obtention de l'effet piézoélectrique de films de PVDF et permet ainsi par la suite de se concentrer sur le développement de capteurs à partir de ces films.

Le second article présente quant à lui la fabrication de capteurs à partir des films piézoélectriques de PVDF développés dans l'article précédent. La majorité du travail a été effectué par mes soins. Les tests mécaniques ont été réalisés par mon collègue Aymen et le choix des paramètres de polarisation a été effectué à la suite du travail de mon collègue Arijit. Ce travail a été soumis en tant qu'article de conférence et une présentation orale sera donnée par mes soins lors du *13^e atelier Canada-Japon sur les composites (CJWC13)*. En addition de répondre à l'objectif OS2. Les buts de cet article sont multiples. Tout d'abord, présenter un protocole pour fabriquer les capteurs. C'est-à-dire à partir de matériaux basiques comme de la poudre de plastique (PVDF), des solvants, de l'encre conductrice et du ruban adhésif isolant aboutir à la réalisation d'un assemblage capable de générer un signal électrique, sans source d'énergie externe, lorsqu'il est déformé. Ensuite, caractériser le comportement du capteur lorsqu'il est soumis à différentes excitations mécaniques comme la traction, compression ou flexion. Cela permet de connaître la sensibilité du capteur et d'étudier comment l'amplitude du signal de sortie varie en lien avec la variation du signal l'entrée qui est ici l'excitation mécanique. Les domaines d'utilisation de ce capteur sont multiples, le choix pour ce travail s'est tourné vers la surveillance de l'état de santé des matériaux composites (SHM). Ainsi, le dernier but de cette article est d'étudier si le capteur peut être intégré dans les matériaux composites sans être endommagé. L'étude du signal généré par le capteur intégré dans la structure composite lorsqu'elle est soumise à différentes excitations mécaniques est également réalisée. Ce dernier point vise à se rapprocher au plus d'une utilisation réelle de ces capteurs en les intégrant par exemple dans des bras de robots faits de composites servant ainsi de capteur de forces.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: UNLEASHING THE PIEZOELECTRIC POTENTIAL OF PVDF: A STUDY ON PHASE TRANSFORMATION FROM GAMMA (γ) TO BETA (β) PHASE THROUGH THERMAL CONTACT POLING

Alban MORALI, Arijit MANDAL, Maksim SKOROBOGATIY, Sampada BODKHE.

RSC Advances - RA-ART-07-2023-005068. Soumis le 26 juillet 2023

4.1 Abstract

Polyvinylidene fluoride (PVDF) is renowned for its piezoelectric properties. Specifically, this material has different crystalline phases - alpha (α), beta (β) and gamma (γ) - where the β -phase in particular is related to the piezoelectric behavior of PVDF. While the transformation from the α -phase to β -phase in PVDF is well-documented and widely studied, the transformation from γ - to β -phase has not yet been fully explored. However, when PVDF is produced by specific solution-based methods it can adopt its γ -form, which is not as piezoelectric as the β -phase. Hence, this study aims to bridge this gap by investigating the transformation from γ - to β -phase in solution based PVDF nanocomposites films. Our PVDF nanocomposite is made by solvent evaporation-assisted 3D printing of a PVDF nanocomposite with barium-titanate nanoparticles (BTO). To achieve the γ - to β -phase transformation, we first highlight the importance of annealing in the successful poling of PVDF samples. We then perform an in-depth analysis of the α -, β - and γ -crystallographic phases of PVDF-BTO using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). We observed that before poling, the PVDF-BTO nanocomposite contains 76% of $\beta + \gamma$ phases, the majority of which is the γ -phase. Poling of these annealed samples resulted in the combination of the $\beta + \gamma$ phases reaching 93% with the appearance of 40% of absolute fraction of the β -phase. We then demonstrate that the fraction of β -phase in the nanocomposite – as indicated by the 1275 cm^{-1} peak in PVDF's FTIR spectra – is not uniform on the surface area of the film. Additionally, the value of absolute β -phase also depends on the poling field's direction. Therefore, our work reveals that while considering PVDF's piezoelectric behavior, it is critical to be aware of these nuances, and this article provides essential insights on how to address them. Overall, this study provides a step-by-step guideline to enhance the piezoelectricity of PVDF-based nanocomposites for sensing applications.

4.2 Introduction

Multi-material additive manufacturing (AM) is a promising potential tool to embed sensors into biomedical structures given the complexity and personalization required in orthotics, prosthetics, exoskeletons, and other biomedical equipment[76]. Bodkhe *et al.* have invented a technique to fabricate ready-to-use piezoelectric sensors directly on top of the structures to be sensed[77, 78]. AM of these PVDF nanocomposite sensors have shown promising results in detecting human motion, breathing[77], and gait[79]. AM further allows the precise deposition of a PVDF-based sensors, knowing exactly where and how it will be placed each time which is in stark contrast to methods like electrospinning, where fibers are dispersed randomly[27].

Piezoelectricity is a physical phenomenon in which a material generates electric charges in response to an applied mechanical stress. The phenomenon of piezoelectricity, which has been studied for several decades [13, 14], has a wide range of applications, in pressure sensing [19, 80], strain sensing [81, 82], actuation [83, 84], and energy harvesting [85, 86]. Among piezoelectric materials, the polymer polyvinylidene fluoride (PVDF, chemical formula $(C_2H_2F_2)_n$) has been at the core of research owing to its biocompatibility, flexibility, and chemical inertness [37, 87, 88]. This semi-crystalline polymer exists in 5 different molecular conformations, i.e., α (TG \overline{T} G', form II), β (TTTT, form I), γ (T₃GT₃G', form III), δ and ϵ [29]. In β -phase, the electronegative fluorine and electropositive hydrogen atoms are located on opposite sides of the polymer's carbon-carbon backbone. This configuration creates a net dipole moment within the molecule, which renders the piezoelectric properties to PVDF [89]. However, PVDF naturally crystallizes into the thermodynamically stable α -phase, which being non-polar is not piezoelectric. That is why, a variety of processing steps like annealing, stretching [2, 90-92], filler addition [93-95], or thermal poling [2, 79, 96] are required to transform the α -phase into the β -phase. Recent studies have demonstrated that 3D printing enables the mechanical stretching of PVDF [19, 97], which can be leveraged to achieve the β -phase. During the extrusion-based printing process, PVDF is subjected to high extrusion pressures, up to 1 MPa, which induces a transition from α - to β -phase. Recent molecular dynamics simulations conducted by J. Yang *et al.* showed that it is more efficient to add a stretching step before poling because it creates a synergistic effect resulting in a greater alignment of molecular chains, consequently, more transition to the β -phase of PVDF[98]. Extensive research has been conducted to establish the relationship between the phases of PVDF and the specific peaks

present in the polymer's Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) spectra. Despite minor discrepancies across different studies, there is a broad consensus that FTIR peaks corresponding to the α -phase are 763, 614, and 1071 cm^{-1} , [4] to the β -phase are 840 and 1275 cm^{-1} , [30, 31], and to the γ -phase are 840 and 1234 cm^{-1} , [32, 33]. Equation (1) quantifies the amount of β -phase presents in the material by analysing the acquired FTIR spectra using the Beer-Lambert law [32]:

$$F_{\beta\gamma} = \frac{A_{\beta}}{1.26A_{\alpha} + A_{\beta}} \quad (1)$$

where, A_{α} and A_{β} are regarded as the absorption fractions of the α - and β -phases (at the wavenumbers 763 cm^{-1} and 840 cm^{-1}), respectively. The value of 1.26 corresponds to the ratio of the absorption coefficients of α -phase ($7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) and β -phase ($6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Thus, Beer-Lambert's law has been said to describe the fraction ($F_{\beta\gamma}$) of the electroactive β -phase relative to the α -phase assuming that there are only these two phases present in the material [19, 67, 69, 97, 99-101].

However, as the absorption peak at 840 cm^{-1} is common for both the β - and γ -phases, equation (1) no more serves as an accurate representation of the β -phase proportion in the material but rather a combination of the β - and γ -phases.[3] Therefore, according to X. Cai *et al.*, when both β - and γ -phases are present in PVDF, it is necessary to use a more specific formulation, like the one below in order to obtain the true proportion of β - and γ -phases (F_{β} and F_{γ}) in PVDF: [3]

$$F_{\beta} = F_{\beta\gamma} \times \left(\frac{\Delta H_{\beta'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

$$F_{\gamma} = F_{\beta\gamma} \times \left(\frac{\Delta H_{\gamma'}}{\Delta H_{\beta'} + \Delta H_{\gamma'}} \right) \times 100\% \quad (3)$$

where $\Delta H_{\beta'}$ et $\Delta H_{\gamma'}$ are the absorbance differences between the peaks around 1275 cm^{-1} and the nearest valley around 1260 cm^{-1} (corresponding to the peak unique to β -phase) and the peak around 1234 cm^{-1} and the nearest valley around 1225 cm^{-1} (corresponding to the peak unique to γ -phase), respectively, while $F_{\beta\gamma}$ is the value of $\beta + \gamma$ phases from equation (1). This additional step, required to determine the true fraction of β -phase that is linked to the piezoelectricity of the material, has often been disregarded in most analyses of the PVDF's phases while studying piezoelectric

properties of the polymer, especially when dealing with the transformation from α - to β -phase [31, 33, 35, 90, 102-107]. Knowing the actual phase composition and real piezoelectric properties becomes a non-compromising factor when integrating piezoelectric sensors into components for structural health monitoring through AM. In addition, the minimal thickness of the sensors produced allows them to be seamlessly integrated into the component during production. This integration offers benefits such as increased sensitivity and superior environmental protection but such integration can potentially reduce the sensor's signal. Therefore, finding ways to enhance piezoelectricity by increasing the β -phase content becomes a major concern.

In this work, we additively manufacture polyvinylidene fluoride barium-titanate (PVDF-BTO) nanocomposite films according to the procedures developed by Bodkhe *et al.* [19]. We characterize the different phases in the films through X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and differential scanning calorimetry (DSC). We then present a comprehensive investigation of the effect of poling on the phases of PVDF using the equations provided by X. Cai *et al.* to determine the true content of β -phase [3, 68, 108, 109]. Specifically, we focus on analysing the changes in the peak intensities of the spectra obtained from these techniques: first qualitatively to extract meaningful insights and then quantitatively using equations (1) and (2). Additionally, we highlight often overlooked issues such as the non-uniformity of the poling process in the samples, as well as sample preparation procedure (e.g. solvent evaporation) using the F_β values and the piezoelectric coefficient obtained using a d_{33} -meter. We also study the changes in the crystallinity of PVDF due to poling. We believe that this study deepens our understanding of the chemical properties of polymeric piezoelectric materials and their potential applications.

4.3 Results and discussion

We used a direct-ink-write (DIW) 3D printing process to fabricate square ($30 \times 30 \text{ mm}^2$) PVDF-BTO films as defined by Bodkhe *et al.* [19]. The treatment and processing steps for the film are listed in *Figure 4-1* and described in the Experimental Section. Samples that were removed from the 3D printer's build plate without any additional processing are referred to as neat (N), while those dried in a vacuum oven for 5 hours at 90°C are referred to as annealed (A). Subsequently, the annealed samples that were subjected to poling are designated as either glass side (PG) or air side (PA), depending on the side of the film studied. As shown in *Figure 4-1*, the glass side refers to the side of the sample that was in contact with the 3D printer's glass build plate, while the air side refers to the one in contact with air during the printing process. During the poling process, the glass side was always in contact with the negative electrode, while the air side was in contact with the positive electrode. Only for the samples in the Supplementary Information (*Figure 4-8*) an inverse configuration was used, i.e. the glass side was always in contact with the positive electrode, while the air side was in contact with the negative electrode.

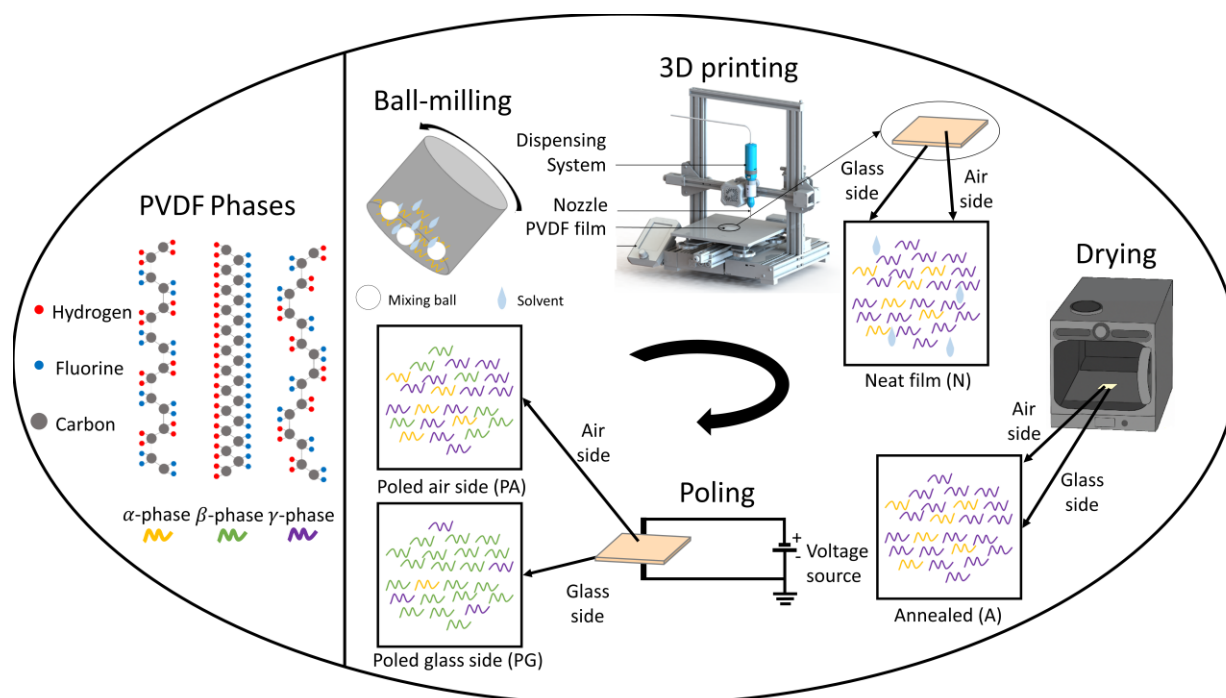


Figure 4-1: Schematic illustrating the processing steps involved in the fabrication of the PVDF nanocomposite sensors.

4.3.1 Effect of drying

In this section, we study the effect of drying on the PVDF-BTO films by measuring their weight over time. Weight measurements were initiated immediately after printing the samples, and we considered the weight thus measured as the initial weight of the samples. After 4 h of drying in air, the weight of the samples no longer varied during the rest of the time (up to 24 h), meaning that no more evaporation occurred under ambient temperature and pressure conditions (*Figure 4-2*). Samples were then placed in a vacuum oven at 90°C, which led to a further decrease in the samples' weight, indicating that more solvent evaporated at elevated temperatures. Therefore, this drying step is critical for the success of the subsequent poling process since short-circuiting occurs immediately while attempting to pole neat samples. The solvents used to dissolve the PVDF-BTO, namely, acetone, DMF, and DMSO are all polar, so any residual solvent in the sample acts as an electric conductor, causing the charges to flow through the material. This is consistent with the measured finite resistances (in the 1 – 10 M Ω range) of the neat samples. Whereas, once the samples are completely dry, their resistance significantly increases reaching the instrument detection limit.

The Attenuated Total Reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR) spectra of the neat and annealed samples before poling are presented in *Figure 4-3.A*. The peaks at 763 cm⁻¹ correspond to the α -phase, while the peaks at 840 cm⁻¹ represent a mixture of the β - and γ -

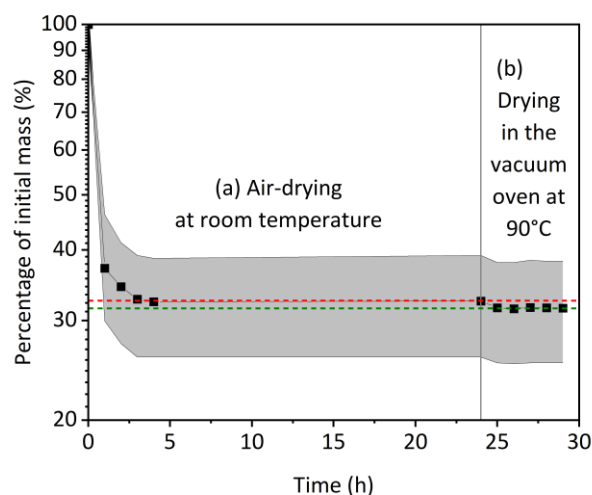


Figure 4-2: Average film mass evolution during drying on 6 PVDF nanocomposite film samples: (a) in air for 24 h, (b) followed by 6 h in vacuum oven at 90 °C. The red and green lines represent the thermodynamic equilibrium at room temperature and at 90 °C in the vacuum oven, respectively.

phases. Additionally, the peaks at 1234 cm^{-1} signify the presence of the γ -phase alone. It is significant to note that the ATR-FTIR spectra from these samples are similar (*Figure 4-3.A*), and no statistically significant difference is observed between them. In all the samples the total fraction of the β - and γ -phases is, $F_{\beta\gamma} = 76 \pm 1\%$. Therefore, we conclude that the drying process does not affect the physicochemical composition of the samples in our experimental conditions.

4.3.2 Effect of poling

Poling is a crucial step in the fabrication of piezoelectric materials, as it is responsible for the alignment of molecular dipoles and the resultant piezoelectric response. In this section, we investigate the effect of poling on the chemical structure of the PVDF-BTO films using ATR-FTIR, X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC), and finally the piezoelectric coefficient with a d_{33} -meter. We initially approach this qualitatively to derive valuable understanding and subsequently quantify it using equations (1) and (2). We have separated the analysis based on the location of the tests for a deeper understanding of the impact of poling on the chemical properties throughout the PVDF-BTO samples.

4.3.2.1 Variations across sides

We conducted analyses on both sides of the poled films: the air side (marked as b) and the glass side (marked as c). *Figure 4-3.B* shows the ATR-FTIR spectra of the annealed and poled PVDF-BTO films. The inset provides an enlarged view on the peaks that correspond highlighting the increased intensity of the β -phase at 1275 cm^{-1} from the unpoled to poled samples and a clear reduction in the peak of α -phase at 763 cm^{-1} . To better illustrate these changes, a deconvolution of the FTIR spectra was performed using the *Origin* software (*Figure 4-3.D/E/F*). In unpoled samples, only the γ -phase is present (*Figure 4-3.D*, purple curve). On the air side of the poled samples – the side with the smallest amount of β -phase (as shown in *Figure 4-3.E*) –, the amount of γ -phase decreases when the β -phase shows up (represented by the green curve). On the other hand, in

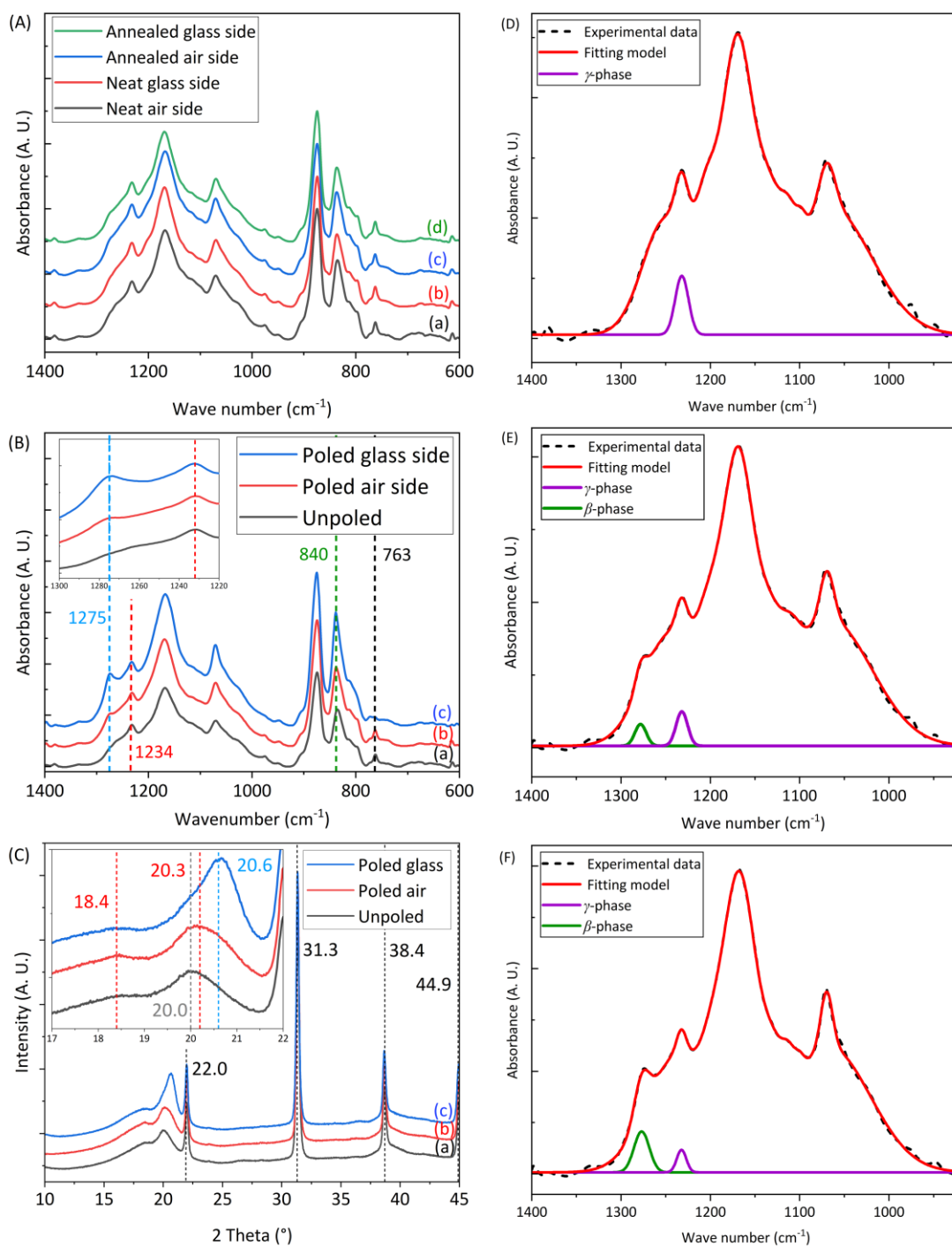


Figure 4-3: (A) FTIR spectra of unpoled films in (a) and (c) printed in contact with air, (b) and (d) printed in contact with glass, for neat (c and d) and vacuum-dried (a and b) films. Glass side refers to the side of the sample that was in contact with the 3D printer's glass build plate, while the air side refers to the one in contact with air during the printing process. (B and C) ATR-FTIR and XRD spectra and enlarged view (insets) of films in (a) printed with contact to air, vacuum-dried and poled in contact to positive electrode, (b) printed in contact with glass, vacuum-dried and poled in contact to negative electrode, (c) vacuum-dried unpoled. Deconvoluted ATR-FTIR spectra of vacuum-dried films (D) and printed films poled in contact with positive (E) or negative (F) electrodes. Purple curve corresponds to the γ -phase (peak at 1234 cm⁻¹) and green curve corresponds to the β -phase (peak at 1275 cm⁻¹).

Figure 4-3.F, which depicts the glass side of the samples – the side with the largest amount of β -phase –, the amount of β -phase increases even more, while the γ -phase and the α -phase both decrease. Tableau 4-1 shows the values of $F_{\beta\gamma}$, $\Delta H_{\gamma'}$, F_{β} and d_{33} of unpoled and both side of poled at same location as shown in Figure 4-4.A. The $F_{\beta\gamma}$ values obtained for the air side of poled samples were around 80% (Tableau 4-1), whereas those for the unpoled samples were about 76% (Tableau 4-1), which, considering the errors in the measurements (value = $\pm 2\%$), are relatively close. On the other hand, for the ATR-FTIR curves corresponding to the poled samples along the glass side (Figure 4-3.B.c), due to the appearance of the exclusive β -peak at 1275 cm^{-1} , equation (2) can be used. This side (glass side) of the samples exhibit F_{β} values which support that it is the electrical

Tableau 4-1: Spatially resolved measurements of $F_{\beta\gamma}$, $\Delta H_{\gamma'}$, F_{β} and d_{33} . Sample nomenclature for different films denoted with by numbers (1-8) and scan locations labelled with by letters (a-f).

The data is arranged from the worst values of $F_{\beta\gamma}$ in red.

Sample	$F_{\beta\gamma}$ (%)	$\Delta H_{\gamma'}$	F_{β} (%)	d_{33} (pC/N)
Unpoled samples				
N°6 a	77	0.0914	N/A	0.0
N°6 b	75	0.0821	N/A	0.0
N°6 c	76	0.0925	N/A	0.0
N°7 a	74	0.0943	N/A	0.0
N°7 b	75	0.0995	N/A	0.0
N°7 c	74	0.0967	N/A	0.0
N°8 a	76	0.0913	N/A	0.0
N°8 b	76	0.0910	N/A	0.0
Poled air side				
N°1 d	79	0.0546	N/A	4.5 +/-0.5
N°1 e	80	0.0531	N/A	4.5 +/-0.5
N°1 f	80	0.0580	N/A	4.3 +/-0.5
N°2 d	80	0.0770	N/A	6 +/-0.5
N°3 d	78	0.0854	N/A	5.3 +/-0.5
N°4 d	80	0.0647	N/A	4.4 +/-0.5
N°5 d	80	0.0776	N/A	4.1 +/-0.5
Poled glass side				
N°1 a	88	0.0588	22	4.5 +/-0.5
N°1 b	90	0.0453	38	4.5 +/-0.5
N°1 c	89	0.0579	23	4.3 +/-0.5
N°2 a	87	0.0695	16	6 +/-0.5
N°2 b	88	0.0724	15	5.2 +/-0.5
N°2 c	85	0.0733	9	4.8 +/-0.5
N°3 a	93	0.0607	26	5.3 +/-0.5
N°3 b	91	0.0751	20	4.8 +/-0.5
N°3 c	92	0.0654	25	6.5 +/-0.5
N°4 a	93	0.0530	40	4.4 +/-0.5
N°4 b	92	0.0568	33	4.9 +/-0.5
N°4 c	91	0.0591	33	4.9 +/-0.5
N°5 a	92	0.0523	32	4.1 +/-0.5
N°5 b	91	0.0655	26	4.4 +/-0.5
N°5 c	93	0.0566	31	3.8 +/-0.5

poling that results in the α - to β -phase phase transformation [2, 79, 96]. Consequently, on the glass side of poled samples (*Figure 4-3.B.c*), the $F_{\beta\gamma}$ values reach up to 93% (Tableau 4-1). At the same time, $\Delta H_{\gamma'}$ values (*Tableau 4-1*) – related to the presence of γ -phase – are reduced, meaning that the γ -phase content is also reduced compared to unpoled samples.

Figure 4-3.C presents the XRD spectra for the films, with a magnified view in the inset to better illustrate the peaks corresponding to the β -phase at 20.6° and the γ -phase at 18.4° and 20.3° . The analysis of X-ray diffractograms leads to consistent conclusions with the ATR-FTIR observations (*Figure 4-3.C*), i.e., that the crystalline-phase composition of the air side of poled samples (*Figure 4-3.C.b*) is similar to unpoled samples (*Figure 4-3.C.a*), while the glass side of poled samples (*Figure 4-3.C.c*) shows the β -phase signature at 20.6° . The shift in the 20° peak to 20.6° and the presence of a peak at 36.5° for the glass side of poled sample (*Figure 4-3.C.c*) thus confirms the appearance of β -phase. Meanwhile, the air side of poled samples (*Figure 4-3.C.b*) do not exhibit this shift. The three peaks at 24° , 32° , and 39° (*Figure 4-3.C*) are related to the presence of BTO, which was added to the PVDF as a filler in order to improve the $F_{\beta\gamma}$ value[110].

Therefore, the surface-sensitive analytical techniques such as ATR-FTIR and XRD (curves (b) and (c) in *Figure 4-3.B and C*) reveal that there are differences in the physicochemical structure of the material between the two sides of the poled samples. As from *Figure 4-3.A*, before the poling process there is no difference between the unpoled glass side and unpoled air side of the samples, the difference in β -phase of the two sides of the poled samples is indeed obtained through the poling process.

We carried out additional experiments to confirm the poling process contributed to the observed differences between the sides of the sample. We used an inverted setup where the side facing the glass was in contact with the positive electrode during poling and the side exposed to air was in contact with the negative electrode. *Figure 4-8* lists the $F_{\beta\gamma}$, $\Delta H_{\gamma'}$ and F_β values of all the samples hence prepared. Again, a correlation is observed with the β -phase content and the side of the sample that was in contact with the electrode during the poling process. It can be seen that for these particular samples, the air side shows F_β values while the glass side does not. This relationship implies that the electrode contact side during the poling process directly influences the distribution of the β -phase in the material.

This non-uniformity of poling across the film thickness on the sides, to our knowledge has not been discussed in the existing literature on this subject, pushing the need for further investigation and characterization of this phenomenon.

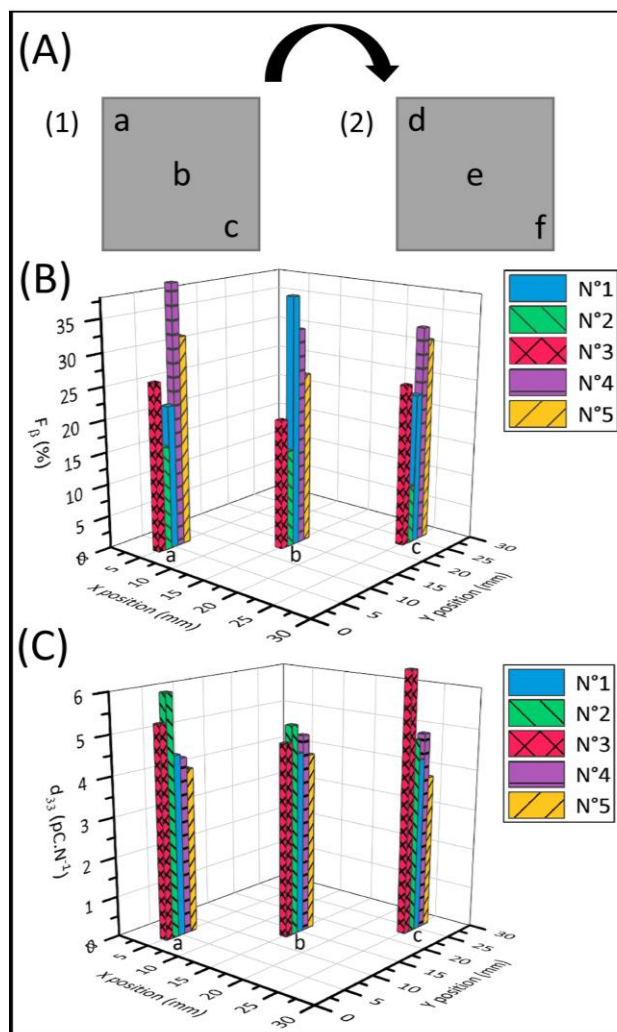


Figure 4-4: (A) Schematic of the measurement's locations on the samples area. Mapping bar chart of F_{β} (B) and d_{33} (C) values of samples (1-5) depending of the locations (a-c).

4.3.2.2 Variation across surface area

We then investigated how the local value of the piezoelectric coefficient, d_{33} , is related to the local phase content across a sample surface. The d_{33} coefficient was measured locally using a d_{33} -meter, while reflection mode ATR-FTIR spectroscopy was used to measure F_{β} and $F_{\beta\gamma}$ with a sample placed in the focal point of the ATR-FTIR beam. As the placement of the sample has to be done manually for these two methods, during the measurements we took care to always probe the

samples at the same locations as shown in *Figure 4-4.A*. As seen from the values in *Tableau 4-1* and *Figure 4-4* we see that a clear correlation between the d_{33} and F_{β} values is difficult to establish due to possible mismatch in their spatial measurement locations. These measurements are performed by two different instruments, which can cause misalignment and complicate spatial correlation between the two measurands. In our measurements, the spatial resolution of both the d_{33} and ATR-FTIR measurements are several square millimeters. Nevertheless, we observe similar strong local variations in the d_{33} and F_{β} values, in contrast to an almost constant spatially independent value of $F_{\beta\gamma}$. To better illustrate this variation, *Figure 4-4.B* and *C* depict plots displaying the F_{β} and d_{33} , respectively, values at locations a, b, and c across five different samples. Using these figures, we can see the pronounced discrepancies in the final F_{β} and d_{33} across the samples and along their surfaces despite employing the uniform and consistent poling procedure for all samples and throughout their surfaces. This leads us to conclude that the poling isn't consistent across the surface as well. Thus, special care must be taken when embedding PVDF sensors via 3D printing into components.

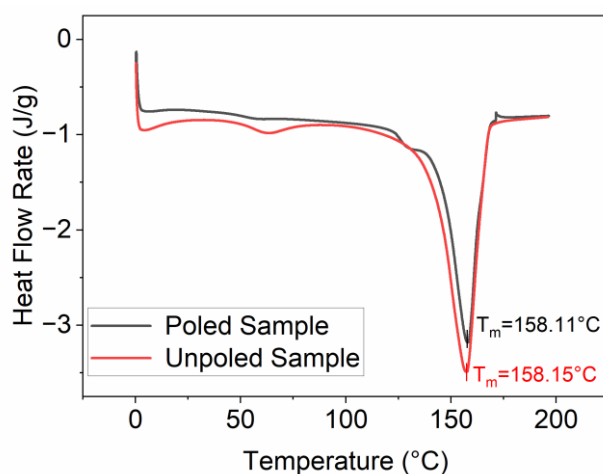


Figure 4-5: DSC curves showing melting temperatures of poled and unpoled samples

Tableau 4-2: Summary of DSC analysis with melting temperature and total crystallinity of the poled and unpoled samples

N°	Sample Type	Melting temperature	Crystallinity
1	Poled Sample	158.11 °C	43.62%
2	Unpoled Sample	158.15 °C	43.47%

We used the DSC to study the changes in crystallinity of the samples. It can be seen from the *Tableau 4-2*, that there is no observable difference in the melting temperature and the crystallinity for the poled and unpoled samples. According to the literature, it is difficult to determine the phase from the DSC melting peaks (*Figure 4-5*) as their melting temperatures overlap[31, 104, 111-114]. Since the total crystallinity, which is about 43%, did not change for both poled and unpoled samples (*Tableau 4-2*), we can conclude that poling has no impact on the growth of new crystals in the samples. Therefore, there is only an interchange within the crystalline content between the phases from γ - to β - phase and α - to β -phase.

All these experiments show that the poling step not only creates polymer chain alignment but also transforms α - and γ - phase to β - phase in the poled samples.

4.4 Conclusion

This study provides significant contributions to the understanding and improvement of the poling process in increasing the piezoelectric properties in PVDF. Firstly, we thoroughly investigated the role of solvent evaporation in the successful poling of PVDF samples. We showed that an additional process of drying of piezoelectric films in a vacuum oven is essential to eliminate solvents and render the non-conductive nanocomposite films to allow poling at higher electric fields of up to 50 MV.m⁻¹. This process can significantly increase the piezoelectric effect of the PVDF, as higher the poling fields greater the dipole' alignment, and consequently, higher the piezoelectric effect. Secondly, our investigation reveals significant differences in the physicochemical properties of the sample surfaces resulting from the poling process. This observation highlights the importance of understanding the effects of poling on the overall properties of PVDF samples. Through ATR-FTIR analysis, focusing on the peak exclusively associated with the β -phase (1275 cm⁻¹), we show that the poling process is not uniform along the surface of the sample. In particular, the F_{β} values vary significantly from one point to another on the same surface of the sample. This finding highlights the need for careful consideration of spatial variations during the poling process. This ground-breaking work not only introduces a pioneering investigation of the transition from the γ -phase to the β -phase in PVDF via poling, a subject previously unexplored to the best of our knowledge, but also presents an enhanced protocol for successfully performing the poling step.

Successful and uniform poling is an essential component when trying to integrate/embed sensors in components via 3D printing. 3D printing not only induces stretching, which aids the poling process, but also enables the printing of the electrodes to produce sensors. These advances pave the way for automated fabrication, allowing customised sensor designs in terms of shape, position and size. However, as it is close to impossible to replace the integrated sensors they must be fabricated and analysed accurately. Therefore, effective tools are essential to successfully analyse the resulting piezoelectric material and optimise the response of the PVDF-based sensors. This research introduces one of those tools, ultimately leading to advances in the development and application of PVDF-based materials with enhanced piezoelectric properties.

4.5 Experimental Section

4.5.1 Sample preparation

1.8 g of polyvinylidene fluoride (PVDF; Sigma-Aldrich) powder, 0.2 g of barium titanate (BTO, BaTiO₃; 99.9% purity, 100 nm, tetragonal; Nanostructured & Amorphous Materials Inc) powder were poured into a ball-milling container. 4 mL of dimethylformamide (DMF; Alfa Aesar), 0.6 mL of dimethyl sulfoxide (DMSO; Sigma-Aldrich; 65 g L⁻¹), and 6 mL of acetone were added to the container. The mixture was mixed in a high-energy shaker ball-mill (SPEX SamplePrep 8000, Series Mixer/Mill) at 1080 cycles per minute for 20 min with 3 zirconia balls (3.2 g each).

4.5.2 3D printing of samples

The printing setup is illustrated *Figure 4-6*. The ink was poured into a syringe (3 mL; Nordson EFD) with a cylindrical steel nozzle (0.1 mm inner diameter, 6.35 mm nozzle length; Nordson EFD), which was placed into a pneumatically operated dispensing system (Ultimus V combined with HP-7X; Nordson EFD). The dispensing system was mounted on a conventional Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printer (Creality, Ender 3 v2) using a 3D printed adapter (*Figure 4-6*). The deposition pattern was programmed using the Cura slicer. The film was fabricated by depositing the material in a series of zigzag infill patterns, with the lines spaced 0.1 mm apart from each other. The dimensions of all the films were 30 × 30 mm². The printing speed was 20 mm.s⁻¹ and a dispensing pressure was 1 MPa.

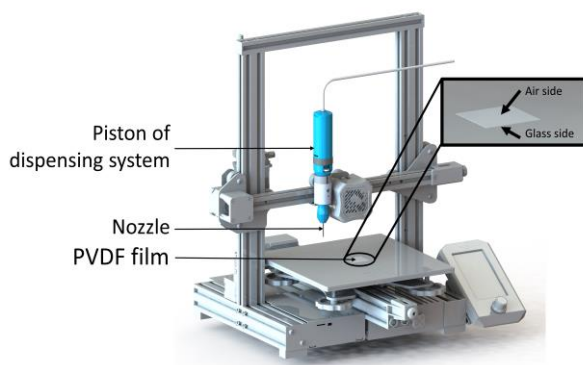


Figure 4-6: Modified version of traditional Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printer by incorporating a dispensing system for solvent- evaporation-assisted 3D printing, enabling the printing of piezoelectric films.

4.5.3 Drying

After printing, the film was left to dry on the glass plate to avoid shrinkage and curling of the edges. After 24 h, the film was removed from the plate. Except for those labeled as “neat”, other samples were placed in a vacuum oven at 90 °C (at 10.1 kPa) for 5 h. The final thickness of the films was 0.070 ± 0.010 mm.

4.5.4 Poling process

The same in-house poling station as used by Tao *et al.* [2], as show in *Figure 4-7*, was used to pole the samples. The set up consists of a heating plate, a silicone bath, and a voltage generator (ES60N-10W, γ High Voltage Research Inc). It was ensured that the side in contact with the glass-plate

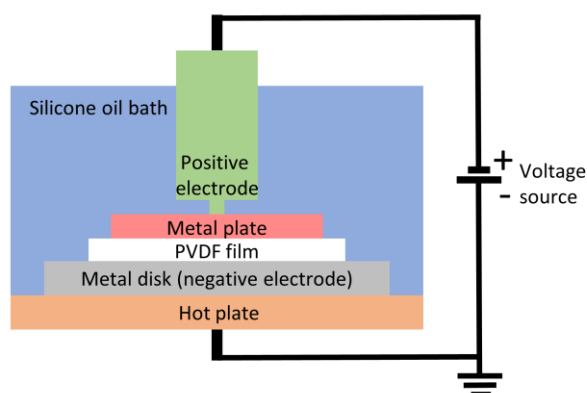


Figure 4-7: Schematic of thermal contact poling for the nanocomposite films.

during 3D printing was the one facing the bottom metal disk in the silicone bath. On top of the film (the air side), a $20 \times 20 \text{ mm}^2$ metal plate was used as the other electrode. A 3 kV voltage was applied at $100 \text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. After 1 h, the heat was turned off but the electric field was maintained until the temperature dropped to $60 \text{ }^\circ\text{C}$. The film was taken out of the silicone bath and washed with detergent (Alconox, Powdered Precision Cleaner) to completely remove the silicone oil.

4.5.5 Characterization

ATR-FTIR was performed using a Perkin-Elmer, Spectrum 65 ATR-FTIR spectrometer. The range of wavenumbers was set from 600 cm^{-1} to 1400 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . All membranes were scanned on both sides with ATR (attenuated total reflection) mode. A picture of the ATR-FTIR is provided *Figure 4-9*.

XRD was carried out using a Bruker, D8 advanced diffractometer with a Copper anode at 40 kV and 40 mA. The samples were scanned in a 2-theta range of 10° to 45° with a step size of 0.0167° .

The crystallinity of poled and unpoled PVDF-BTO samples was measured using Differential Scanning Calorimetry (DSC) with TA Instruments differential scanning calorimeter, DSC Q100. Approximately 5 mg of samples were cut from the nanocomposite film and were put in an aluminium pan. Heating scans were carried out from 0°C to 200°C at the rate of $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. The total crystallinity was calculated using the following equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^o} * 100 \quad (4)$$

where ΔH_m is the melting enthalpy of the sample, $\Delta H_m^o = 104.7 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ is the enthalpy of the hypothetically 100% crystallized PVDF[111, 113, 114].

The d_{33} values were obtained using a d_{33} -meter (YE2730, Sinocera Piezotronics, Inc.). The samples are placed between two small clamps and the equipment applied dynamic stress while measuring the signal output. In *Figure 4-4*, average d_{33} refers to the average of the absolute values measured on both sides of the PVDF film. A photograph of the d_{33} -meter is presented *Figure 4-10*.

4.6 Author Contributions

This manuscript was written through contributions from all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

4.7 Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

4.8 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Fonds de recherche du Québec (FRQNT) Établissement de la relève professorale, NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) Discovery Grants program and the MITACS Globalink research internship program. The authors would also like to thank M.Sc. Médéric Dégardin and M.Sc. Reza Damansabz for their contribution to the improvement of this article.

4.9 Supporting information

Sample	$F_{\beta\gamma}$ (%)	ΔH_{γ}	F_{β} (%)
Unpoled samples			
N°10	74	0.0789	N/A
Inverse poled air side			
N°11 d	92	0.0704	25
N°11 e	92	0.0531	45
N°11 f	90	0.0678	32
N°12 d	92	0.0792	43
N°12 e	92	0.0544	56
N°12 f	93	0.0761	46
N°13 d	88	0.0892	21
N°13 e	92	0.0810	39
N°13 f	92	0.0803	34
Inverse poled glass side			
N°11 a	88	0.1250	N/A
N°11 b	89	0.1141	N/A
N°11 c	88	0.1242	N/A
N°12 a	80	0.1196	N/A
N°12 b	81	0.1114	N/A
N°12 c	83	0.1157	N/A
N°13 a	82	0.1166	N/A
N°13 b	81	0.1195	N/A
N°13 c	82	0.1193	N/A

Figure 4-8: Spatially resolved measurements of $F_{\beta\gamma}$, ΔH_{γ} and F_{β} . Sample nomenclature for different films is denoted with by numbers (10-13) and scan locations are labelled with by letters (a-f). The data is arranged from the worst values of $F_{\beta\gamma}$ in red to the better one in green.



Figure 4-9: ATR-FTIR used for the measurements

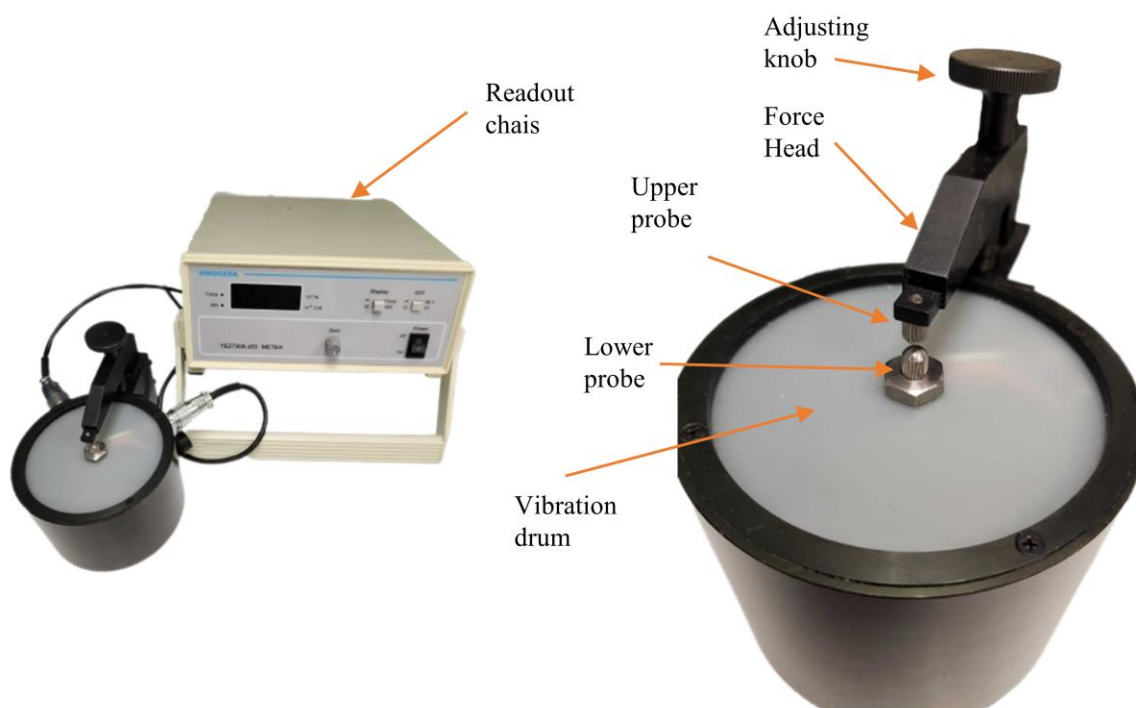


Figure 4-10: d_{33} -meter with an enlarged view of the measurement tool

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: INVESTIGATING THE SUITABILITY OF PVDF PIEZO SENSORS FOR INTEGRATION INTO COMPOSITE MATERIALS

Alban MORALI, Arijit MANDAL, Aymen MTAR, Maksim SKOROBOGATIY, Sampada BODKHE.

Canada-Japan Workshop on Composites CJWC13_paper_4644. Soumis le 31 mai 2023.

5.1 Abstract

We present an innovative approach to 3D print piezoelectric sensors and integrate them into composite materials. A piezoelectric nanocomposite made of poly(vinylidene fluoride) and barium titanate (PVDF-BTO), was extruded by direct ink write (DIW) 3D printing. The electrical response of the PVDF-BTO sensors was evaluated through dynamic mechanical testing, in tensile, bending and compression loading configurations which confirm the ability of the sensors to provide a signal in different excitation modes. The sensors were then embedded in a composite material to create a load-bearing smart structure. Subsequent mechanical testing within the composite further validated that the sensor continued to function accurately even after composite processing at 100 °C of press temperature for 5 h. The results of this investigation have profound implications for the practicality of using PVDF-BTO piezoelectric sensors for composite integration. Our results underline the robustness and functionality of the sensor even when embedded in the composite, suggesting its potential in furthering the development of smart structures.

5.2 Introduction

At a first glance, a watch, a paper printer and a cigarette lighter may seem to be unrelated objects with nothing in common. But these seemingly disparate devices actually share a common principle: they all use piezoelectricity. This phenomenon, which has been known for decades, allows mechanical deformation of a material to be converted into an electrical charge.[13, 14] This property makes piezoelectric materials suitable for both actuation and sensing applications like energy harvesting [85, 86], pressure sensing [19, 80], strain sensing [81, 82], accelerometer [115, 116], actuation [83, 84]. There are three families of piezoelectric materials: crystals such as quartz; ceramics such as barium titanate (BTO); and polymers such as polyvinylidene fluoride (PVDF).

[6] In this work, we focus on sensing applications of piezoelectricity and we use PVDF because of its flexibility which to give him advantages over the other for this type of use. [87] To further improve the performance of our piezoelectric sensors, we introduced barium titanate (BTO) nanoparticles as a filler material [19, 79, 96, 117]. This blend of polyvinylidene fluoride (PVDF) and BTO nanoparticles was then used as the base material for manufacturing our sensors. Numerous techniques can be used to fabricate sensors such as electrospinning [27], solution casting [118] or spin coating. [119] Recently, 3D printing of piezoelectric material has also gained interest because it is versatile, enabling the design and fabrication of classes of piezoelectric materials that were previously inaccessible [120].

Meanwhile, carbon fiber reinforced composites, which are a type of fabric/fibers impregnated with polymers, are increasingly being used in as the fields of aeronautics [121], automotive [122] and biomedicine.[123] Their ability to provide higher mechanical properties matching metals like steel, at reduced weights, is one explanation for this increase in interest. Predicting and preventing damage in composites is inherently more challenging than in metals, largely due to the complex and heterogeneous nature of composites, which results in a wide range of possible failure modes, as opposed to the relatively predictable and uniform failure patterns observed in metals. In order to optimise the use of these composites, research has been carried out on the integration of sensors and to be able to detect mechanical stresses within the layers of the composite. [53, 56, 62, 63] Amongst, the different types of sensors are used Fiber Bragg optical sensors are widely used because of their high sensitivity, compact size, and immunity to electromagnetic interference [124]. At the same time, piezoelectric sensors are worth investigating as they do not require external power sources to detect mechanical stress/deformation compared to most sensor technologies including the optical sensors. [55, 57] Although it is possible to install the sensor on the surface once the composite part is manufactured, embedding the sensor in a layer of fabric during the manufacture of the composite part brings advantages such as higher sensitivity or better protection from the external environment. The challenge is to achieve integration without damaging the sensor or weakening the composite itself, especially with rigorous processing composites such as prepreg, which require high temperatures and pressures to produce.

In this work, investigate the integration of a PVDF-BTO piezoelectric sensor into prepreg and the ability of the embedded sensor to detect mechanical stresses such as compression, flexure and

tension. In this work, we employed an in-house piezoelectric sensor to examine its response to mechanical stresses, both prior to and following its embedding within a prepreg composite. This study was designed to emphasize the feasibility of integrating sensors into prepreg materials.

5.3 Experimental section

5.3.1 Sample preparation

1.8 g of polyvinylidene fluoride (PVDF; Sigma-Aldrich) powder, 0.2 g of barium titanate (BaTiO₃; 99.9% purity, 100 nm, tetragonal; Nanostructured & Amorphous Materials Inc) powder were poured into a ball-milling container. 4 mL of dimethylformamide (DMF; Alfa Aesar), 0.6 mL of dimethyl sulfoxide (DMSO; Sigma-Aldrich; 65 g L⁻¹) and 6 mL of acetone were added to the container. The mixture was mixed in a high-energy shaker ball-mill (SPEX SamplePrep 8000, Series Mixer/Mill) at 1080 cycles per minute for 20 min with 3 zirconia balls (3.2 g each).

After fabricating the ink, the solution was poured into a syringe (3 mL; Nordson EFD) with a 0.25 mm inner diameter cylindrical steel nozzle (nozzle length = 12.7 mm; Nordson EFD), which was placed into a pneumatically operated dispensing system (Ultimus V combined with HP-7X; Nordson EFD). The dispensing system was mounted on a conventional Fused Filament Fabrication (FFF) 3D printer (Creality, Ender 3 v2) using a custom-made 3D printed adapter. The shape of the films was a 30 × 30 mm² and the printing speed was 20 mm.s⁻¹. During the printing of the film on a glass plate, a dispensing pressure of 420 kPa was used. After printing, the films were placed in a vacuum oven (StableTemp, Model 282A) at 90 °C (10.1 kPa) for 5 h to avoid shrinkage and dry completely the piezo film. The final thickness of the films was measured to be 0.070 ± 0.010 mm.

5.3.2 Polarization process

To pole the samples, the in-house poling station designed by Tao *et al.* [2] was used. This consisted of a heating plate, a silicone bath, and a high voltage power supply (ES60N-10W, γ High Voltage Research Inc). The samples were placed in the silicone bath while ensuring that the side in contact with the glass during printing was the one facing the bottom metal disk in the silicone bath. On top of the film, a 20 × 20 mm² metal plate was used as the second electrode. The temperature of the bath was set to 100 °C while a 3 kV voltage was applied for 1 h. After 1 h, the heating was turned off but the voltage was maintained until the temperature dropped to 60°C. The film was finally

taken out of the silicone bath and washed with detergent (Alconox, Powdered Precision Cleaner) to completely remove the silicone oil.

5.3.3 Sensor and smart composite preparation

To create the sensor from the piezoelectric films, electrodes were added to both sides of the sample to collect the charges when the film is subjected to mechanical stress. As shown in Figure 5-1, $20 \times 20 \text{ mm}^2$ of silver ink (MG Chemicals 842AR) is painted on both sides to create the electrodes. A small band of conductive tape (Xinshi Brand Tape) is attached on both sides to connect the wires to the painted electrodes. The sensors are then electrically insulated from the external environment by encapsulating them in Kapton tape. The complete sensor is shown in Figure 5-1.

We will refer to composites with embedded piezoelectric sensors as smart composites. Sensors were placed between two layers of carbon-reinforced prepreg material (CYCOM® 5320-1, 3K 8 Harness Satin Fabric 36%, Solvay), measuring $100 \times 50 \text{ mm}^2$. The sensors are manually positioned at the center of the rectangular composite, and the prepreg is then cured using a hot press. This process involves compressing the material at a strain equivalent to 40% of the stack-up thickness and maintaining a temperature of 100°C for 5 hours.

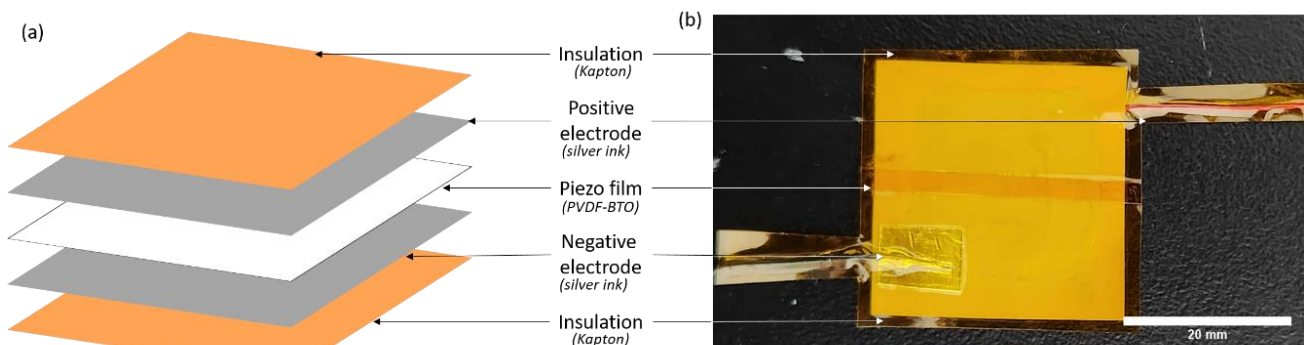


Figure 5-1: (a) schematic of the stack up of layers (b) piezo electric sensor

5.3.4 Testing setup

The sensor and smart composite were subjected to testing in compression, flexure and tension modes using a custom-built test rig. Additionally, due to the highly flexible nature of the sensor, a conventional 3-point flexure machine was found to be inadequate for our testing requirements. Consequently, we designed a custom-built test fixture to enable pure bending of the sensor while ensuring efficient and secure boundary conditions. Detailed mechanical diagrams of the test fixture

are shown in Figure 5-2. Throughout the experiments, both the sensors and the smart composite were connected to a laboratory amplifier (Piezo Lab Amplifier, MEAS Specialties) to facilitate charge collection. The amplifier, operating in charge mode, was connected to an NI-9239 data acquisition system attached to an NI-9162 USB carrier (National Instruments). Data was acquired and logged using a MATLAB interface. Each test was performed on three separate samples, and subsequent data analysis used the calculated means and standard deviations of peak-to-peak voltage for robustness and accuracy.

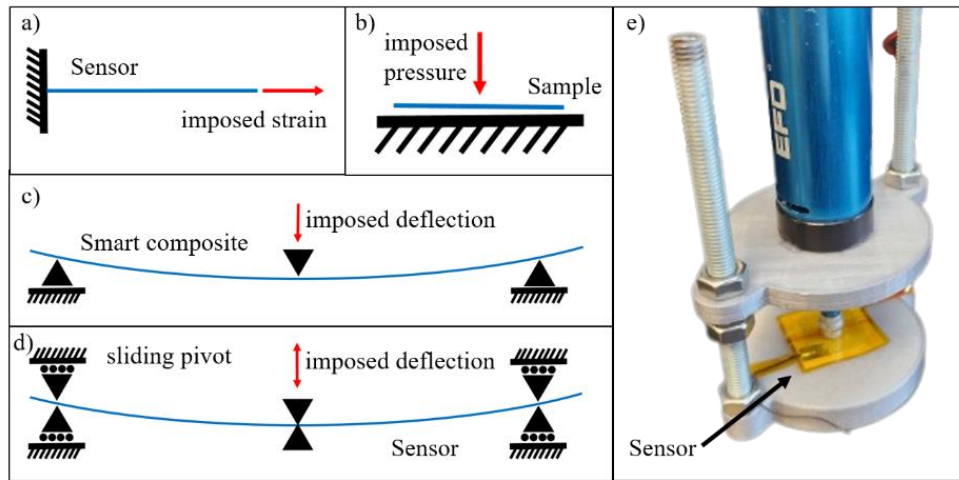


Figure 5-2: Schematic of (a) tension (b) bending (c) 3- point bending and (d) compression testing setup. (e) Photograph of the custom-built compression testing setup.

5.4 Result and discussion

Our experimental findings indicate that both the sensors and the smart composites exhibited significant responses under various mechanical stress conditions. These findings are crucial for understanding and optimizing the behavior of smart composites in diverse real-world applications.

5.4.1 Piezoelectric sensor

The piezoelectric sensor under investigation uses a polymer base of piezoelectric ink derived from polyvinylidene fluoride (PVDF), together with a conductive ink that acts as electrodes. This polymer-based is flexible with a pliability comparable to a sheet of paper. As piezoelectric sensors are more suitable for dynamic applications, the sensors were excited at a frequency of 1 Hz during all the following tests. Figure 5-3.a shows the responses of the sensor during compression (980 kPa), extension (7.6 MPa) and bending (14 mm) tests. The sensor showed a direct correspondence

to the cyclic excitations, maintaining the same frequency of 1 Hz. It was essential to verify the sensor's ability to exhibit reverse polarity, to ensure that the observed signals were coming from the sensor itself and not from external noise such as changes in capacitance due to wire movement. Figure 5-3.b shows an observed reversal in the voltage peak before (0-5 s) and after (5-10 s) reversing the connection of the electrodes to the laboratory amplifier which confirms the presence of piezoelectricity. The relationship between the peak-to-peak output signal of the sensor as a result of bending (Figure 5-3.c), compression (Figure 5-3.d) and stretching (Figure 5-3.e) is shown in Figure 5-3. In all three tests, an increase in excitation resulted in a proportional increase in output signal, further validating the functionality of the sensor. The difference in performance between bending, stretching and compression could be attributed to the difference in the area of the sample subjected to stress. In the case of compression, the mechanical stress is localized to a smaller area, resulting in a lower output. Conversely, in bending and stretching, the entire sample is deformed, which is likely to account for the higher output observed. Regarding the increase in standard deviation in the flexure test (Figure 5-3.c), this could be related to the inherent limitations of our test setup. As the magnitude of deflection increases, the variance in bending conditions could potentially increase, leading to a wider distribution of results.

5.4.2 Smart composite

The same sensors were then embedded between two layers of prepreg material. Figure 5-3 shows the output signal of the sensor when embedded in the composite and subjected to compression (Figure 5-3.d) and 3-point bending (Figure 5-3.f) tests. In the case of compression, the results were similar to those observed when testing the sensor alone - an increase in excitation amplitude resulted in an increase in the voltage output. For the compression test (Figure 5-3.d), we were able to make a direct comparison between the performance of the sensor when tested alone and when embedded in the composite, as the test setup remained consistent. Both the standalone sensor and the smart composite showed a linear correlation of 7.0×10^{-4} V/kPa ($R^2 = 0.9994$) and 2.0×10^{-4} V/kPa ($R^2 = 0.9981$), respectively. Although the sensitivity of the sensor was reduced when embedded in the composite, it continued to perform as expected.

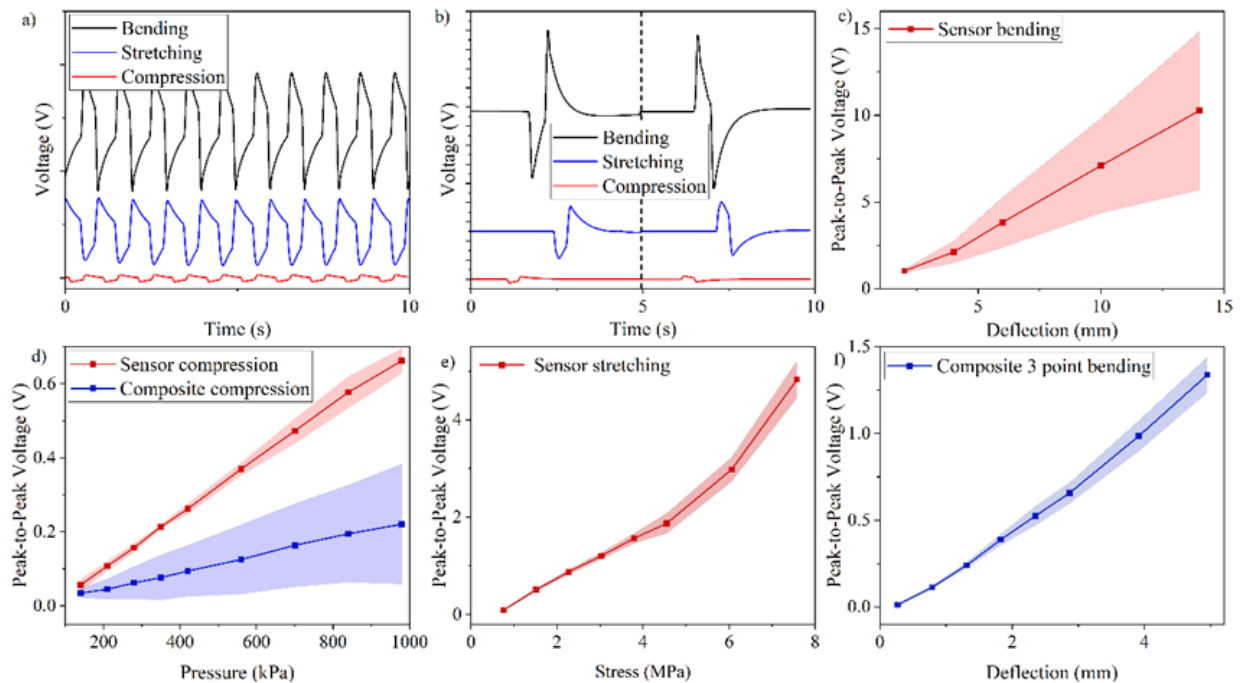


Figure 5-3: Characterization of the sensor and smart composite. (a) Responses of the sensors subjected to compression (980 kPa), stretching (7.6 MPa) and bending (14 mm) (scale: 5 V/div, signals centered at 0 V) (b) Test of reverse polarity on sensor for compression, stretching and bending (c-f) Performance of the sensors and smart composite under varying excitations: (c) bending, (d) compression, (e) stretching and (f) 3-point bending.

5.5 Conclusion

This study demonstrates the feasibility of integrating PVDF-BTO piezoelectric sensors into composite structures. Initial tests showed promising results, with the sensor exhibiting significant sensitivity – up to 10 V as peak-to-peak voltage - to various excitations. In this particular experiment, the chosen prepreg required strenuous processing conditions such as hot pressing. However, the continued operation of the sensor after processing provides encouraging evidence that its integration could be easily extended to various composite manufacturing processes such as infusion, autoclave processing or automated fiber placement. In addition, the sensor retained its functionality even after being embedded in the composite, suggesting a high level of durability and resilience to 100 deg C of press temperature for 5 h during the integration.

The next steps for this research include a more detailed characterization of the sensor and a focused study of the interface between the sensor and the composite, in particular the bonding between layers. While there are still elements to explore and challenges to overcome, these initial findings provide a strong foundation for the integration of 3D printed sensors into composite structures. It is hoped that these advances will simplify the manufacturing of smart structures, and pave the way for a new era in composite technology.

5.6 Acknowledgements

The authors acknowledge the financial support from Fonds de recherche du Québec (FRQNT) Établissement de la relève professorale, NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada) Discovery Grants program, and the MITACS Globalink research internship program. The authors would also like to thank Prof. Louis Laberge Lebel and Prof. Rachid Boukhili for providing access to the hot press and the composite material, respectively.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES

6.1 Introduction

Le travail présenté ci-après consiste une base de résultats préliminaires. Ces derniers ont pour objectif de montrer la faisabilité des idées présentées. Par la suite il sera nécessaire d'effectuer des études plus en détail afin d'obtenir une reproductibilité et d'améliorer les procédures de tests.

6.2 Étude de l'état de surface des films piézoélectriques

De plus amples tests ont été effectués afin de comprendre la raison qui entraîne une différence de propriétés physicochimiques entre les côtés des films piézoélectrique après l'étape de polarisation. Toutefois, l'analyse visuel au moyen d'un microscope optique (Zoom Stéréo Olympus SZX-12)

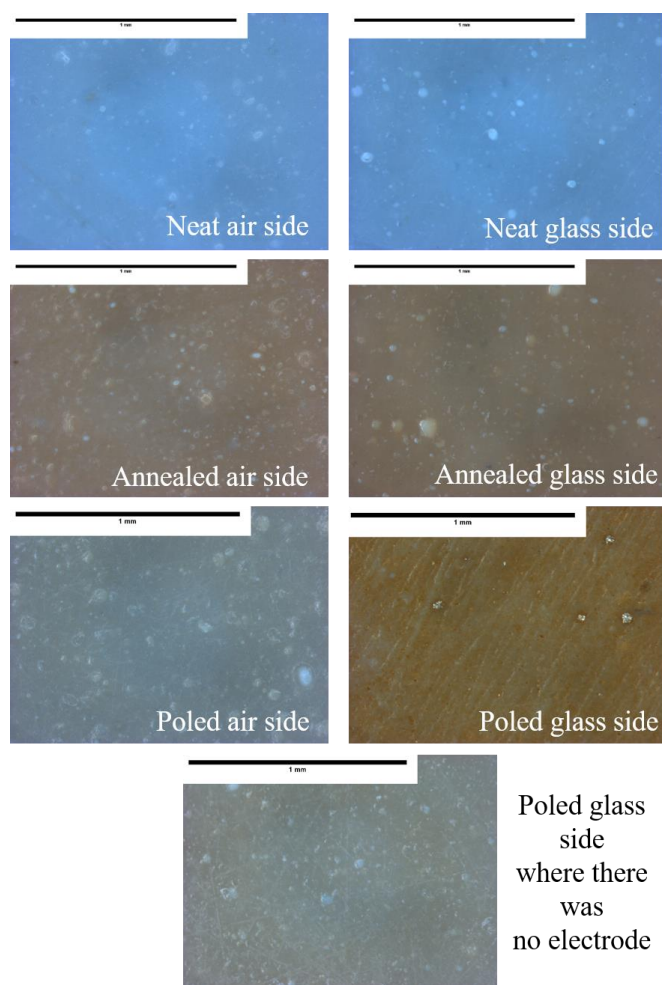


Figure 6-1: Vue microscopique des films piézoélectriques avec un grossissement de 90x (barre de calibration de 1mm)

ne révèle pas clairement de disparités entre les deux côtés des films comme le montre la Figure 6-1. Seulement après la polarisation, pour la partie en contact avec l'électrode, une différence est notable ce qui confirme le fait que la différence entre les côtés est liée à cette étape de polarisation. De même des tests de profilométrie pour connaître l'état de surface des côtés ont été effectués et sont présentés dans le Tableau 6-1. Une fois encore aucun résultat clair se dégage du tableau et il est difficile de tirer des conclusions à partir de ces résultats.

Tableau 6-1: Ra et Rz pour chaque côtés des films piézoélectriques

Sample	Annealed air side	Annealed glass side	Poled air side	Poled air side out	Poled air glass side	Poled air side glass side out
Ra (μm)	10.1	7.37	13.95	32.82	7.88	4.99
Rz (μm)	49.89	45.86	89.64	170.34	43.3	23.62

6.3 Tests sur machine de traction

Pour tenter de réduire l'écart type lors des tests sur les capteurs piézoélectriques, l'utilisation d'une machine DMA (Dynamic Mechanical Analyser) a été envisagé. Ce équipement permet d'appliquer une excitation mécanique (compression, tension, flexion) de manière plus précise que le système fait-maison présenté Section 5.3.4 et donc améliorer la reproductibilité des résultats. Par manque

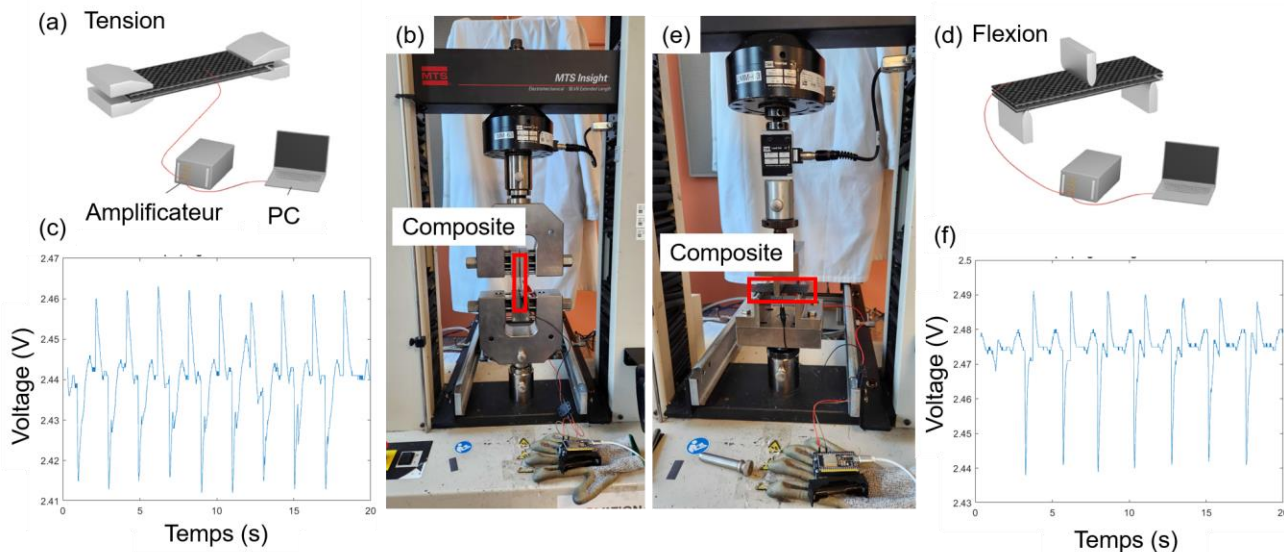


Figure 6-2: Schéma de principe de tests en tension et flexion (a et d). Photo de la machine de tests pour les modes tension et flexion (b et e). Exemple illustratif du signal obtenu par le capteur intégré dans le composite (c et f).

de temps les analyses sur cette DMA non pas pu être effectué. De manière similaire, pour tester le capteur intégré dans le composite une machine de traction a été utilisé (MTS Insight). Comme le présente la Figure 6-2 des tests préliminaires ont été effectués pour quantifier la réponse du capteur piézoélectrique une fois intégré au matériaux composite.

6.4 Capteur complètement imprimé

Afin d'utiliser la gamme complète de possibilités techniques offertes par l'impression 3D, j'ai jugé qu'il était intéressant de se pencher sur l'impression complète du capteur. Comme présenté Figure 6-3, le capteur nécessite plusieurs composants pour fonctionner. Tout d'abord, le matériau piézoélectrique est directement en contact avec les électrodes qui permettent de collecter la charge créée par le matériau piézoélectrique lors de la déformation du capteur. Les électrodes sont ici réalisées à l'aide d'une encre liquide (paillettes d'argent en suspension dans de l'iso-butyl methyl ketone, Ted Pella, Inc.) qui sèche en quelques minutes à l'air ambiant. Cela permet, tout comme

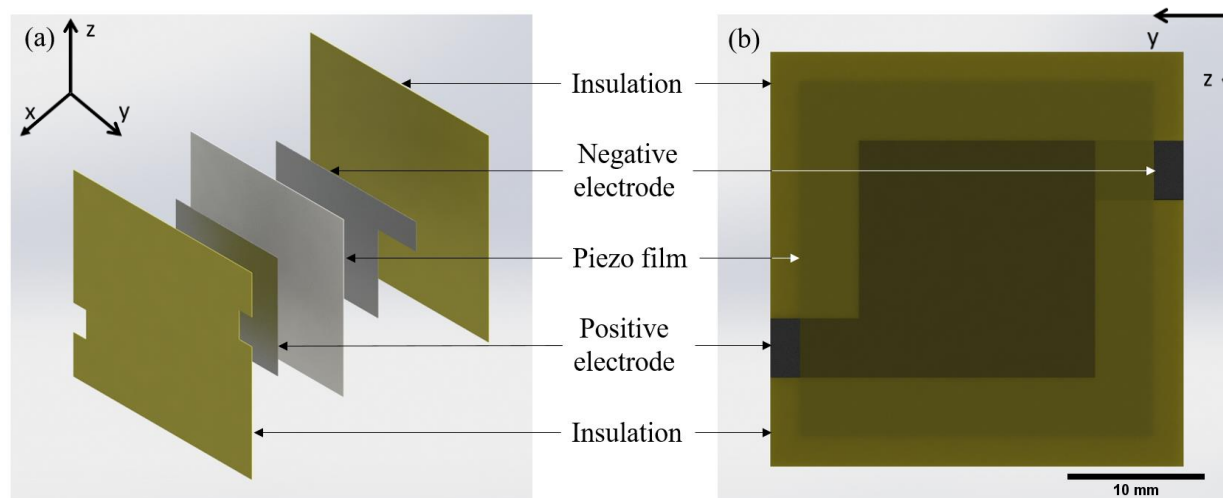


Figure 6-3: Empilement du capteur, vue éclatée (a), vu de dessus en transparence (b) 35x35 mm

pour le PVDF, de fabriquer les électrodes également avec l'imprimante 3D. Pour protéger le capteur des perturbations extérieures et d'éviter tout court-circuit en cas de contact du capteur avec un matériau conducteur, il est nécessaire également d'avoir une couche isolante électriquement. En choisissant un matériau imprimable aussi, cela permet ainsi d'imprimer toutes les couches du capteur à l'aide de la technique de fabrication additive.

6.4.1 Fabrication du capteur complètement imprimé

Pour faciliter la fabrication, le choix a été fait ici d'utiliser le PVDF comme matériau isolant également. Les paramètres d'impressions du PVDF sont les mêmes que ceux décrits dans la Section 5.3.1. L'impression de l'encre conductrice utilise également les mêmes paramètres mais avec une pression plus faible (≈ 5 kPa). Pour faciliter l'impression multi matériaux, deux seringues peuvent être montées à la place de la tête d'impression de l'imprimante 3D, comme représenté Figure 6-4.

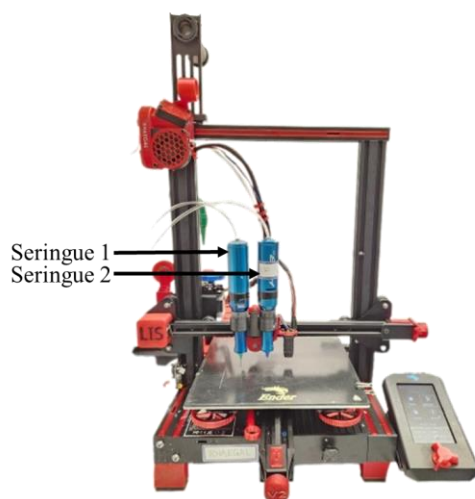


Figure 6-4: Imprimante FFF modifié pouvant accueillir deux seringues sur sa tête d'impression

La Figure 6-5 présente l'empilement couche par couche qui a été réalisé lors de l'impression du capteur. Grâce au séchage rapide de l'encre piézoélectrique et conductrice, il est possible d'imprimer sans attendre très longtemps (3-5 min) toutes les couches en une seule fois.



Figure 6-5: Empilement des différentes couches du capteur: a) PVDF, b) encre conductrice, c) PVDF, d) encre conductrice, e) PVDF

Lorsque la fabrication est terminée, le capteur est mis dans un four sous vide pendant 24 h à 90°C afin de retirer le reste de solvant présent dans ce dernier et de le sécher complètement. Ensuite un champ électrique (2 kV) est appliqué aux bornes du capteur porté à température (100°C) pendant une heure afin d'aligner toutes les chaînes moléculaires et ainsi obtenir le comportement piézoélectrique.

6.4.2 Tests du capteur complètement imprimé

La Figure 6-6 montre le signal électrique capté lorsque le capteur est manuellement déformé. Ensuite, après avoir inversé les bornes du capteur, la même déformation est reproduite et le signal est de nouveau enregistré. Une fois encore il est essentiel de vérifier la capacité du capteur à présenter une polarité inversée, afin de s'assurer que les signaux observés provenaient du capteur lui-même et non d'un bruit externe tel que des changements de capacité dus au mouvement du fil.

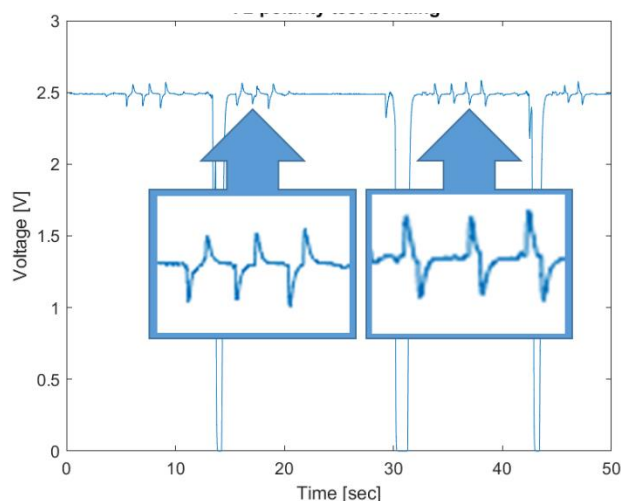


Figure 6-6: Test de polarité

Dans une dernière étape, j'ai étudié la possibilité d'intégrer dans du matériau composite ce capteur imprimé au complet. Comme présenté sur la Figure 6-7, le capteur est placé entre deux morceaux de composite préimprégné non durci. Ensuite le préimprégné est durci sous une presse chaude (120°C) pendant 8 min. La presse est réglée pour comprimer le composite à 40 % de son épaisseur initiale.

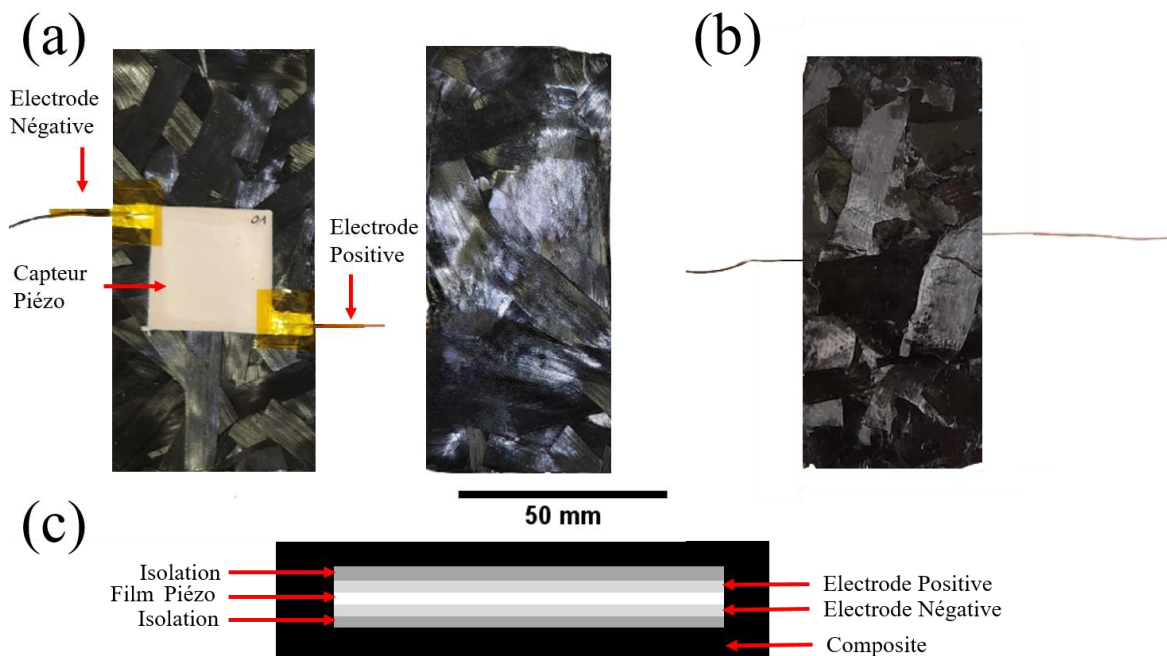


Figure 6-7: (a) capteur sur le composite et couche de supérieur de composite avant durcissement du composite (b) capteur incorporé entre les deux morceaux de composites après durcissement (c) schéma de l'empilement final

Ensuite, j'ai effectué une étape de tests de vérification de bon fonctionnement du capteur intégré dans le composite après la phase du durcissement. À l'aide du mécanisme de compression présenté Figure 5-2, différentes valeurs de pressions cycliques à une fréquence de 1 Hz ont été appliquées sur composite au niveau du capteur. La Figure 6-8 présente le résultat de ses tests. L'amplitude pics à pics donnée par le capteur en fonction de la pression appliquée sur le composite y est présentée, et ce pour la connexion directe et indirecte (électrodes branchées dans un sens puis inversion du branchement). Pour de faibles pressions, le signal augmente de façon linéaire jusqu'à un palier autour de 300 kPa. Ce phénomène de saturation peut s'expliquer par le fait que le capteur est précontraint dans le composite ce qui réduit sa plage de fonctionnement.

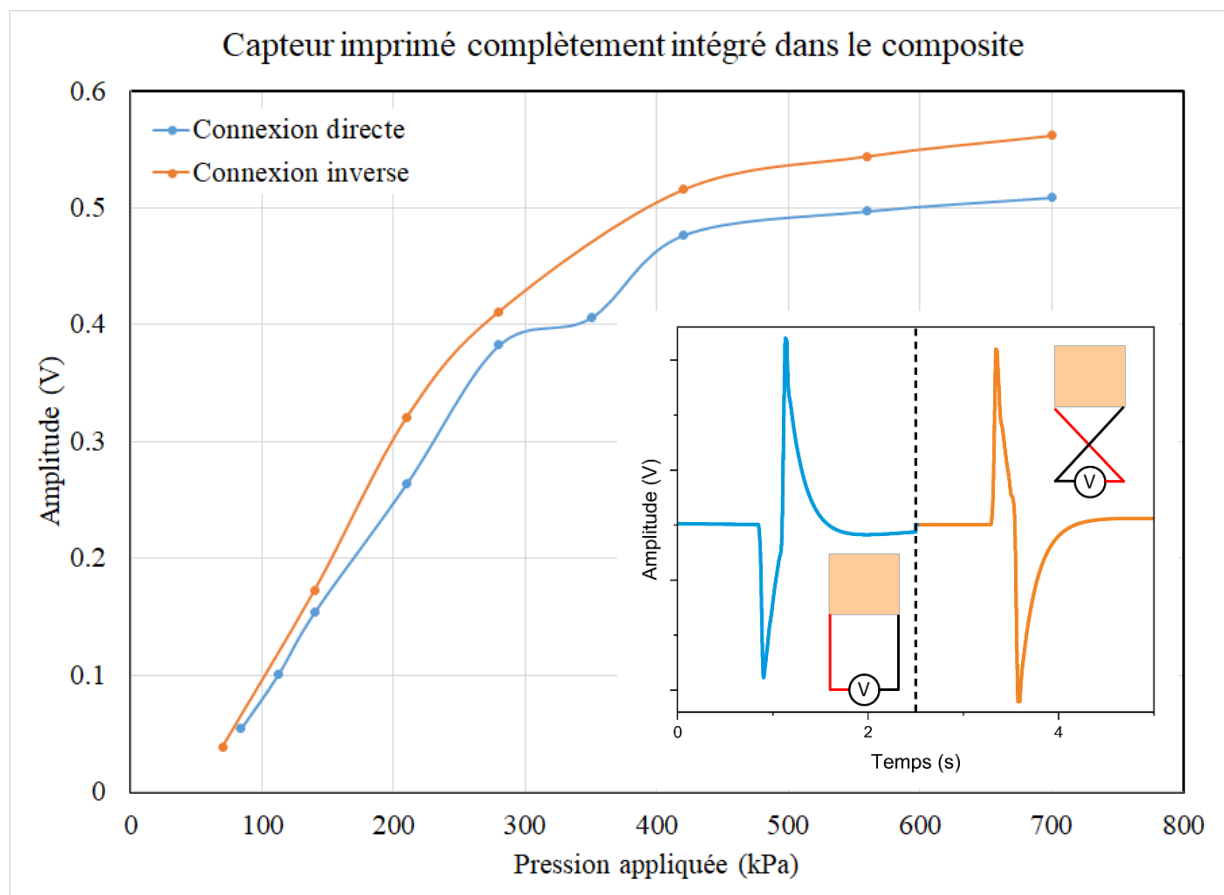


Figure 6-8: Amplitude pic à pic du signal résultant du capteur complètement imprimé et intégré dans le composite pour différentes valeurs de compression

6.5 Développement d'une nouvelle forme de capteur

Afin d'utiliser ce potentiel, j'ai réfléchi au développement d'une nouvelle forme de capteur piézoélectrique, imprimable et qui serait capable de détecter la direction de la force appliquée. Pour cela, l'idée est de s'inspirer du fonctionnement des jauges de déformation. Elles se constituent d'un fil résistif disposé d'une certaine manière et le principe de fonctionnement d'une jauge de contrainte est le suivant. Lorsque le matériau sur lequel la jauge est collée se déforme, la jauge se déforme également. Cela entraîne donc une variation de la longueur du fil résistif et donc un changement de la valeur de la résistance de la jauge qui peut être mesuré. Comme présenté sur la

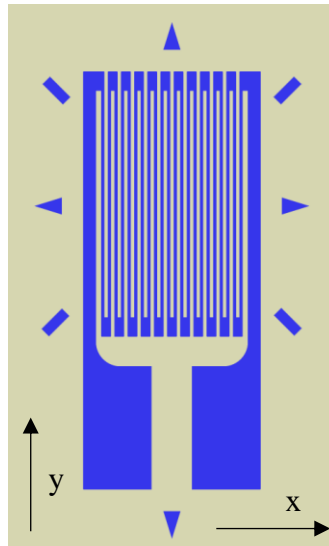


Figure 6-9: Schéma d'une jauge de déformation

Figure 6-9, la longueur des fils est plus grande selon la direction y que la direction x ce qui permet de connaître la direction de la déformation. En effet, une déformation selon y entrainera une plus grande variation de la longueur du fil par rapport à une variation selon x. Le dispositif pour réaliser ces tests est présenté Figure 6-10.

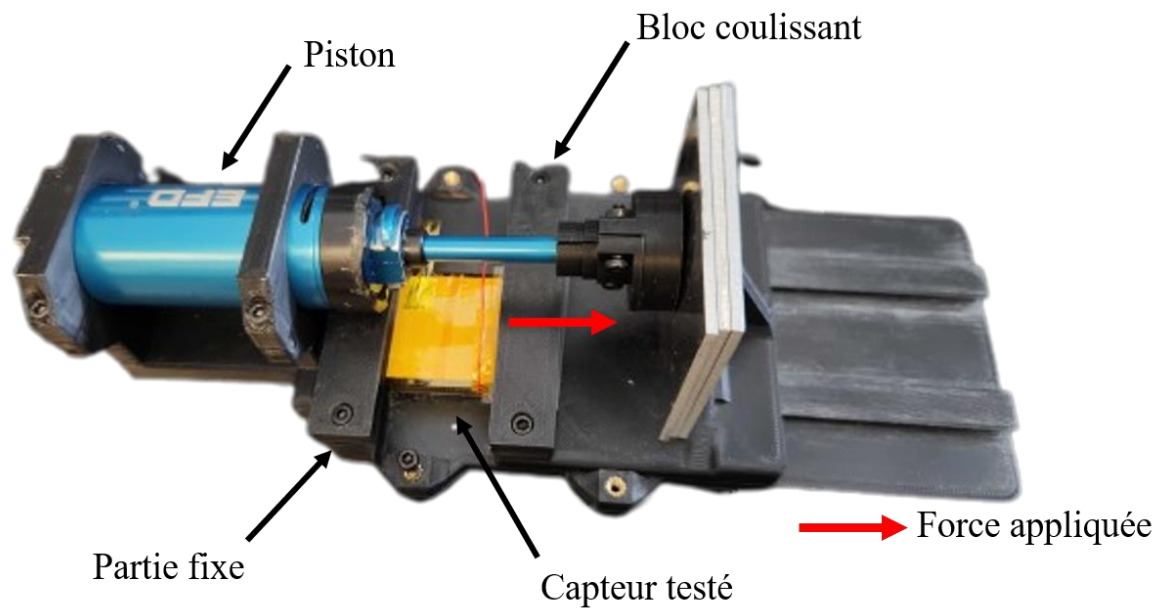


Figure 6-10: Dispositif d'essai de traction réalisé en interne

Selon ce même principe, en adoptant une forme de capteur similaire aux jauges de déformations, une déformation selon l'axe y déformera une plus grande quantité de matière piézoélectrique et ainsi le signal sera plus élevé que sur l'axe x.

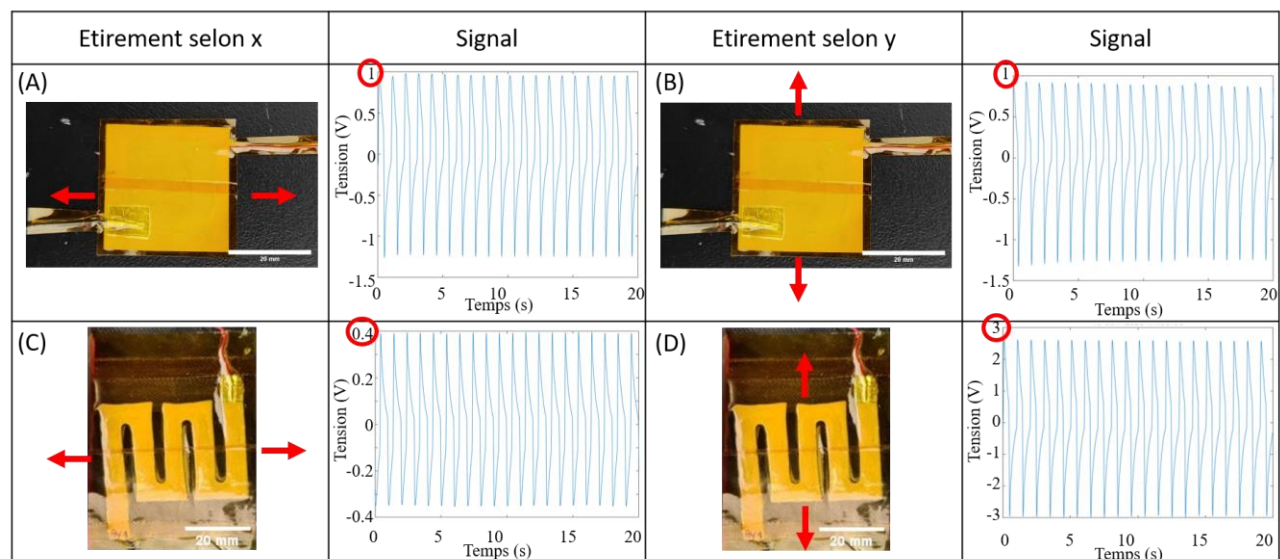


Figure 6-11: Comparaison du signal de sortie du capteur en forme carré et jauge de déformation lors d'une déformation selon l'axe x (A et C) et selon l'axe y (B et D)

Les tests ont été effectués en suivant la même procédure que dans la section 5.3.4, c.-à-d. une excitation en traction cyclique avec une fréquence de 1 Hz pour un contrainte de 4 MPa. Les résultats de ces tests sont représentés Figure 6-11. Pour la traction du capteur de base (de forme carrée) l'amplitude du signal est la même pour une excitation sur l'axe x et y (≈ 2 V). Pour le capteur en forme de jauge de déformation, comme attendu par la théorie, il y a une différence d'amplitude entre les deux directions. Lors de la traction selon l'axe y, l'amplitude du signal est 7.5 fois supérieure à celle selon l'axe x (≈ 6 V contre ≈ 0.8 V respectivement).

Les étapes d'après seraient donc de réaliser d'autres tests afin de quantifier la reproductibilité de ces résultats, notamment par rapport au rapport signal en x / signal en y. Comme montré Figure 6-12.A, il serait également intéressant de faire varier la quantité de matière sur l'axe x et y afin d'étudier l'impact sur le ratio du signal lors de la traction selon ces deux axes. Enfin, comme illustré Figure 6-12.B, comme pour les jauges de déformations traditionnelles, l'utilisation de deux

capteurs formant un angle de 90° entre eux permettrait également de connaître la direction de la force appliquée sur les capteurs ou sur la structure dans laquelle ils seront intégrés.

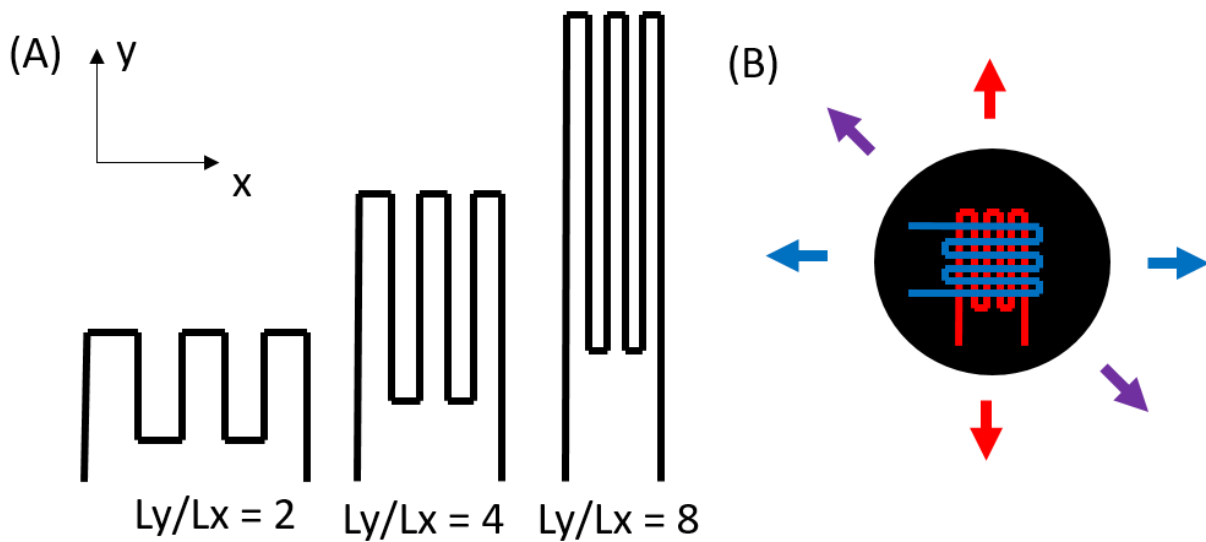


Figure 6-12: (A) Différentes formes de capteurs avec une variation du ratio L_y/L_x (B) Concept d'utilisation de deux capteurs pour détecter la direction d'une force appliqué sur une structure.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Cette recherche détaille le processus de fabrication et d'intégration de capteurs piézoélectriques, en mettant un accent particulier sur l'étude des transformations physico-chimiques qui surviennent lors de la polarisation dans la création de films piézoélectriques. Les analyses, menées à l'aide de techniques telles que la FTIR et la XRD, ont révélé une augmentation de la phase β piézoélectrique dans le nanocomposite, bien que sa distribution ne soit pas uniforme. Cette étude sert de guide pour améliorer les matériaux à base de PVDF pour diverses applications, contribuant ainsi à l'avancement du domaine.

Par la suite, l'étude s'est concentrée sur la création de capteurs et leur intégration dans des matériaux composites, démontrant la faisabilité de leur encapsulation sans dommage, même dans des conditions de polymérisation rigoureuses. En outre, l'utilisation optimale de la technologie d'impression 3D a permis de développer une nouvelle méthode de fabrication de capteurs, offrant une plus grande flexibilité dans la conception et une sensibilité accrue à différents types de déformations, ouvrant ainsi la voie à des processus de production automatisés et à des possibilités élargies dans la conception et la fabrication de capteurs.

Bien que ces résultats soient encourageant il reste encore du travail pour arriver à une solution mature. Il est impératif d'assurer une déformation cohésive entre le capteur et son hôte composite. Cela garantit que les résultats des tests représentent la déformation du composite plutôt que le détachement du capteur. Des simulations FEM peuvent être effectuées pour aider à visualiser le comportement du PVDF à l'intérieur du composite. Il sera ainsi possible de discerner les forces de décollement entre le capteur et le composite lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques. Grâce à cette simulation, la structure stratifiée des composites avec des capteurs PVDF intégrés sera reproduit, puis soumise à des stimuli mécaniques tels que la tension ou la flexion pour obtenir la valeur de décollement. Pour améliorer la précision de la simulation, des essais mécaniques tels que la traction et la flexion seront effectués. Les résultats seront ensuite introduits dans la simulation FEM.

Dans le même temps, pour obtenir des données réelles sur le décollement, il est possible d'utiliser une technique dans laquelle un film PVDF est collé sur une couche composite pré-imprégnée. Après le durcissement, des outils spécialisés, tels que le Positest de DeFelsko, permettront de mesurer la force nécessaire au détachement du film PVDF. Si la simulation produit une force plus

élevée que le test réel, cela indique qu'il est nécessaire d'améliorer l'adhésion du PVDF au composite.

Après avoir maîtrisé les paramètres de production des capteurs, des lots de FPS seront produits. Ils seront soumis ensuite à divers stimuli mécaniques (compression, tension, flexion) par l'intermédiaire de la DMA afin de déterminer leur sensibilité et leur plage opérationnelle. Cette analyse permettra également de déterminer la longévité du capteur sous l'effet de contraintes répétées.

L'intégration de tout matériau étranger dans les composites risque de les affaiblir et d'entraîner des fissures ou une délamination. Cependant, la fabrication additive (AM) permet de modifier facilement la géométrie et la taille des capteurs. Ainsi une autre direction à étudier est de minimiser l'impact de l'intégration en modifiant les dimensions des capteurs et en testant les versions modifiées sur des composites autonomes. Pour cela l'étude de comment l'intégration des capteurs à différentes positions dans le composite affecte son intégrité structurelle et ses performances devra être effectué.

La dernière phase consiste à incorporer le FPS optimisé dans les composites et à les soumettre à divers essais mécaniques. Ces évaluations, axées sur des formes adaptées au maintien des propriétés des composites et sur des rapports x/y optimisés, mettront en lumière la sensibilité des capteurs et leur portée opérationnelle.

Dans l'ensemble, cette recherche visera à établir un guide complet pour la création de composites intelligents intégrés à des capteurs, fournissant un retour d'information sur les contraintes en temps réel.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans l'ensemble, cette étude complète englobe des recherches sur les transformations physico-chimiques permettant l'obtention de la piézoélectricité, l'intégration de capteurs dans des matériaux composites et l'utilisation innovante de la technologie de l'impression 3D. Les résultats apportent des informations précieuses dans ce domaine et ouvrent la voie à des avancées dans le développement et l'application des capteurs piézoélectriques. Ce travail permet de passer d'une poudre du polymère ayant des propriétés piézoélectriques jusqu'à la création d'un matériau intelligent ayant des caractéristiques mécaniques intéressantes, car fait de matériau composite tout en étant capable de produire de la donnée sur son état grâce au capteur piézoélectrique intégré dedans. Ainsi la méthode de fabrication de capteurs piézoélectrique présentée dans ce travail de maîtrise permet une utilisation très versatile de ces derniers. En addition, en suivant le plan proposé pour la suite de ce travail, de tels avancées nous rapprocheront d'applications industrielles potentielles, notamment la surveillance de la santé des structures (SHM) dans les bras robotisés en matériaux composites. D'ailleurs, sur ce sujet j'aimerais présenter mon idée de travail futur qui serait intéressant d'étudier.

Yoon *et al.* présentent une méthode novatrice permettant à partir de mesure locale de déformation d'un matériau composite - au moyen de jauges d'extensométrie collées sur la surface – de retrouver le champ de contraintes sur le matériau au complet et ainsi détecter l'apparition de fissure dans le matériau.[40] En combinant ces travaux à ce travail de recherche, nous pouvons imaginer remplacer les jauges de déformations par les capteurs imprimés afin d'optimiser la forme et/ou la position de la prise de mesure locale tout en simplifiant la mesure. En effet, les capteurs piézoélectriques ne nécessitent pas d'alimentation pour fonctionner et de plus, comme ils sont flexibles, ils travaillent à des déformations mécaniques plus élevées que les jauges de déformations. À cela s'ajoute le fait que, comme démontré dans ce travail, ces derniers peuvent également être directement intégrés dans le composite afin de les protéger de l'environnement extérieur et d'obtenir une mesure au plus proche du matériau possible.

La force des matériaux piézoélectrique est également qu'ils peuvent jouer le rôle d'actuateur et de capteurs. Ainsi, en s'inspirant du travail de Ai *et al.* il est possible d'imaginer un moyen de faire du SHM en intégrant deux films piézoélectriques dans un matériau composite.[125] Pour présenter mon idée de travail futur possible dans un plus long terme, la Figure 8-1 est présente. Le premier

film joue le rôle d'actuateur en créant une vibration à une fréquence donnée (représenté en rouge sur le schéma). Ensuite le second film joue le rôle de capteur et est capable de détecter cette

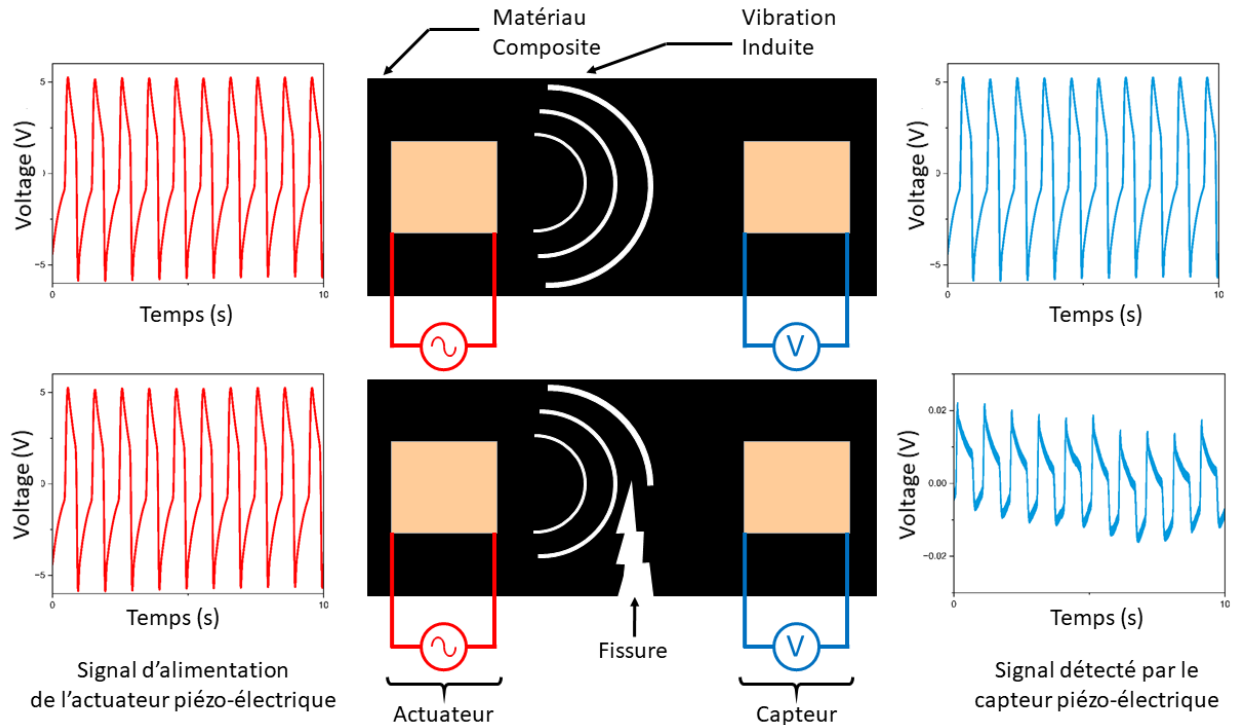


Figure 8-1: Schéma de principe de SHM avec un film piézoélectrique jouant le rôle d'actuateur et l'autre de capteur

vibration (représenté en bleu). Lorsque le composite est endommagé, la propagation de la vibration dans le matériau sera modifiée tout comme le signal reçu par le capteur et ainsi un bris peut être identifié.

Toutefois, afin de pouvoir utiliser le plein potentiel des capteurs développés dans cette étude, il est nécessaire d'approfondir l'analyse de leurs caractéristiques. Notamment être capable de quantifier la sensibilité de ces derniers afin de trouver la plus petite variation détectable. Aussi, une analyse permettant de connaître la sensibilité des capteurs aux perturbations extérieures pouvant engendrer du bruit dans la mesure serait intéressante.

RÉFÉRENCES

- [1] C. Lee et J. A. Tarbuton, "Electric Poling-assisted Additive Manufacturing Process for Lead-free Piezoelectric Device Fabrication," vol. 1, p. 320-326, 2015, 320.
- [2] R. Tao *et al.*, "Fused filament fabrication of PVDF films for piezoelectric sensing and energy harvesting applications," 2022.
- [3] X. Cai *et al.*, "A critical analysis of the α , β and γ phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR," vol. 7, n^o. 25, p. 15382-15389, 2017, 15382.
- [4] P. Martins, A. C. Lopes et S. Lanceros-Mendez, "Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications," vol. 39, n^o. 4, p. 683-706, 2014, 683.
- [5] J. Pu *et al.*, "Piezoelectric actuation of direct-write electrospun fibers," vol. 164, n^o. 1-2, p. 131-136, 2010, 131.
- [6] S. Mishra *et al.*, "Advances in Piezoelectric Polymer Composites for Energy Harvesting Applications: A Systematic Review," vol. 304, n^o. 1, 2019, 1800463.
- [7] A. Takeno *et al.*, "Preparation and electrical properties of γ form poly(vinylidene fluoride) thin film by vapour deposition in the presence of an electric field," vol. 202, n^o. 2, p. 213-220, 1991, 213.
- [8] N. A. Shepelin *et al.*, "New developments in composites, copolymer technologies and processing techniques for flexible fluoropolymer piezoelectric generators for efficient energy harvesting," vol. 12, n^o. 4, p. 1143-1176, 2019, 1143.
- [9] R. D. Farahani, L. L. Lebel et D. Therriault, "Processing parameters investigation for the fabrication of self-supported and freeform polymeric microstructures using ultraviolet-assisted three-dimensional printing," vol. 24, n^o. 5, 2014, 055020.
- [10] Z. He *et al.*, "Electrospun PVDF Nanofibers for Piezoelectric Applications: A Review of the Influence of Electrospinning Parameters on the beta Phase and Crystallinity Enhancement," vol. 13, n^o. 2, Jan 6 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33418962>
- [11] H. Na, P. Chen et S.-C. Wong, "Adhesion Energy of Electrospun PVDF," vol. 1, p. 13-18, 2012, 13.
- [12] Y. Hu et Z. L. Wang, "Recent progress in piezoelectric nanogenerators as a sustainable power source in self-powered systems and active sensors," vol. 14, p. 3-14, 2015, 3.
- [13] J. Curie et P. Curie, "Development by pressure of polar electricity in hemihedral crystals with inclined faces," vol. 3, p. 90, 1880.
- [14] G. Lippmann, *Principe de la conservation de l'électricité, ou second principe de la théorie des phénomènes électriques*: J. Phys. Theor. Appl, 1881.
- [15] *IEEE Standard on Piezoelectricity*, 1987.
- [16] K. I. Park *et al.*, "Piezoelectric BaTiO₃ thin film nanogenerator on plastic substrates," vol. 10, n^o. 12, p. 4939-43, Dec 8 2010. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21050010>

- [17] R. Yang *et al.*, "Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires," vol. 4, n^o. 1, p. 34-9, Jan 2009. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/19119280>
- [18] Z. Chen *et al.*, "3D printing of piezoelectric element for energy focusing and ultrasonic sensing," vol. 27, p. 78-86, 2016, 78.
- [19] S. Bodkhe *et al.*, "One-Step Solvent Evaporation-Assisted 3D Printing of Piezoelectric PVDF Nanocomposite Structures," vol. 9, n^o. 24, p. 20833-20842, Jun 21 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28553704>
- [20] E. Suaste-Gomez *et al.*, "Developing an Ear Prosthesis Fabricated in Polyvinylidene Fluoride by a 3D Printer with Sensory Intrinsic Properties of Pressure and Temperature," vol. 16, n^o. 3, Mar 4 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26959026>
- [21] P. R. Chalker *et al.*, "Rapid Prototyping Methodologies for Ceramic Micro Components," vol. 154, p. 1-7, 2009, 1.
- [22] E. Tarasova *et al.*, "Layering laser-assisted sintering of functional graded porous PZT ceramoplasts," vol. 86, n^o. 11, p. 1121-1129, 2013, 1121.
- [23] S. Z. Guo *et al.*, "Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems," vol. 9, n^o. 24, p. 4118-22, Dec 20 2013. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23824963>
- [24] W. Huang *et al.*, "Microstructure, Mechanical, and Biological Properties of Porous Poly(vinylidene fluoride) Scaffolds Fabricated by Selective Laser Sintering," vol. 2015, p. 1-9, 2015, 1.
- [25] Y. Yang *et al.*, "Three dimensional printing of high dielectric capacitor using projection based stereolithography method," vol. 22, p. 414-421, 2016, 414.
- [26] S. Men *et al.*, "Effects of annealing time on physical and mechanical properties of PVDF microporous membranes by a melt extrusion-stretching process," vol. 32, n^o. 6, p. 2397-2408, 2021, 2397.
- [27] A. Ziabicki, "Fundamentals of fibre formation: The science of fibre spinning and drawing," communication présentée à, 1976.
- [28] Z. H. Liu *et al.*, "Piezoelectric properties of PVDF/MWCNT nanofiber using near-field electrospinning," vol. 193, p. 13-24, 2013, 13.
- [29] J. B. Lando et W. W. Doll, "The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure," vol. 2, n^o. 2, p. 205-218, 2006, 205.
- [30] G. Cortili et G. Zerbi, "Further infra-red data on polyvinylidene fluoride," vol. 23, n^o. 7, p. 2216-2218, 1967, 2216.
- [31] L. Ruan *et al.*, "Properties and Applications of the beta Phase Poly(vinylidene fluoride)," vol. 10, n^o. 3, Feb 26 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30966263>

- [32] T. Boccaccio *et al.*, "Characterization of PVDF membranes by vibrational spectroscopy," vol. 210, n° 2, p. 315-329, 2002, 315.
- [33] J. Zheng *et al.*, "Polymorphism Control of Poly(vinylidene fluoride) through Electrospinning," vol. 28, n° 22, p. 2159-2162, 2007, 2159.
- [34] D. M. Esterly et B. J. Love, "Phase transformation to β -poly(vinylidene fluoride) by milling," vol. 42, n° 1, p. 91-97, 2004, 91.
- [35] R. Gregorio, "Determination of the α , β , and γ crystalline phases of poly(vinylidene fluoride) films prepared at different conditions," vol. 100, n° 4, p. 3272-3279, 2006, 3272.
- [36] G. Mago, D. M. Kalyon et F. T. Fisher, "Membranes of Polyvinylidene Fluoride and PVDF Nanocomposites with Carbon Nanotubes via Immersion Precipitation," vol. 2008, p. 1-8, 2008, 1.
- [37] M. Yuan *et al.*, "Biocompatible nanogenerators through high piezoelectric coefficient 0.5Ba(Zr0.2Ti0.8)O3-0.5(Ba0.7Ca0.3)TiO3 nanowires for in-vivo applications," vol. 26, n° 44, p. 7432-7, Nov 26 2014. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25257019>
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201402868>
- [38] Z. Liu, P. Maréchal et R. Jérôme, "Melting and crystallization of poly(vinylidene fluoride) blended with polyamide 6," vol. 38, n° 20, p. 5149-5153, 1997, 5149.
- [39] P. Jiao *et al.*, "Piezoelectric Sensing Techniques in Structural Health Monitoring: A State-of-the-Art Review," vol. 20, n° 13, Jul 3 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32635286>
- [40] J. Yoon *et al.*, "Deep neural network-based structural health monitoring technique for real-time crack detection and localization using strain gauge sensors," vol. 12, n° 1, p. 20204, Nov 23 2022. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36418390>
<https://www.nature.com/articles/s41598-022-24269-4.pdf>
- [41] F. L. Marques dos Santos *et al.*, "The use of strain gauges in vibration-based damage detection," vol. 628, 2015, 012119.
- [42] M. Ussorio *et al.*, "Modifications to FBG sensor spectra due to matrix cracking in a GFRP composite," vol. 20, n° 1-2, p. 111-118, 2006, 111.
- [43] E. Akay *et al.*, "Monitoring Poisson's Ratio Degradation of FRP Composites under Fatigue Loading Using Biaxially Embedded FBG Sensors," vol. 9, n° 9, Sep 19 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28773901>
- [44] M. Castaings et B. Hosten, "Ultrasonic guided waves for health monitoring of high-pressure composite tanks," vol. 41, n° 8, p. 648-655, 2008, 648.
- [45] W. Harizi *et al.*, "Mechanical damage characterization of glass fiber-reinforced polymer laminates by ultrasonic maps," vol. 70, p. 131-137, 2015, 131.
- [46] H. Stéphane, "Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère.," 2002.

- [47] A. Marec, J. H. Thomas et R. El Guerjouma, "Damage characterization of polymer-based composite materials: Multivariable analysis and wavelet transform for clustering acoustic emission data," vol. 22, n° 6, p. 1441-1464, 2008, 1441.
- [48] C. Meola *et al.*, "Non-destructive evaluation of aerospace materials with lock-in thermography," vol. 13, n° 3, p. 380-388, 2006, 380.
- [49] C. Colombo, L. Vergani et M. Burman, "Static and fatigue characterisation of new basalt fibre reinforced composites," vol. 94, n° 3, p. 1165-1174, 2012, 1165.
- [50] Y. M. H. C. T. Pan, Liwei Lin, Ying-Chung Chen, *Design and Fabrication of Self-Powered Micro-Harvesters: Rotating and Vibrating Micro-Power Systems*, 2014.
- [51] M. K. Sapana Ranwa, "Sensing Materials: Ceramics," dans *Encyclopedia of Sensors and Biosensors*, 2023.
- [52] Y.-G. Kim *et al.*, "Piezoelectric strain sensor with high sensitivity and high stretchability based on kirigami design cutting," vol. 6, n° 1, 2022.
- [53] E. Guzman *et al.*, "Survivability of integrated PVDF film sensors to accelerated ageing conditions in aeronautical/aerospace structures," vol. 22, n° 6, 2013, 065020.
- [54] M. Lin et F.-K. Chang, "The manufacture of composite structures with a built-in network of piezoceramics," vol. 62, n° 7-8, p. 919-939, 2002, 919.
- [55] H. Q. Ali *et al.*, "Experimental study on dynamic behavior of woven carbon fabric laminates using in-house piezoelectric sensors," vol. 28, n° 10, 2019, 105004.
- [56] X. Chen *et al.*, "In-situ damage self-monitoring of fiber-reinforced composite by integrating self-powered ZnO nanowires decorated carbon fabric," vol. 248, 2023, 110368.
- [57] Y. K. Fuh *et al.*, "A fully packaged self-powered sensor based on near-field electrospun arrays of poly(vinylidene fluoride) nano/micro fibers," vol. 12, n° 2, p. 136-145, 2018, 136.
- [58] M. A. G. Ghazaleh Haghiashtiani, Ping Zhao, "Poling of PVDF matrix composites for integrated structural load sensing," 2014.
- [59] M. Greminger et G. Haghiashtiani, "Multiscale modeling of PVDF matrix carbon fiber composites," vol. 25, n° 4, 2017, 045007.
- [60] G. Haghiashtiani et M. A. Greminger, "Fabrication, polarization, and characterization of PVDF matrix composites for integrated structural load sensing," vol. 24, n° 4, 2015, 045038.
- [61] A. Jain *et al.*, "Impact and acoustic emission performance of polyvinylidene fluoride sensor embedded in glass fiber-reinforced polymer composite structure," vol. 29, n° 5, p. 354-361, 2020, 354.
- [62] S. R. H. Vivek T. Rathod, and D. Roy. Mahapatra, "Strength and fatigue life evaluation of composite laminate with embedded sensors," 2014.
- [63] E. Guzmán, J. Cugnoni et T. Gmür, "Monitoring of composite structures using a network of integrated PVDF film transducers," vol. 24, n° 5, 2015, 055017.
- [64] B. X. Mohamad Fotouhi, Thomas Pozegic, Meisam Jalalvand, Ian Hamerton, Michael R. Wisnom., "High performance piezo electric nanocomposite sensor nodes for structural

- health monitoring," communication présentée à 21st International Conference on Composite Materials, 2017.
- [65] X.-Q. Z. Wei-Guo Guo, Jian-jun Wang, "Detectability comparison of the sensors embedded in glass-epoxy woven compositity laminates," communication présentée à 27TH INTERNATIONAL CONGRESS OF THE AERONAUTICAL SCIENCES, 2010.
- [66] C. Tuloup *et al.*, "On the manufacturing, integration, and wiring techniques of in situ piezoelectric devices for the manufacturing and structural health monitoring of polymer-matrix composites: A literature review," vol. 30, n°. 16, p. 2351-2381, 2019, 2351.
- [67] H. Li *et al.*, "Solvent-assisted precipitation direct-write printing toward in-suit oriented β -phase polyvinylidene fluoride with tunable microarchitectures for energy harvesting and self-powered sensing," vol. 29, 2022, 101633.
- [68] J. Fan *et al.*, "Electric poling-assisted additive manufacturing technique for piezoelectric active poly(vinylidene fluoride) films: Towards fully three-dimensional printed functional materials," vol. 60, 2022, 103248.
- [69] H. Li *et al.*, "Fully Printed Flexible Piezoelectric Nanogenerators with Triethoxyvinylsilane (TEVS) Coated Barium Titanate (BTO) Nanoparticles for Energy Harvesting and Self-Powered Sensing," vol. 307, n°. 9, 2022, 2200235.
- [70] J. Fan *et al.*, "Effect of Additive Manufacturing on β -Phase Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Capacitive Temperature Sensors," vol. 24, n°. 11, 2022, 2200485.
- [71] A. Renteria *et al.*, "Direct ink write multi-material printing of PDMS-BTO composites with MWCNT electrodes for flexible force sensors," vol. 7, n°. 1, 2022, 015001.
- [72] R. Tao *et al.*, "Multi-material fused filament fabrication of flexible 3D piezoelectric nanocomposite lattices for pressure sensing and energy harvesting applications," vol. 29, 2022, 101596.
- [73] R. Bernasconi *et al.*, "Hybrid additive manufacturing of a piezopolymer-based inertial sensor," vol. 59, 2022, 103091.
- [74] Y. Du *et al.*, "Hybrid printing of wearable piezoelectric sensors," vol. 90, 2021, 106522.
- [75] K. K. Baelz et A. Hunt, "P(VDF-TrFE-CTFE) Actuators with Inkjet Printed Electrodes," communication présentée à IEEE 7th International Conference on Control, 2019.
- [76] M. A. Ali *et al.*, "Recent Advances in 3D Printing of Biomedical Sensing Devices," vol. 32, n°. 9, Feb 23 2022. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/36324737>
- [77] S. Bodkhe *et al.*, "Coextrusion of Multifunctional Smart Sensors," vol. 20, n°. 10, 2018, 1800206.
- [78] S. Bodkhe *et al.*, "Piezoelectric composite, ink and ink cartridge for 3D printing, bifunctional material comprising the piezoelectric composite, manufacture and uses thereof " USA n°. , 2017.
- [79] S. Bodkhe *et al.*, "Simultaneous 3D Printing and Poling of PVDF and Its Nanocomposites," vol. 1, n°. 6, p. 2474-2482, 2018, 2474.

- [80] Z. Wang *et al.*, "3D-printed flexible, Ag-coated PNN-PZT ceramic-polymer grid-composite for electromechanical energy conversion," vol. 73, 2020, 104737.
- [81] X. Lu, H. Qu et M. Skorobogatiy, "Piezoelectric Micro- and Nanostructured Fibers Fabricated from Thermoplastic Nanocomposites Using a Fiber Drawing Technique: Comparative Study and Potential Applications," vol. 11, n^o. 2, p. 2103-2114, Feb 28 2017. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28195706>
- [82] Z. Huo *et al.*, "High-performance Sb-doped p-ZnO NW films for self-powered piezoelectric strain sensors," vol. 73, 2020, 104744.
- [83] X. Wang *et al.*, "Subatomic deformation driven by vertical piezoelectricity from CdS ultrathin films," vol. 2, n^o. 7, p. e1600209, Jul 2016. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27419234>
- [84] Y. Wu *et al.*, "Insect-scale fast moving and ultrarobust soft robot," vol. 4, n^o. 32, Jul 31 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/33137774>
- [85] N. Li *et al.*, "Direct Powering a Real Cardiac Pacemaker by Natural Energy of a Heartbeat," vol. 13, n^o. 3, p. 2822-2830, Mar 26 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30784259>
- [86] Y. Zhang *et al.*, "Ferroelectret materials and devices for energy harvesting applications," vol. 57, p. 118-140, 2019, 118.
- [87] S. Bodkhe et P. Ermanni, "Challenges in 3D printing of piezoelectric materials," vol. 2, n^o. 2, 2019, 022001.
- [88] G. Kalimuldina *et al.*, "A Review of Piezoelectric PVDF Film by Electrospinning and Its Applications," vol. 20, n^o. 18, Sep 12 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32932744>
- [89] A. J. Lovinger, "Ferroelectric polymers," vol. 220, n^o. 4602, p. 1115-21, Jun 10 1983. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17818472>
- [90] A. Salimi et A. A. Yousefi, "Analysis Method," vol. 22, n^o. 6, p. 699-704, 2003, 699.
- [91] B. Mohammadi, A. A. Yousefi et S. M. Bellah, "Effect of tensile strain rate and elongation on crystalline structure and piezoelectric properties of PVDF thin films," vol. 26, n^o. 1, p. 42-50, 2007, 42.
- [92] S. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 2005.
- [93] S. H. Lee et H. H. Cho, "Crystal structure and thermal properties of poly(vinylidene fluoride)-carbon fiber composite films with various drawing temperatures and speeds," vol. 11, n^o. 8, p. 1146-1151, 2010, 1146.
- [94] W. Huang *et al.*, "Nanocomposites of poly(vinylidene fluoride) with multiwalled carbon nanotubes," vol. 115, n^o. 6, p. 3238-3248, 2010, 3238.
- [95] S. Bodkhe *et al.*, "Beta-phase enhancement in polyvinylidene fluoride through filler addition: comparing cellulose with carbon nanotubes and clay," vol. 21, n^o. 5, 2014.
- [96] Y. Zhao *et al.*, "High output piezoelectric nanocomposite generators composed of oriented BaTiO₃ NPs@PVDF," vol. 11, p. 719-727, 2015, 719.

- [97] X. Yuan *et al.*, "A poling-free PVDF nanocomposite via mechanically directional stress field for self-powered pressure sensor application," vol. 98, 2022, 107340.
- [98] J. Yang, X. Yao et Z. Meng, "Investigation of Molecular Mechanisms of Polyvinylidene Fluoride under the Effects of Temperature, Electric Poling, and Mechanical Stretching Using Molecular Dynamics Simulations," vol. 245, Apr 6 2022. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35386266>
- [99] H.-J. Ye, W.-Z. Shao et L. Zhen, "Crystallization kinetics and phase transformation of poly(vinylidene fluoride) films incorporated with functionalized BaTiO₃nanoparticles," vol. 129, n^o. 5, p. 2940-2949, 2013, 2940.
- [100] H. Li et S. Lim, "High-performance piezoelectric nanogenerators featuring embedded organic nanodroplets for self-powered sensors," vol. 10, n^o. 28, p. 14894-14905, 2022, 14894.
- [101] H. Li et S. Lim, "Boosting Performance of Self-Polarized Fully Printed Piezoelectric Nanogenerators via Modulated Strength of Hydrogen Bonding Interactions," vol. 11, n^o. 8, Jul 25 2021. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/34443739>
- [102] G. Cortili et G. Zerbi, "Chain conformations of polyvinylidene fluoride as derived from its vibrational spectrum," vol. 23, n^o. 2, p. 285-299, 1967, 285.
- [103] Y. Bormashenko *et al.*, "Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation," vol. 23, n^o. 7, p. 791-796, 2004, 791.
- [104] D. M. Dhevi, A. A. Prabu et K. J. Kim, "FTIR studies on polymorphic control of PVDF ultrathin films by heat-controlled spin coater," vol. 51, n^o. 7, p. 3619-3627, 2015, 3619.
- [105] K. Tashiro, M. Kobayashi et H. Tadokoro, "Vibrational spectra and disorder-order transition of poly(vinylidene fluoride) form III," vol. 14, n^o. 6, p. 1757-1764, 2002, 1757.
- [106] K. T. a. H. T. M. Kobayashi, "Mole-cular Vibrations of Three Crystal Forms of Poly(Vilidene Fluo-ride)," vol. 8, p. 158-170, 1975.
- [107] X. C. Tingping Lei, Xiang Wang, Lingke Yu, Xingwang Hu, Gaofeng Zheng, Wenlong Lv, Lingyun Wang, Dezhi Wu, Daoheng Sun, Liwei Lin, "Spectroscopic evidence for a high fraction of ferroelectric phase induced in electrospun polyvinylidene fluoride fibers," n^o. 47, 2013.
- [108] S. Mahmoodi *et al.*, "Compressibility and crystalline structures of PVDF membranes under elevated gravity acceleration by two-axis spin coating technology," vol. 24, n^o. 29, p. 17577-17592, Jul 27 2022. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/35829675>
- [109] S. Verma, M. Sharma et R. Vaish, "Photo-piezocatalysis in electrospun PVDF + WS₂membrane," vol. 9, n^o. 10, p. 3885-3899, 2022, 3885.
- [110] S. Nayak *et al.*, "Facile preparation of uniform barium titanate (BaTiO₃) multipods with high permittivity: impedance and temperature dependent dielectric behavior," vol. 4, n^o. 3, p. 1212-1224, 2014, 1212.
- [111] A. Bužarovska *et al.*, "PVDF/BaTiO₃ composite foams with high content of β phase by thermally induced phase separation (TIPS)," vol. 29, n^o. 7, 2022.

- [112] Y. Chen *et al.*, "Development and analysis of a novel PVDF membrane with higher content of β phase," vol. 24, n^o. 8, p. 684-695, 2019, 684.
- [113] M. Neidhöfer *et al.*, "Structural evolution of PVDF during storage or annealing," vol. 45, n^o. 5, p. 1679-1688, 2004, 1679.
- [114] C. Leonard *et al.*, "DSC studies on the transitions in poly(vinylidene fluoride) and some related copolymers," vol. 11, n^o. 2, 1984.
- [115] A. L. Gesing *et al.*, "On the design of a MEMS piezoelectric accelerometer coupled to the middle ear as an implantable sensor for hearing devices," vol. 8, n^o. 1, p. 3920, Mar 2 2018. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/29500435>
- [116] S. K. Reguieg *et al.*, "Modeling and Enhancement of Piezoelectric Accelerometer Relative Sensitivity," vol. 20, n^o. 1, 2018.
- [117] D. Olmos *et al.*, "Flexible PVDF-BaTiO₃Nanocomposites as Potential Materials for Pressure Sensors," vol. 447, n^o. 1, p. 9-18, 2013, 9.
- [118] J. C. C. Ferreira *et al.*, "Variation of the physicochemical and morphological characteristics of solvent casted poly(vinylidene fluoride) along its binary phase diagram with dimethylformamide," vol. 412, p. 16-23, 2015, 16.
- [119] A. N. Nguyen *et al.*, "Spin Coating and Micro-Patterning Optimization of Composite Thin Films Based on PVDF," vol. 13, n^o. 6, Mar 16 2020. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/32187993>
- [120] H. Cui *et al.*, "Three-dimensional printing of piezoelectric materials with designed anisotropy and directional response," vol. 18, n^o. 3, p. 234-241, Mar 2019. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/30664695>
- [121] M. Sreejith et R. S. Rajeev, "Fiber reinforced composites for aerospace and sports applications," dans *Fiber Reinforced Composites*, 2021.
- [122] Gonzalo Marmol, Diana P. Ferreira et R. Figueiro, "Automotive and construction applications of fiber reinforced composites," dans *Fiber Reinforced Composites*, 2021.
- [123] Andrea Scribante et M. F. Sfondrini, "Orthodontic retainers," dans *Clinical Guide to Principles of Fiber-Reinforced Composites in Dentistry*, Biomaterials, Édit., 2017.
- [124] D. Kinet *et al.*, "Fiber Bragg grating sensors toward structural health monitoring in composite materials: challenges and solutions," vol. 14, n^o. 4, p. 7394-419, Apr 23 2014. [En ligne]. Disponible: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24763215>
- [125] D. Ai, H. Luo et H. Zhu, "Diagnosis and validation of damaged piezoelectric sensor in electromechanical impedance technique," vol. 28, n^o. 7, p. 837-850, 2016, 837.