

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences  
Département de Chimie



*Domaine :* **Science de la matière**

*Filière :* **Chimie**

*Spécialité :* **Chimie Physique**

## **Mémoire de Master**

*Thème*

***Elaboration et caractérisation des composites polymères  
/NBT-BT***

*Présenté par :*

***DJEBRA Yacina***

***BOUDJENAH Samira***

*Évalué, le 14/10/2021, devant le Jury composé de :*

<b>OUABADI Nadia</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>DOUANI Rachida</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>SAIDI Malika</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Promotrice</b>
<b>CHAOUCHI Ahcène</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-promoteur</b>

Session 2020 / 2021



## **Remerciements**

*Nous remercions d'abord le Bon Dieu de nous avoir éclairé le chemin, et de nous avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique « LCAGC » à l'Université de Tizi –Ouzo(UMMTO) sous la direction de monsieur **CHAOUCHI AHCÈNE** professeur à l'UMMTO a qui nous adressons nos remerciements les plus distingués de nous avoir accepté au sein de ce laboratoire et de Co-encadrer ce travail.*

*En premier lieu, nos remerciements les plus profonds vont à notre promotrice madame **SAIDI Malika** Maître de Conférences à l'UMMTO qui nous a fait l'honneur d'encadrer ce mémoire, pour son immense soutien, sa gentillesse, sa disponibilité et sa patience, pour cela nous lui exprimons notre plus profond respect pour nous avoir confié ce travail.*

*Que madame **OUABADI Nadia**, Maitre de conférences, à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou veuille bien trouver ici l'expression de nos profondes et respectueuses reconnaissances pour l'honneur qu'elle nous a fait de juger ce travail et de présider le jury.*

*Nous sommes honorées par la présence de madame **DOUANI Rachida ép. ZOBIRI** Maitre de conférences à l'UMMTO pour l'intérêt qu'elle a porté à cette recherche en acceptant d'examiner et d'analyser ce travail avec diligence et de l'enrichir par ses propositions objectives.*

*Nos sincère remerciements vont à madame **CHELLI Zakia** e M<sup>elle</sup> **Saliha** de nous avoir aidé à réaliser la partie récupération d'énergie et pour leurs patiences et leurs conseils.*

*Nous remercions également M<sup>elle</sup> **ALLAM Djaouida** et tous les doctorants M<sup>elle</sup> **KENNOUR Sadia** et M<sup>r</sup> **OUGHANEM Mhend** pour leurs aides et partage de connaissances scientifiques durant ce travail.*

*Nous remercions aussi les responsables de laboratoire chimie « LPCM » de l'Université Tizi- Ouzou pour leur collaboration et leur hospitalité.*

*Nos remerciements vont également aux enseignants qui nous ont transmis leurs connaissances avec passion et pédagogie.*

*Enfin, nous remercierons chaleureusement **nos chers parents** pour leurs sacrifices et leurs soutiens tout au long de notre parcours. Sans oublier de remercier nos copines **Malika** et **Fatiha** et tous **nos amis** qui nous ont aidé de près ou de loin à la réussite de ce travail.*

*A nos parents qui ont sacrifié leurs vies pour donner un sens à la nôtre.*

*A nos frères*

*A nos sœurs*

*A tous nos amis*

*Pour leurs encouragements et leur soutien permanent*

*lors de ces années de travail.*

*On leurs exprime notre profonde sympathie et leurs souhaite beaucoup de bien.*

*S. BOUDJENAH*

*Y. DJEBRA*

*La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information.*

***Albert Einstein***

## *Liste des sigles et abréviations*

**PZT** : Zircono-Titanate de plomb

**NBT-BT**:  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$

**PU** : Polyuréthane

**R<sub>2</sub>SiO** : Silicone

**PVC** : Polychlorure de vinyle

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**MEB** : Microscopie électronique à balayage

**BaTiO<sub>3</sub>** : Titanate de baryum

**ABO<sub>3</sub>** : Structure générale d'une pérovskite

## *Liste de symboles*

**Tan δ** : facteur de perte diélectrique

**Φ** : Déphasage courant/tension

**ε<sub>r</sub>** : Permittivité relative

**ε** : Permittivité absolue (**F.m<sup>-1</sup>**)

**ε<sub>0</sub>** : Permittivité du vide (**ε<sub>0</sub> = 8.85.10<sup>-12</sup> F.m<sup>-1</sup>**)

**C<sub>p</sub>** : Capacité (**F**)

**e** : Epaisseur (**m**)

**S** : Surface (**m<sup>2</sup>**)

**E<sub>c</sub>** : Champ coercitif

**E** : Energie (**J**)

**$\vec{E}$**  : Champ électrique (**V/m**)

**U** : Tension (**V**)

**I** : Courant (**A**)

**I<sub>c</sub>** : Courant capacitif de la charge du diélectrique (**A**)

**I<sub>R</sub>** : Courant de fuite (**A**)

**ω** : Fréquence angulaire

**σ<sub>ac</sub>** : Conductivité à courant alternatif (**S/m**)

**f** : Fréquence (**Hz**)

**π** : Constante (**3.14**)

**Z** : Impédance (**Ω**)

**T<sub>c</sub>** : Température de Curie

**P** : Puissance (**W**)

**P<sub>r</sub>** : Polarisation rémanente

**P<sub>sat</sub>** : Polarisation de saturation

**v** : Nombre d'onde (**cm<sup>-1</sup>**)

**m** : Masse (**g**)

**R** : Radical organique

**°C** : Degré Celsius

**g** : Gramme

**%** : Pourcentage

**mn** : Minute

## *Liste des figures*

### *Introduction générale*

**Figure : 1:** Récapitulatif du nombre de publication concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb depuis la fin des années 70 (Scopus à partir des termes « lead-free piezoelectric »)..... 1

### *Chapitre I : Synthèse bibliographique*

<b>Figure I. 1:</b> Schéma du matériau composite .....	3
<b>Figure I. 2:</b> Schéma des constituants du matériau composite .....	3
<b>Figure I. 3:</b> Monomère .....	4
<b>Figure I. 4:</b> Liaison covalente atome d'hydrogène <b>Figure I. 5:</b> Liaison covalente atome de carbone	4
<b>Figure I. 6:</b> Polymère à molécules linéaires .....	5
<b>Figure I. 7:</b> Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée(b) .....	5
<b>Figure I. 8:</b> Polymère réticulé.....	5
<b>Figure I. 9:</b> Représentation de la matrice silicone.....	6
<b>Figure I. 10:</b> Réaction de formation de l'uréthane .....	6
<b>Figure I. 11:</b> Diagramme de Fresnel .....	8
<b>Figure I. 12:</b> Représentation de l'effet direct et l'effet inverse des matériaux piézoélectriques [23] ..	10
<b>Figure I. 13:</b> Relations entre les différentes classes cristallines existantes et les propriétés électriques mesurées .....	11
<b>Figure I. 14 :</b> Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un Champ électrique [26].....	12
<b>Figure I.15:</b> Cycle d'hystérésis $P = f(E)$ d'un matériau ferroélectrique .....	13
<b>Figure I. 16:</b> Evolution des cycles d'hystérésis $P = (E)$ avec la température [29] .....	13
<b>Figure I. 17:</b> Maille cubique de la pérovskite simple $ABO_3$ .....	15
<b>Figure I. 18 :</b> Direction de déformations privilégiées dues aux déplacements de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygène .....	15
<b>Figure I. 19 :</b> La structure cristalline de NBT .....	16

### *Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation*

<b>Figure II. 1:</b> Cycle thermique de calcination de la poudre NBT-BT.....	19
<b>Figure II. 2:</b> Organigramme de préparation de la poudre NBT-BT par voie semi-solide .....	20
<b>Figure II. 3:</b> Matériaux de base .....	21
<b>Figure II. 4:</b> Différentes étapes d'élaboration des composites silicone/NBT-BT .....	22
<b>Figure II. 5:</b> Différentes étapes d'élaboration des composites PU/NBT-BT .....	23
<b>Figure II. 6:</b> Photographie d'un microscope électronique à balayage.....	24
<b>Figure II. 7:</b> Photographie du microscope Infrarouge à Transformée de Fourier IRAffinity-1S .....	24
<b>Figure II. 8:</b> Film composite PU /NBT-BT .....	25
<b>Figure II. 9:</b> Photographie Impédancemétrie HP 4284A.....	25
<b>Figure II. 10:</b> Echantillon obtenu après l'étape d'électrodage et métallisation.....	26
<b>Figure II. 11:</b> Processus de polarisation des échantillons à l'air libre.....	26

<b>Figure II. 12:</b> processus de récupération d'énergie manuellement .....	27
--	----

### **Chapitre III : Résultats et discussion**

<b>Figure III. 1:</b> Spectre FTIR de la poudre NBT-BT calcinée .....	28
<b>Figure III. 2:</b> Spectre FTIR de la résine PU .....	29
<b>Figure III. 3:</b> Spectre FTIR de la silicone .....	30
<b>Figure III. 4:</b> Spectres FTIR des composites PU/NBT-BT.....	30
<b>Figure III. 5 :</b> Spectres FTIR des composites Silicone/NBT-BT .....	31
<b>Figure III. 6 :</b> Microscopie à balayage de la poudre NBT-BT .....	31
<b>Figure III. 7:</b> Images MEB des deux échantillons (10% et 60%) .....	32
<b>Figure III. 8:</b> Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence.....	33
<b>Figure III. 9:</b> Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence. ....	34
<b>Figure III. 10:</b> Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence. a) composite silicone/NBT-BT, b) composite PU/NBT -BT. ....	35
<b>Figure III. 11 :</b> Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence. a) composite Silicone/NBT-BT, b) composite PU/NBT- BT .....	36
<b>Figure III. 12:</b> Signal de tension obtenu pour le composite Silicone+60%NBT-BT.a) Echantillon au repos, b) Avec application d'une force.....	37
<b>Figure III. 13:</b> Signal de tension obtenu pour le composite PU+60%NBT-BT.....	38
<b>Figure III. 14:</b> Evolution de la puissance en fonction de la résistance .....	38

### ***Liste des tableaux***

#### **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<b>Tableau I. 1:</b> Les différents types de polarisation .....	9
---	---

#### **Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation**

<b>Tableau II. 1:</b> Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés .....	17
<b>Tableau II. 2:</b> Masses des différents précurseurs utilisés.....	18
<b>Tableau II. 3:</b> Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites.....	21

## *Table des matières*

<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
------------------------------------	----------

### **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

<b>I.1. Matériaux composites .....</b>	<b>3</b>
I.1.1. Définition.....	3
I.1.2. Constituants du matériau composite .....	3
<b>I.2. Constituants du composite polymère/ céramique piézoélectrique .....</b>	<b>4</b>
I.2.1. Polymères .....	4
I.2.2. Céramiques .....	7
<b>I.3. Matériaux diélectriques .....</b>	<b>7</b>
I.3.1. Définition.....	7
I.3.2. Grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique.....	7
I.3.3. Principaux mécanismes de polarisation.....	9
<b>I.4. Piézoélectricité (historique et définition).....</b>	<b>10</b>
<b>I.5. Pyroélectricité .....</b>	<b>10</b>
<b>I.6. Ferroélectricité.....</b>	<b>10</b>
<b>I.7. Cycle d'hystérésis .....</b>	<b>12</b>
<b>I.8. Température de Curie.....</b>	<b>13</b>
<b>I.9. Matériaux ferroélectriques à structure pérovskite .....</b>	<b>14</b>
I.9.1. Description de la structure pérovskite .....	14
I.9.2. Structure pérovskite idéale .....	14
<b>I.10. Etude bibliographique du système NBT .....</b>	<b>16</b>
<b>I.11. Objectifs de notre travail .....</b>	<b>16</b>

## Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques de caractérisation

<b>II.1.Synthèse des poudres NBT-BT .....</b>	<b>17</b>
<b>II.2.Elaboration des composites .....</b>	<b>21</b>
<b>II.3.Techniques de caractérisation .....</b>	<b>23</b>
II.3.1.Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
II.3.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) .....	24
II.3.3.Caractérisation diélectrique .....	25
<b>II.4.Application dans le domaine de la récupération d'énergie .....</b>	<b>25</b>
II.4.1.Processus de polarisation à l'air libre.....	26
II.4.2.Méthodes de récupération d'énergie .....	26
<b>II.5.Conclusion.....</b>	<b>27</b>

## Chapitre III : Résultats et discussion

<b>III.1.Caractérisations par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>28</b>
III.1.1.Poudre céramique NBT-BT .....	28
III.1.2.Résine polyuréthane (PU) .....	28
III.1.3.Matrice silicone.....	29
III.1.4.Composites PU/NBT-BT et Silicone/NBT-BT.....	30
<b>III.2.Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB) .....</b>	<b>31</b>
III.2.1.La poudre céramique NBT-BT .....	31
III.2.2.Les composites silicone/NBT-BT .....	31
<b>III.3.Etude des propriétés diélectriques .....</b>	<b>32</b>
III.3.1.Variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ).....	32
III.3.2.Variation des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ).....	34
III.3.3.Variation de la conductivité ( $\sigma_{ac}$ ).....	35
III.3.4.Variation de l'impédance ( $Z$ ).....	36

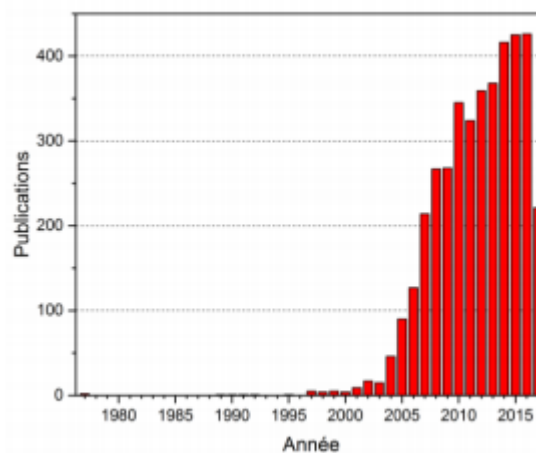
<b>III.4.Application dans le domaine de récupération d'énergie .....</b>	<b>37</b>
❖ Composite silicone /60% NBT-BT .....	37
❖ Composite polyuréthane (PU) /60% NBT-BT.....	37
<b>III.5.Récupération d'énergie par application de contraintes à la main .....</b>	<b>38</b>
<b>III.6.Conclusion.....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>40</b>

## ***Introduction générale***

## Introduction générale

Depuis les années soixante, les céramiques piézoélectriques ont été utilisées dans divers applications suite à leur aptitude de convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa [1-3].

Les matériaux à base de plomb sont les composés piézoélectriques les plus performants : on peut notamment citer la solution solide de Titano-Zirconate de Plomb ( $(\text{Pb}_x\text{Zr}_{1-x})\text{TiO}_3$ ) appelée couramment PZT. Ces matériaux utilisés dans de très nombreuses applications : générateurs d'impulsion, transducteurs ultrasonores, capteurs, actionneurs, dispositifs de positionnement ou moteurs piézoélectriques. Cependant, en raison des dangers pour la santé et pour l'environnement que suscitent les métaux lourds, dont fait partie le plomb, l'utilisation de ce dernier s'est vue soumise à différentes directives européennes visant à le réduire. L'usage du plomb est donc toujours toléré pour les dispositifs piézoélectriques à l'heure actuelle, mais nul ne sait jusqu'à quand. C'est pour cette raison que depuis un peu plus de 10 ans, l'activité de recherche autour des matériaux piézoélectriques et ferroélectriques sans plomb s'est accentuée comme en témoigne la **figure 1**. La Chine est particulièrement active dans ce domaine, suivie du Japon et des Etats-Unis. Certains matériaux découverts en même temps que les PZT sont, de ce fait, à nouveau étudiés. Afin de répondre aux nouveaux critères environnementaux et aux exigences de la microélectronique. On retrouve ainsi les phases d'Aurivillius ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) le titanate de baryum ( $\text{BaTiO}_3$ ), les niobates d'alcalins ( $(\text{Li}/\text{Na}/\text{K})\text{NbO}_3$ ) et les titanates de bismuth et d'alcalin( $(\text{Na}/\text{K})_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ ).



**Figure 1: Récapitulatif du nombre de publication concernant les matériaux piézoélectriques sans plomb depuis la fin des années 70 (Scopus à partir des termes « lead-free piezoelectric »)**

Cependant, ces matériaux à base de Pb sont fragiles et très rigides, ce qui limite leur domaine d'utilisation. De nombreux efforts ont été fournis afin d'aboutir à des matériaux piézoélectriques pouvant subir de grandes déformations. L'une des solutions qui a été proposée par les chercheurs et les industriels est l'amincissement des matériaux piézoélectriques céramiques conventionnels [4], Néanmoins, cette solution proposée semble être limitée car la souplesse atteinte n'est pas satisfaisante vu les propriétés mécaniques intrinsèques du matériau de base.

De nombreux groupes de recherche se sont focalisés ensuite sur l'élaboration des composites par dispersion des nanoparticules piézoélectriques dans une matrice polymère, car les composites hybrides non seulement héritent des fonctionnalités des nanoparticules piézoélectriques, mais possèdent également les avantages des polymères tels que la flexibilité.

Le travail effectué au cours de ce mémoire a pour objectif d'élaborer des matériaux composites à base de silicone et de polyuréthane renforcés par des particules piézoélectriques sans plomb de type  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (NBT-BT) pour une application dans la récupération d'énergie.

Les composites élaborés seront caractérisés du point de vue structural par la spectroscopie Infra-Rouge, microstructural par microscopie électronique à balayage (MEB) et aussi diélectrique et électrique par impédancemétrie. Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons un aperçu général sur la diélectricité, la pyroélectricité, la ferroélectricité, et la piézoélectricité. De même, les matériaux composites à matrice polymère y seront décrits.
- Le deuxième chapitre, volet du mémoire sera consacré pour la partie expérimentale dont la description de la méthode de synthèse de la poudre céramique NBT-BT, suivis des procédés adoptés pour l'élaboration des films composites. Ensuite un rappel sur les techniques de caractérisation utilisées sera présenté. Ce chapitre sera clos par une description de l'application de récupération d'énergie.
- Le dernier chapitre sera dédié à la discussion et l'interprétation des résultats obtenus lors de la caractérisation et lors de l'application dans le domaine de la récupération d'énergie.
- Enfin, une conclusion dressera le bilan de ce travail et s'ouvrira sur les perspectives suscitées par ces travaux.

*Chapitre I : Synthèse  
bibliographique*

Ces offres des rappels sur les matériaux diélectriques et leurs principales caractéristiques, puis une présentation des matériaux composites à matrice polymère renforcée par les particules céramiques. Nous le clôturons par une revue bibliographique sur le matériau piézoélectrique sans plomb de type NBT -BT.

## I.1. Matériaux composites

### I.1.1. Définition

La définition générale des matériaux composites est : « un matériau composite est constitué de l'assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles (mais ayant une forte capacité d'adhésion) et de natures différentes, se complétant et permettant d'obtenir un matériau dont les performances globales sont améliorées, vis-à-vis d'un besoin spécifique, par rapport à celles de ses constituants élémentaires ».

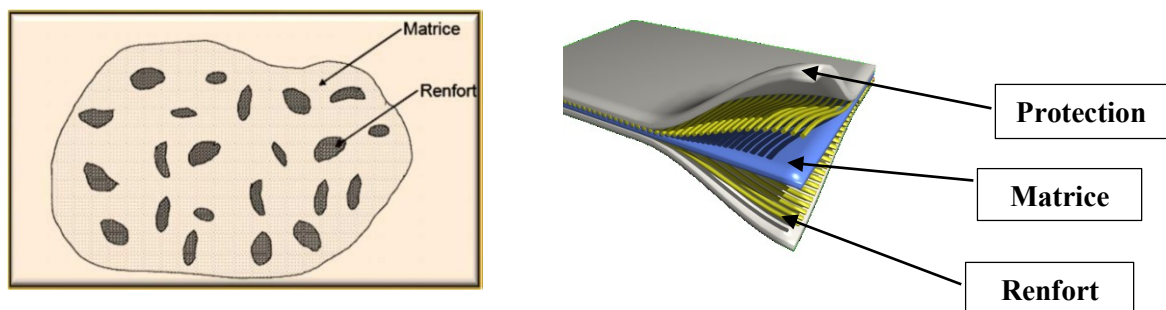


Figure I. 1: Schéma du matériau composite

### I.1.2. Constituants du matériau composite

Un matériau composite est constitué de différentes phases nommées « renforts » et « matrice ». Chacun des deux constituants joue un rôle particulier dans la tenue mécanique du matériau. **La matrice** assure la cohésion entre les renforts de manière à recevoir toutes les sollicitations et répartir les efforts dans tout le matériau afin de protéger le renfort. **Les renforts (appelé aussi charge)** se présentent sous forme de fibres continues ou discontinues, leur rôle est d'assurer la fonction de résistance mécanique aux efforts, et confère à la matrice des propriétés qu'elle ne possède pas seule. L'arrangement des fibres, on peut avoir aussi des nanoparticules...etc. Leur orientation permet de renforcer les propriétés mécaniques de la structure [5].

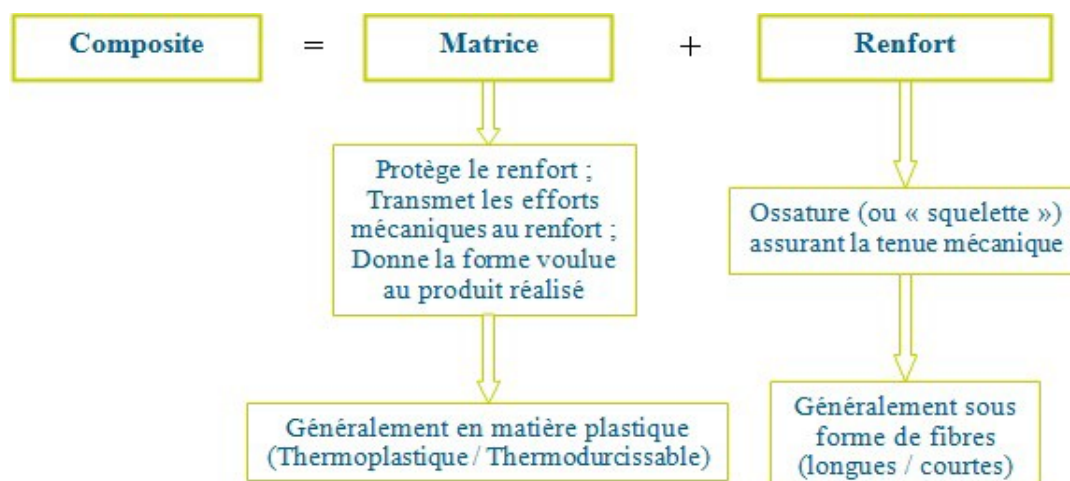


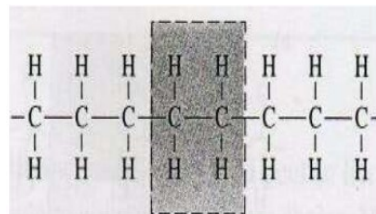
Figure I. 2: Schéma des constituants du matériau composite

## I.2. Constituants du composite polymère/ céramique piézoélectrique

### I.2.1. Polymères

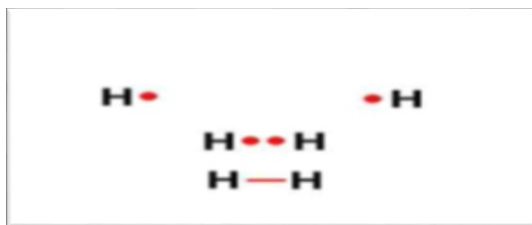
#### a. Définition et structure d'un polymère

Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène (**Figure I.3**) liées chacune aux autres par des liaisons primaires, le plus souvent covalentes.

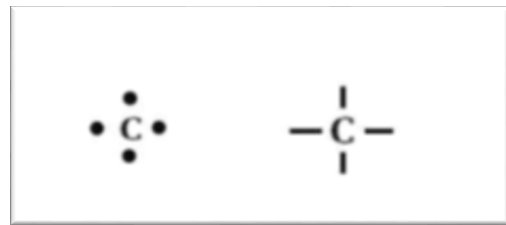


**Figure I. 3: Monomère**

Un atome de carbone comporte quatre électrons pouvant participer à une liaison covalente (**Figure I.4**), tandis qu'un atome d'hydrogène n'a qu'un électron de liaison (**Figure I.5**) [6].



**Figure I. 4: Liaison covalente atome  
d'hydrogène**



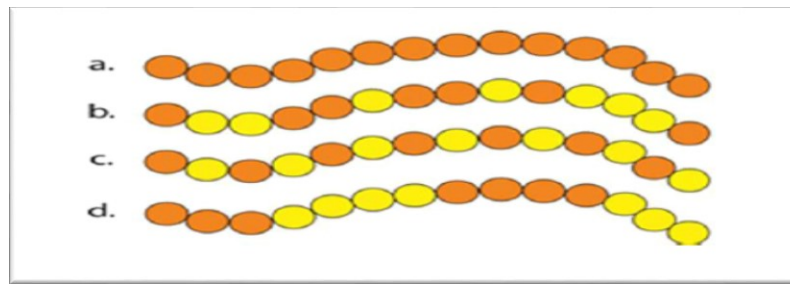
**Figure I. 5: Liaison covalente atome  
de carbone**

#### b. Structure moléculaire des polymères

Les procédés modernes utilisés pour la synthèse des polymères permettent de leur conférer des structures variées.

##### ➤ Polymères à molécules linéaires

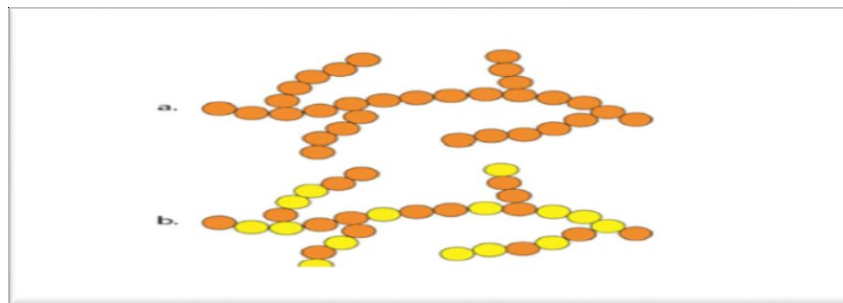
Les macromolécules sont formées de joint bout à bout en chaîne simples (**Figure I.6**), comme exemple de tel polymère ; nous pouvons citer : le polyéthylène (PE), le polychlorure de vinyle (PVC), le polystyrène (PS)...etc. Les molécules linéaires peuvent être flexible et souples ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique.



*Figure I. 6: Polymère à molécules linéaires*

➤ **Polymères à molécules ramifiées**

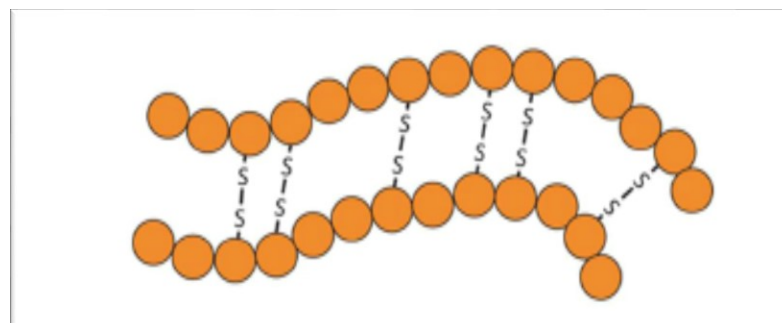
Ils se caractérisent par la présence de branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, ce sont les ramifications (**Figure I. 7**).



*Figure I. 7: Homopolymère ramifiée (a) et copolymère ramifiée(b)*

➤ **Polymères à molécules réticulés**

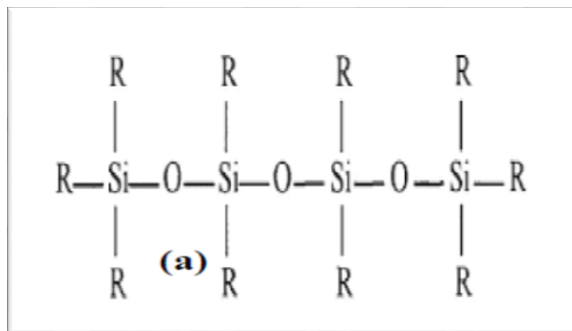
On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dits réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables (**Figure I.8**).



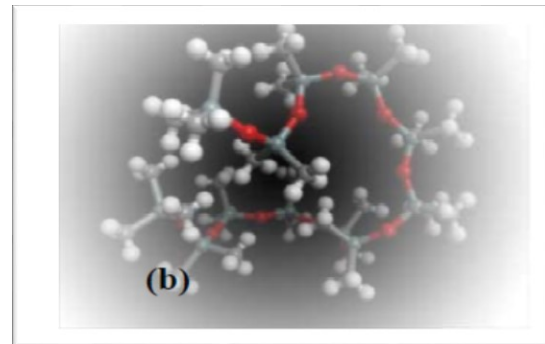
*Figure I. 8: Polymère réticulé*

### ❖ Présentation de la matrice silicone

On appelle silicone les polymères dont le motif récurrent est représenté par (-Si (R, R) -O-) où R est le radical organique.



a -Chaîne



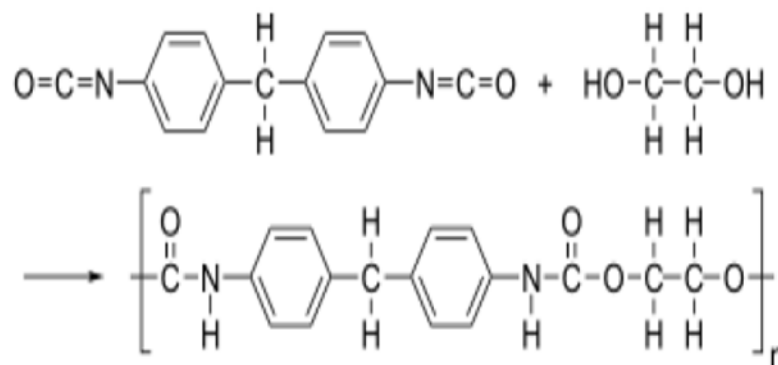
b-Spatiale

**Figure I. 9: Représentation de la matrice silicone**

Grâce à la grande stabilité thermique, la biocompatibilité, la durabilité, la flexibilité, les bonnes propriétés mécaniques et uniques propriétés d'isolation électrique [7], les élastomères silicones sont largement utilisés dans de nombreux domaines d'application [8, 9] tels que l'automobile, l'électronique, le domaine médical, ...etc.

### ❖ Résine Polyuréthane (PU)

D'une manière générale, les polyuréthanes sont des résines visqueuses, synthétiques ou des plastiques qui résultent d'une réaction de polyaddition entre des dialcools ou des polyols « glycols » et des poly isocyanates (**Figure I.10**) [10, 11]. Ce sont des résines qui polymérisent très rapidement. Celles-ci peuvent être chargées.



**Figure I. 10: Réaction de formation de l'uréthane**

**Le choix de la résine PU réside dans ses avantages dont on peut citer :**

- Sa durabilité, sa ténacité, sa flexibilité et ses excellentes résistances chimique et mécanique.
- Elle possède une bonne capacité de remplissage et peut être utilisée pour produire des modèles (composites) très petits et à parois minces qui présentent néanmoins un degré de stabilité élevé.
- Elle convient comme encapsulant électrique.

Le polyuréthane est utilisé dans une variété d'applications de base telles que les applications biomédicales, bâtiment et plusieurs autres en raison de la combinaison d'allongement, de la dureté, de la résistance et d'un module de Young très bas [12,13].

### I.2.2. Céramiques

La plupart des céramiques sont des matériaux poly cristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux ou grains bien ordonnés reliés par des zones moins ordonnées, que l'on appelle joints de grains. Les propriétés des céramiques dépendent de la structure électronique (nature des atomes et liaisons) mais également de la structure cristalline (phase cristalline et présence de défauts). Les matériaux céramiques présentent une caractéristique essentielle par rapport à d'autres matériaux : les atomes ou constituants de leur réseau cristallin sont en générale solidement liés entre eux par des liaisons chimiques fortes.

## I.3. Matériaux diélectriques

### I.3.1. Définition

Un diélectrique est un matériau qui ne contient pas de charge électrique susceptible de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un matériau qui ne peut pas conduire le courant électrique. Ainsi les matériaux diélectriques sont assimilés à des corps isolants pour le courant électrique, c'est -à-dire que ce sont des matériaux (en particulier les céramiques) [14] pour lesquels la résistivité électrique est très élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega.m$  [15].

### I.3.2. Grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique

#### a. Constante diélectrique (permittivité relative) ( $\epsilon_r$ )

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) est une propriété intrinsèque du matériau. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence, ainsi elle est liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. La permittivité relative est donnée par l'équation suivante [16] :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{avec} \quad \epsilon = \frac{e \cdot C_p}{S} \quad (\text{I. 1})$$

Avec :

$\epsilon$  : permittivité absolue ( $F.m^{-1}$ )

$S$  : la surface des électrodes ( $m^2$ )

$C_p$  : capacité en (F)

$\epsilon_0$  : permittivité absolue du vide avec  $\epsilon_0=8.85.10^{-12}F/m$

$e$  : épaisseur de l'électrode (m)

### b. Pertes diélectriques ( $\tan \delta$ )

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique alternatif [17,18]. Cette énergie est de la forme :

$$E = V \cdot I \cdot \cos \varphi \quad (\text{I. 2})$$

Où  $\varphi$  représente le déphasage entre le courant alternatif appliqué  $I$  et la tension  $V$ .

Dans le cas d'un diélectrique parfait, le déphasage entre tension et intensité est égal à  $90^\circ$  et l'énergie dissipée est donc nulle.

La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel comme illustré sur la **figure I.11**. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

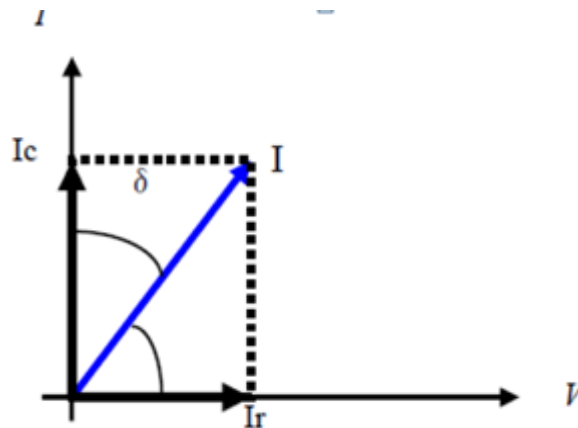


Figure I. 11:Diagramme de Fresnel

### c. Conductivité électrique ( $\sigma_{ac}$ )

La Conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique. La conductivité en courant alternatif ( $\sigma_{ac}$ ) d'un échantillon diélectrique peut être calculée en utilisant la relation suivante [19].

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot \tan \delta \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$\omega$  : la fréquence angulaire,  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  : fréquence en Hz)

$\tan \delta$ : tangente de l'angle de pertes

### d. Rigidité diélectrique

La rigidité diélectrique d'un milieu isolant représente la valeur maximale du champ électrique que le milieu peut supporter avant le déclenchement d'un arc électrique (donc d'un court-circuit). On utilise aussi l'expression *champ disruptif*.

Pour un condensateur, quand cette valeur est dépassée, l'élément est détruit. La valeur maximale de la tension électrique appliquée aux bornes, est appelée tension de claquage du condensateur.

### I.3.3. Principaux mécanismes de polarisation

En soumettant le matériau à un champ électrique de tels dipôles peuvent être créés. S'ils existaient déjà, cela peut avoir comme effet de tous les aligner dans le même sens. On dit alors que le matériau est polarisé. Ainsi la notion de polarisation diélectrique a été introduite par Michaël Faraday en 1837[20]. Les différents types de polarisation, pouvant coexister ou apparaître séparément, sont cités ci-dessous :

➤ **Polarisation électronique**

Ce phénomène est présent dans tous les diélectriques, sans exception et basé sur le fait que sous un champ électrique, le nuage électronique dans chaque atome est déplacé légèrement par rapport au noyau, donnant un dipôle induit.

➤ **Polarisation ionique (atomique)**

Elle résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. La polarisation atomique crée des dipôles induits ; elle ne provoque pas de pertes d'énergie et intervient pour augmenter la permittivité relative.

➤ **Polarisation d'orientation**

Elle est liée à l'orientation dans le sens du champ électrique des dipôles permanents dans les milieux polaires.

➤ **Polarisation interfaciale (type Maxwell-Wagner)**

Elle provient de l'accumulation de charges libres à la frontière de deux milieux de permittivités et des conductivités différentes dans les milieux non homogènes.

**Tableau I. 1: Les différents types de polarisation**

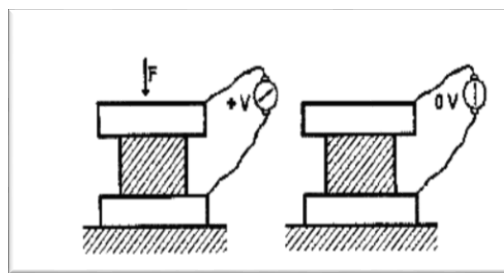
Types de polarisation	En absence de champ $E = 0$	Sous champ électrique $E \neq 0$
<b>Polarisation électronique</b>		
<b>Polarisation ionique</b>		
<b>Polarisation d'orientation</b>		
<b>Polarisation interfaciale</b>		

## I.4. Piézoélectricité (historique et définition)

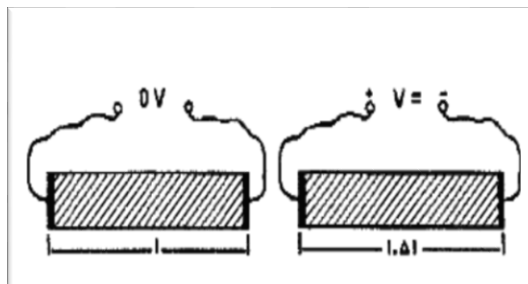
Le phénomène piézoélectrique a été découvert et quantifié en 1880 par les frères Pierre et Jacques Curie dans le sel de la rochelle, la blende (ZnS) et le quartz. En 1881, W. Hankel suggère le terme de piézoélectricité [21]. Le préfixe « piézo » vient du verbe grec qui signifie « presser ».

On appelle piézoélectricité la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie mécanique en une énergie électrique et vice versa.

Effet direct de la piézo-électricité : La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée (**Figure I.12.a**). Effet inverse de la piézo-électricité : L'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [22] (**Figure I.12.b**).



*Figure I.12.a : Effet piézoélectrique direct*



*Figure I.12.b : Effet piézoélectrique inverse*

**Figure I. 12: Représentation de l'effet direct et l'effet inverse des matériaux piézoélectriques [23]**

## I.5. Pyroélectricité

La pyroélectricité traduit la capacité d'un matériau à changer sa polarisation sous l'action d'une variation de température. Cependant cet effet est assez limité par rapport à l'effet piézoélectrique, et le coefficient de couplage électrothermique obtenu dans le cas de la pyroélectricité ne dépasse que rarement les 10% [24].

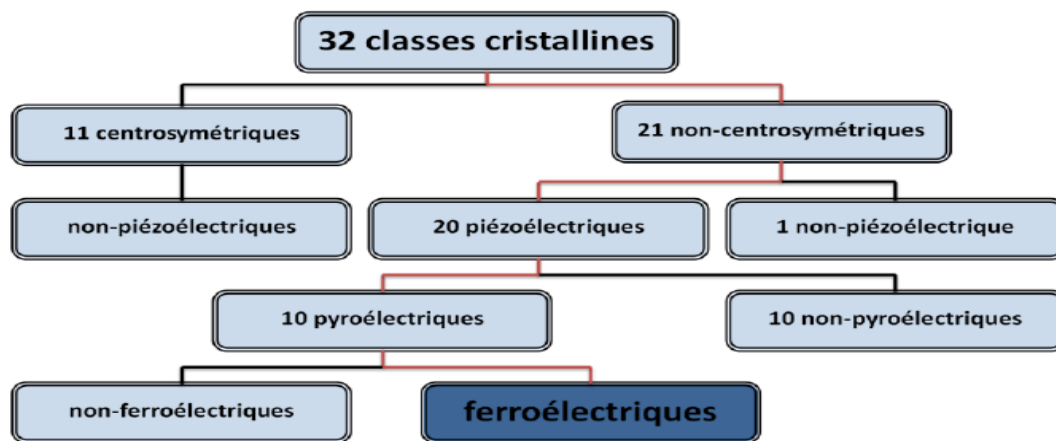
## I.6. Ferroélectricité

### a. Définition

La ferroélectricité est l'aptitude de certains cristaux polaires à posséder une polarisation spontanée, inversable sous l'action d'un champ électrique extérieur suffisamment fort [25].

## b. La symétrie cristalline

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques, pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même inversée sous l'action d'un champ électrique externe. La **figure I.13** résume la relation entre les différentes propriétés et les symétries macroscopiques des cristaux



**Figure I. 13: Relations entre les différentes classes cristallines existantes et les propriétés électriques mesurées**

Parmi les 32 classes cristallines ou groupes ponctuels, 21 sont non-Centro symétriques, c'est-à-dire dépourvues de centre de symétrie : un cristal dont le groupe ponctuel fait partie de ces 21 classes serait donc piézoélectrique. Cependant, parmi celles-ci, la classe 432, bien que non-Centro symétrique, est non piézoélectrique car tous ses coefficients piézoélectriques sont nuls. Il n'y a donc réellement que 20 classes cristallines qui soient piézoélectriques, dans le sens où une contrainte mécanique entraîne une polarisation (effet direct) et un champ électrique peut induire une déformation (effet inverse).

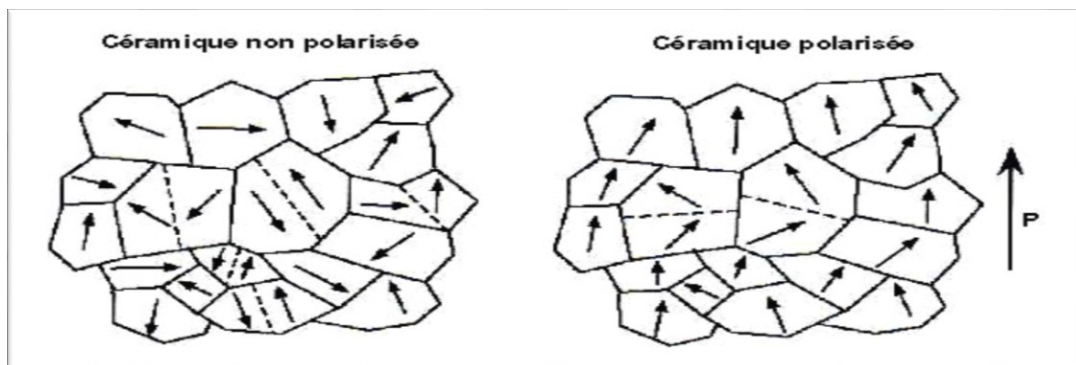
Parmi ces 20 classes piézoélectriques, 10 d'entre elles présentent un axe polaire unique et correspondent à des cristaux polaires. Les classes concernées sont les classes : 1, m, 2, 2mm, 3, 3m, 4, 4mm, 6 et 6mm. De tels cristaux piézoélectriques possédant une polarisation électrique spontanée sont dits pyroélectriques. Une de leurs caractéristiques essentielles est que la polarisation spontanée varie avec la température. Parmi ces 10 classes pyroélectriques, certaines offrent la possibilité d'une inversion de la polarisation électrique par l'application d'un champ électrique : ce sont les classes ferroélectriques.

## c. Polarisation des matériaux ferroélectriques

La plupart des matériaux ferroélectriques sont fabriqués sous forme de céramiques polycristallines. Mais il est possible d'obtenir ces céramiques sous forme de monocristaux, qui sont par ailleurs extrêmement fragiles. Les céramiques polycristallines ferroélectriques sont formées de grains et de joints de grains. Chaque grain est divisé en domaines au sein desquels les dipôles sont orientés dans la même direction. Deux domaines adjacents possèdent des directions de polarisation différentes définies par la symétrie cristalline

et sont séparés par une frontière appelée « mur de domaines ». Sous sollicitation électrique ou mécanique, les murs de domaines se déplacent et leur mouvement est responsable de certaines pertes dans la céramique [26, 27].

Les polarisations spontanées des différents domaines sont orientées au hasard après frittage et le matériau n'a macroscopiquement aucun moment dipolaire électrique. Pour que le matériau possède un moment dipolaire rémanent, il faut orienter ces domaines dans une direction donnée. On doit donc soumettre le matériau ferroélectrique à un champ électrique intense qui aligne préférentiellement dans sa direction la polarisation des domaines. Les murs de domaines vont alors se déplacer, certains domaines vont croître en volume et d'autres disparaître avec l'augmentation du champ. Les dipôles se réorientent plus ou moins facilement suivant leur configuration initiale. Dans les matériaux de structure pérovskite, les domaines à  $180^\circ$  basculent complètement car le réseau ne subit pas de déformation structurale. En revanche, les domaines à  $71^\circ$ ,  $90^\circ$  et  $109^\circ$  induisent des déformations importantes du réseau cristallin qui se traduisent par une réorientation partielle de ces domaines. La **figure I.14** représente le phénomène de réorientation des domaines lors de la polarisation d'une céramique ferroélectrique.



**Figure I. 14 : Evolution des orientations des domaines ferroélectriques sous l'effet d'un Champ électrique [26]**

### I.7. Cycle d'hystérésis

Le matériau ferroélectrique polarisé sous champ électrique possède un moment dipolaire rémanent qui se traduit par une polarisation rémanente à champ nul. L'évolution de la polarisation en fonction du champ n'est pas linéaire, mais apparaît sous la forme d'un cycle d'hystérésis, comme la montre la **figure I.15** qui représente la courbe de polarisation en fonction du champ électrique  $P = f(E)$ .

Le champ coercitif noté  $E_c$  est le champ électrique nécessaire pour réorienter les dipôles du matériau ferroélectrique et sa direction d'application définit le nouvel axe de polarisation.

La polarisation rémanente  $P_r$  correspond à la valeur de la polarisation à champ nul. Sous des valeurs de champ très élevées, la polarisation sature à  $\pm P_s$ .

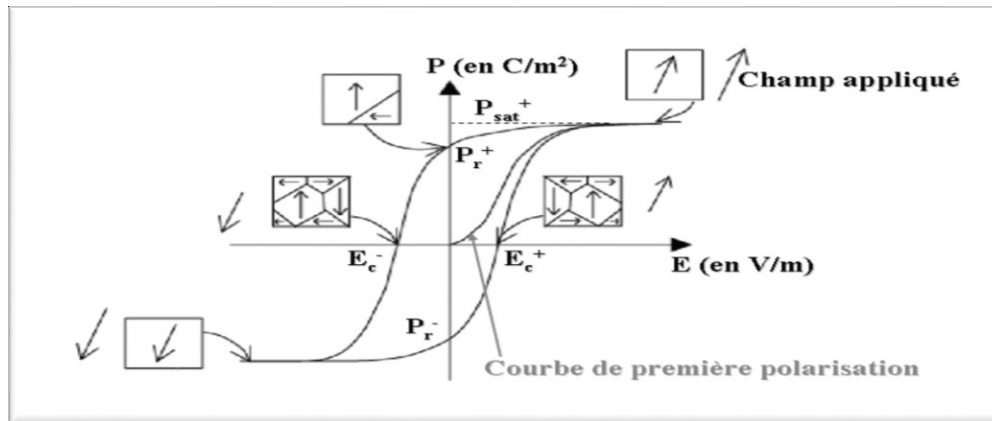


Figure I.15: Cycle d'hystérésis  $P = f(E)$  d'un matériau ferroélectrique

### I.8. Température de Curie

La polarisation rémanente d'une céramique piézoélectrique décroît avec l'augmentation de la température et s'annule au-dessus de la température de Curie  $T_c$ .

La température de Curie  $T_c$  est la température à laquelle un matériau ferroélectrique subit une transition de phase structurale vers un état où la polarisation spontanée disparaît, c'est-à-dire passage de l'état ferroélectrique (polaire) à l'état para électrique (non polaire).

Le cycle d'hystérésis est aussi fortement modifié par l'action de la température, plus on se rapproche de la phase para électrique plus la polarisation spontanée est petite [26, 28, 29].

La **figure I.16** donne l'évolution de la polarisation en fonction du champ et de la température.

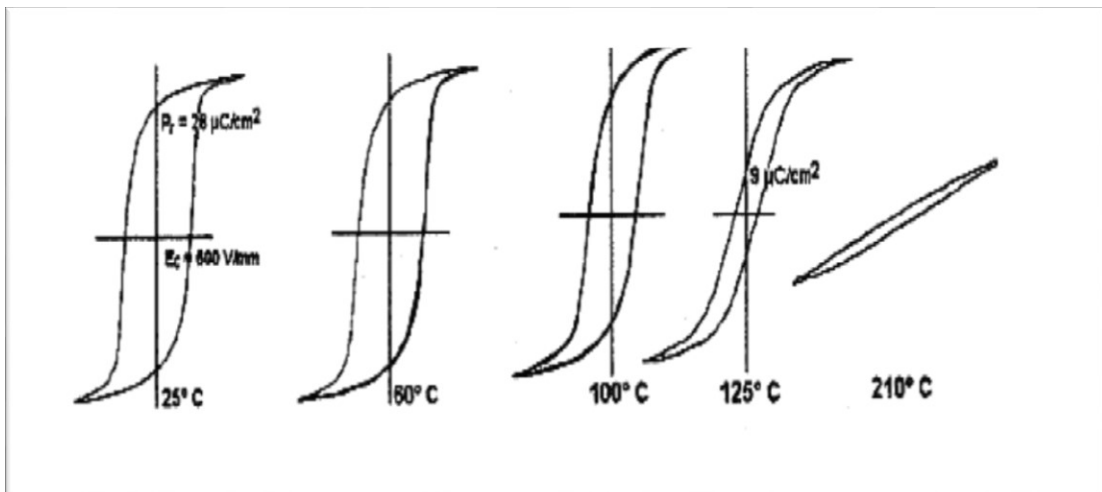


Figure I.16: Evolution des cycles d'hystérésis  $P = (E)$  avec la température [29]

## I.9. Matériaux ferroélectriques à structure pérovskite

### I.9.1. Description de la structure pérovskite

A l'origine, le terme « pérovskite » était utilisé pour dénommer un minéral précis, le titanate de calcium  $\text{CaTiO}_3$ , appelé pérovskite en l'honneur de Lev Aleksevich Von Petrovski, minéralogiste russe qui l'a découverte. Aujourd'hui, le mot pérovskite désigne plus généralement une classe de composés possédant tous un même arrangement atomique.

Les pérovskites représentent les minéraux les plus abondants sur terre et renferment un potentiel industriel immense naturel ou synthétique, les pérovskites ont des propriétés électriques très variées. Ce sont des modifications même mineures dans la structure pérovskite idéale qui engendrent certaines caractéristiques physiques. Ainsi, les pérovskites occupent une place privilégiée en chimie du solide tant par l'éventail de leurs applications techniques que par leur intérêt fondamental. La préparation facile de l'état de céramique, la stabilité thermique et chimique et la possibilité de substitutions sélectives d'ions, font de cette famille une source inépuisable de matériaux ayant des propriétés spécifiques (électrique, diélectrique, piézoélectrique) pour le type d'utilisation envisagée.

### I.9.2. Structure pérovskite idéale

On désigne sous la dénomination pérovskite oxyde un nombre considérable d'oxydes mixtes représentés conventionnellement sous la formule chimique  $\text{ABO}_3$ . Sa maille contient une seule molécule  $\text{ABO}_3$  avec :

- **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, K...)
- **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...).
- **O** est l'ion oxygène.

La structure pérovskite idéale est décrite par une maille cubique de groupe d'espace «  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  » où

- Les atomes A occupent les sommets du cube.
- Les atomes B occupent le centre du cube.
- Les atomes O occupent les faces du cube.

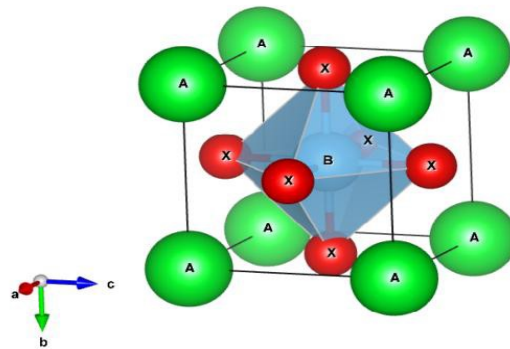


Figure I. 17: Maille cubique de la pérovskite simple  $ABO_3$

En fonction des types d'atomes qui occupent les sites A et B, on distingue :

- Les pérovskites simples, dont les sites A et B sont occupés par un seul atome (ex :  $PbTiO_3$ ,  $KNbO_3$ ...).
- Les pérovskites complexes dont l'un des deux sites A ou B est occupé par deux types d'atomes [ex. : ( $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_3$ ), ( $PbMg_{0.33}Nb_{0.67}O_3$ ...)].

Les phases de type pérovskite idéale de symétrie  $Pm3m$  sont non polaires. Les phases polaires appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse. Leurs mailles présentent des déformations légères et variées de type quadratique, orthorhombique ou même rhomboédrique, dues à un tassement des octaèdres d'oxygène avec décentrage de l'ion B qui se produit suivant dans certaines directions privilégiées, c'est à dire suivant :

- Les 3 axes d'ordre 4 ( $A_4$ ) dans la phase quadratique.
- Les 6 axes d'ordre 2 ( $A_2$ ) dans la phase orthorhombique.
- Les 4 axes d'ordre 3 ( $A_3$ ) dans la phase rhomboédrique [30].

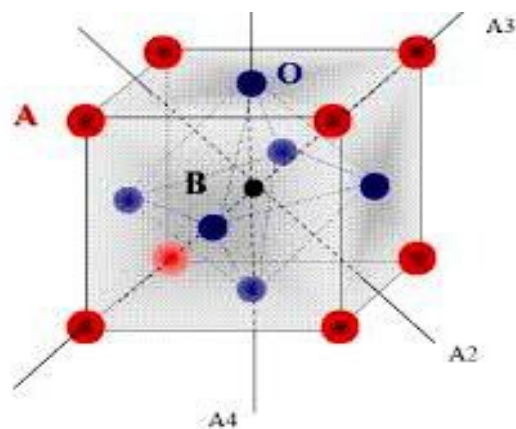


Figure I. 18 : Direction de déformations privilégiées dues aux déplacements de l'ion B dans l'octaèdre des ions d'oxygène

## I.10. Etude bibliographique du système NBT

### ❖ Structure cristalline de NBT à température ambiante

Le composé  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  (NBT) a été découvert en 1961 par Smolenski *et al* [31]. Il est alors décrit comme un composé à structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  dans laquelle le site cube octaédrique A est occupé de manière aléatoire par le sodium  $\text{Na}^+$  et le bismuth  $\text{Bi}^{3+}$ , tandis que le titane  $\text{Ti}^{4+}$  est en site octaédrique B. La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique  $R3m$  [32]. Des études menées par diffraction des neutrons sur monocristal ont, par la suite, précisé que le groupe d'espace était  $R3c$  [33] et les paramètres de la maille multiple hexagonale ont été déterminés comme étant :  $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$  et  $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$  [34].

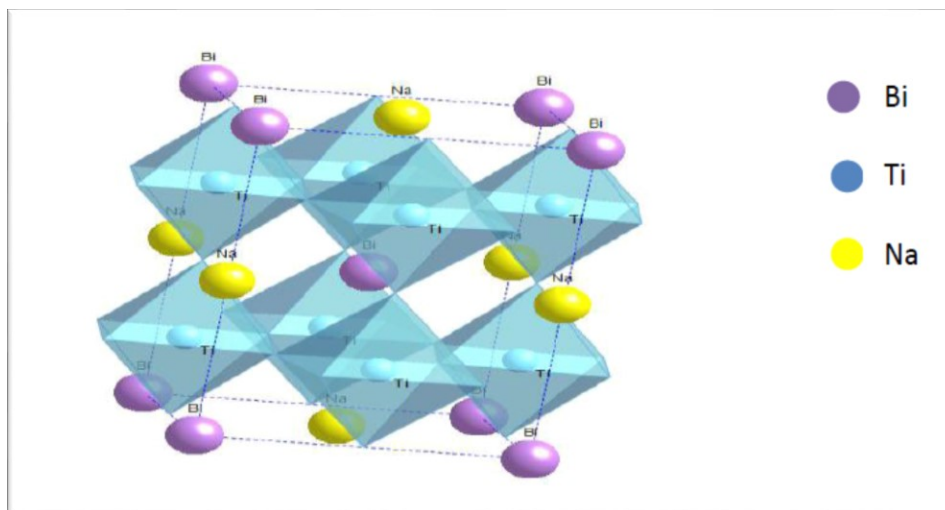


Figure I. 19 : La structure cristalline de NBT

## I.11. Objectifs de notre travail

- ✓ Synthèse d'un matériau piézoélectrique de type  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (NBT-BT) par voie semi solide.
- ✓ Elaboration des composites à matrice polymères (Silicone/NBT-BT et PU/NBT-BT).
- ✓ Caractérisation structurale des particules NBT-BT et des composites élaborés par, microscopie électronique à balayage MEB, spectroscopie infrarouge.
- ✓ Caractérisation diélectrique et électrique des films composites par un impédancemètre.
- ✓ Application dans le domaine de la récupération d'énergie.

***Chapitre II : Méthodes de  
synthèse et techniques de  
caractérisation***

L'objectif de ce chapitre est de présenter les procédés de fabrication des composites (silicone/NBT-BT et PU/NBT-BT), et de donner une description de techniques d'analyses et des méthodes de caractérisation mise en œuvre. Il sera clôturé par la présentation de la méthode et le montage utilisé pour la récupération d'énergie.






## II.1. Synthèse des poudres NBT-BT

La synthèse de la poudre est une étape cruciale dans le procédé de fabrication des céramiques. En effet, les propriétés finales de la céramique dépendent de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre.

### ❖ Choix et pesée des précurseurs

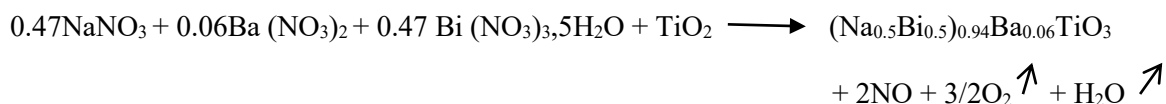
Les propriétés des précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres cristallines  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  notées (NBT-BT), par la méthode semi-solide, ainsi que leur provenance sont résumées dans le **tableau ci-dessous**.

*Tableau II. 1: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés*

Nom commercial	Formule chimique	Etat physique	Masse molaire (g/mol)	La pureté(%)	La masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	L'illustration
Nitrate de Bismuth	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Solide	485.07	99	2.83	
Nitrate de sodium	$\text{NaNO}_3$	Solide	84.99	99	2.26	
Nitrate de Baryum	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	Solide	261.34	99	3.24	
Oxyde de Titane	$\text{TiO}_2$	Solide	79.87	99	3.9 – 4.3	
Acide Citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, \text{H}_2\text{O}$	Solide	210.14	99.5	1.665 à 20°C	

➤ *Calcul des masses des précurseurs de base*

Pour préparer une masse de 2g de NBT-BT, les masses des précurseurs utilisés ont été calculées selon la réaction suivante :



**Tableau II. 2: Masses des différents précurseurs utilisés**

Précurseur	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{NaNO}_3$	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$
Masse (g)	2.14	0.3748	0.147	0.75	1.98

❖ **Mode opératoire**

Les différentes étapes de synthèse sont données par l'organigramme de la **figure II.1**

- On Prépare trois solutions :
  - La solution S (1) est obtenue par dissolution de 0.3748g de nitrates de sodium dans 10 ml d'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique.
  - La solution S (2) est obtenue par dissolution de 0.147g de nitrate de baryum dans 10 ml d'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique.
  - La solution S (3) est obtenue par dissolution de 2.14g de nitrate de bismuth dans 30 ml d'eau distillée.
- On mélange les trois solutions S (1), S (2) et S (3) sous agitation pendant 10 minutes ; puis on ajoute 0.75g d'oxyde de titane dans les mêmes conditions, à la fin on rajoute 1.98g de l'acide citrique et on fixe la température ente 70-80°C et l'agitation à 400 tours /mn pendant deux heures.
- Le mélange obtenu est homogène de couleur blanche sous forme d'un gel.
- On met ce dernier dans l'étuve pour sécher à 100°C pendant 24 heures.
- La poudre récupérée après séchage de couleur marron, et désagglomérée manuellement à l'aide d'un mortier.
- Dans un four, on calcine la poudre à 900°C pendant deux heures comme le montre le cycle ci-dessous (**Figure II.1**) pour éliminer les nitrates et les carbonates puis obtenir la phase recherchée (NBT-BT).

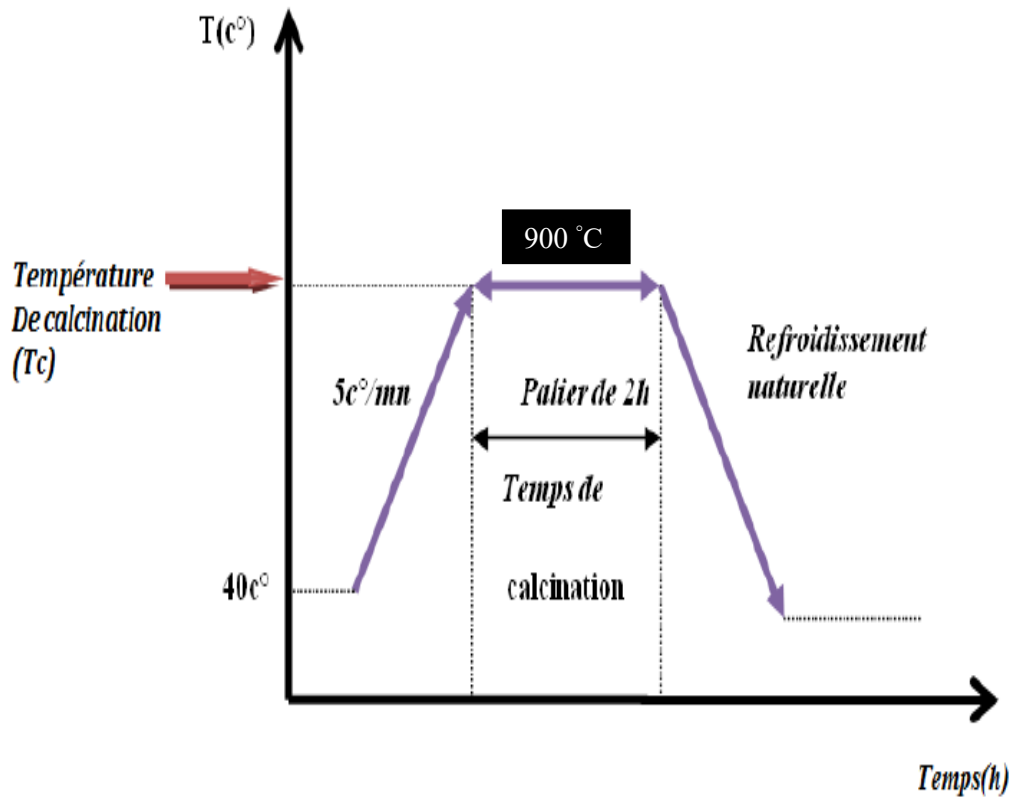


Figure II. 1: Cycle thermique de calcination de la poudre NBT-BT

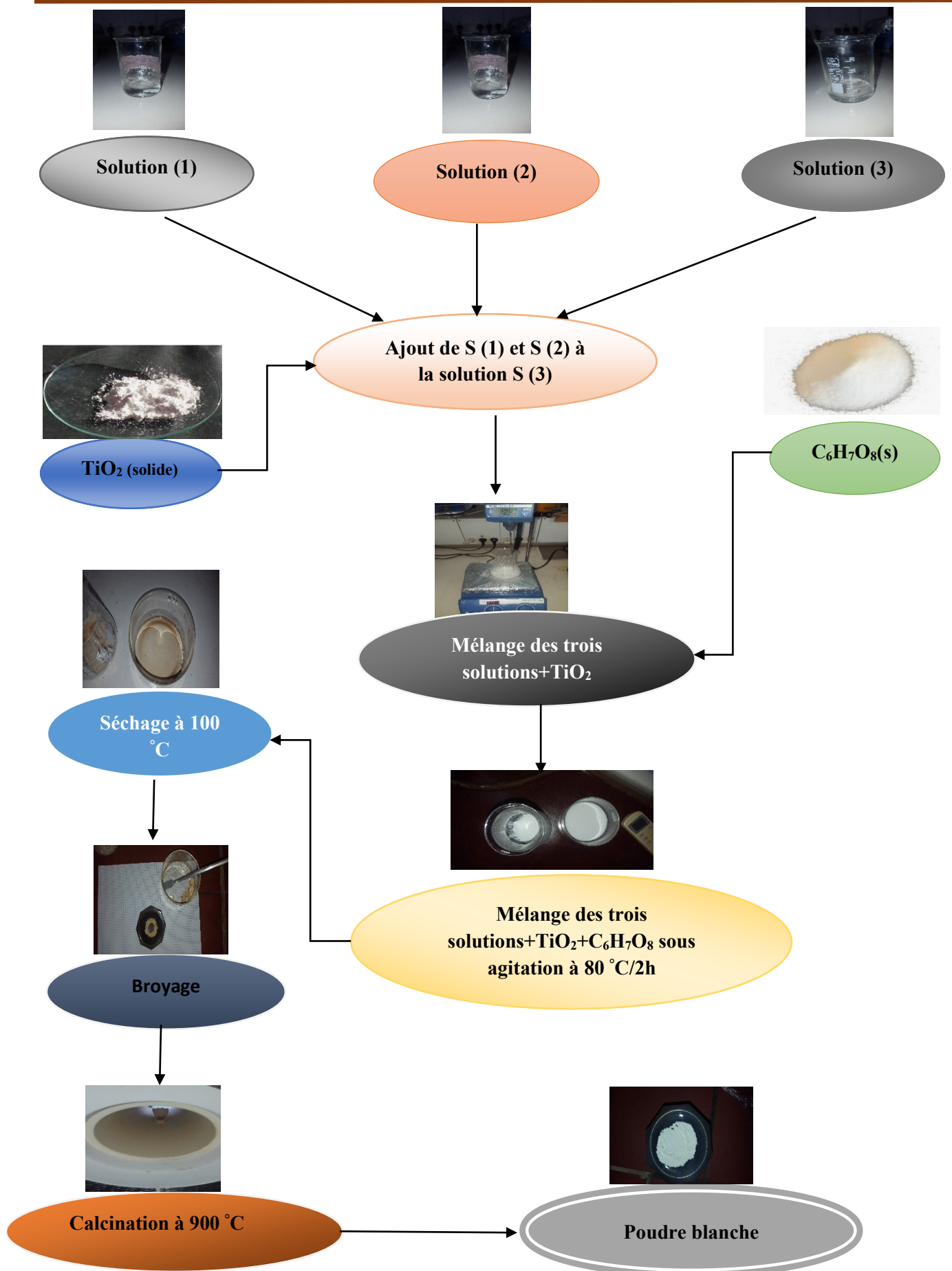


Figure II. 2: Organigramme de préparation de la poudre NBT-BT par voie semi-solide

## II.2. Elaboration des composites

Les composites à préparer sont à base de polyuréthane (PU) et de Silicone auxquels nous avons introduit ou incorporé respectivement les nanoparticules piézoélectriques NBT-BT.



a) La poudre NBT-BT

b) Silicone ( $R_2SiO$ )

c) La résine (PU)

Figure II. 3: Matériaux de base

Exemple de calcul pour la composition 20% NBT-BT :

Les compositions massiques correspondant aux différents échantillons sont déterminées par la relation :

$$\begin{array}{l}
 1.5\text{g de polymère} \longrightarrow 100\% \\
 X \text{ g de NBT -BT} \longrightarrow 20\%
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 1.5\text{g de polymère} \\ X \text{ g de NBT -BT} \end{array}} \right\} X = \frac{1.5 \times 20}{100} = 0.3\text{g}$$

Donc la masse nécessaire de la poudre NBT-BT pour l'élaboration du composite 20 % est : 0.3g.

Les résultats de calculs sont inclus dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 3: Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des films composites

Composite	Polymère	10% NBT-BT	20% NBT-BT	30% NBT-BT	40% NBT-BT	50% NBT-BT	60% NBT-BT
% en masse de NBT-BT	0	10	20	30	40	50	60
Masse de NBT-BT(g)	0	0.15	0.3	0.45	0.6	0.75	0.9

**❖ Procédé d'élaboration****➤ Cas de la matrice silicone**

Le processus expérimental est résumé comme suit :

- a) Pesée des masses des produits de départ (NBT-BT et silicone) à l'aide d'une balance électronique.
- b) Chauffage sur plaque chauffante réglée à 100°C, on ramollit la matrice silicone.
- c) Chauffage de deux plaques en PVC à 100 °C.
- d) Incorporation d'une quantité de la poudre NBT nécessaire pour l'élaboration du composite jusqu'à obtention d'un mélange homogène.
- e) Etalage du mélange sur une plaque en PVC, et le couvrir avec une autre plaque.
- f) Application d'un poids pendant 20 mn afin d'avoir une surface lisse et mince.
- g) Récupération du film composite à l'aide d'une pince, après 24 heures.

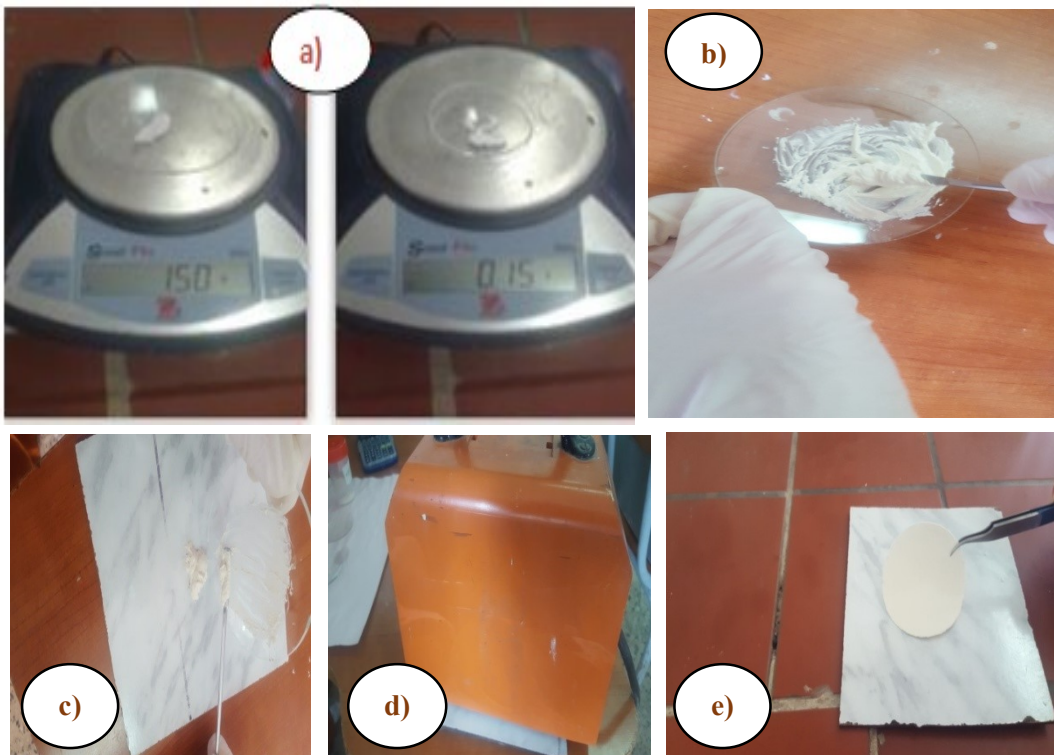


*Figure II. 4: Différentes étapes d'élaboration des composites silicone/NBT-BT*

➤ **Cas de la matrice polyuréthane (PU)**

Le processus expérimental est résumé comme suit :

- a) Pesée des masses des produits de départ (NBT-BT et PU) à l'aide d'une balance électronique.
- b) Mélange de la résine PU et la poudre NBT-BT à température ambiante.
- c) Etalage du mélange sur une plaque en PVC, et le couvrir avec une autre plaque.
- d) Application d'un poids pendant 20 mn afin d'avoir une surface lisse et mince.
- e) Récupération du film composite à l'aide d'une pince, après 24 heures.



*Figure II.5: Différentes étapes d'élaboration des composites PU/NBT-BT*

## II.3. Techniques de caractérisation

### II.3.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une technique qui permet d'observer et d'analyser qualitativement la morphologie de l'échantillon : la microstructure, la taille et la forme des grains élémentaires ou agglomérats. Le fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction forte entre les électrons et la matière, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les images sur une fracture d'un échantillon permettent d'obtenir des informations générales sur son état de densification, l'organisation ou l'arrangement des grains et la porosité. Le microscope utilisé au laboratoire est PHILIPS ESEM XL 30.



*Figure II.6: Photographie d'un microscope électronique à balayage*

### II.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

C'est une technique d'analyse qualitative non destructive, elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. L'énergie absorbée provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule, ce processus est appelé excitation. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations d'élongation) et les angles (vibrations de déformation). En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$ . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y a absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations [35, 36].

L'enregistrement des spectres infrarouges a été effectué sur un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1Set, les spectres ont été tracés à l'aide du logiciel OriginPro 2015.

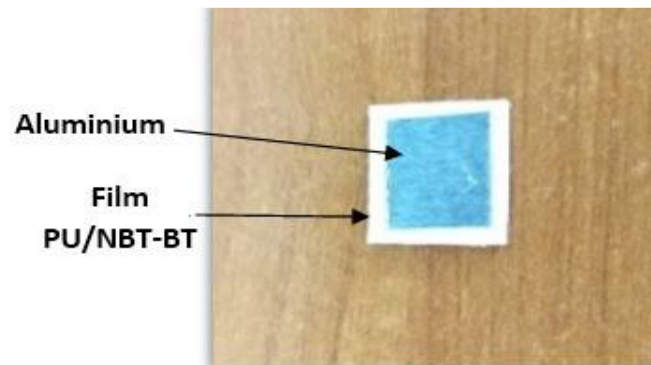


*Figure II. 7: Photographie du microscope Infrarouge à Transformée de Fourier IRAffinity-1S*

### II.3.3. Caractérisation diélectrique

L'impédancemétrie est une technique de caractérisation qui permet de distinguer les différents paramètres d'un matériau diélectrique tels que : la capacité électrique d'un matériau, les pertes diélectriques, la conductivité et l'impédance.

Une préparation préalable des échantillons est nécessaire afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes de l'appareil de mesure. Les échantillons (films) sont découpés en carrés de  $1\text{cm}^2$  de surface puis métallisés avec de l'aluminium autocollant (**Figure II.8**). Ils sont assimilés à des condensateurs.



*Figure II. 8: Film composite PU/NBT-BT*

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type **HP 4284A** (**Figure II.9**) sous faible niveau d'excitation (1Volt) tout en variant les valeurs de la fréquence ( $10^2$  Hz–  $10^6$  Hz) à la température ambiante.



*Figure II. 9: Photographie Impédancemètre HP 4284A*

## II.4. Application dans le domaine de la récupération d'énergie

Les systèmes de récupération d'énergie piézoélectrique convertissent l'énergie mécanique en une énergie électrique (électricité). Ils sont très utilisés dans plusieurs domaines d'applications (médicales, industrielles, ... etc.).

Les échantillons seront préparés comme suit :

- ✓ Couper les échantillons en rectangle de surface de  $2 \times 3 \text{ cm}^2$ , le polyamide en  $0.4 \times 0.8 \text{ cm}^2$  et l'aluminium autocollant en  $1.7 \times 2.7 \text{ cm}^2$ .
- ✓ Souder des fils électriques avec de l'étain sur la face conductrice du polyamide puis le coller avec de l'aluminium autocollant et cela sur les deux faces du composite.
- ✓ Plastification et protection des échantillons par un papier plastique autocollant.
- ✓ L'oscilloscope mesure la tension générée par les composites.

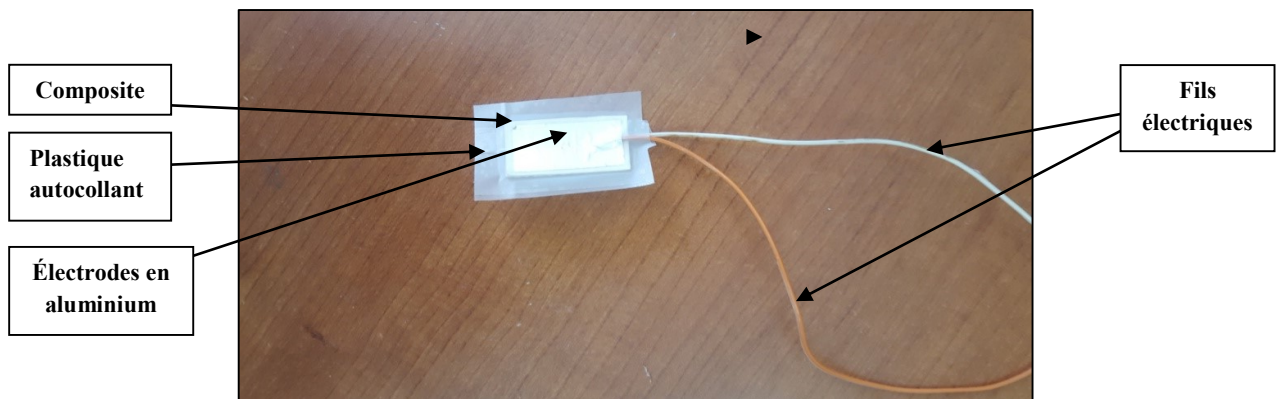


Figure II. 10: Echantillon obtenu après l'étape d'électrodage et métallisation

#### II.4.1. Processus de polarisation à l'air libre

Après avoir préparé les échantillons, on passe à l'étape de la polarisation. Pour cela, on place l'échantillon entre deux armatures à l'air libre reliées à un générateur électrique de haute tension et on applique une tension de quelques kilos volt selon l'épaisseur du film pendant deux heures de temps pour polariser l'échantillon (Figure II.11).

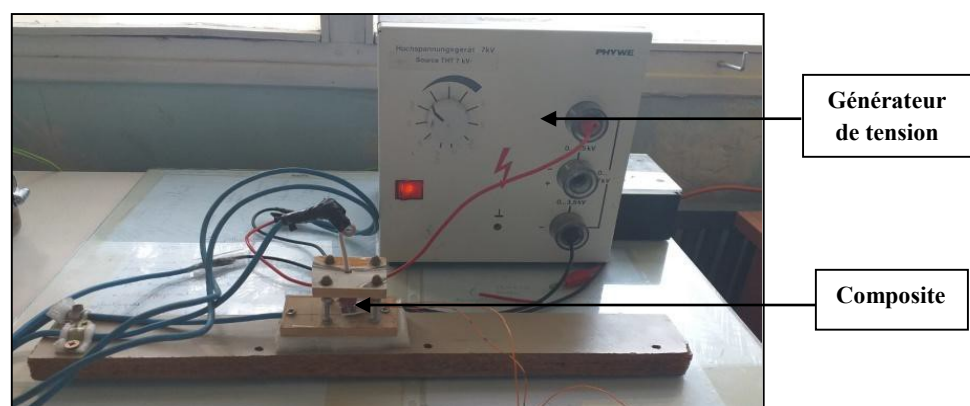


Figure II. 11: Processus de polarisation des échantillons à l'air libre

#### II.4.2. Méthodes de récupération d'énergie

La méthode utilisée pour la récupération d'énergie à partir des films composites silicone/NBT-BT et PU/NBT-BT obtenu est la suivante :

### ❖ Application de contrainte à la main

La tension générée par les composites lors de l'application d'une contrainte mécanique a été mesurée à l'aide d'un oscilloscope. Pour déterminer la puissance récupérée, l'échantillon a été connecté à une résistance électrique R et la tension a été mesurée par l'oscilloscope. La puissance récupérée sur la charge a ensuite été calculée en utilisant l'équation suivante :

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

V : Tension mesurée (Volt).

P : Puissance à calculer (W/Cm<sup>2</sup>)

R : Résistance utilisée (Ω)



*Figure II. 12: processus de récupération d'énergie manuellement*

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons traité la partie la plus importante de notre travail qui est la partie expérimentale qui concerne les différentes étapes d'élaboration de la poudre céramique et des composites. Suite à cela, nous avons décrits les techniques de caractérisations utilisées et présenté les références des appareils sur lesquels nos échantillons ont été testés. A l'issue, nous avons introduit la méthode en vue de l'application envisagée dans la récupération d'énergie.

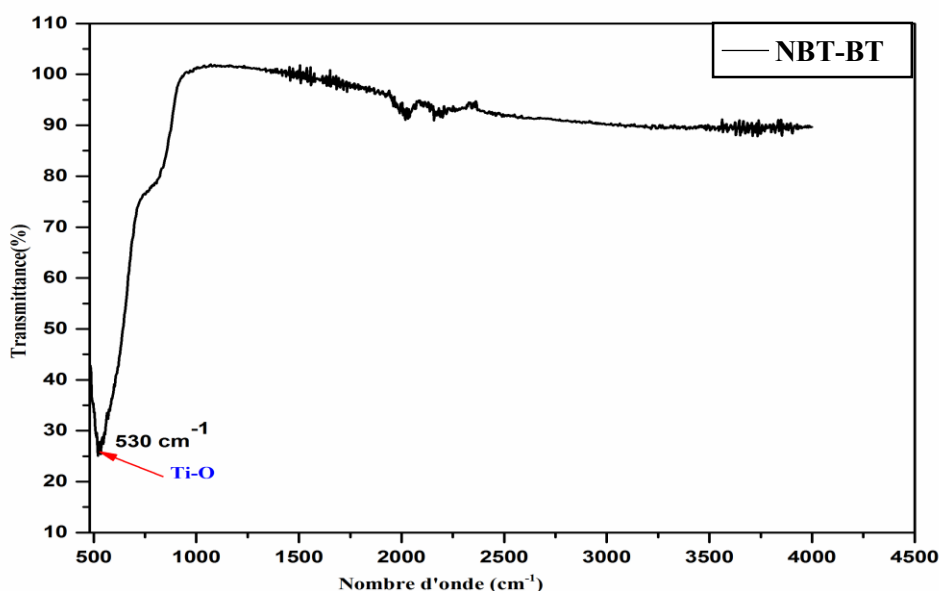
**Chapitre III :**  
**Résultats et discussion**

Dans ce chapitre nous exposons les résultats des différentes analyses effectuées sur nos échantillons et leurs interprétations. Les échantillons ont été caractérisés par la Spectroscopie IRTF, MEB et impédancemétrie. On développe également les résultats de leur application dans le domaine de la récupération d'énergie.

### III.1. Caractérisations par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

#### III.1.1. Poudre céramique NBT-BT

Le spectre FTIR de la poudre NBT-BT calcinée à 900°C est représenté dans la **figure III.1**. On observe un seul pic situé à **530 cm<sup>-1</sup>** caractéristique de la poudre NBT-BT, cette bande est attribuée aux bandes de vibrations de la liaison **Ti-O** [37].



*Figure III. 1: Spectre FTIR de la poudre NBT-BT calcinée*

#### III.1.2. Résine polyuréthane (PU)

La **figure III.2** illustre le spectre FTIR de la résine **PU** :

On remarque l'apparition des principaux pics caractéristiques de la résine PU [38].

- ✓ La bande située à **808 cm<sup>-1</sup>** caractérise les vibrations de flexion hors du plan **=C-H**.
- ✓ La bande située à **1226 cm<sup>-1</sup>** à faible intensité caractérise la vibration d'étirement du **C-N** de l'amine aliphatique secondaire.
- ✓ Le pic à **1409 cm<sup>-1</sup>** caractérise la vibration d'étirement **C-O** aliphatique.
- ✓ Le pic moyen à **1503 cm<sup>-1</sup>** correspond à la déformation dans le plan **N-H**.
- ✓ Un pic moyen proche de **1596.5 cm<sup>-1</sup>** est causé par la vibration d'étirement de **C=C** dans l'anneau benzénique.

- ✓ Le pic d'adsorption à  $1715\text{ cm}^{-1}$  est assigné à la vibration d'étirement asymétrique CO (N-CO=O).
- ✓ Pour les polyéthers polyols à segment mou, les deux groupes de pic proches de  $2861.9\text{ cm}^{-1}$  et  $2966.5\text{ cm}^{-1}$  sont dus à la vibration d'étirement de C-H dans le méthyle et le méthylène.
- ✓ La bande large située à  $3333.8\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques de la liaison N-H.

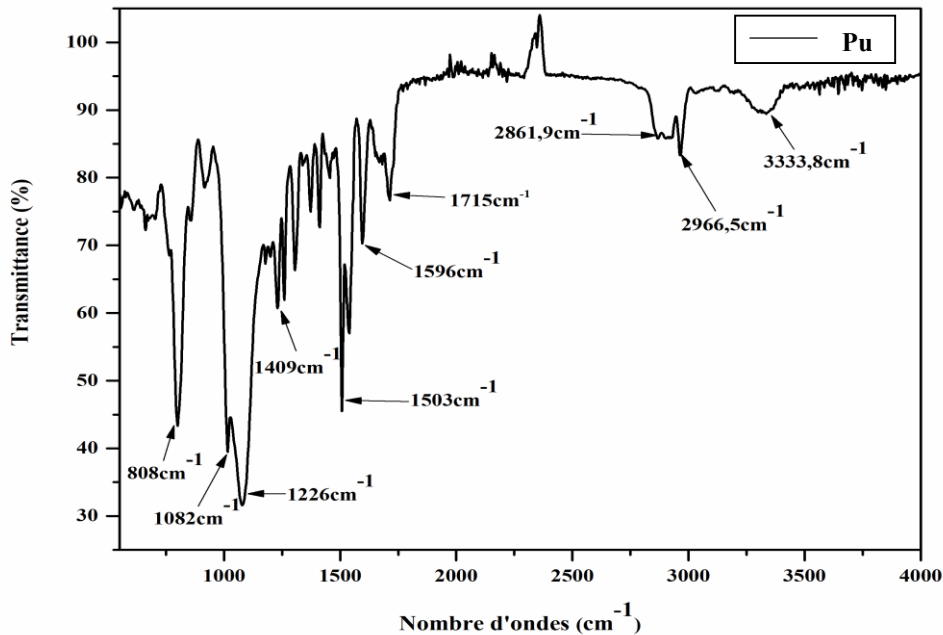


Figure III. 2: Spectre FTIR de la résine PU

### III.1.3. Matrice silicone

La figure III.3 illustre le spectre FTIR de la Silicone pure :

- ✓ Les bandes situées entre  $1000$  et  $1100\text{ cm}^{-1}$  et entre  $600$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  sont assignées à la vibration d'élongation de la liaison Si-O [39, 40].
- ✓ Une bande à  $1240\text{ cm}^{-1}$  est assimilée aux vibrations d'élongation des liaisons Si-C de  $\text{SiCH}_3$  [41].
- ✓ Les bandes situées à  $1370$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de la déformation asymétrique et symétrique de la liaison C-H du groupement  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_2$ , respectivement [42].
- ✓ Une bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des vibrations d'élongations des liaisons C=O [40].
- ✓ Deux bandes situées à  $2920$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement à des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H des groupements  $\text{CH}_3$  [43].

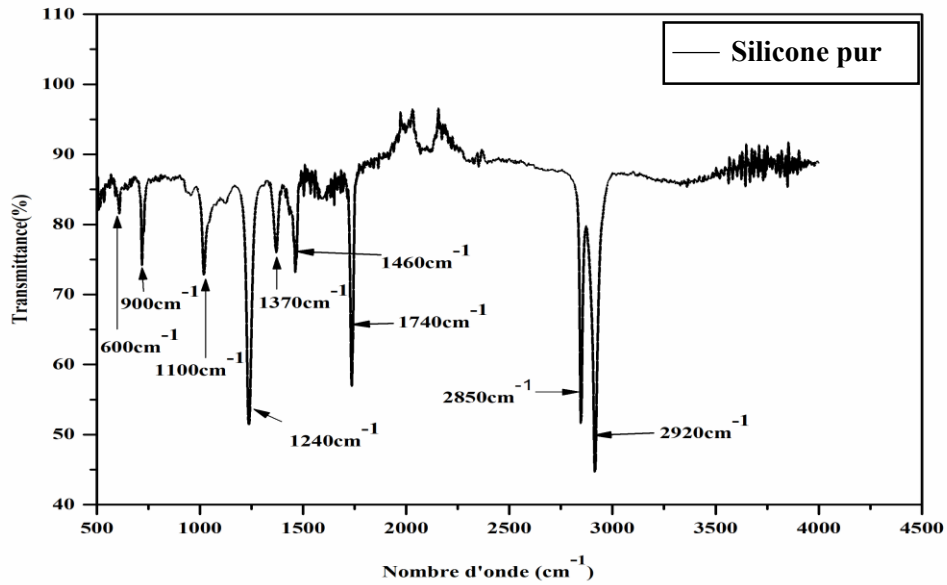


Figure III. 3: Spectre FTIR de la silicone

#### III.1.4. Composites PU/NBT-BT et Silicone/NBT-BT

Les spectres FTIR des composites à matrice PU et ceux à base de silicone sont représentés sur les **figures III.4 et III.5** respectivement. On observe que les spectres des différents composites présentent les bandes caractéristiques de la matrice polymère et de NBT-BT, ce qui confirme la formation des composites. On remarque aussi que la bande caractéristique de NBT-BT augmente en intensité avec la quantité de NBT-BT présente dans le composite.

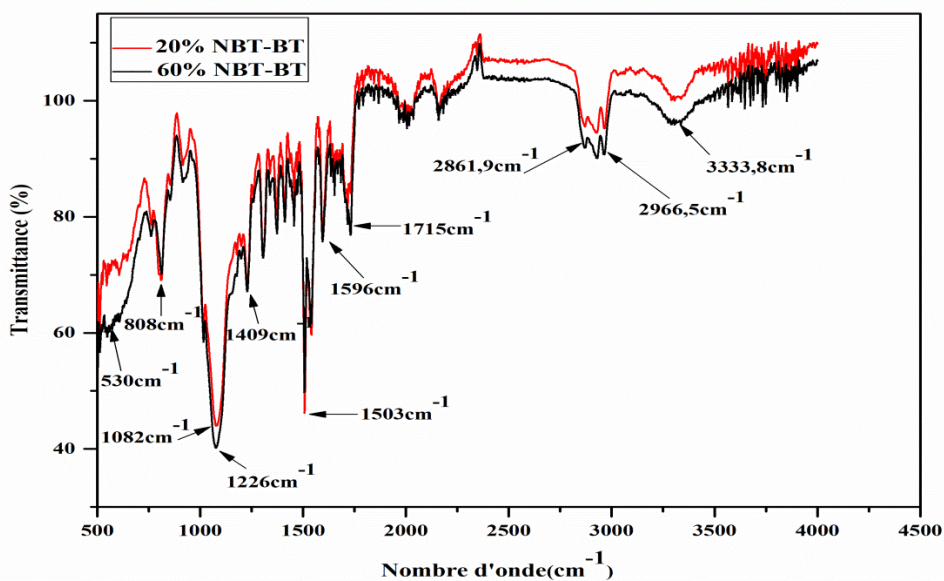
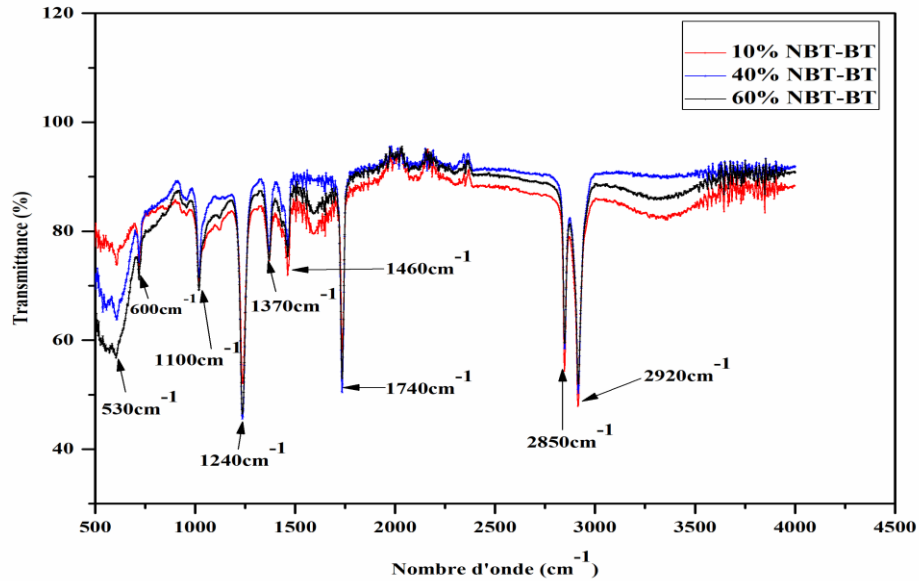


Figure III. 4: Spectres FTIR des composites PU/NBT-BT

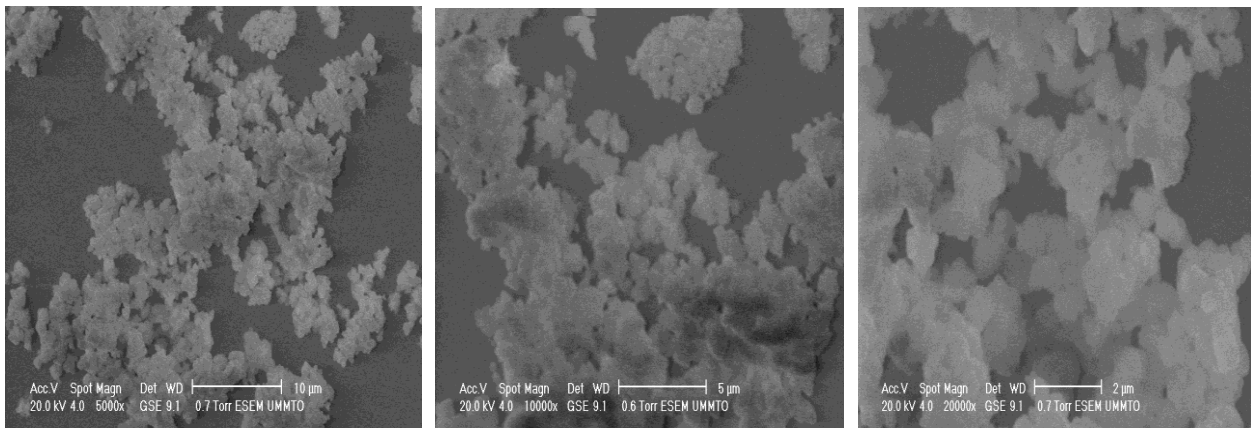


*Figure III. 5 : Spectres FTIR des composites Silicone/NBT-BT*

## III.2. Caractérisation morphologique par microscope électronique à balayage (MEB)

### III.2.1. La poudre céramique NBT-BT

La **figure III.6** présente Les micrographies MEB de la poudre NBT-BT calcinée à 900 °C pendant deux heures. Les clichés montrent que la poudre NBT-BT est composée de grains de forme sphérique et de petite taille de l'ordre nanométrique. Cette taille nanométrique facilite l'agglomération des grains sous forme d'agrégats.

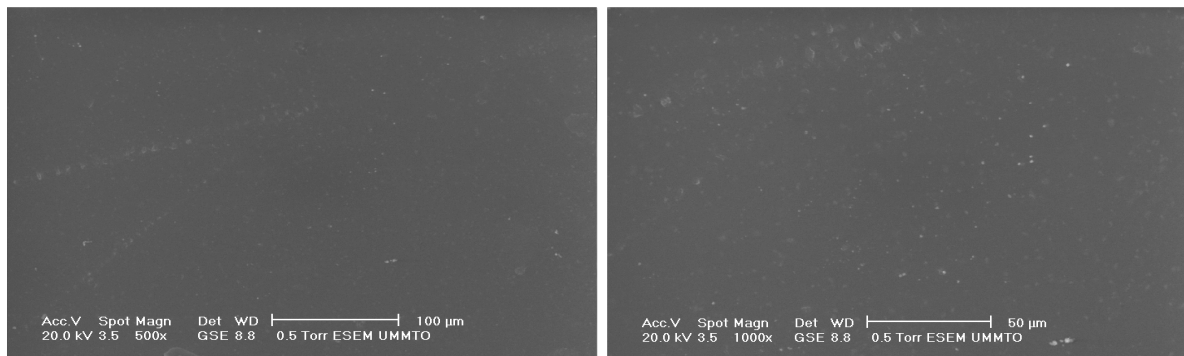


*Figure III. 6 : Microscopie à balayage de la poudre NBT-BT*

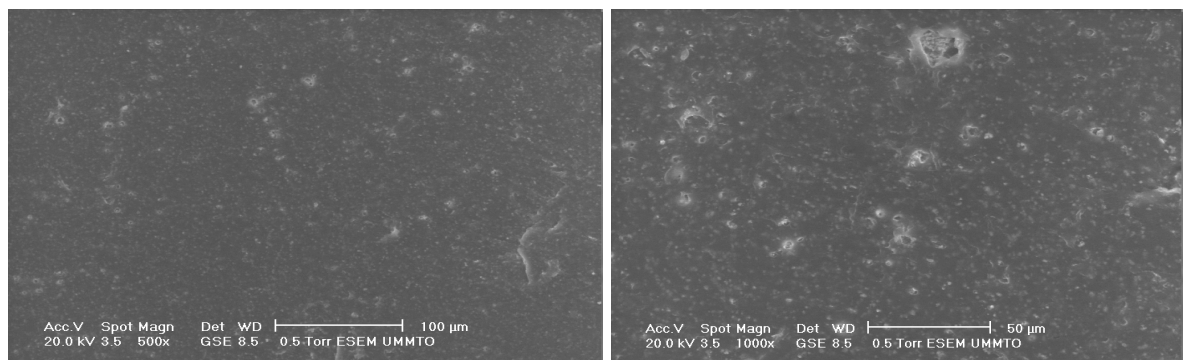
### III.2.2. Les composites silicone/NBT-BT

La **figure III.7** montre les micrographies électroniques à balayage des deux films composites (10% et 60% NBT-BT). Ces micrographies révèlent une dispersion homogène des particules de NBT-BT dans la matrice silicone. On constate aussi que la densification du composite augmente avec la teneur en NBT-BT.

- 10% NBT-BT



- 60% NBT-BT



*Figure III. 7: Images MEB des deux échantillons (10% et 60%)*

### III.3. Etude des propriétés diélectriques

Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés diélectriques de nos composites, comme la quantité de NBT-BT incorporée et la fréquence.

#### III.3.1. Variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ )

La **figure III.8 (a et b)** montre la variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la fréquence des composites silicone/NBT-BT et polyuréthane PU/NBT-BT respectivement.

On remarque que la permittivité est élevée aux basses fréquences, ce qui peut être dû à la contribution de tous les types de polarisation (charges d'espace, électronique, dipolaire et ionique) à la permittivité [44].

Cette grandeur diminue avec la croissance de la fréquence. Ce phénomène provient de la relaxation diélectrique de la céramique NBT-BT [37]. L'incorporation des particules NBT-BT dans la matrice PU fait augmenter la constante diélectrique. Ceci peut être expliqué par la permittivité élevée de la céramique NBT-BT ( $\epsilon_r = 980$ ) [37] et probablement aussi à la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes (dans ce cas et Silicone/NBT-BT et NBT-BT / PU).

Pour les composites à base de polyuréthane, la permittivité relative la plus élevée ( $\epsilon_r = 33.6$ ) est obtenue pour l'échantillon PU-60% NBT-BT (**figure III.8. b**). Cette valeur est presque quatre fois celle de la résine pure pour une fréquence de **100 Hz**.

Pour le composite à matrice silicone une meilleure permittivité de **22.57** est obtenue pour l'échantillon (Silicone - 60% NBT-BT) (**figure III.8.a**) et cette valeur est le triple de celle de silicone pure ( $\epsilon_r=6.65$ ). Cette différence de la permittivité relative de ces deux composite peut être expliquée par les permittivités relatives des polymères utilisés (silicone et PU).

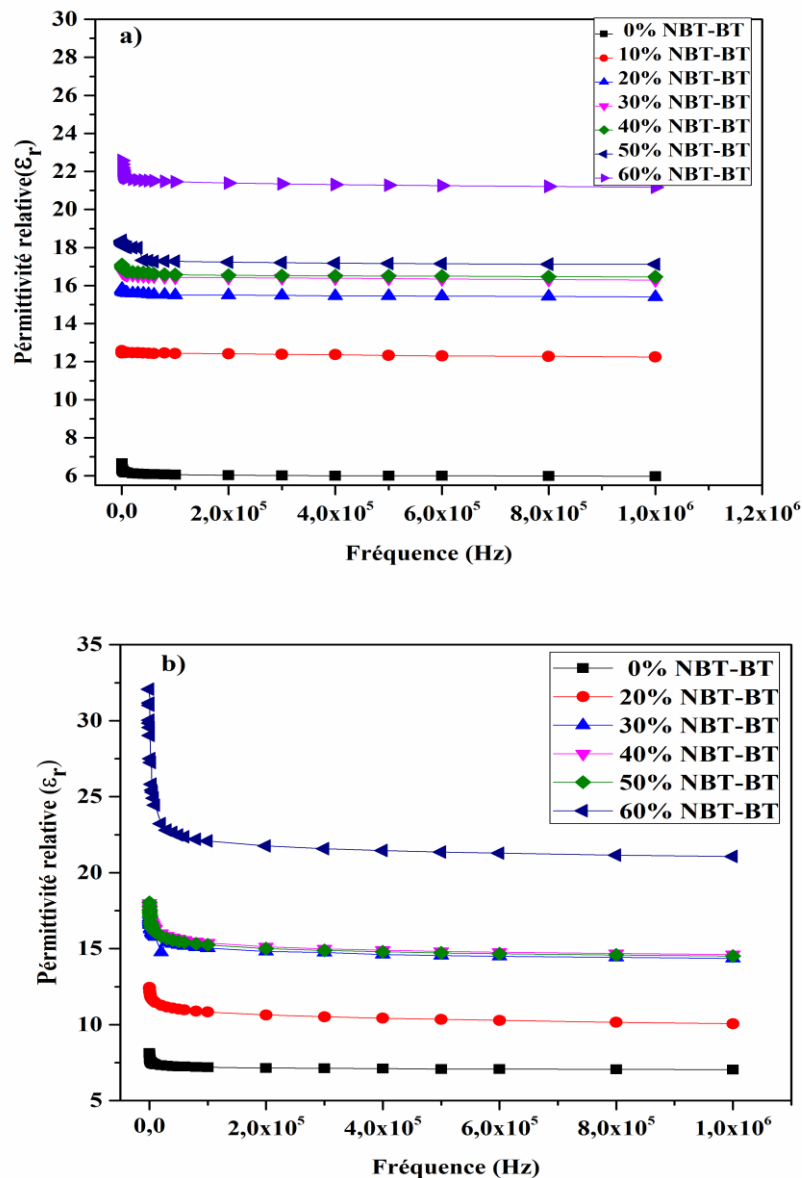


Figure III. 8: Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

a) Composite silicone/NBT BT, b) Composite PU/NBT-BT

### III.3.2. Variation des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ )

La variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence est représentée sur la **figure III.9.a** on observe une diminution des pertes avec l'augmentation de la fréquence pour tous les films composites (silicone /NBT-BT, polyuréthanes / NBT-BT) respectivement [45]. Ce qui peut être expliqué par l'orientation des dipôles qui ne suivent pas la variation de la direction du champ électrique (relaxation dipolaire) [46]. On remarque aussi qu'elles augmentent avec la teneur en NBT-BT pour les deux types de composites, ce qui est dû à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles [45].

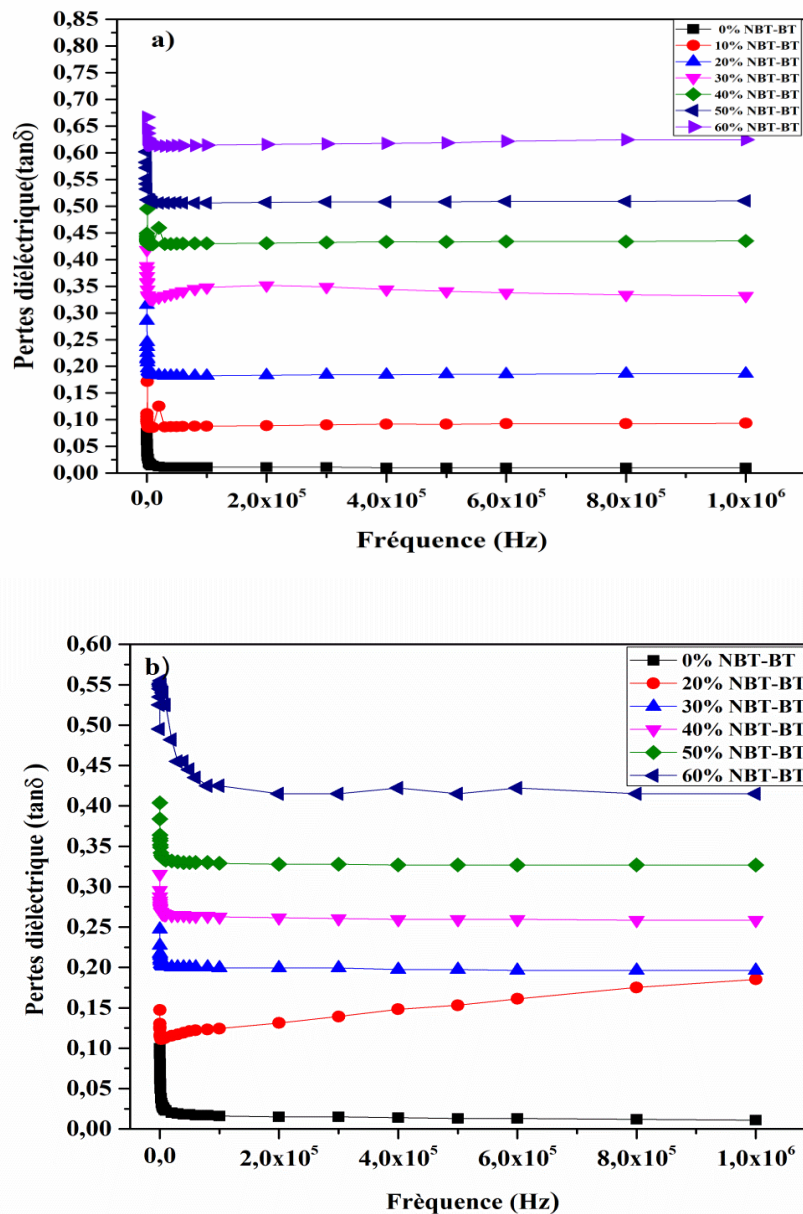


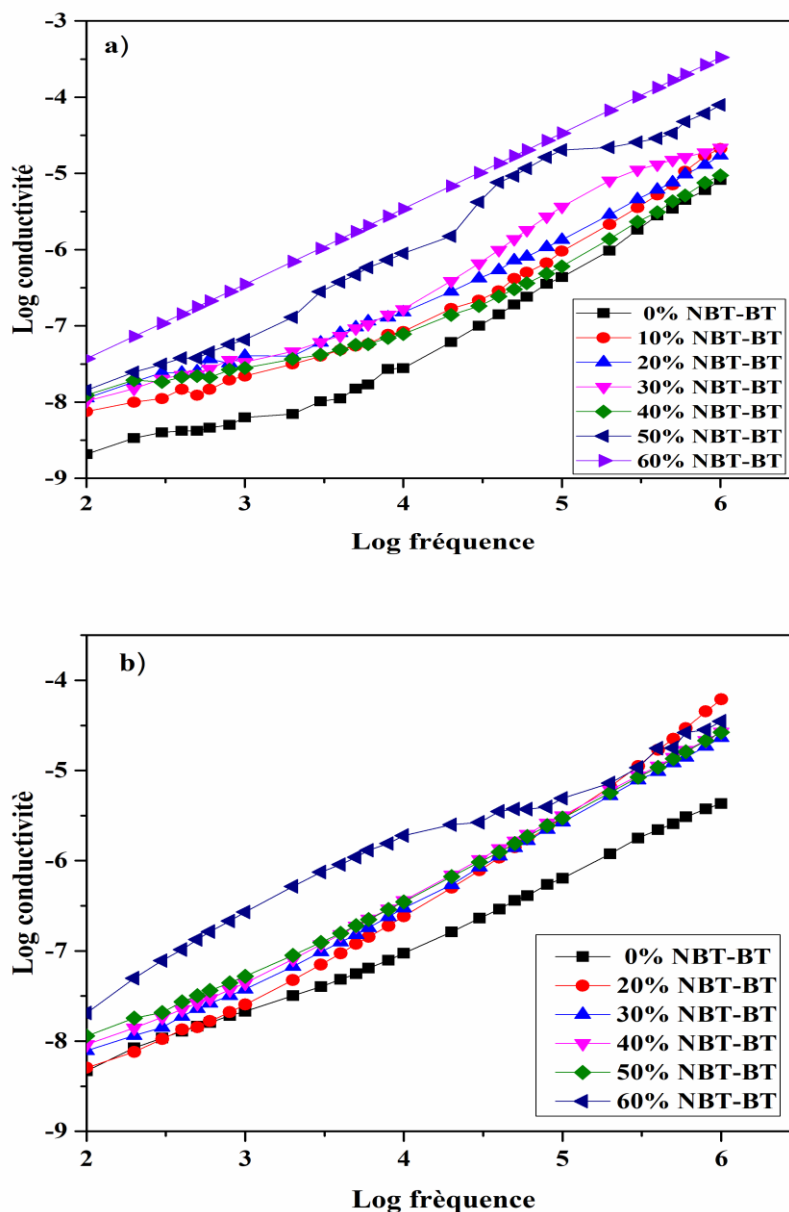
Figure III. 9: Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Composite silicone/NBT- BT, b) Composite PU/NBT-BT

### III.3.3. Variation de la conductivité ( $\sigma_{ac}$ )

Les courbes de la conductivité des composites à matrice silicone et à résine PU en fonction de la fréquence sont illustrées dans les **figures III.10.a** et **III.10.b** respectivement.

Ces figures montrent que l'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est la même pour les différents composites élaborés. Elle augmente avec l'augmentation de la fréquence, ce qui peut être attribué à la réduction de la polarisation de charges d'espace à des hautes fréquences. De plus, nous constatons que la conductivité augmente légèrement avec la quantité de charges NBT-BT présente dans les composites silicone/ NBT-BT et pour PU/ NBT-BT. Ceci est dû à l'amélioration de la contribution de la conductivité à l'interface des particules NBT-BT et silicone et avec NBT-BT et la résine PU [45,47].



**Figure III. 10:** Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence. a) composite silicone/NBT- BT, b) composite PU/NBT -BT

III.3.4. Variation de l'impédance (Z)

La variation de l'impédance en fonction de la fréquence est illustrée dans les figures III.11.a pour les composites silicone- NBT-BT et dans la figure III.11.b pour le composite polyuréthane PU- NBT-BT. Aux basses fréquences, les valeurs de l'impédance sont élevées, donc on a une forte résistance, puis elles diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ensuite elles convergent vers des valeurs constantes, en raison du relâchement des charges d'espace, ce qui provoque l'augmentation de la conductivité à des hautes fréquences. En outre l'impédance diminue avec l'augmentation du taux de NBT-BT.

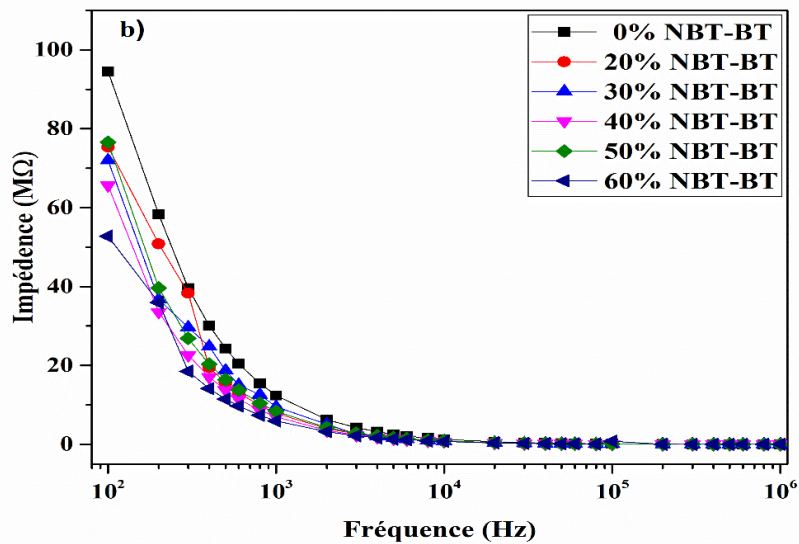
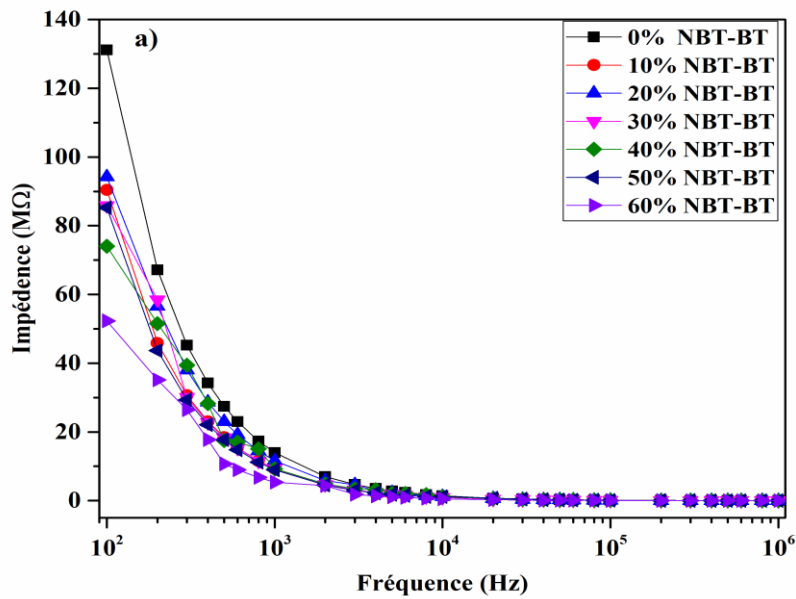


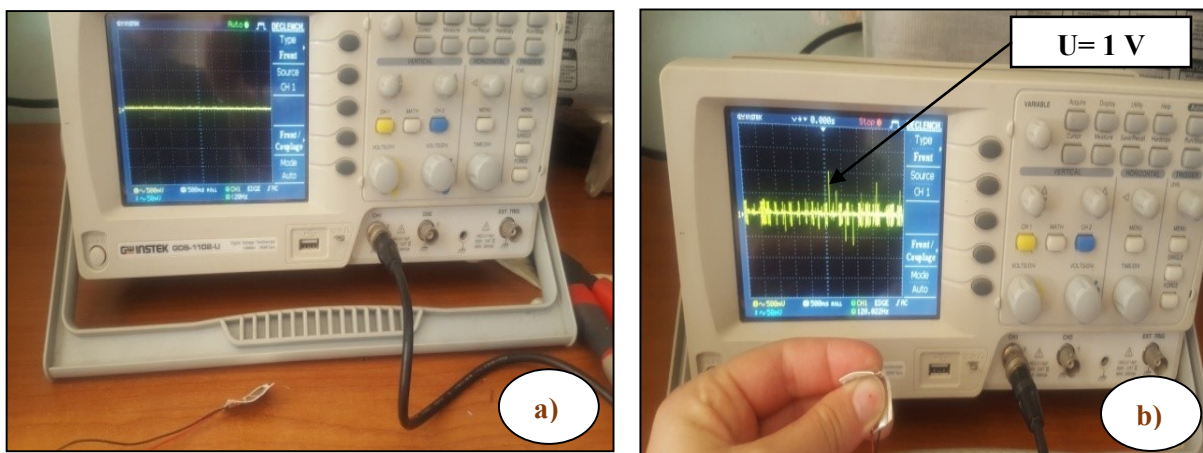
Figure III. 11 : Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence. a) composite Silicone/NBT-BT, b) composite PU/NBT- BT

### III.4. Application dans le domaine de récupération d'énergie

Une application dans le domaine de la récupération d'énergie a été choisie pour l'exploitation de nos composites élaborés. A cet égard, on a proposé la méthode par application de contraintes à la main. Parmi les différents films composites élaborés, on a sélectionné les deux échantillons qui possèdent les meilleures propriétés électriques et diélectriques qui sont : silicone -60%NBT-BT et polyuréthane(PU) -60% NBT-BT.

#### ❖ Composite silicone /60% NBT-BT

La **figure III.12.a** ci-dessous montre la réponse à vide de l'échantillon 60% NBT-BT. Après l'application d'une force manuelle sur l'échantillon, une tension maximale de **1 Volt** apparaît sur l'oscilloscope (**figure III.12.b**).



**Figure III. 12:** Signal de tension obtenu pour le composite Silicone+60%NBT-BT.a) Echantillon au repos, b) Avec application d'une force

#### ❖ Composite polyuréthane (PU) /60% NBT-BT

Dans la **figure III.13.a** on observe une tension nulle pour le composite PU- 60% NBT-BT en absence d'une force appliquée. Quant à la **figure III.13.b** elle montre une tension maximale de **1,75 Volt** dûe à une courbure de l'échantillon collé sur le poignet.

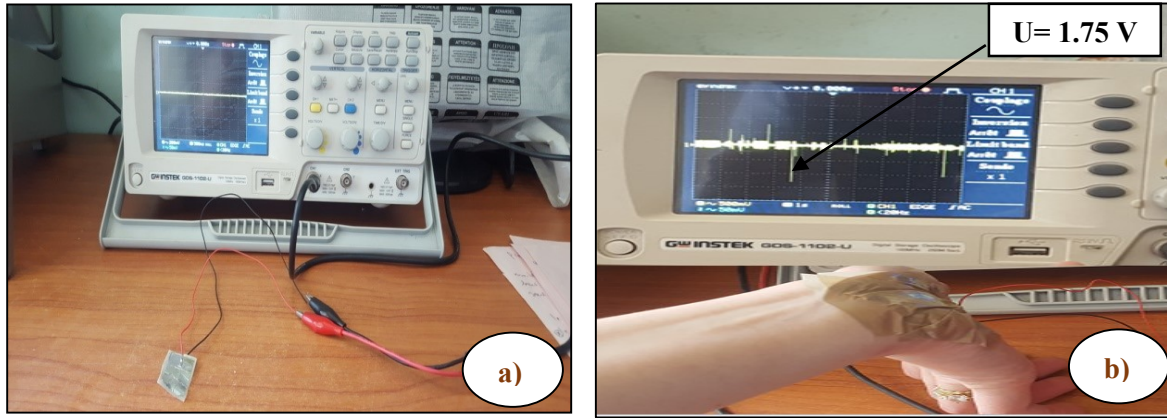


Figure III. 13: Signal de tension obtenu pour le composite PU+60%NBT-BT.

a) Echantillon au repos et b) Avec application d'une force à la main

### III.5. Récupération d'énergie par application de contraintes à la main

La figure III.14 montre l'évolution de la puissance récupérée pour les deux composites (60% NBT-BT +silicone et 60% NBT-BT+ PU) en fonction de la résistance avec une excitation à la main. On remarque que les deux courbes ont la même allure. Des puissances maximales de  $0,36355 \mu\text{W}$  et  $0,59405 \mu\text{W}$  ont été générées pour les composites respectivement. Ceci est obtenu à une résistance optimale de  $20 \text{ k}\Omega$ .

D'après ces résultats, on peut conclure qu'une simple application de force est capable de générer un potentiel électrique qui peut alimenter des dispositifs à faible consommation d'une manière autonome, notamment la possibilité de créer des micros générateurs.

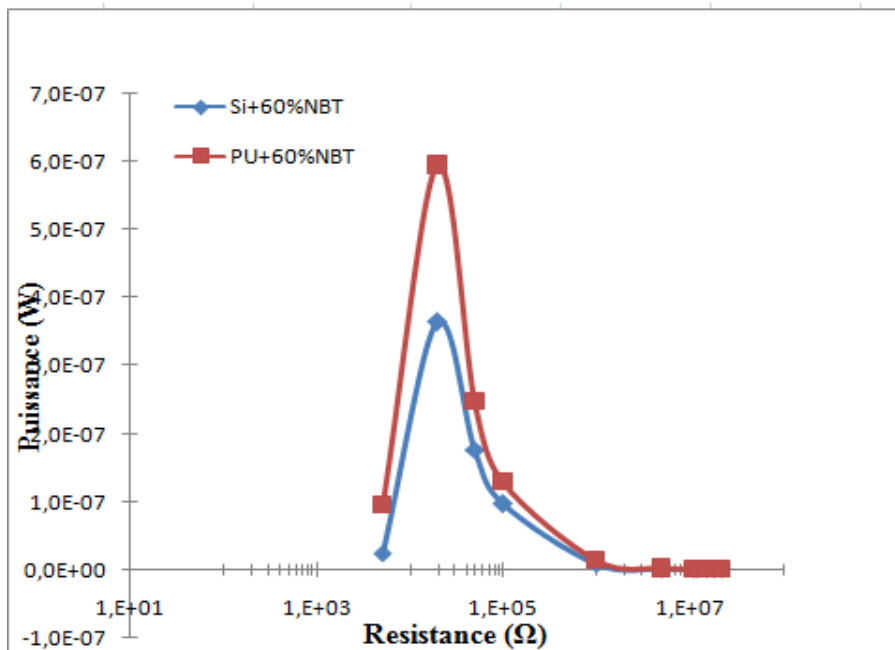


Figure III. 14: Evolution de la puissance en fonction de la résistance

### **III.6. Conclusion**

D'après les différents résultats obtenus par les différentes méthodes de caractérisation, on a constaté que plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés électriques et diélectriques de nos composites élaborés dont : la fréquence et le pourcentage de la poudre céramique NBT-BT incorporée.

On a conclu que les composites 60% NBT-BT possèdent les meilleures propriétés électriques et diélectriques, pour cela nous les avons utilisés dans le domaine de récupération d'énergie.

D'après les résultats obtenus, on constate que les composites à base de polyuréthane présentent les meilleures propriétés électriques et diélectriques et une meilleure réponse en tension que celles des composites à base de silicone.

*Conclusion générale*

## Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'élaboration et la caractérisation physicochimique des nouveaux matériaux composites à matrice polymère (polyuréthane (PU) et silicone renforcée par les particules céramiques de type  $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (notée NBT-BT), à différents pourcentages massiques (0,10, 20, 30, 40, 50 et 60%), afin de pouvoir combiner les caractéristiques piézoélectriques et électriques des deux phases pour une application de récupération d'énergie.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la synthèse de la poudre de composition NBT-BT par la voie semi solide à partir de différents précurseurs. Ensuite à sa caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier et microscopie électronique à balayage (MEB).

Les résultats d'analyse FTIR ont montré la présence d'une seule bande d'adsorption vers  $530\text{ cm}^{-1}$ , caractéristique de la liaison Ti-O, ce qui confirme la présence de la structure pérovskite.

L'étude par la microscopie électronique à balayage a révélé que la poudre est composée d'agglomérats de petits grains de formes sphériques d'ordre de grandeurs nanométriques.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au processus d'élaboration des matériaux composites à matrice silicone renforcée par la poudre céramique synthétisée (NBT-BT) sous forme de films par compression à froid et des composites silicones /NBT-BT sous forme de films par compression à chaud. Les matériaux flexibles élaborés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge, par microscope électronique à balayage(MEB) et par impédancemètrie (permittivité, impédance (Z), indice de perte et conductivité). Les mesures ont été effectuées à la température ambiante et à différentes fréquences allant de  $10^2$  à  $10^6\text{Hz}$ .

L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de la bande caractéristique de la poudre NBT-BT ainsi que les bandes des polymères pour les différents composites élaborés, ce qui confirme la formation des composites. L'intensité de cette bande augmente avec la quantité de NBT-BT présente dans le composite.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des films composites métallisés a montré que les propriétés diélectriques et électriques sont influencées par différents paramètres, notamment le taux de charge et la fréquence.

- La permittivité relative augmente avec la quantité de NBT-BT incorporée.
- La permittivité relative, la conductivité et les pertes diélectriques sont inversement proportionnelle à la fréquence.

- Les valeurs de l'impédance( $Z$ ) sont très élevées à des basses fréquences donc on a des fortes résistances, puis un relâchement des charges d'espace ce qui provoque l'augmentation de la conductivité à des hautes fréquences.
- Les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) sont faibles à la température ambiante pour tous les échantillons.

Ces matériaux flexibles ont plusieurs applications dans divers domaines. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la récupération d'énergie. On a réussi à convertir l'énergie mécanique en une énergie électrique à partir des films de 60% en NBT-BT. Des puissances électriques de **0,36355  $\mu\text{W}$**  et **0,59405  $\mu\text{W}$**  ont été générées respectivement par le composite piézoélectrique Si-60% NBT-BT et PU-60% NBT-BT, à une résistance optimale de **20 k  $\Omega$** . Ces résultats montrent que ces composites peuvent constituer un choix prometteur pour l'alimentation des dispositifs électroniques portables et implantables à faible consommation.

En perspective, pour l'amélioration des propriétés de ces composites élaborés, nous proposons :

- Une meilleure polarisation des échantillons composites pour améliorer les propriétés diélectriques et électriques.
- Utilisation d'autres méthodes de métallisation (Pulvérisation sous vide).
- Incorporation de charges conductrices comme le graphène, les fibres de carbone.

*Références bibliographiques*

## References bibliographies

- [1] Cross, E.; Lead-free at last. October 2004. *Nature*, **432**, pp. 24-25.
- [2] Saito, Y.; Takao, H.; Tani, T.; Nonoyama, T.; Takatori, K.; Homma, H.; ... & Nakamura, M. Lead-free piezoceramics. *Nature*.2004, **432**, pp.84-87.
- [3] Li, J.F.; Wang, K.; Zhu, F.Y.; Cheng, L. Q.; & Yao. F. Z. (K, Na) NbO<sub>3</sub>-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society*. 2013, **96**(12), pp.3677-3696.
- [4] Colin, M. ; Mortie, Q. ; Basrour, S. ; et Bencheikh, N. Compact and low-frequency vibration energy scavenger using the longitudinal excitation of a piezoelectric bar. *Journal of Physics : Conference Series*.2013, **476** ,012135, (Cité en pages 1, 2, 126 et 127).
- [5] Berthelot, J-M. *Matériaux composites*. Editions Eyrolles.2010.
- [6] Teraoka, I. *Polymer Solutions, An introduction to physical propertie*. Ed. Polytechnic University Brooklyn, New York.2002.
- [7] Jerschow, P. *Silicone elastomers, Rapra review reports*.2001, Report 137, **12**(5).
- [8] HA, J. A. And al. The fabrication and performance of a PDMS-based microreformer for application to electronics, *Inter. J. Hydrogen Energy*. April 2008, **33**(8), pp. 2059-2063.
- [9] Fujii, T. "PDMS-based microfluidic devices for biomedical applications", *J. Microelec. eng.* July 2002, pp.61-62 pp.907-914.
- [10] LE, T.; Hoang-amainh, T. L.; Kasbohm, J.; & Giere, R. UV-protection characteristics. of some clays. *Applied Clay Science*.2010, **48**(3), pp.349-357.
- [11] Islam, M. R.; Beg, M. D. H. & Jamari, S. S. Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of applied polymer science*.2014, **131**(18).
- [12] Lonescu, M. *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing.2005.
- [13] Kochane, T.; Budriene S.; Pielichwski, K.; & Pielichowski, J. Application of polyurethane-based materials for immobilization of enzymes and cells: a review. *Chemija* .2006, **17**(4), pp.74-89. ISSN0235-7216.
- [14] Welter, Pr. *Matériaux Diélectriques*, Institut Le Bel, 9ème étage nord.

- [15] Khalfaoui, K. Effet de CuO sur la densification et les propriétés diélectriques et piézoélectriques de la composition  $(\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.44}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.9}\text{Sb}_{0.06}\text{Ta}_{0.04})\text{O}_3$ , mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou. 2014.
- [16] Soumiya, M. ; Synthèse et caractérisation physicochimique de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  avec :  $x = 0 ; 0.2 ; 0.4 ; 0.6 ; 0.8 ; 1$ . Mémoire de Master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, FST, Fès .2013.
- [17] Chang, Y.; Yang, Z.; Chao, X.; Liu, Z. & Wang, Z. Synthesis and morphology of anisotropic  $\text{NaNbO}_3$  seed crystals. *Materials Chemistry and Physics*.2008, **111**(2-3), pp.195-200.
- [18] Jaeger, R. E.; & Egerton, L. Hot pressing of potassium-sodium niobates. *Journal of the American Ceramic Society*. May 1962, **45**(5), pp. 209-213.
- [19] Su, J.; Harrison, J. S.; & St, T. Clair. Novel polymeric elastomers for actuation. In ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (IEEE Cat. No. 00CH37076). July 2000, **2**, pp. 811-814.
- [20] Pérez, J. P. and al. "Electromagnétisme", Edition Dunod. 2002.
- [21] Parent, A. Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants. *Physiques*. Université Paris ` Sud - Paris XI. October2008.
- [22] Haertling, G. H. ; Revla, C. ; Buchanan. *Céramique Materials for Electronics Reval, piezoelectroopticceramics*.1986, pp. 139-225.
- [23] Boucher, E. Elaboration et caractérisation de céramiques PZT bi-substituées et modélisation non-linéaire de leur comportement en contrainte et en champ électrique. Thèse doctorat, Université de Lyon. Décembre 2002, n° 02 ISAL 0088.
- [24] Kingon, A. I. ; Terblanché P. J. ; et Clark, J. B. Effet of Reactant Dispersion on Formation of PZT solid solutions. *CeramicsIntn*.1982,8, 108.
- [25] Dorcet, V. Thèse doctorat, Université de Limoges, n°01.2008.
- [26] Goyal, R. K.; Katkade, S. S.; Mule, D. M. Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/ $\text{BaTiO}_3$  composites for embedded capacitor”, *Compos. Part B Eng*. January 2013, **44**(1) pp.128-132.
- [27] Lambeck, P. V.; Jonker, G. M. Ferroelectric domain stabilization in  $\text{BaTiO}_3$  by bulkordering of defects.*Ferroelectrics* .1978,**22**(1), pp. 729-731.
- [28] Aydi, A. Elaboration et caractérisations diélectriques de céramiques ferroélectriques et/ou relaxeur de formule  $\text{MSnO}_3\text{-NaNbO}_3$  (M =Ba,Ca). Thèse doctorat. *Physique.universite science et technologie Bordeaux I. Français*.2005.

- [29] Sebald, G. Nouveaux monocristaux à fort conversion piézoélectrique : croissance modélisation et caractérisation. Institut National des sciences appliquées. Lyon.Thèse doctorat.2004.
- [30] Zhoua, C. R.; Liu, X. Y. Effect of B-site substitution by  $(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{+4}$  for  $\text{Ti}^{+4}$  on microstructure and piezoelectric properties in  $(\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2})\text{TiO}_3$  piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* .2008, pp. 466-563.
- [31] Smolenskii, G. A.; Isupov, V. A.; Agranovskaya, A.I.; Krainik, N.N. New ferroelectrics of complex composition, *Sovient. Physics. Solid State*. 1961, (2), pp.2651–2654.
- [32] Zvirgzds, J. A.; Kapostin, P.P.; Zvirgzde, J.; VKruzina, T.V. X-ray study of phase transitions in ferroelectric  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Ferroelectrics*. 1982,**40**(1), pp. 75–77.
- [33] Vakhrushev, S. B.; Kvyatkovskii, B.E.; Okuneva, N.M.; Plachenova, E.L.; Syrnikov, P.P. Phase transition in sodium-bismuth titanate, *JETP Letters*.1982, **35** ,134.
- [34] Jones, G. O.; Thomas, P. A. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound  $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ , *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. 2010,**58**, pp.168–178.
- [35] Mitchell, R. H. *Perovskites: Modern and Ancient*.2002. Almaz Press7, pp.100-101.
- [36] Whitej, DE. S. K. and Naskar, K. *Rubber Technologist's Handbook*. **2**, ed: Smithers Rapa Technology.
- [37] Chaouchi, A. ; Saidi, M. ; D'astorg, S. ; Rguiti, M. & Courtois, C. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3 + x\% \text{Ce}_2\text{O}_3 + y\% \text{La}_2\text{O}_3 + z\% \text{Y}_2\text{O}_3$  compounds synthesized by sol-gel technique. *Journal of Advanced Dielectrics*. 2012, **2**(04), 1250022.
- [38] Chelli, Z.; Achour, H.; Saidi, M.; Laghrouche, M.; Chaouchi, A.; Rguiti, M.; Lorgouilloux Y.; & Christian. Courtois: Fabrication and characterization of PU/NKLNT/CFs based lead-free piezoelectric composite for energy harvesting application, *Polymer-Plastics Technology and Materials*.2021,**60**(12), pp.1344-1356.DOI: 10.1080/25740881.2021.1888995.
- [39] Pissetti, F. L.; Magosso, H. A.; Yoshida, I. V.; Gushikem, Y.; Myernyi, S. O.; Kholin, Y. V.J.; *Colloid Interface Sci*.2007,**314**(38).
- [40] Silva, F. A. B.; Chagas-Silva, F. A.; Florenzano, F. H.; Pissetti, F. L.; Poly(dimethylsiloxane) and Poly [vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross- Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions. *J. Braz. Chem. Soc*.2016, **27**(12), pp. 2181–2191.
- [41] Leah, M. L.; Johnson, Gao, L.; Shields IV, C. W.; Smith M.; Efimenko, K.; Cushina K. and Lopez G. P. “Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations”, *J. Nanobiotechnol*.2013,**11**(22).

- [42] Jonscher, A. K.; “Dielectric Relaxation in Solids”, Chelsea Dielectric Press, London.1999,**32**(14).
- [43] Gaboury, S. R.; Urban, M. W. “Quantitative analysis of the Si-H groups formed on poly(dimethylsiloxane) surfaces: An ATR FTi.r”, approach, Polymer (Guildf.). 1992, **33**(23), pp.5085–5089.
- [44] Mitchell, B.S. An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. A John Wiley & Sons.2004. INC.PUBLICATION.
- [45] Batra, K.; Sinha, N.; Kumar, B. Flexible Lead-free Piezo-/ferroelectric  $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.4})_{0.5}\text{TiO}_3$  Ceramic Incorporated PDMS Polymer Composites for Energy Harvesting Application. J. Mater. Sci.: Mater. Electron. February 2019, **30**(6), pp.6157–6165.
- [46] Rahaman, M.; Chaki, T. K.; & Khastgir, D. Consideration of interface polarization in the modeling of dielectric property for ethylene vinyl acetate (EVA)/polyaniline conductive composites prepared through in-situ polymerization of aniline in EVA matrix. European polymer journal. July2012, **48**(7), pp.1241-1248.
- [47] Strankowski, M.; Włodarczyk, D.; Piszczyk, L.; & Strankowska, J. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies. Journal of Spectroscopy. 2016.

## *Résumé*

L'objectif de notre étude est la synthèse par voie semi solide de la poudre céramique piézoélectrique sans plomb de composition  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (NBT-BT) et l'élaboration des composites à matrices silicone et polyuréthane (PU) renforcées par la poudre NBT-BT à différentes proportions massiques (0, 10, 20, 30, 40,50, et 60%). Nous nous sommes intéressées particulièrement à l'influence des particules ferroélectriques de NBT-BT sur les propriétés diélectriques et électriques des composites élaborés. Ces derniers ont été caractérisés par différentes techniques d'analyses (MEB, FTIR ...).

La caractérisation par impédancemétrie a montré qu'une augmentation en taux de NBT-BT engendre une amélioration de la permittivité relative des composites (l'incorporation de 60% en NBT-BT a pratiquement triplé les valeurs de la constante diélectrique de PU et Silicone purs (matrices), tout en conservant des pertes diélectriques très faibles).

Les composites piézoélectriques présentant les meilleures propriétés diélectriques notamment le PU -60% NBT-BT et Silicone -60% NBT-BT, ont été utilisés pour une application de la récupération d'énergie.

**Mots clés :** céramique NBT-BT, composite, piézoélectrique, diélectrique, récupération d'énergie.

## *Abstract*

The objective of our study is the semi-solid synthesis of the lead-free piezoelectric ceramic powder of  $(\text{Na}_{0.5} \text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$  (NBT-BT) composition and to the development of composites with silicone and polyurethane matrix reinforced by NBT-BT powder at different mass proportions (0, 10, 20, 30, 40,50 and 60%). We were particularly interested in the influence of ferroelectric particles of NBT-BT on the dielectric and electrical properties of the composites produced. These were characterized by different analysis techniques (MEB, FTIR...).

Characterization by impedancemetry has shown that an increase in the level of NBT-BT generates an improvement in the relative permittivity of the composites (the incorporation of 60% in NBT-BT has practically tripled the values of the dielectric constant of pure PU and Silicone for (matrices), while maintaining very low dielectric losses).

Piezoelectric composites exhibiting the best dielectric properties, in particular PU-60%NBT-BT and Silicone-60%NBT-BT, have been used for an application of energy recovery.

**Keywords:** NBT-BT ceramic, composite, piezoelectric, dielectric, energy recovery.