

N° d'ordre :

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

-----  
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



*Domaine :* **Science de la matière**  
*Filière :* **Chimie**  
*Spécialité :* **Chimie Physique**

## Mémoire de Master

*Thème*

**Elaboration et caractérisation électrique et diélectrique  
du composite PU/PVA/ZnO-Fe.**

*Présenté par :*

**CHALLAL Hanane**

**KLALECHE Katia**

*Soutenu publiquement, le 01 / 10/ 2022, devant le Jury composé de :*

<b>AMAOUZ Nouara</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Présidente</b>
<b>OUABADI Nadia</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>DOUANI Rachida</b>	<b>MCA</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>CHAOUCHI Ahcène</b>	<b>Professeur</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Promoteur</b>
<b>SAIDI Malika</b>	<b>MCB</b>	<b>UMMTO</b>	<b>Co-promotrice</b>

Session 2021 / 2022

## *Remerciements*

Ce travail a été effectué au laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique(LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Nous tenons à remercier notre promoteur Monsieur **CHAOUCHI Achène**, professeur à l'UMMTO et directeur du laboratoire LCAGC, pour avoir accepté de diriger ce travail. Nous lui exprimons aussi notre gratitude pour les encouragements et les conseils qu'il nous a prodigué au cours de notre travail.

Notre profonde gratitude est à l'adresse de notre Co-promotrice, Madame **SAIDI MALIKA**, maitre de conférences classe B à L'UMMTO, pour toute l'énergie qu'elle a déployé, la patience qu'elle a eu en nous accompagnant tout au long de notre travail ainsi que tous les conseils avisés qu'elle nous a si aimablement prodigués.

Nous remercions vivement Madame **AMAOUZ Nouara**, professeur à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.

Nos remerciements vont également à Mesdames **OUABADI Nadia**, et **DOUANI Rachida**, Maitre de Conférences, toutes deux à l'UMMTO pour avoir pris le temps d'examiner et évaluer ce travail.

Nous remercions aussi tous les ingénieurs du laboratoire et toutes celles et ceux ayant participé de près ou de loin à la réalisation de notre mémoire de fin d'étude.

Nous n'oublions pas de remercier nos petites familles respectives pour leur soutien durant toutes nos études universitaires. Sans des parents compréhensifs, nous ne serions pas arrivées à ce stade de performance.

## *Dédicaces*

On dédie le présent mémoire :

A nos chers parents, pour leurs affections et amours.

A nos frères et sœurs.

A nos amis(es).

A tous ceux et celles qu'on aime de près comme de loin.

## *Liste des symboles et abréviations*

<b>PU</b>	Polyuréthane
<b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	Nitrate de Zinc
<b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>	Nitrate de Fer
<b>IR</b>	Infrarouge
<b>UV</b>	Ultraviolet
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>PVA</b>	Alcool polyvinylique
<b><math>\epsilon</math></b>	permittivité absolue (F.m <sup>-1</sup> )
<b><math>\epsilon_0</math></b>	permittivité absolue de vide $\epsilon_0 = 8,85 * 10^{-12}$ F/m
<b><math>e</math></b>	épaisseur de l'électrode (m)
<b>C</b>	capacité (F)
<b>S</b>	surfaces de l'électrode (m <sup>2</sup> )
<b>Tan <math>\delta</math></b>	tangente de l'angle des pertes diélectriques
<b>I<sub>c</sub></b>	courant capacitif de la charge du diélectrique
<b>I<sub>r</sub></b>	courant de fuite (composante réelle)
<b>Q</b>	facteur de surtension
<b><math>\sigma_{ac}</math></b>	conductivité à courant alternatif
<b><math>\omega</math></b>	Fréquence angulaire
<b><math>f</math></b>	Fréquence (Hz)
<b><math>\pi</math></b>	Constante (3,14)
<b>Z</b>	impédance
<b>R</b>	la résistance
<b><math>\sigma</math></b>	Conductivité (s/m)
<b>U</b>	La tension (v)
<b>I</b>	Le courant (A).

# Liste des figures

## Chapitre I

<b>Figure I.1</b> : Diagramme de Fresnel.....	4
<b>Figure I.2</b> : Effet direct d'un matériau piézoélectrique.....	6
<b>Figure I.3</b> : Effet inverse d'un matériau piézoélectrique.....	7
<b>Figure I.4</b> : Présentation d'un matériau composite .....	8
<b>Figure I.5</b> : Différents types de polyuréthane .....	10
<b>Figure I.6</b> : Polyuréthane éponge.....	10
<b>Figure I.7</b> : Structure cristallographique de ZnO.....	11

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b> : Différentes étapes de synthèse de la poudre ZnO-Fe.....	17
<b>Figure II. 2</b> : Différentes étapes d'élaboration du matériau composite.....	19
<b>Figure II.3</b> : Spectrométrie à transformé de Fourier.....	20
<b>Figure II.4</b> : Microscope électronique à balayage.....	21
<b>Figure II.5</b> : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.....	22

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b> : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe non calciné.....	23
<b>Figure III.2</b> : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calciné.....	24
<b>Figure III.3</b> : Spectre infrarouge de PU pur .....	25
<b>Figure III.4</b> : Spectre infrarouge de PVA .....	26
<b>Figure III.5</b> : Spectres infrarouge des composite à 2,5% et 7,5%.....	27
<b>Figure III.6</b> : Image MEB des différents échantillons.....	28

<b>Figure III.7</b> : Variation de logarithme de la conductivité de composite PU/PVA/ZnO-Fe en fonction de la fréquence.....	29
<b>Figure III.8</b> : Variation de l'impédance en fonction de la fréquence.....	30
<b>Figure III.9</b> : Variation des Pertes diélectriques en fonction de la fréquence.....	31
<b>Figure III.10</b> : Variation des pertes diélectriques en fonction de pourcentages de ZnO-Fe.....	32
<b>Figure III.11</b> : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence .....	33
<b>Figure III.12</b> : Variation de la permittivité relative en fonction des pourcentages de ZnO-Fe.....	33

## *Liste des tableaux*

### *Chapitre II*

**Tableau II.1** : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....15

**Tableau II-2** : Masses des différents précurseurs utilisés.....16

**Tableau II-3:** Quantités de la poudre nécessaire pour l'élaboration des composites  
PU/PVA/ZnO-Fe.....18

### *Chapitre III*

**Tableau III.1** : Les différentes valeurs de la conductivité des composites .....29

## LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

## LISTES DES FIGURES

## LISTE DES TABLEAUX

# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE .....	1
-----------------------------	---

## CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>I.1 Matériaux diélectriques</b> .....	3
<b>I.1.1 Définition</b> .....	3
<b>I.1.2 Caractéristiques d'un diélectrique</b> .....	3
<b>a)-Permittivité diélectrique <math>\epsilon_r</math></b> .....	3
<b>b)-Pertes diélectriques (<math>\tan \delta</math>)</b> .....	3
<b>c)- Conductivité électrique</b> .....	5
<b>I.2 Matériaux Piézoélectriques</b> .....	5
<b>I.2.1 Historique</b> .....	5
<b>I.2.2 Définition</b> .....	6
<b>I.2.3 Différents matériaux Piézoélectriques</b> .....	7
<b>a)- Cristaux</b> .....	7
<b>b)-Céramique</b> .....	7
<b>c)-Polymères</b> .....	8
<b>d)-Composites</b> .....	8
<b>I.3 Présentation du polymère alcool polyvinylique ou PVA</b> .....	9
<b>I.4 Présentation du polyuréthane PU</b> .....	9
<b>I.5 Généralité sur ZnO</b> .....	11
<b>I.5.1 Historique</b> .....	11
<b>I.5.2 Propriétés de l'oxyde de zinc</b> .....	11
<b>a) Propriété structurale</b> .....	11
<b>b) Propriété piézoélectrique</b> .....	11

c) Propriété électronique .....	12
d) Propriété optique.....	12
<b>I.6 Domaine d'application de l'oxyde de zinc.....</b>	<b>12</b>
<b>I.6.1</b> Application photovoltaïque de ZnO.....	<b>13</b>
<b>I.6.2</b> Application optoélectronique.....	<b>13</b>
<b>I.6.3</b> Protection UV.....	<b>13</b>
<b>I.6.4</b> Capteur de gaz.....	<b>14</b>
<b>I.6.5</b> Capteur piézoélectrique.....	<b>14</b>

## **CHAPITRE II : METHODES DE SYNTHESE ET TECHNIQUES DE CARACTERISATION**

<b>II.1 Synthèse d'oxyde de zinc dopé en fer par voie sol gel.....</b>	<b>15</b>
<b>II.1.1</b> Choix et pesée de précurseurs.....	<b>15</b>
<b>II.1.2</b> Mode opératoire.....	<b>16</b>
<b>II.2 Elaboration des composites ZnO-Fe/PVA/ éponge PU .....</b>	<b>17</b>
<b>II.3 Protocole expérimentale.....</b>	<b>18</b>
<b>II.3.1</b> Préparation de la solution PVA 10%.....	<b>18</b>
<b>II.3.2</b> Préparation des composites PU/PVA/ZnO-Fe.....	<b>19</b>
<b>II.4 Techniques de caractérisations.....</b>	<b>20</b>
<b>II.4.1</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	<b>20</b>
<b>II.4.2</b> Microscopie électronique à balayage(MEB).....	<b>20</b>
<b>II.4.3</b> Caractérisation diélectriques .....	<b>21</b>

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>III.1 Caractérisation par Spectroscopie Infrarouge (IR).....</b>	<b>23</b>
<b>III.1.1</b> Caractérisation de la poudre ZnO-Fe.....	<b>23</b>
<b>III.1.2</b> Caractérisation du PU pur.....	<b>24</b>
<b>III.1.3</b> Caractérisation du PVA.....	<b>25</b>
<b>III.1.4</b> Caractérisation des Composites .....	<b>26</b>
<b>III.2 Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</b>	<b>27</b>
<b>III.3 Caractérisation électrique et diélectrique.....</b>	<b>28</b>
<b>III.3.1</b> Variation de la conductivité ( $\delta_{ac}$ ) en fonction de la fréquence.....	<b>28</b>
<b>III.3.2</b> Variation de l'impédance (Z) en fonction de la fréquence.....	<b>30</b>

<b>III.3.3</b> Les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) en fonction de la fréquence.....	31
<b>III.3.4</b> La permittivité relative en fonction de la fréquence. ....	32
<b>CONCLUSION GENERALE</b> .....	34
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	

# **Introduction générale**

Les matériaux polymères sont des matériaux composés de macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples liées entre elles par des liaisons covalentes. Grace à leurs diversités et à leurs propriétés intéressantes telles que : la souplesse et la légèreté, les polymères présentent de nombreuses applications. Ils sont largement utilisés dans l'industrie de l'emballage, dans les secteurs de l'électricité, de l'automobile etc.... En revanche, ils présentent une faible constante diélectrique.

Le besoin en matériaux liant performances diélectriques et aptitude au traitement dans le domaine micro-électronique a orienté les recherches vers l'élaboration des composites organiques-inorganiques, permettant de combiner les performances des matériaux polymères avec celles des matériaux inorganiques [1].

L'oxyde de zinc est apparu comme un sérieux concurrent à d'autres matériaux semi-conducteurs dans différents domaines d'applications telles que la conversion photovoltaïque et les capteurs de gaz. En raison de son bon comportement électronique, sa non toxicité et la particularité de ces multiples propriétés : diélectriques, piézoélectriques (ZnO présente une grande réponse piézoélectrique parmi les semi-conducteurs à liaison tétraédrique) [2] et sa grande capacité calorifique.

Dans ce travail, nous nous serons intéressés à la synthèse des nanoparticules de ZnO dopées avec du fer (ZnO-Fe) par voie sol gel et à l'élaboration des composites à matrice polyuréthane (éponge PU) renforcée par les nanoparticules de ZnO-Fe synthétisées.

Les composites ainsi élaborés seront caractérisés du point de vue structural par spectroscopie infrarouge (FTIR), microstructurale par microscopie électronique à balayage (MEB), diélectrique et électrique par impédancemétrie.

Pour ce faire, ce travail comportera trois chapitres :

- Dans le premier, nous évoquerons les données de la littérature concernant les composites ainsi que des rappels des différentes notions telles que la diélectricité et la piézoélectricité.
- Le second chapitre sera dédié à la description des matériaux de base utilisés, ainsi que la présentation de la méthode de synthèse de la poudre ZnO et du procédé d'élaboration des composites, ainsi qu'à la description des différentes techniques de caractérisation utilisées.

- Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des différents résultats obtenus et une discussion en découlera.

Une conclusion générale de ces travaux ainsi que les perspectives seront présentées à la fin de ce manuscrit.

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

Dans ce chapitre, nous donnerons un aperçu sur les matériaux diélectriques, piézoélectriques et composites : (polymères/céramique) et nous le clôturerons par la présentation des principales propriétés de l'oxyde de zinc (ZnO).

## I.1 Matériaux diélectriques

### I.1.1 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) pour lesquels la résistivité électrique est très élevée :  $10^8$  à  $10^{16} \Omega.m$ .

### I.1.2 Caractéristiques d'un diélectrique

Les paramètres susceptibles de caractériser les matériaux diélectriques sont : les pertes diélectriques, conductivité électrique, et permittivité diélectrique.

#### I.1.2.1 Permittivité diélectrique

La constante diélectrique, appelée aussi permittivité relative, notée  $\epsilon_r$ , est une propriété intrinsèque du matériau. Sa valeur dépend de la température et de la fréquence. La permittivité est liée aux phénomènes de polarisation du diélectrique. La permittivité relative est définie par rapport à celle du vide :

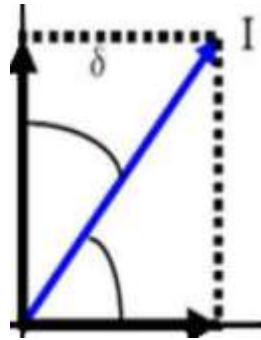
$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \text{ Avec } \epsilon = \frac{(e \cdot C)}{S} \quad (\text{I-1})$$

Où  $\epsilon$  est la permittivité absolue ( $F.m^{-1}$ ),  $\epsilon_0 = 8.85.10^{-12} F.m^{-1}$  est la permittivité absolue du vide,  $S$  est la surface des électrodes,  $e$  est l'épaisseur du diélectrique et  $C$  est la capacité (F).

#### I.1.2.2 Pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [3, 4]. La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (Figure I.1). 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.1** : Diagramme de Fresnel

L'angle  $\delta$ , appelé angle de perte diélectrique, constitue l'écart angulaire entre les courants pour un diélectrique parfait et pour un diélectrique réel. La tangente de l'angle de perte est appelée le facteur de dissipation diélectrique. Elle est donnée par la relation suivante :

$$\tan\delta = \frac{I_p}{I_c} = \epsilon_r/\epsilon \quad (\text{I-2})$$

Ce terme définit le degré d'absorption de l'énergie électrique convertie en chaleur d'un matériau diélectrique à une fréquence donnée. Il présente le ratio de l'énergie dissipée dans le diélectrique sur l'énergie accumulée.

Avec :

$I_p$  : courant de perte.

$I_c$  : courant de charge.

$\epsilon_r$  : constante diélectrique de la composante réelle.

$\epsilon$  : facteur de perte de la composante imaginaire.

### I.1.2.3 Conductivité électrique

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 d'un échantillon diélectrique peut être calculé en utilisant la relation suivante :

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

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

**tan  $\delta$**  : Tangente de l'angle de pertes diélectrique.

## I.2 Matériaux piézoélectriques

### I.2.1 Historique

L'observation qualitative de phénomène piézoélectrique a été faite en 1817 par minéralogiste l'Abbé Rensé Just Haut. Il fut le premier à observer l'effet piézoélectrique qui résulte d'une contrainte mécanique sur certains cristaux [5].

La première observation de l'effet piézoélectrique eu lieu en 1880. Pierre et Jacques Curie ont réussi à le prouver expérimentalement. Pour ce faire, ils ont démontré que les cristaux pouvaient avoir une charge de surface lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique.

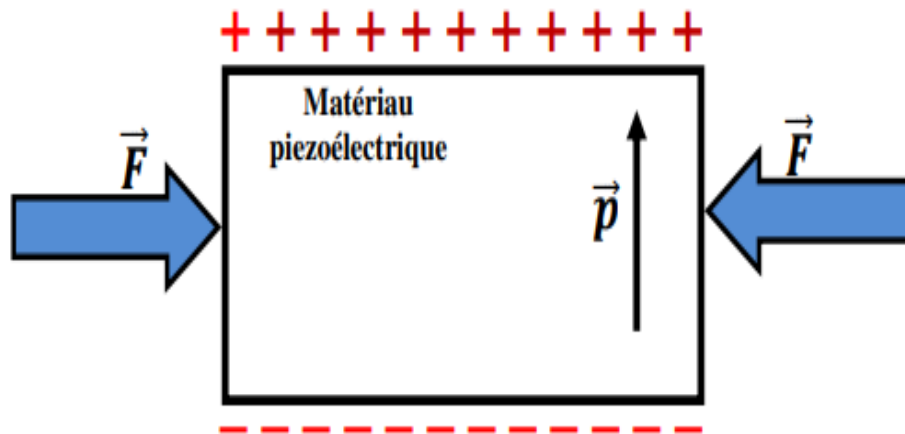
Le nom donné à ce phénomène est la piézoélectricité. Une année après, G. Lippman prédit par le biais de la thermodynamique l'existence de l'effet inverse. Cette prédiction fut vérifiée de manière expérimentale par les frères Curie la même année. Ils démontrent ainsi qu'une stimulation électrique est convertie en une déformation mécanique dans certains cristaux.

### I.2.2 Définition

On appelle piézoélectricité, la propriété que possèdent certains matériaux (cristaux, céramiques, polymères ou composites) à pouvoir transformer une énergie électrique en une énergie mécanique. La charge électrique est proportionnelle à la contrainte mécanique imposée : c'est l'effet piézoélectrique direct. L'effet réciproque, encore appelé effet inverse, fait que l'application d'un champ électrique externe provoque une déformation mécanique du matériau [6].

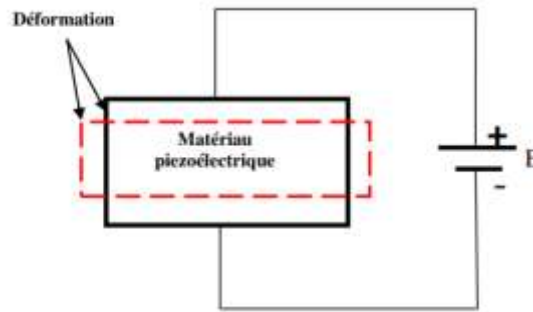
On distingue les effets piézoélectriques direct et inverse.

L'effet direct est un phénomène qui se traduit par l'apparition d'un champ électrique lorsque le matériau est soumis à une contrainte mécanique ( $F$ ), figure (I.2).



**Figure I.2:** L'effet direct d'un matériau piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est réversible. Un matériau piézoélectrique soumis à un champ électrique ( $E$ ) se déforme sous l'action des forces internes. Cette déformation change de sens avec le sens du champ électrique appliqué, figure (I.3).



**Figure I.3 :** Effet inverse d'un matériau piézoélectrique.

Pour qu'un corps soit piézoélectrique, il faut qu'il soit non centro-symétrique, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives doivent être différents dans la maille [7]. L'effet piézoélectrique n'est pas présent dans tous les matériaux, seuls les cristaux contenant au moins deux composés et ne comportant pas de centre de symétrie présentent cette caractéristique.

### **I.2.3 Différents matériaux piézoélectriques**

Il existe plusieurs types de matériaux piézoélectriques tels que les céramiques, les polymères et les composites.

#### **a) Cristaux**

Les cristaux, dont le plus connu est le quartz, ont des propriétés peu intéressantes pour des applications telles que les générateurs d'ultrasons. Leurs principaux défauts sont les constantes piézoélectriques élevées, ainsi qu'un coefficient de couplage électromécanique trop faible.

#### **b) Céramiques**

La plupart des matériaux piézoélectriques ont une structure de maille de type pérovskite. Elle correspond à une structure cubique à faces centrées avec des cations aux sommets et des anions aux centres des faces [8].

Certains matériaux piézoélectriques se présentent sous forme de céramique, c'est-à-dire comme un assemblage de petits grains cristallins, de synthèses sont apparues dans les années 40. Elles sont obtenues sous de formes géométriques simples (barreaux, disques et anneaux). Ils sont utilisés en contrôle actif de structure au tant que capteurs.

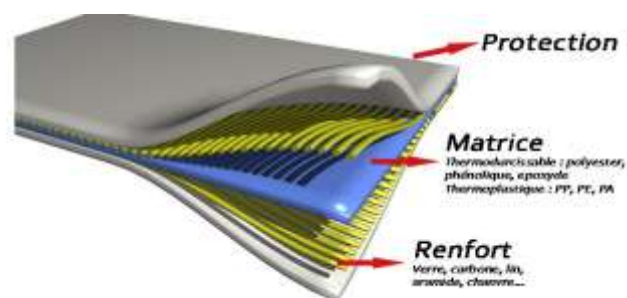
### c) Polymères

Les polymères comme respectivement le Poly-Vinyl- DiFluoridène ou PVDF et le P(VDF-TrFE) partiellement cristallisés peuvent permettre d'obtenir des matériaux plus compliants, mécaniquement adaptés aux grandes déformations ou à l'acoustique sous-marine en réception. Le PVDF est le représentant le plus connu, les chaînes de polymères peuvent s'orienter lorsqu'on applique un champ électrique, [9].

### d) Composites

Le terme composite signifie l'association de deux ou plusieurs éléments à l'échelle macroscopique dans le but d'élaborer un nouveau matériau ayant de nouvelles propriétés.

Un matériau composite est constitué d'une ossature souvent sous forme de fibres appelée renfort qui assure la tenue mécanique, et d'une protection de renfort appelé matrice, qui permet aussi d'obtenir une cohésion de la pièce et de transmettre les efforts mécaniques au renfort.



**Figure I.4 :** présentation d'un matériau composite.

Les renforts sont par exemple : fibre de verre, le carbone, le lin. Les matrices les plus utilisées sont la résine polyester ou la résine époxy.

Grace à l'assemblage de ces deux matériaux nous obtenons une matière composite très résistante. Les composites trouvent leurs applications dans le transport aérien (civil et militaire) et se développent aujourd'hui dans pratiquement tous les domaines et sont à l'origine de formidables challenges dans diverses réalisations de hautes technologies.

### I.3 Présentation du polymère alcool polyvinylique ou PVA

Le PVA est la matière plastique, la plus réputée dans le commerce. Il est inodore, non toxique, biodégradable et biocompatible. En plus d'être soluble dans l'eau, il est légèrement soluble dans l'éthanol, mais insoluble dans les autres solvants organiques .

C'est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline de l'acétate de polyvinyle  $(\text{CH}_2\text{CHOAc})_n$ , l'alcool vinylique n'est pas isolable car il s'isomérisé en acétaldéhyde ou éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$  (équilibre céto-énolique). Par contre, l'acétate de vinyle  $\text{CH}_2=\text{CHOAc}$  est parfaitement isolable et peut polymériser, principalement par une réaction de type radicalaire.

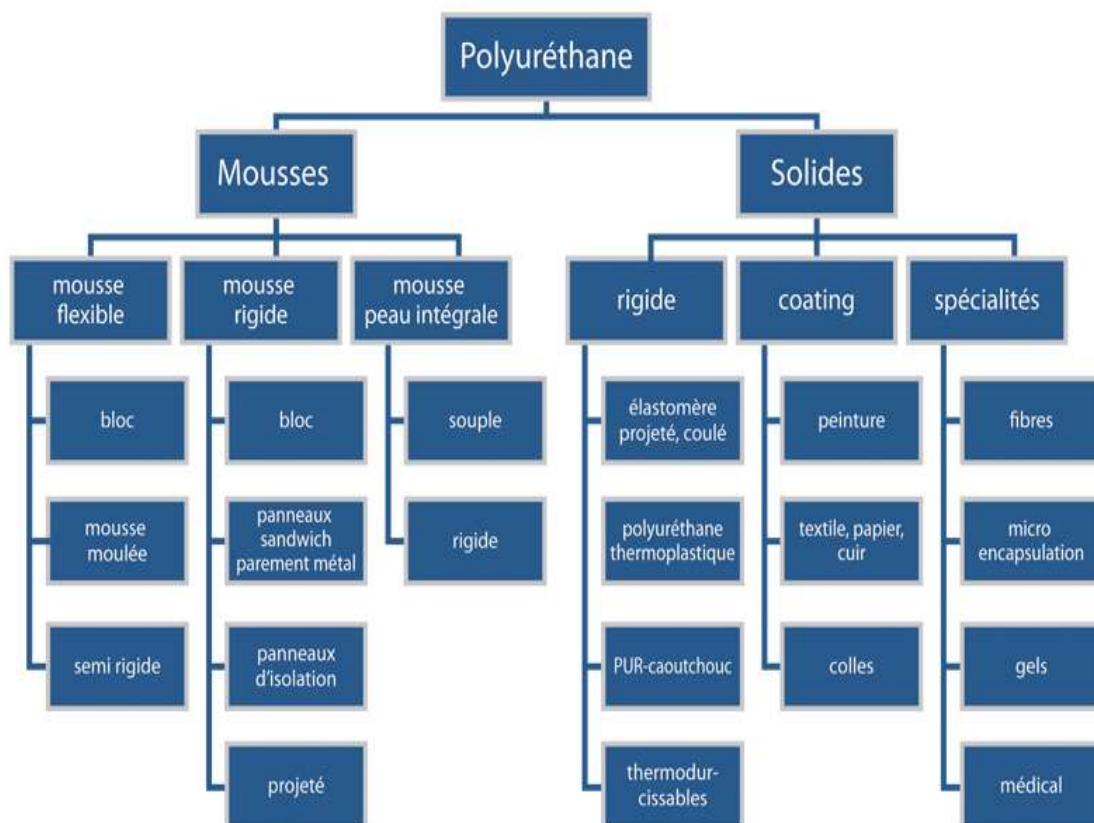
- **Synthèse** : L'alcool polyvinylique est obtenu par hydrolyse du poly (acétate de vinyle)  $(\text{CH}_2\text{COOAc})_n$ , à la différence des autres polymères vinyliques, qui se forment à partir de leur monomère correspondant. Ceci étant dû au fait que son monomère, l'alcool vinylique est moins stable que sa forme tautomère, l'éthanal.
- **Propriétés** : L'alcool polyvinylique peut former un film régulier, autour d'un moule par exemple. Il peut donc être utilisé comme agent de démoulage ou comme bouche-pores. Il possède également d'excellentes propriétés adhésives et émulsifiantes. Il résiste aux huiles et aux graisses. Le PVA résiste aux flexions et peut servir de barrière aux arômes et même aux gaz comme l'oxygène par exemple.

### I.4 Présentation du polyuréthane PU

Le polyuréthane, couramment appelé PU, fait partie de la grande famille diversifiée des polymères et des plastiques. La mousse PU est fabriquée par réaction chimique entre divers polyols et des di-isocyanates. Ces deux composants sont dérivés essentiellement de la chimie du pétrole. Lorsque la réaction chimique emploie un polyol de type Polyester/Polyol on parlera alors de polyuréthane de Type PIR, Lorsque la réaction chimique utilise un polyol de type Polyéther/Polyol on parle alors de polyuréthane de Type PUR. Les PUR et les PIR constituent la famille unique des Polyuréthanes.

- Applications du polyuréthane

Ces multiples combinaisons permettent la fabrication de nombreux produits de consommation courante ou a usage industriel .Dans cette multitude d'applications, le polyuréthane se présente sous forme solide ou sous forme de mousse. Dont ont distingue deux grandes familles. La mousse PU souple et la mousse PU rigide, qui sert en isolation thermique.



**Figure I.5: différents types de polyuréthane**



**Figure I.6 : polyuréthane éponge**

## I.5 Généralités sur ZnO

### I.5.1 Historique

L'oxyde de zinc est récemment apparu comme concurrent sérieux de ces matériaux pour son application en optoélectronique en tant qu'émetteur dans l'UV et en tant qu'électrode transparente dans les cellules solaires [10]. L'oxyde de zinc est un semi-conducteur à large bande interdite, étudié depuis les années 50. Dopé il appartient à la famille des oxydes transparents conducteurs. Déposé en films minces dans des conditions adéquates, il présente une conductivité électrique élevée associée à une transparence optique importante. Cet oxyde a reçu depuis toujours un intérêt particulier de par ses nombreuses propriétés : structurale, piézoélectrique, optique et électrique.

### I.5.2 Propriétés de l'oxyde de zinc

- ❖ **Propriétés structurales :** L'oxyde de zinc massif, connu sous le nom de zincite, cristallise selon la structure hexagonale compacte de type Wurtzite [11] de numéro de groupe 186 dans la classification de Bravais. L'empilement de la structure Wurtzite est de type AABBA de plans successifs de zinc est entouré de 4 atomes d'oxygènes situés aux sommets d'un tétraèdre.

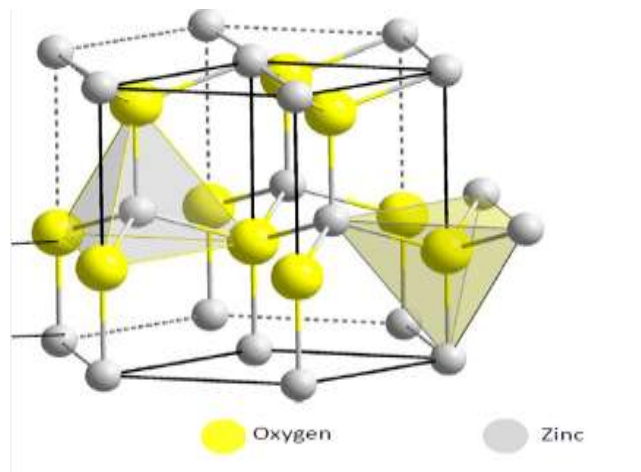
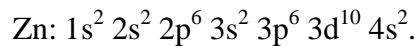
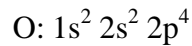


Figure I.7 : structure cristallographique de ZnO (Wurtzite)

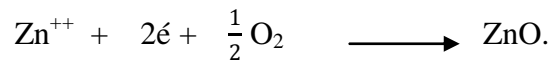
- ❖ **Propriétés piézoélectriques :** ZnO présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs de constante diélectrique égale à 8,75 [12], cet effet est étroitement lié à sa structure cristalline, car comme nous l'avons vu précédemment les atomes d'oxygène et de zinc forment des tétraèdres non

Centro-symétriques ce qui engendre un décalage du centre charge lors des déformations induites par des forces extrêmes comme les pressions.

- ❖ **Propriétés électroniques :** L'oxyde de zinc est un semi-conducteur du groupe A<sup>II</sup>B<sup>IV</sup> qui présente une bande interdite. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,30 eV et 3,39 eV [13]. Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction de semi-conducteur ZnO pour former une liaison ionique, l'atome de zinc doit céder ces deux électrons de l'orbitale 4s à un atome d'oxygène qui aura par la suite une orbitale 2p pleine à 6 électrons. La réaction de formation de ZnO est la suivante :



- ❖ **Propriétés optiques :** ZnO est un matériau transparent dans le domaine de visible à cause de son très grand gap optique pouvant varier de 3,1 à 3,4 eV (transparent dans le visible et l'infrarouge), son indice de réfraction statique à l'état massif égale est égal à 2[14]. Il présente une forte absorption et diffusion des rayonnements ultra violets. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption varient en fonction des conditions d'élaborations. L'indice de réfraction de ZnO, en couche mince, varie entre 1,90 et 2,20[15] sous l'action d'un faisceau lumineux de haute énergie ( $h\nu$  supérieure 3,4 eV sous bombardement d'électrons), ZnO émet des photons, ce phénomène correspond à la photoluminescence [16].

## I.6 Domaines d'application de ZnO

L'oxyde de zinc présente un ensemble de propriétés physiques, optiques et électroniques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications actuelles dans le domaine de l'électronique, Photovoltaïque, et de l'optoélectronique.

Les principales applications de ZnO sont :

### I.6.1 Applications Photovoltaïques

La cellule PV ou encore photopile est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique. Les cellules photovoltaïques sont constituées :

- d'une fine couche semi-conductrice.
- D'une couche anti-reflet permettant une pénétration maximale des rayons solaires.
- D'une grille conductrice sur le dessus ou cathode et d'un métal conducteur sur le dessous ou anode.
- Les plus récentes possèdent même une nouvelle combinaison de multicouches réfléchissantes justes en dessous du semi-conducteur, permettant à la lumière de rebondir plus longtemps dans celui-ci pour améliorer le rendement [17].

### I.6.2 Applications en optoélectroniques

Depuis plusieurs années, un effort important a été développé dans les domaines des applications des semi-conducteurs à large bande interdite tel que le ZnO en optoélectronique. Les principaux objectifs sont la réalisation de détecteurs ultraviolets et la fabrication de diodes laser émettant dans le bleu ou l'UV. Les films de ZnO peuvent alors trouver des applications dans les affiches couleurs sur écrans plats. D'autre part, le développement de lasers bleus et UV permet de réduire la longueur d'onde du faisceau émis, et donc le stockage de données en grande densité [25]. Aussi les couches minces de ZnO peuvent être utilisées pour la réalisation des dispositifs à ondes acoustiques de surface SAW [18].

### I.6.3 Protection UV

Son aptitude à absorber la lumière UV fait de l'oxyde de zinc un candidat de choix pour les crèmes solaires. Beaucoup de matériaux de type oxyde métallique sont employés dans la formulation de produits à usage cosmétique (crème, fond de teint, vernis à ongle), curatif (produits d'hygiène et de soin) ou préventif (crème solaire). L'oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) sont utilisés dans les crèmes solaires. Cependant, pour la majorité des applications industrielles, des contraintes de transparence sont imposées : le matériau ne doit pas absorber dans le visible [19].

#### **I.6.4 Capteurs de gaz**

La détection de gaz est basée sur l'effet de l'interaction gaz-solide et plus particulièrement sur l'adsorption des molécules de gaz (adsorbat) par la surface de la couche (adsorbant), suite à cette interaction des réactions d'oxydoréduction se produisent à la surface du matériau et font varier la conductivité électrique du détecteur. Alors, on peut définir un capteur de gaz comme étant un composant dont au moins une de ses propriétés physiques (généralement la conductivité électrique) change quand il est soumis à un changement d'environnement gazeux [20].

#### **I.6.5 Capteur piézoélectrique**

La piézoélectricité est un processus physique réversible et on distingue : L'effet piézoélectrique direct où, sous l'action d'une déformation mécanique le matériau voit sa polarisation électrique varier. Ainsi, en appliquant une force sur les faces d'une lame piézoélectrique, il apparaît une d.d.p proportionnelle à la force appliquée. Ceci, permet de mesurer des grandeurs physiques telles que : l'accélération, la pression...etc. On a alors un capteur piézoélectrique. L'effet piézoélectrique inverse est obtenu lorsqu'on applique un champ électrique sur le solide et que celui-ci se déforme.

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

Dans ce chapitre nous détaillerons la méthode de synthèse de ZnO-Fe et le procédé d'élaboration des composites, par la suite nous présenterons les différentes techniques de caractérisations utilisées.

## II.1 Synthèse d'oxyde de zinc dopé en fer par voie sol gel

Pour la préparation de la poudre ZnO-Fe on a opté pour la technique de la voie sol-gel qui est un procédé permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution.

C'est donc dans ce domaine que le procédé sol-gel trouve ses principales applications et entre en compétition avec les procédés de dépôt sous vide. Ces principaux avantages sont la simplicité, la rapidité, le revêtement simultané des deux faces et la possibilité de former des multicouches.

### II.1.1 Choix et pesée de précurseurs

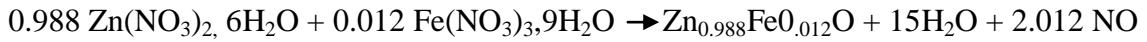
Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des poudres de la composition  $Zn_{0.988}Fe_{0.012}O$  sont : Les nitrates de zinc  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , Les nitrates de fer  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , et l'amidon qui sont des produits commerciaux.

Les caractéristiques de ces produits dont la pureté et l'état physique sont résumées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.1** : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits chimiques	Nitrate de zinc	Nitrate de fer
Formules chimiques	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Masse molaire (g/mol)	297.49	404
Point de fusion (°C)	110	47.2
Densité	2.07	1.68
Apparence	Poudre blanche	Cristaux violet pâle
Pureté (%)	98	98

Pour préparer une masse de 5g de ZnO-Fe, les masses des précurseurs utilisés ont été Calculées selon la réaction suivante :



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

Précurseurs	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Masses(g)	18.08	0.298

### II.1.2 Mode opératoire

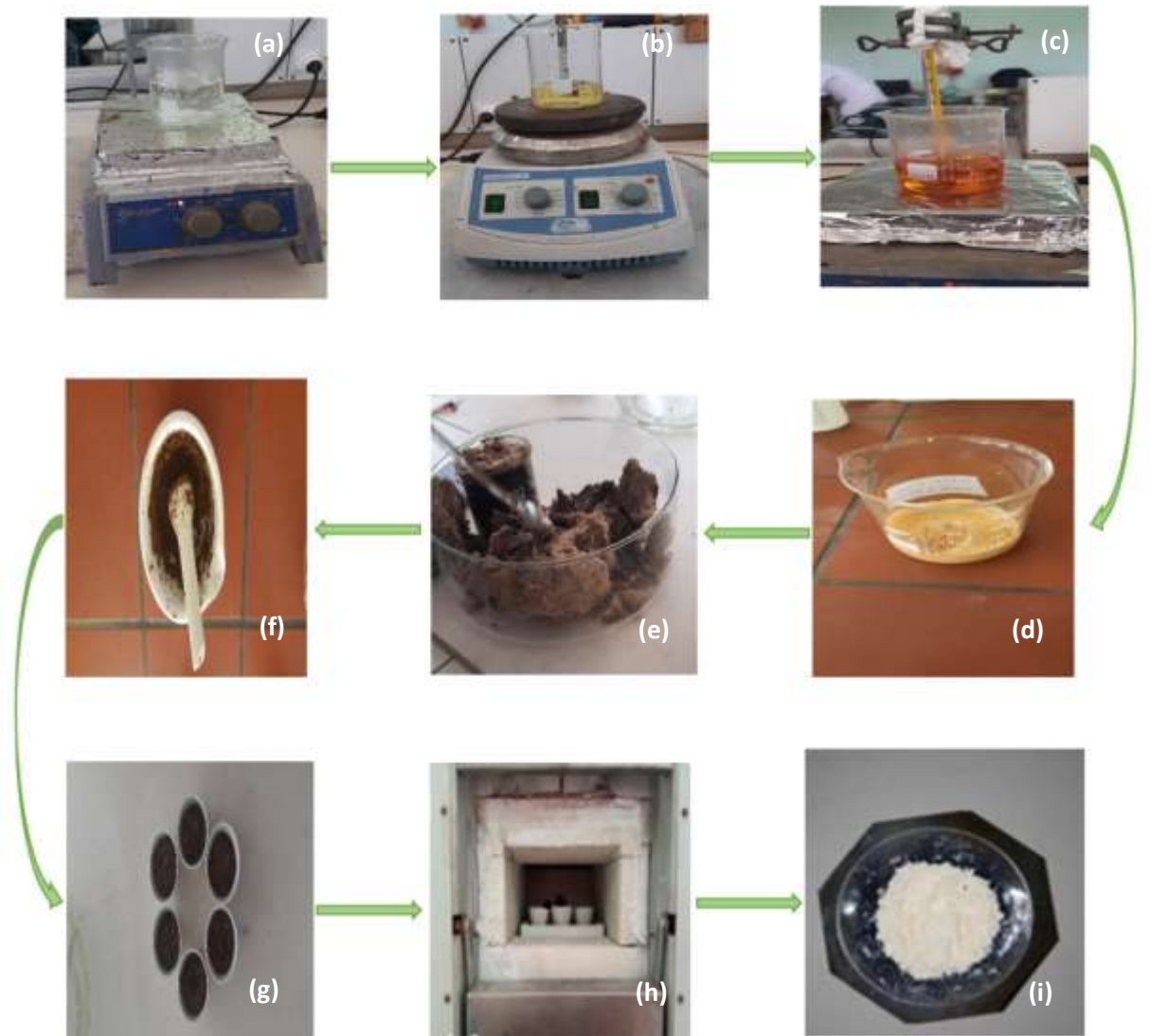
Dans un bécher contenant 50mL d'eau distillée, on dissout 18,08g de nitrate de Zinc [**Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ,6H<sub>2</sub>O**] et 0.298g de nitrate de fer [**Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,9H<sub>2</sub>O**] sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante.

Pendant ce temps, on prépare une deuxième solution par dissolution de 10g d'amidon dans 150 ml d'eau distillée à une température de 75°C pendant 30 minutes. La solution de l'amidon est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution de nitrates de zinc tout en maintenant l'agitation pendant 6 heures.

Le mélange réactionnel (le gel) est séché dans une étuve à 100°C pendant 3 heures, puis calciné à une température de 600°C pendant 3 heures.

La poudre ainsi obtenue est broyée soigneusement à l'aide d'un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre fine bien dispersée d'une couleur jaunâtre.

Les différentes étapes de synthèse sont regroupées dans l'organigramme suivant (figure II.1).



**Figure II.** : Les différentes étapes de synthèse de la poudre de ZnO-Fe.

**a** : solution d'amidon

**e** : séchage du gel dans une étuve

**b** : solution de nitrate de fer et nitrate de zinc

**f** : broyage

**c** : agitation des deux solutions a température 80°C

**g et h** : calcination

**d** : formation du gel

**i** : Poudre ZnO-Fe synthétisée

## II.2 Elaboration des composites ZnO-Fe / PVA/éponge PU

Les composites à réaliser sont à base d'une éponge polyuréthane contenant différentes proportions de charges en ZnO-Fe dissoute dans la solution polymérique PVA à différents pourcentages massiques (0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 et 10%). Les quantités nécessaires pour synthétiser chaque échantillon sont calculées comme suit :

**Exemple de calcul :**

Pour 2,5% de ZnO-Fe :

2,5 g de ZnO-Fe  $\longrightarrow$  100 mL de la solution de PVA (10%)

X g de ZnO-Fe  $\longrightarrow$  5 mL de PVA

$$X = \frac{5 \times 2,5}{100} = 0,125 \text{ g de ZnO-Fe.}$$

Donc la masse nécessaire de la poudre ZnO-Fe pour l'élaboration du composite de 2,5% est de 0,125g. Les résultats de calcul sont inclus dans le tableau suivant :

**Tableau II.3 :** Quantités de la poudre nécessaire pour l'élaboration des composites PU/PVA/ZnO.

composite	2,5% ZnO-Fe	5% ZnO-Fe	7,5% ZnO-Fe
% en masse ZnO-Fe	2,5	5	7,5
Masse de ZnO-Fe en(g)	0,125	0,25	0,375

**II.3 Protocole expérimentale**

Pour préparer nos composites, on a utilisé une solution de PVA à 10%, une éponge polyuréthane et la poudre ZnO-Fe synthétisée par voie sol gel.

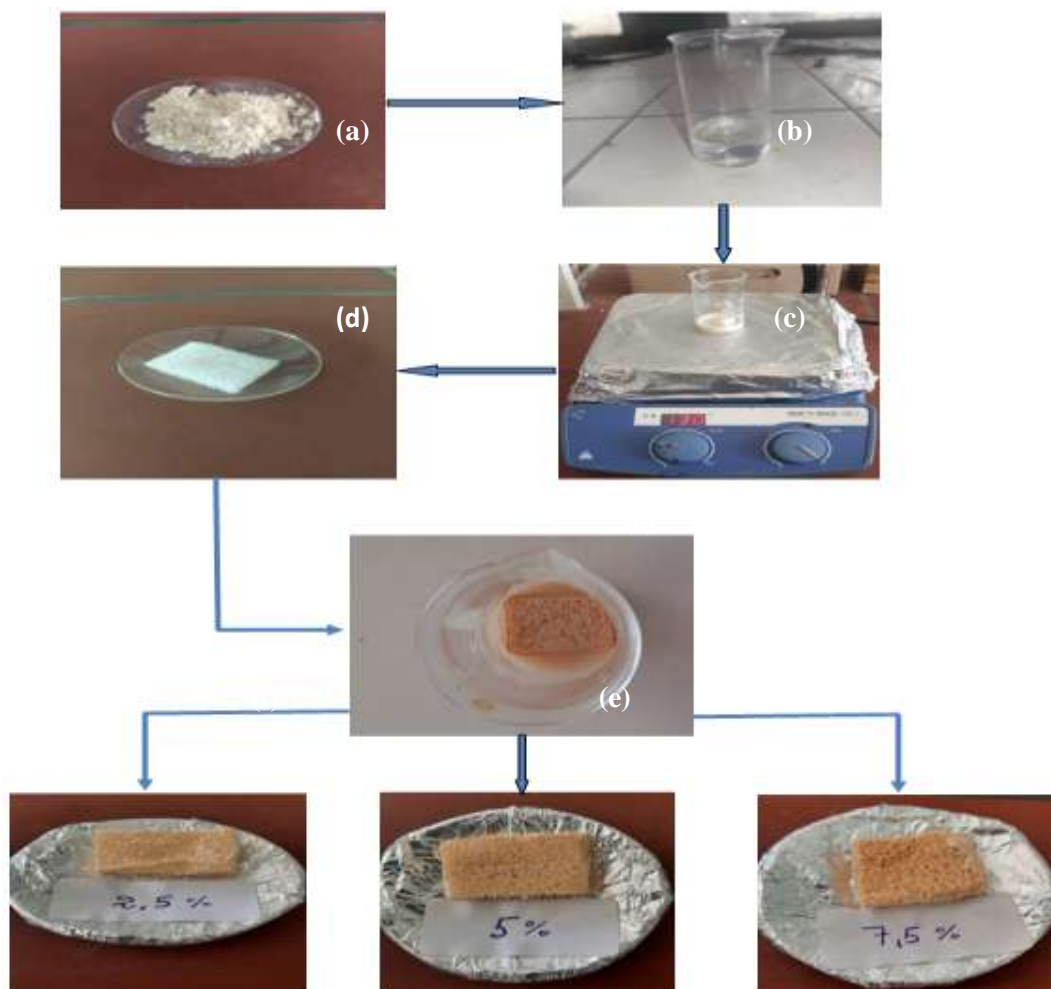
**II.3.1 Préparation de la solution PVA à 10%**

Dans un bécher contenant 50 ml d'eau distillée, on a introduit 5g de la poudre de PVA pesée à l'aide d'une balance électronique, sous agitation pendant deux heures à une température de 80°C.

**II.3.2 Préparation des composites PU/PVA/ZnO-Fe**

Les matériaux composites (2.5, 5, et 7.5%) sont préparés comme suit :

- Pesée des masses de la poudre ZnO-Fe nécessaires pour l'élaboration des différents composites (tableau II .1) à l'aide d'une balance électronique de précision.
- Préparation de 5 ml de la solution PVA(10%).
- Introduction de la masse dans 5mL de la solution de PVA.
- Préparation des échantillons (PU) de surface ( 3\*2) cm<sup>2</sup>.
- Emersion de l'éponge dans la solution PVA et ZnO-Fe.
- Séchage de différentes éponges dans une étuve à température de 50°C pendant 8 heures.



**Figure II.2 :** Différentes étapes d'élaboration des matériaux composites

## II.4 Techniques de caractérisation

### II.4.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) / ATR

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier FTIR (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy) est une technique d'analyse non destructive, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet de détecter des vibrations caractéristiques des liaisons et d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Son domaine qui s'étend de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$  (2,5-25  $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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



**Figure II.3:** Spectromètre à Transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1Set

### II.4.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est un appareil 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, équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).



**Figure II.4** Microscope électronique à balayage de type Philips

### **II.4.3 Caractérisation diélectrique**

L'impédancemétrie est une technique de caractérisation qui permet l'obtention d'informations telles que : la capacité d'un matériau, les pertes diélectriques

Une préparation préalable des échantillons est nécessaire, afin d'assurer un meilleur contact avec les électrodes de l'appareil de mesure. Les échantillons sont découpés en rectangle de  $3/2 \text{ cm}^2$  de surface, puis métallisés avec de l'aluminium autocollant.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un impédancemètre HP4284A.

Le principe de la mesure est de suivre l'évolution de la capacité des composites en fonction des fréquences (de  $10^2 \text{ Hz}$  à  $10^6 \text{ Hz}$ ) à la température ambiante.



**Figure II.5** : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

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

Ce chapitre sera consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie infrarouge, microscopie électronique a balayage (MBE) , et par spectroscopie d'impédance.

### III.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge FTIR/ATR

#### III.1.1 Caractérisation de la poudre ZnO-Fe

La figure III.1 représente le spectre IR enregistré pour la poudre ZnO-Fe non calciné.

- La bande d'absorption présente vers  $3428\text{ cm}^{-1}$  correspond l'elongation et de déformation du groupement hydroxyl(O-H).
- La bande vers  $1575\text{ cm}^{-1}$  correspond aux caractéristiques des carboxylates d'éster.
- La bande observée à  $1411\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations d'étirement symétrique et asymétrique du carboxylate de zinc.
- La bande à  $1063\text{ cm}^{-1}$  correspond au groupement C-O-C.
- Le pic observé a  $452\text{ cm}^{-1}$  est attribué aux modes vibratoires de ZnO.[22]

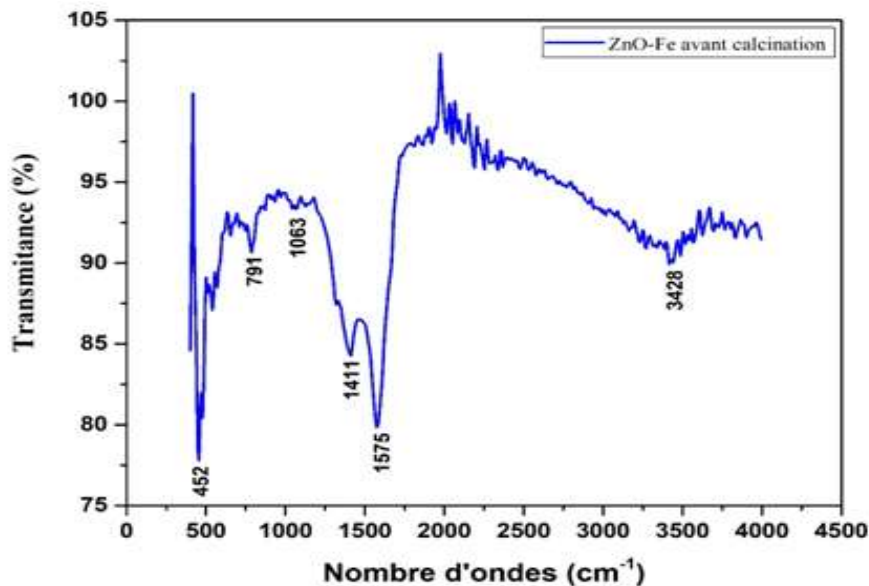
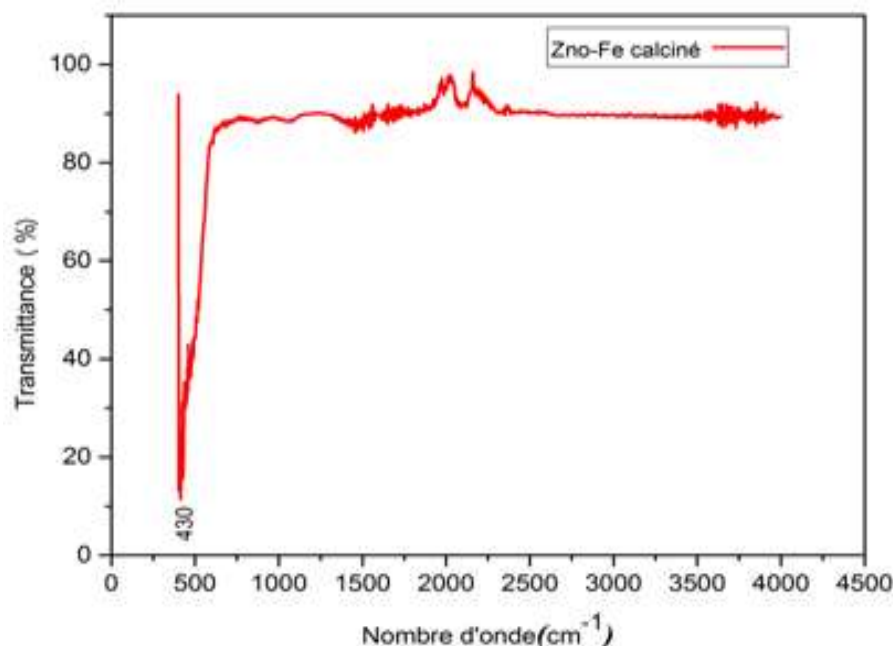


Figure III.1: Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe avant calcination [21].

La figure III.2 montre le spectre IR enregistré pour la poudre ZnO-Fe.

On observe un seul pic à  $430\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué aux modes de vibrations de Zn-O.[22]



**Figure III.2 :** Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calciné

### III.1.2 Spectre de PU pur

Le spectre infrarouge de l'éponge PU (figure III-3) présente une série de bandes d'absorption [23] :

- Les vibrations d'étirements symétriques et asymétriques de N-H correspondent à la large absorption à  $3260\text{ cm}^{-1}$ .
- Les bande situées à  $2868$  et  $2972\text{ cm}^{-1}$  sont causée par la vibration d'étirement de C-H dans le méthyle et le méthylène, respectivement.
- La bande d'absorption à  $1727\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation asymétrique C=O (N-CO-O) asymétrique.
- La bande situé à  $1639\text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'élongation de C=C dans le cycle benzénique.
- La bande située à  $1535\text{ cm}^{-1}$  confirme la vibration de flexion dans le plan de la liaison N-H.

- La bande située à  $1448\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'étirement C-O aliphatique.
- La bande située à  $1230\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'étirement C-N d'une amine aliphatique secondaire.
- Une bande intense à  $1092\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement C-O-C.
- La bande située à  $673\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de flexion hors plan =C-H.

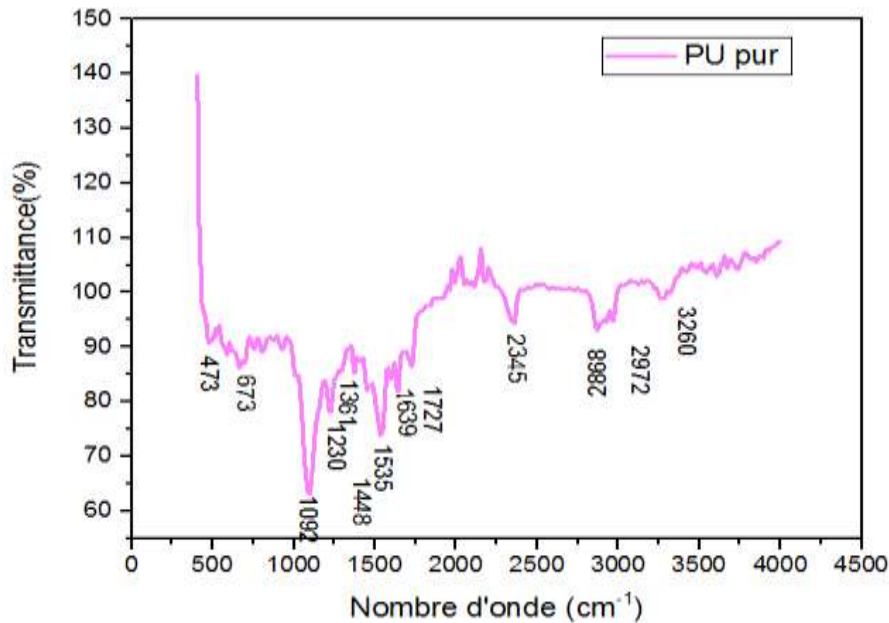
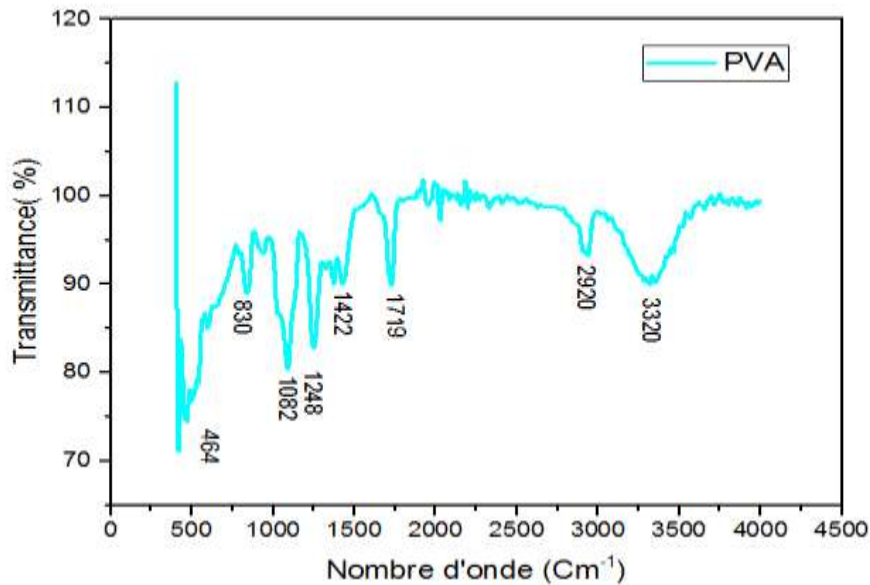


Figure III.3 : Spectre IR de PU pur.

### III.1.3 caractérisation du PVA

La figure ( la figure III-4) illustre le spectre FTIR du PVA, on observe l'apparition des principales bandes du PVA[24] :

- La bande située à  $3320\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement O-H du groupe hydroxy .
- La bande située à  $2920\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'étirement asymétrique de la liaison (C-H)  $\text{CH}_2$ .
- La bande située à  $1719\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de C=O.
- La bande située à  $1422\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de flexion C-H de  $\text{CH}_2$ .
- La bande située à  $1248\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de déformation C-H.
- Le pic intense à  $1082\text{ cm}^{-1}$  est attribué à l'étirement C-O des groupes acétyle.
- La bande située à  $830\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration d'étirement C-C.



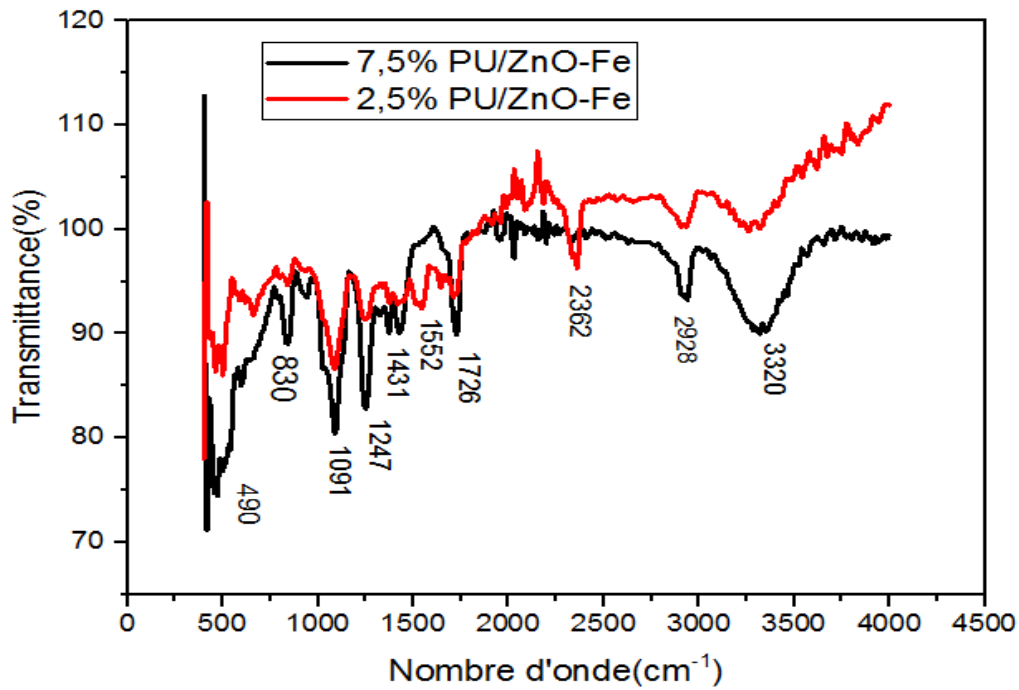
**Figure III.4** spectre infrarouge de PVA.

#### III.1.4 Caractérisation des Composites

la figure III-5 montre les spectres FTIR des composites PU/ZnO-Fe. On observe les bandes suivantes :[23]

Le spectre FTIR des composites 2,5% et 7,5% ZnO-Fe sont présentés dans la figure si dessous :

- On observe que les spectres des deux échantillons présentent les bandes caractéristiques de PU, PVA et ZnO-Fe ce qui confirme la formation des composites.
- On remarque aussi que la bande caractéristique de Zn-O augmente en intensité avec la quantité de ZnO-Fe présente dans le composite.



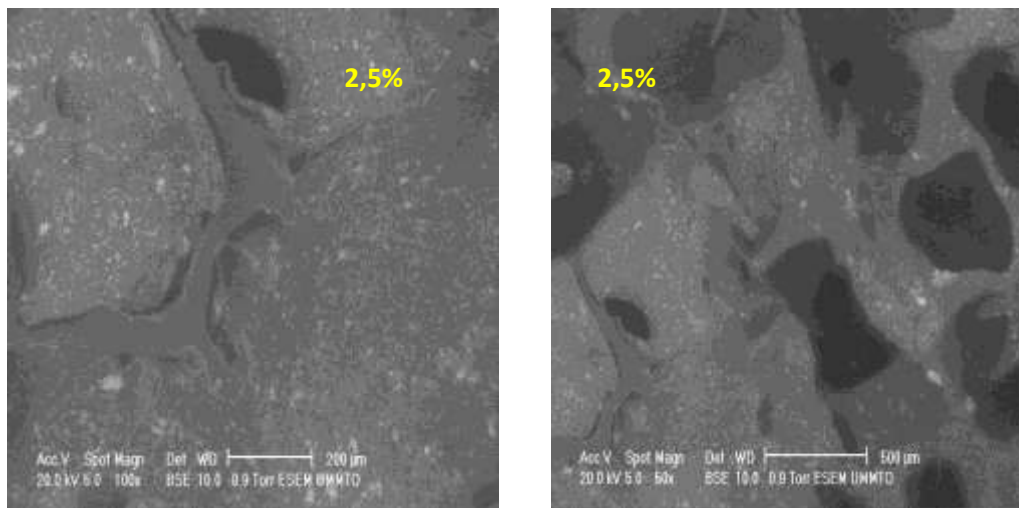
**Figure III-5** : Spectres infrarouge du composite à 2,5% et 7,5% ZnO-Fe.

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

Les microstructures correspondant aux deux composites (2.5% et 7.5%) sont représentés dans la figure ( III-6) .

Ces clichés MEB montrent une bonne dispersion des charges ZnO-Fe dans la matrice polymère, on remarque aussi que le composite 7,5% ZnO-Fe est plus dense.

a/



b/

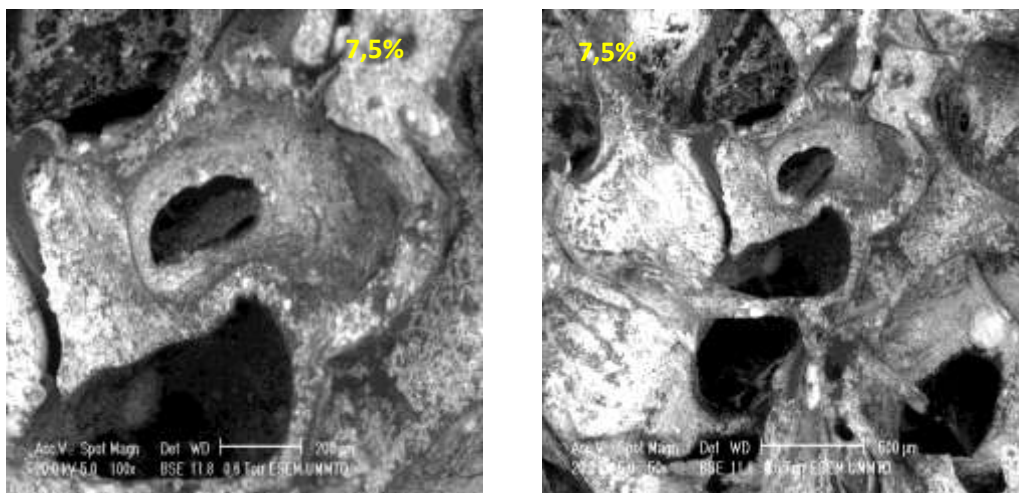


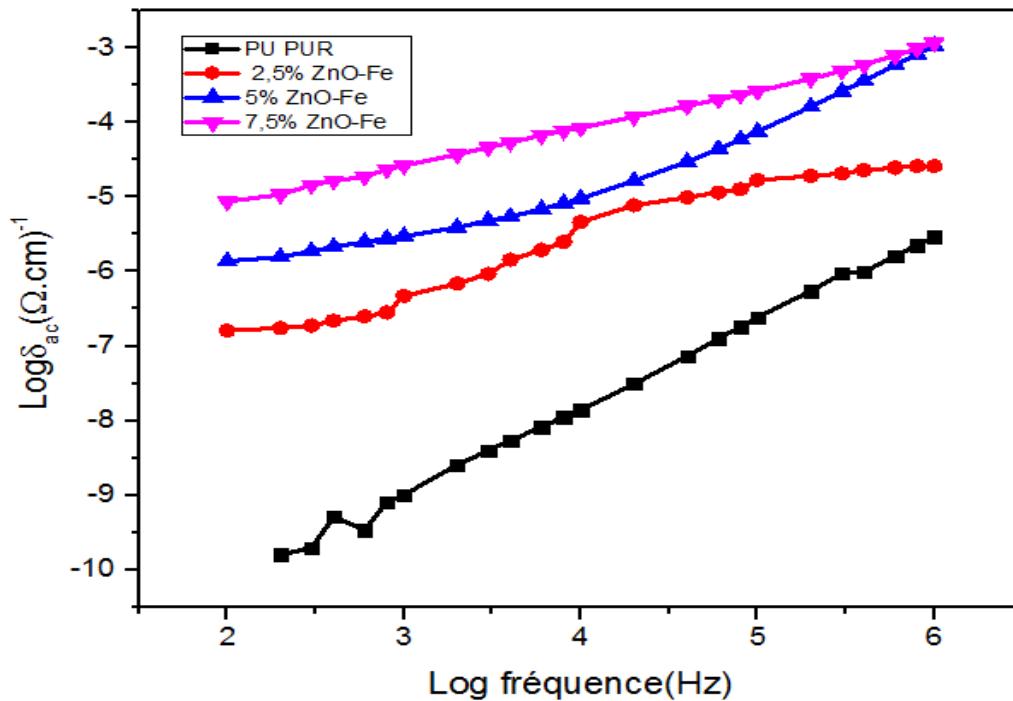
Figure III.6 Images MEB des différents échantillons 2,5% et 7,5% respectivement.

### III.3 Caractérisation électrique et diélectrique

#### III.3.1 Variation de la conductivité ( $\sigma_{ac}$ ) en fonction de la fréquence

La figure (III-7) montre la variation de la conductivité  $\sigma_{ac}$  en fonction de la fréquence pour les différents composites (0, 2.5, 5 et 7.5% ZnO-Fe).

D'après cette figure, on peut remarquer que la conductivité est faible à basses fréquences, ce qui est dû au transport des charges qui s'effectue entre état localisé issu du désordre. Pour les hautes fréquences, la conductivité augmente, cette variation peut être expliquée par la réduction de la polarisation de charges d'espace [25].



**Figure III-7-**Variation du Logarithme de la conductivité du composite PU/PVA/x%ZnO-Fe en fonction du logarithme de la fréquence

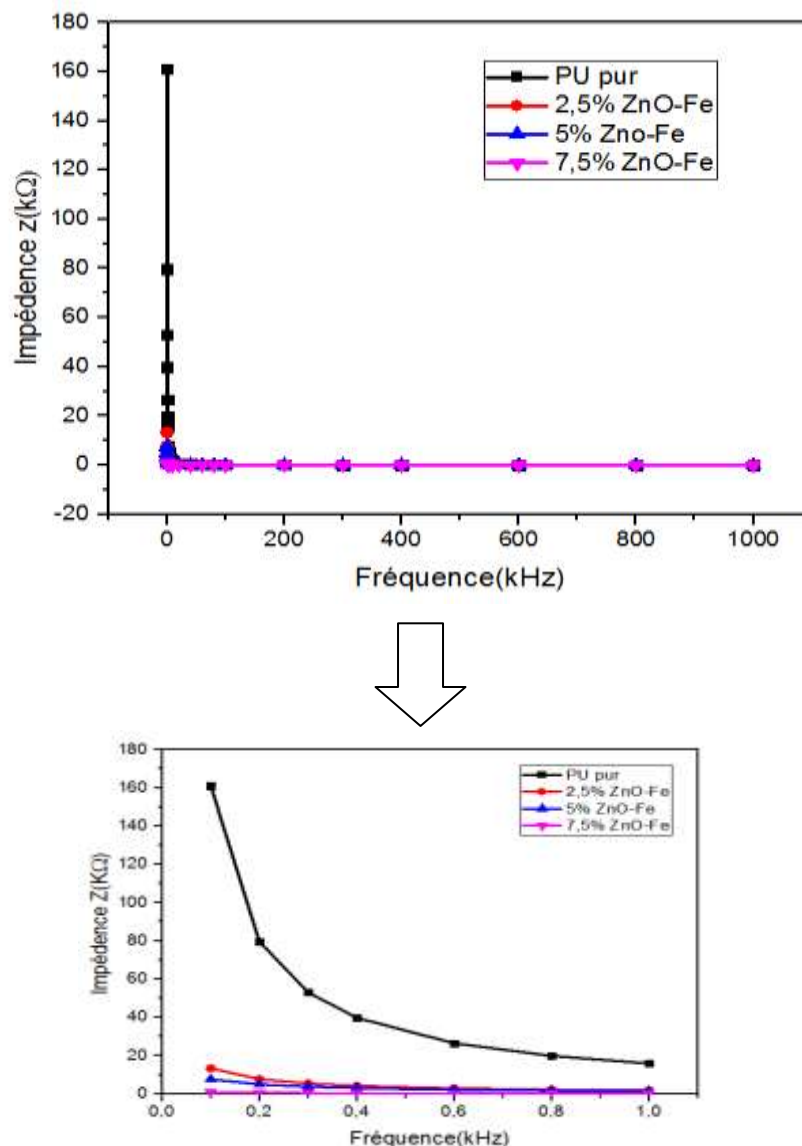
On remarque aussi que les valeurs de la conductivité croient avec la quantité de charges de ZnO-Fe, ce qui peut être expliqué par l'augmentation du nombre de porteurs de charge [26,27].

**III-1 : Variation de la conductivité en fonction de la quantité de charge de ZnO-Fe.**

Composites	Conductivité (Ω.cm <sup>-1</sup> )		
	1 kHz	10 kHz	100 kHz
0% ZnO-Fe	1,00.10 <sup>-9</sup>	1,37.10 <sup>-8</sup>	2,44.10 <sup>-7</sup>
2,5% ZnO-Fe	2,82.10 <sup>-7</sup>	2,49.10 <sup>-6</sup>	1,28.10 <sup>-5</sup>
5% ZnO-Fe	2,99.10 <sup>-6</sup>	9,63.10 <sup>-6</sup>	7,57.10 <sup>-5</sup>
7,5% ZnO-Fe	2,64.10 <sup>-5</sup>	8,53.10 <sup>-5</sup>	2,6.10 <sup>-4</sup>

### III-3-2 Variation de l'impédance( $Z$ ) en fonction de la fréquence

La figure (III-8) montre la variation de l'impédance en fonction de la fréquence des quatre composites. On remarque que les différents échantillons ont le même comportement à différentes fréquences, les valeurs de l'impédance ( $Z$ ) présentent des valeurs élevées à basses fréquences, ce qui est due à une résistance élevée, et à hautes fréquences les valeurs de  $Z$  convergent vers des valeurs proches de zéro, en raison du relâchement des charges d'espace (ne peuvent pas suivre le champ électrique), ce qui implique une augmentation rapide de la conductivité [28].



**Figure III.8** Variation de l'impédance en fonction de la fréquence.

### III.3.3 Variation des pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) en fonction de la fréquence

Les courbes présentées sur (la figure III-9) montrent l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

D'après la figure ci-dessous on constate que les pertes diélectriques ( $\tan \delta$ ) diminuent avec l'augmentation de la fréquence, ce qui est due au fait que l'orientation des dipôles ne suit plus la variation de champ électrique [29].

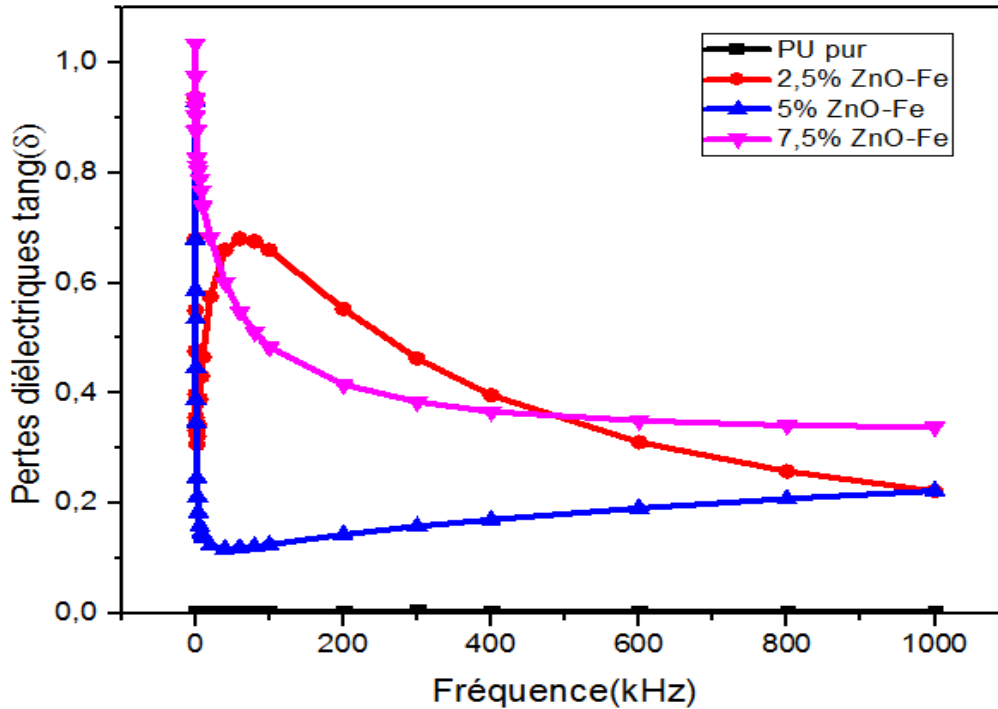
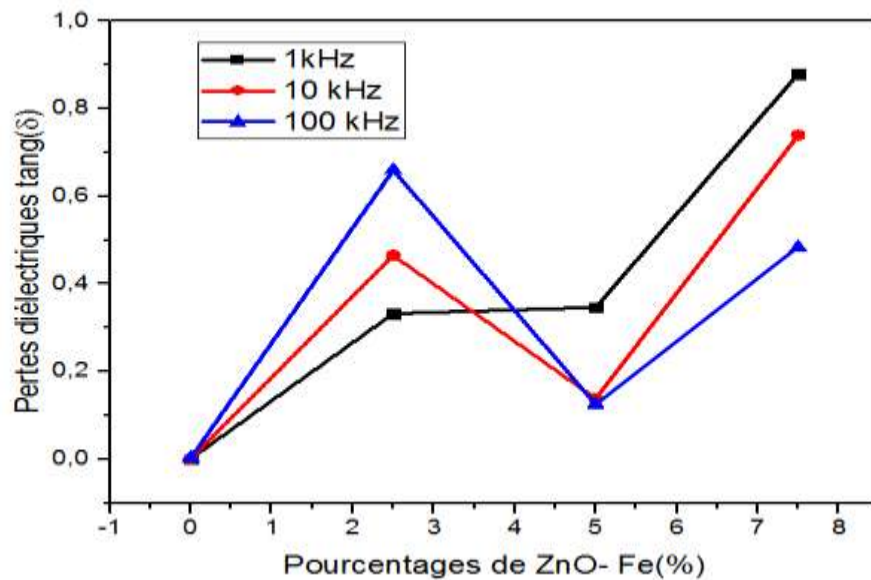


Figure III-9 : variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

On remarque aussi que les valeurs de ( $\tan \delta$ ) varient légèrement avec la teneur de ZnO-Fe, ce qui est du à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles et elles faibles [30].



**Figure III-10** : Variation des pertes diélectriques en fonction de pourcentages de ZnO-Fe.

### III.3.4 Variation de la permittivité relative ( $\epsilon_r$ ) en fonction de la fréquence

La figure III-11 illustre l'évolution de la permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

On remarque que les valeurs de la permittivité relative sont élevées à basses fréquences, cela est due à la contribution des quatre types de polarisation (charges d'espace, électronique, dipolaire et ionique) puis elles diminuent à hautes fréquences, cela indique que les contributions apportées par chaque type de polarisation disparaissent les unes après les autres en augmentant la fréquence[31].

On remarque aussi que la valeur de la permittivité relative augmente avec la quantité de ZnO-Fe introduite dans le composite. Ceci peut être expliqué par la polarisation inter faciale qui apparait dans les matériaux hétérogènes.

La permittivité relative la plus élevée est obtenue pour le composite 7,5% ZnO-Fe avec une valeur de 1518 pour une fréquence de 0,1 kHz (100 Hz), qui est presque 100 fois la valeur de la constante diélectrique de l'éponge PU (14,99)

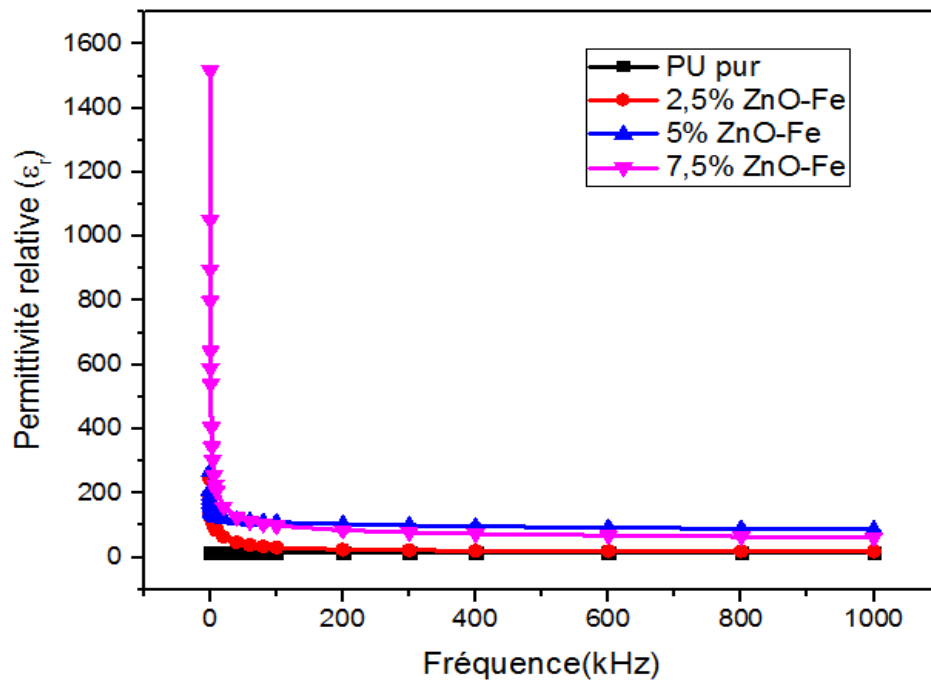


Figure III.11 Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

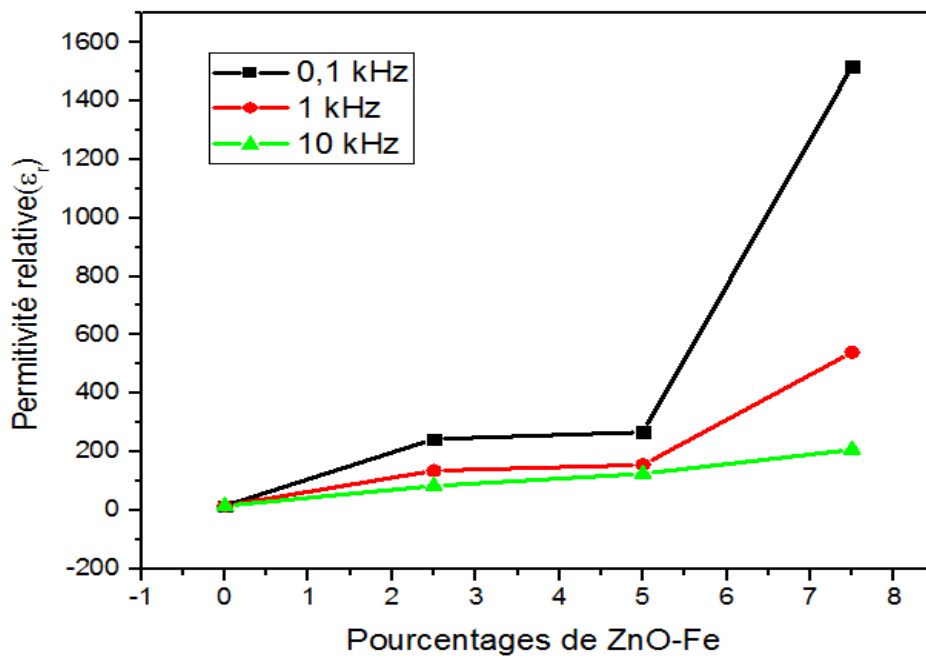


Figure III.12 variation de la permittivité relative en fonction des pourcentages de ZnO-Fe.

## Conclusion générale

L'objectif principal de notre étude était d'élaborer un nouveau matériau composite à base de polyuréthane (éponge PU), PVA et de nanoparticules ZnO-Fe.

Le travail comporte deux parties :

Au cours de la première partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse des nanopoudres ZnO-Fe, ensuite à leur caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

La caractérisation par spectroscopie infrarouge de la poudre calcinée a montré la présence d'un seul pic à  $430\text{ cm}^{-1}$  qui est attribué aux modes de vibrations de Zn-O.

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons préparé des matériaux composites à base d'éponge PU / PVA/ x% ZnO-Fe (avec x=0, 2.5, 5 et 7.5 %).

Les matériaux composites élaborés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse (MEB, FTIR et par impédancemétrie). Les mesures diélectriques et électriques ont été effectuées à température ambiante et à différentes fréquences allant de  $10^2$  à  $10^6$  Hz.

Les observations par MEB ont montré une bonne dispersion des charges ZnO dans le polymère et que la densité des charges est proportionnelle à leur teneur.

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des composites métallisés a montré que :

- L'incorporation des charges ZnO-Fe engendre une amélioration des caractéristiques diélectriques du composite au fur et à mesure que les pourcentages de charges augmentent.

- La permittivité relative, la conductivité et les pertes diélectriques sont inversement proportionnelles à la fréquence, ce qui est dû au fait que l'orientation des dipôles ne suit plus la variation du champ électrique.

- Les valeurs de l'impédance sont élevées aux basses fréquences, donc on a des fortes résistances

## **Références bibliographiques**

## Références bibliographiques

- [1]: P. Barber, S. Balasubramanian, Y. Anguchamy, S. Gong, A. Wibowo, H. Gao, H.J. Ploehn, H.- C. zur Loye, « Polymer Composite and Nanocomposite Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage, *Materials* », 2 1697- 1733, (2009).
- [2]: S. Goel, B. Kumar, A review on « piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures », *Journal of Alloys and Compounds*, (2019).
- [3]: J.C.Joge, M .Labeyrie, « les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquence, *L'onde électrique* », 70, 5, P.6-13,1990.
- [4]: Kittel, Introduction to solid state, physics, John Wiley and son, New York, 1961.
- [5]: R.D.RielectricResonaters, *J.Applied physics*, 10, P.391\_398, 1939
- [6]: J.C.Mage, « Les résonances diélectriques », *Revue Technique Thomson-CSF*, 14, 1, P.19-26,1982.
- [7]: R. Saheb. « Etude des propriétés diélectriques d'un matériau composit ZnO carbone Dots », mémoire de master, université Mouloud Mammeri Tizi- Ouzou (2016).
- [8]: T. Dufay, « Etude de couches minces piézoélectriques flexibles pour la récupération d'énergie vibratoire », thèse de doctorat ; Université de Nantes(2017).
- [9]: G. Haertling, G. H.; Reval, C. Buchanan, « Céramique Materials for Electronics Reval, piezoelectrooptic ceramics », 139-225,1986.
- [10]: M. Latrache, « contrôle des structures par couches piézoélectriques », thèse de doctorat ; Université de Biskra(2019).
- [11]: Lu. Ging, « caractérisation diélectrique et électrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquence micro-onde », soutenue pour obtenir le grade de docteur à l'université, spécialité micro et nano technologies, acoustique et télécommunication, à l'université de Lille I science et technologie, p20, 2011.
- [12]: P. Weiss, « la chimie des polymères » ; 2009-2010.

- [13]: T. Minami, <<New n-type transparent conducting oxides>>, MRS Bulletin 25/8,38 (2000).
- [14]: R.Zebbar, << élaboration et caractérisation de couches minces et d'hétérostructures à base de ZnO>>; thèse de doctorat; université de Science et Technologies Houari Boumediene, (2010).
- [15]: M. Rezaei, A. H Yangjeh, <<controlled hydrothermal synthesis, structural and optical analysis of nanometer-sized ZnO spheres>>, journal of Elsevier, applied surface science,265,591-596(2013).
- [16]: B. J .Lakhande, P. S.Patil, M.D.Uplane, Mater.lett0, 57(2002).
- [17]: V.Pazhanivlu, V.Ramakrishnan and K.Jeganathan, AIP Advances.3,08,2133 (2013).
- [18] : D. Nunes, A. Pimentel, P. Barquinha, P. Carvalho, E. Fortunato, R. Martins J. Mater. Chem.C2,6097-6103 (2014).
- [19] : K.Hellali, <<Modélisation D'une Cellule Photovoltaïque: Etude Comparative >>, Thèse de Magister, Université de Tizi-Ouzou, (2012).
- [20]: S. Uthanna, T.K. Subramanyam, B. S. Naidu, G. M. Rao, <<Optical Materials>>,19,461-469,(2002).
- [21] : S. Bensmaine, <<Dépôt De Couches Minces D'oxyde De Zinc Avec Axe C Incliné Par La Pulvérisation Magnétron Et La Réalisation Des Dispositifs A Ondes Acoustiques De Surface SAw>>, Thèse de Doctorat, Université Tlemcen, (2008).
- [22]: V. Khenov, M. Klapper, M.Koch, K. Mullen, <<Macromolecular Chemistry Physics>>,95,206,(2005).
- [23] : C. Tropis, <<Couches minces d'oxydes spinelles et de nanocomposites spinelle-CuO a propriétés semi-conductrices destinées a la réalisation de capteurs de gaz>>, these de doctorat,université Toulouse III –Paul Sabier ,(2009).
- [24] : R. Schroder. Y. majewski, Lay, Grell, M. transistors organique haute performances utilisant des isolants de grille en polymères à K élevé remplis de nanoparticules en solution. Adv. Mater, 17, 1535\_1539 (2005).

- [25] : M. lazaar, H. baddou, W.xuanze, <<Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc(ZnO) pour la photodegradation de polluants et la chimisorption réversible de H<sub>2</sub>S>>, université de Montpellier (2016\_2017).
- [26]: Z. Chelli, H. Achour, M. Saidi, M. Laghrouche, A. Chaouchi, M. Rguiti, Y. Lorgouilloux & C. Courtois, Fabrication and characterization of PU/NKLNT/CFs based lead-free piezoelectric composite for energy harvesting, application, Polymer-Plastics Technology and Materials, *Journal of Taylor and Francis*, (2021).
- [27]: Alireza Kharazmi\*1, 2, Nastaran Faraji3, Roslina Mat Hussin1, Elias Saion1, W. Mahmood Mat Yunus1 et Kasra Behzad4,6,529-536,(2015).
- [28]: M. Strankowski, D. Włodarczyk, L. Piszczyk, & J. Strankowska, <<Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies>>, *Journal of Spectroscopy*,(2016).
- [29]: C. Aydın, M.-S. Abd El-sadek, K. Zheng, I. S .Yahia & F. Yakuphanoglu, <<Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcinations technique>>, *Optics & Laser Technology*, 11, 48 447–452, (2013).
- [30]: M. Arshad, A. S. Ahmed, A. Azam, & A. H. Naqvi, <<Exploring the dielectric behavior of Codoped ZnO nanoparticles synthesized by wet chemical route using impedance spectroscopy>>, *Journal of alloys and compounds*, 577, 469-474., (2013).
- [31]: N. Zidi, A. Chaouchi, S. d'Astorg, M. Rguiti & C. Courtois, <<Dielectric and impedance Piezoelectric ceramics>>, *Journal of Alloys and Compounds*, 590- 557–564, (2014).
- [32] : F. Zeboudj, M. A. Handala, E. Belhiteche, N. Kireche & H. Goudjil, << Effets des décharges partielles sur la résine époxy utilisée dans l'isolation des machines électriques>>, 9ème conférence de la Société Française d'Electrostatique, Toulouse, France, (27-29 août 2014).
- [33]: K. Batra, N. Sinha, B. Kumar, <<Flexible lead-free piez-/ferroelectric Bi<sub>0.5</sub>(Na<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>)ceramic incorporated PDMS polymer composite for energy harvesting application>>, *Journal of Materials Science : Materials in Electronics*, 30(6), 6157-6165,(2019).
- [34] : A. Boudefel,<< Propriétés diélectriques de polymères composites et leurs applications en microélectronique>>, *thèse de doctorat*, Université Badji Mokhtar d'Annaba,(2009).

## Résumé

Notre travail est consacré à la synthèse par voie sol gel des nanopoudres d'oxyde de Zinc dopées en Fer et à l'élaboration d'un composite piézoélectrique à matrice polyuréthane éponge (PU) renforcée par les nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO-Fe) à différents pourcentages massiques (0%, 2.5%, 5% ,7.5%). Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'influence des nanoparticules d'oxyde de zinc sur les propriétés électriques et diélectriques de notre composite.

les échantillons élaborés sont caractérisés par différentes techniques d'analyse ( spectroscopie infrarouge , microscopie électronique à balayage et spectroscopie d'impédance)., Cependant la caractérisation par impédancmétrie a montré que l'incorporation d'un taux de charge de 7.5% en ZnO-Fe augmente considérablement la permittivité relative du composite (pour une fréquence de 100 Hz, la constante diélectrique passe de **14.99** pour l'éponge Pu à **1515** pour la composition à 7.5% en charge) , tout en conservant de faibles pertes diélectriques..

**Motsclés:**matériau composite, éponge PU,PVA, ZnO-Fe, diélectrique et piézoélectrique.

## Summary

Our work is devoted to the sol-gel synthesis of iron-doped zinc oxide nanopowders and to the development of a piezoelectric composite with a polyurethane sponge matrix (PU) reinforced with zinc oxide nanoparticles (ZnO- Fe) at different mass percentages (0%, 2.5%, 5%, 7.5%, 10%). We were particularly interested in the influence of zinc oxide nanoparticles on the electrical and dielectric properties of our composite.

the samples produced are characterized by different analysis techniques (infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and impedance spectroscopy). Fe considerably increases the relative permittivity of the composite (for a frequency of 100 Hz, the dielectric constant increases from **14.99** for the sponge Pu to **1515** for the composition at 7.5% in charge), while maintaining low dielectric losses.

**Keywords:** composite material, PU sponge, PVA, ZnO-Fe, dielectric and piezoelectric