

N d'ordre : ...

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Elaboration et étude des propriétés électriques et diélectriques d'un composite à base de NBT-BT/ Résine PU

Présenté par : *M^{elle} KADI Katia*

Soutenue le : 03/01/2021, devant le Jury composé de :

Nom et prénom	Grade	Affiliation	Qualité
M ^r A. CHAOUCHI	Professeur	UMMTO	Président
M ^{me} M. SAIDI	MCB	UMMTO	Encadreur
M ^{me} Z. CHELLI	Doctorante	UMMTO	Co-encadreur
M ^{me} N. AMAOUZ	MCA	UMMTO	Examinatrice
M ^{me} R. DOUANI	MCB	UMMTO	Examinatrice

Remerciements

Au terme de ce projet, nous tenons à remercier notre Dieu qui nous a donné la volonté, l'aide, la patience et le courage pour accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, sous la direction du Professeur **CHAOUCHI** Ahcène, à qui je témoigne ma sincère et profonde reconnaissance pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire, et d'avoir accepté de présider le jury de ce mémoire.*

*Je présente mes grands remerciements à Madame **SAIDI** Malika, Maitre de conférences classe B à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou pour la qualité de son encadrement et Madame **CHELLI**, Doctorante à l'UMMTO de m'avoir co-encadré.*

*Je remercie vivement Madame **AMAOUZ** Nouara et Madame **DOUANI** Rachida Maitres de Conférences à L'Université de Tizi-Ouzou pour m'avoir honoré de leur présence et d'avoir acceptés de juger mon travail.*

Je ne saurais terminer sans remercier chaleureusement mes parents, mes sœurs et mes frères, pour les conseils et les encouragements qu'ils m'ont toujours prodigués ainsi que pour leur soutien tant moral que financier. Sans eux, je ne serais pas où j'en suis et ce que je suis. Je remercie aussi tous mes ami(e)s.

A mes parents

A mes frères et sœurs,

Mes neveux et nièces

"Sans la curiosité de l'esprit que serions-nous ? Telle est bien la beauté et la noblesse de la science : désir sans fin de repousser les frontières du savoir, de traquer les secrets de la matière et de la vie sans idée préconçue des conséquences éventuelles".

Marie Curie

Liste des sigles et abréviations

PZT : Zircono-Titanate de plomb
PVDF : Polyfluorure de vinylidène
PU : Polyuréthane
NBT-BT : $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$
FTIR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
BaTiO₃ : Titanate de baryum
ABO₃ : Structure générale d'une pérovskite
LED: Light-emitting Diode (diode électroluminescente)

Liste de symboles

ϵ_r : Permittivité relative
 ϵ : Permittivité absolue ($\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$)
 ϵ_0 : Permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$)
C : Capacité (**F**)
e : Epaisseur (**m**)
S : Surface (**m²**)
tan δ : Pertes diélectriques
E : Energie (**J**)
E : Le champ (**V/m**)
U : Tension (**V**)
I : Courant (**A**)
I_c : Le courant capacitif de la charge du diélectrique (**A**)
I_r : Le courant de fuite (**A**)
 ϕ : Déphasage courant/tension
 σ_{ac} : Conductivité à courant alternatif (**S/m**)
 ω : Fréquence angulaire
f : Fréquence (**Hz**)
 π : constante (**3.14**)
Z : Impédance (**Ω**)
P : Puissance (**W**)
Z' : Partie réelle
Z'' : Partie imaginaire
P_t : Polarisation totale
P_e : Polarisation électronique
P_i : Polarisation ionique
P_o : Polarisation d'orientation
P_c : Polarisation d'interface
E_c : Champ coercitif
P_r : Polarisation rémanente
P_{sat} : Polarisation de saturation
m : La masse (**g**)
Na: Sodium
Bi: Bismuth
Ba: Barium
Ti : Titane
O : Oxygène
Zr : Zirconium
Si : Silicium

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Construction de Fresnel	4
Figure I.2 : Classes cristallines et propriétés électriques	5
Figure I.3 : Polarisation électronique	6
Figure I.4 : Polarisation ionique	6
Figure I.5 : Polarisation d'orientation	7
Figure I.6 : Polarisation interfaciale	7
Figure I.7 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique	8
Figure I.8 : a) Structure pérovskite cubique de BaTiO ₃ et b) Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdre BO ₆	9
Figure I.9 : Effets piézoélectrique : a) Effet direct et b) Effet inverse	9
Figure I.10 : Microstructure typique d'une céramique polie qui illustre les grains, joints de grains et pores	10
Figure I.11 : Schéma du matériau composite	11
Figure I.12 : Les types de matrices	11
Figure I.13 : Les types de renforts	12

Chapitre II : Synthèse des composites et techniques de caractérisation

Figure II.1 : Matériaux de base : a) La poudre NBT-BT, et b) La résine PU	13
Figure II.2 : Réaction de formation de l'uréthane	13
Figure II.3 : Structure cristalline de NBT-BT	14
Figure II.4 : Différentes étapes de synthèse de la poudre NBT-BT	16
Figure II.5 : Cycle thermique de calcination	17
Figure II.6 : Différentes étapes d'élaboration des composites	18
Figure II.7 : Photographie du microscope Infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S.....	19
Figure II.8 : Echantillon métallisé	19
Figure II.9 : Impédancemètre HP4284A	20
Figure II.10 : Echantillon obtenu après électrodage et métallisation	20
Figure II.11 : Processus de polarisation à l'air libre	21
Figure II.12 : Processus de récupération d'énergie par la méthode vibratoire	22
Figure II.13 : Processus de récupération d'énergie par application de contraintes à la main	22
Figure II.14 : Montage du système utilisé pour récupération d'énergie	23

Chapitre III : Résultats et discussions.

Figure III.1 : Spectre FTIR de la poudre NBT-BT calcinée	24
Figure III.2 : Spectre FTIR de la résine PU	25
Figure III.3 : Spectres FTIR des composites PU/NBT-BT	26
Figure III.4 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence : a) Pour les composites et la résine PU, et b) Pour le composite 50% NBT-BT (de 100 Hz à 5 kHz)	27
Figure III.5 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la température	27
Figure III.6 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	28
Figure III.7 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température	29
Figure III.8 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence	30
Figure III.9 : Evolution de la conductivité en fonction de la température	30
Figure III.10 : Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence	31
Figure III.11 : Signal de tension obtenu pour le composite 40% : a) à 50 Hz, et b) à 70 Hz.....	32
Figure III.12 : Signal de tension obtenu pour le composite 50% : a) à 50Hz, et b) à 70 Hz	33
Figure III.13 : Evolution de la puissance en fonction de la résistance	34
Figure III.14 : Montage utilisé pour l'alimentation de la LED : a) Echantillon au repos et b) Avec application d'une force à la main	34

Liste des tableaux

Chapitre II : Techniques de synthèse et de caractérisation

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimique des précurseurs utilisés	15
Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés	15
Tableau II.3 : Quantité de la poudre nécessaire pour l'élaboration des composites	17

Sommaire

Liste de sigles et abréviations

Liste de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale	1
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	
I.1. Introduction	3
I.2. Matériaux diélectriques	3
I.2.1. Définition	3
I.2.2. Principales propriétés d'un diélectrique	3
I.3. La ferroélectricité	5
I.3.1. Définition	5
I.3.2. Polarisation diélectrique	5
I.3.3. Types de polarisation	6
I.3.4. Cycle d'hystérésis.....	7
I.3.5. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite	8
I.4. La piézoélectricité	9
I.4.1. Définition	9
I.4.2. Différents matériaux piézoélectriques	10
I.5. Conclusion	12
<i>Chapitre II : Synthèse des composites et techniques de caractérisation</i>	
II.1. Introduction	13
II.2. Matériaux de base utilisés	13
II.3. Synthèse de la poudre céramique NBT-BT	15
II.4. Elaboration des composites PU/NBT-BT	17
II.5. Techniques de caractérisation	18
II.5.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	18
II.5.2. Caractérisation diélectrique	19
II.6. Application dans le domaine de la récupération d'énergie	20
II.6.1. Préparation des échantillons	20

II.6.2. Processus de polarisation à l'air libre	21
II.6.3. Méthodes de récupération d'énergie	21
II.6.4. Alimentation d'une LED	23
II.7. Conclusion	23

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Introduction.....	24
III.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) ...	24
III.2.1. Caractérisation de la poudre céramique et la résine PU	24
III.2.2. Caractérisation des composites PU/NBT-BT	25
III.3. Etude des propriétés diélectriques des composites	26
III.3.1. Variation de la permittivité relative (ϵ_r)	26
III.3.2. Variation des pertes diélectriques ($\tan \delta$)	28
III.4. Etude des propriétés électriques	29
III.4.1. Variation de la conductivité (σ_{ac})	29
III.4.2. Variation de l'impédance (Z)	31
III.5. Application dans le domaine de la récupération d'énergie	31
III.5.1. Récupération d'énergie par la méthode vibratoire	32
III.5.2. Récupération d'énergie par application de contraintes à la main	33
III.5.3. Alimentation d'une LED	34
III.6. Conclusion	35
Conclusion générale	36
Références bibliographiques	
Résumé	

Introduction générale

Introduction générale

Les matériaux piézoélectriques présentent la propriété remarquable de convertir une contrainte mécanique en énergie électrique (effet direct), et réciproquement une excitation électrique en déformation (effet inverse) [1,3]. La découverte de matériaux performants appartenant à la famille des oxydes de Plomb, dont le Zircono-Titanate de Plomb (PZT), a permis d'envisager de nouvelles applications dans plusieurs domaines [4]. Ce dernier est très utilisé dans le domaine de récupération d'énergie en raison de ses coefficients piézoélectriques élevés [5]. Cependant, l'existence du plomb dans le PZT aura des effets potentiels nocifs sur l'homme et l'environnement [6]. Ainsi que ce type de céramiques piézoélectriques présente une rigidité élevée et une déformation mécanique limitée [7]. Alors que les polymères électro-actifs tel que le PVDF caractérisé par le couplage électromécanique qui lui permet de se déformer sous une contrainte mécanique, néanmoins ils présentent des inconvénients tels qu'une faible conversion électromécanique et la nécessité d'une tension électrique de polarisation [7]. Afin de combiner la flexibilité des polymères et les propriétés piézoélectriques et diélectriques des céramiques, une activité de recherche s'est orientée vers l'élaboration de nouveaux matériaux composites qui sont un assemblage entre un polymère et une céramique.

L'objectif de ce travail concerne l'élaboration d'un nouveau matériau composite à base d'une résine polyuréthane (PU) renforcée par des particules ferroélectriques exemptes de plomb de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (abrégée : NBT-BT) par compression à froid pour une application de récupération d'énergie.

Les composites élaborés seront caractérisés du point de vue structurale par Infrarouge (FTIR), diélectrique et électrique par impédancemétrie.

Pour ce faire, ce mémoire est subdivisé en trois principaux chapitres :

- Le premier chapitre présentera les matériaux diélectriques et leurs principales caractéristiques, ainsi que les concepts fondamentaux de la piézoélectricité et la ferroélectricité des matériaux céramiques à structure pérovskite. De même, il va décrire les matériaux composites à matrice polymère.
- Le second chapitre sera consacré à la description des matériaux de base utilisés, suivis de la méthode de synthèse de la céramique NBT-BT, ainsi que le procédé adopté pour l'élaboration des films composites. Ensuite un rappel sur les techniques de caractérisation

utilisées sera présenté. Ce chapitre sera clôt par une description de l'application de récupération d'énergie.

- Le troisième chapitre présentera les différents résultats obtenus, suivis d'une discussion proposant leur interprétation.

A l'issue de ce manuscrit une conclusion générale et des perspectives pour orienter les études futures seront présentées, sur la base des résultats expérimentaux obtenus.

Chapitre I
Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Dans ce premier chapitre nous évoquerons les données de la littérature concernant la diélectricité, la ferroélectricité et la piézoélectricité, ensuite nous présenterons les différents types de matériaux piézoélectriques. Nous le clôturons par la description des matériaux composites à matrice polymère renforcée par les particules céramiques.

I.2. Matériaux diélectriques

I.2.1. Définition

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique. On compte parmi ces milieux le verre et de nombreux polymères et céramiques.

I.2.2. Principales propriétés d'un diélectrique

Les paramètres susceptibles de caractériser les matériaux diélectriques sont :

a. La constante diélectrique (ϵ_r)

La constante diélectrique, appelée aussi **permittivité relative** notée ϵ_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 définie par rapport à celle du vide :

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

Où ϵ : permittivité absolue ($\text{F} \cdot \text{m}^{-1}$)

ϵ_0 : permittivité absolue du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$)

e : épaisseur de l'électrode (m)

C : la capacité (F)

S : surface de l'électrode (m^2)

b. Les pertes diélectriques ($\tan \delta$)

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [8,9]. Cette énergie est de la forme :

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

Où φ 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° et l'énergie dissipée est donc nulle.

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.

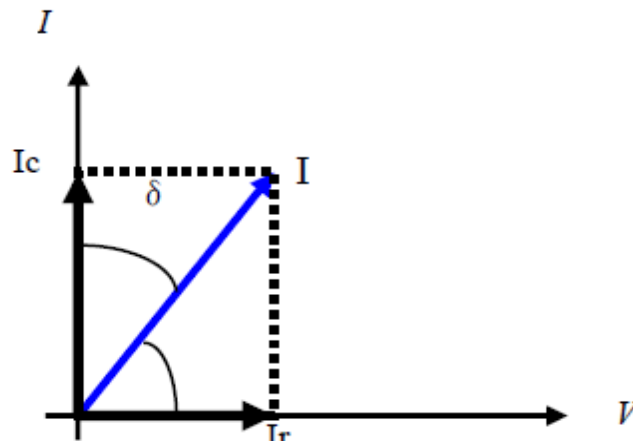


Figure I.1: Construction de Fresnel

c. Conductivité électrique (σ_{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 (σ_{ac}) d'un échantillon diélectrique peut être calculée en utilisant la relation suivante [10] :

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

Avec :

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

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

d. Impédance électrique (Z)

L'impédance électrique notée Z est définie comme étant la généralisation de la loi d'Ohm au courant alternatif. Elle mesure l'opposition d'un circuit électrique au passage d'un courant électrique alternatif sinusoïdal. L'impédance complexe se définit par :

$$Z = \frac{U}{I} = Z' + Z'' \quad (\text{I.4})$$

Avec U : la tension (**V**).

I : Courant (**A**).

Z' : partie réelle représente la résistance (R).

Z'' : partie imaginaire qui peut être soit inductive ou capacitive.

φ : est le déphasage courant / tension.

I.3. La ferroélectricité

I.3.1. Définition

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des matériaux pyroélectriques¹ comme le montre la **figure I.2**. Pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même inversée sous l'action d'un champ électrique externe [11].

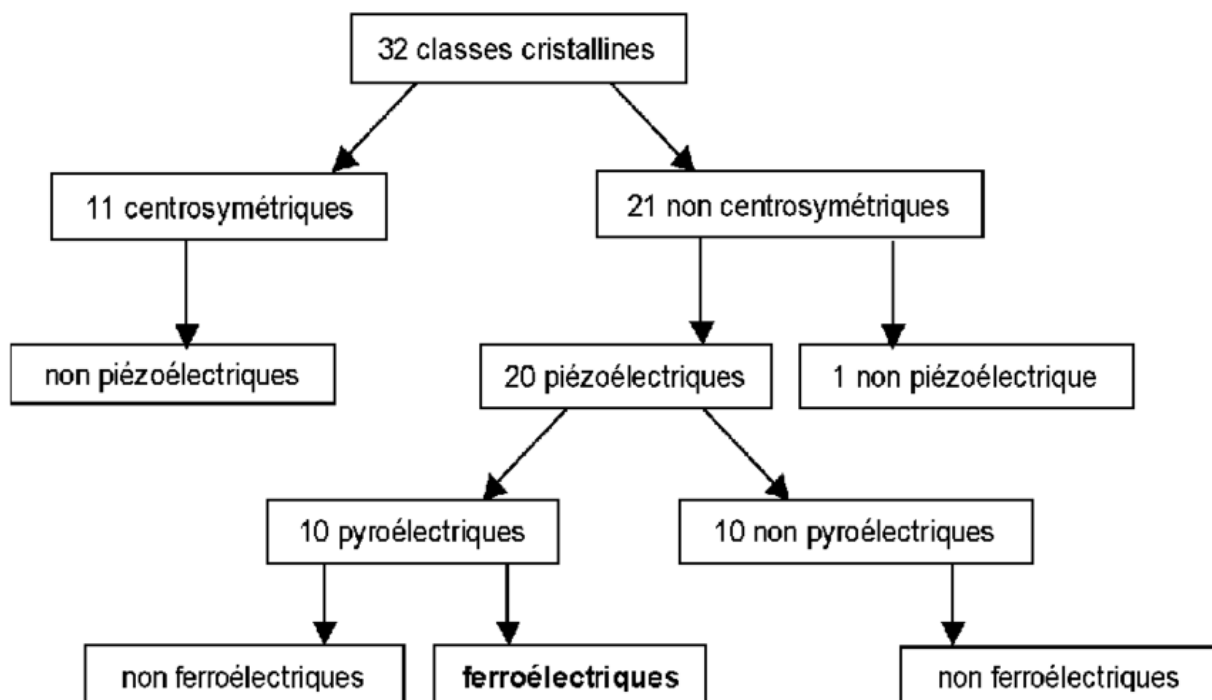


Figure I.2 : Classes cristallines et propriétés électriques

I.3.2. Polarisation diélectrique

La propriété la plus importante d'un diélectrique est la polarisation sous l'action d'un champ électrique externe. Elle est définie comme étant une perturbation locale de la distribution des charges électriques provoquée par l'application d'un champ électrique. La polarisation est alors non nulle, elle est égale à P_t . La polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de plusieurs types de polarisations :

$$P_t = P_e + P_i + P_o + P_c \quad (\text{I.5})$$

¹ La pyroélectricité : est la propriété d'un matériau dans lequel un changement de température entraîne une variation de polarisation électrique. Cette variation de polarisation crée une différence de potentiel temporaire, celle-ci disparaissant après le temps de relaxation diélectrique [12].

Où: P_t , P_i , P_o et P_c représentent respectivement la polarisation **électrique**, **ionique**, par **orientation** et par **charge d'espace**. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origines différents phénomènes.

I.3.3. Types de polarisation

a. Polarisation électronique (P_e)

Ce type de polarisation est présent dans tous les diélectriques, il est 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 (**figure I.3**) [13].

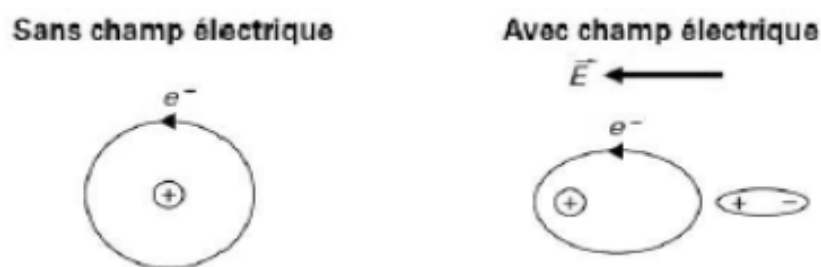


Figure I.3 : Polarisation électronique

b. Polarisation ionique (P_i)

Elle correspond à la vibration des ions les uns par rapport aux autres, ceux-ci étant plus lourd et donc moins mobiles que les électrons. Cette polarisation se manifeste à des fréquences plus basses que celles associées à la polarisation électronique. Leur polarisation est présente jusqu'à des fréquences de 10^{11} Hz (**figure I.4**).

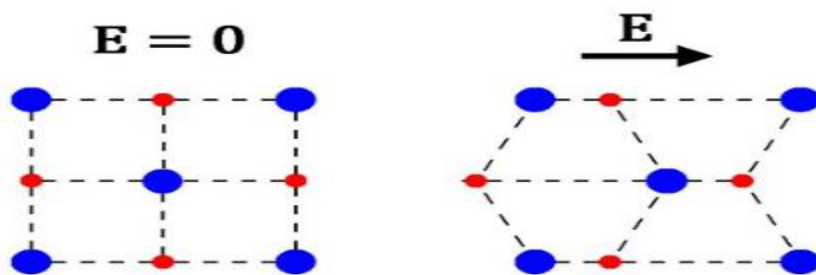


Figure I.4 : Polarisation ionique

c. Polarisation d'orientation (dipolaire) (P_o)

Elle est spécifique aux diélectriques polaires, les dipôles s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En l'absence de champ, les dipôles sont orientés de façon désordonnée, de telle façon que la polarisation globale est pratiquement nulle. Pour cette raison, la polarisation d'orientation est influencée par l'agitation thermique des molécules, la température à un effet important sur ce type de polarisation (**figure I.5**) [14].

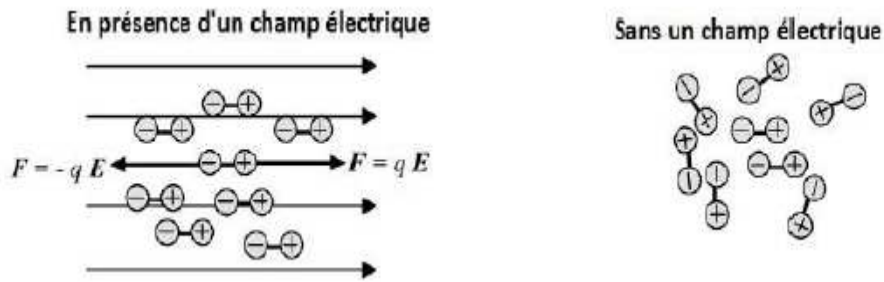


Figure I.5 : Polarisation d'orientation

d. Polarisation d'interface (charge) (P_c)

Elle est due au déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux différents défauts où il peut y avoir accumulation de charges électriques : lacunes, centres d'impuretés, joints de grains, dislocation, interface de matériaux hétérogènes, créant une polarisation aux interfaces (figure I.6) [15].

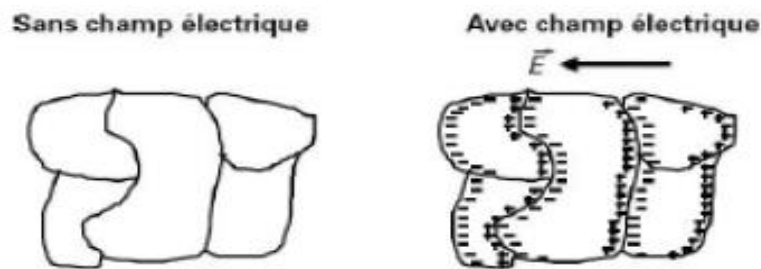


Figure I.6 : Polarisation interfaciale

I.3.4. Cycle d'hystérésis

Le cycle d'hystérésis est la preuve du caractère ferroélectrique d'un matériau polarisé sous un champ électrique possédant 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 le montre la figure I.7 qui représente la courbe de polarisation en fonction du champ électrique ($P = f(E)$).

On définit certaines grandeurs caractéristiques d'un cycle d'hystérésis :

- ✚ 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 $\pm P$.
- ✚ La polarisation de saturation P_{sat} c'est la polarisation maximale.

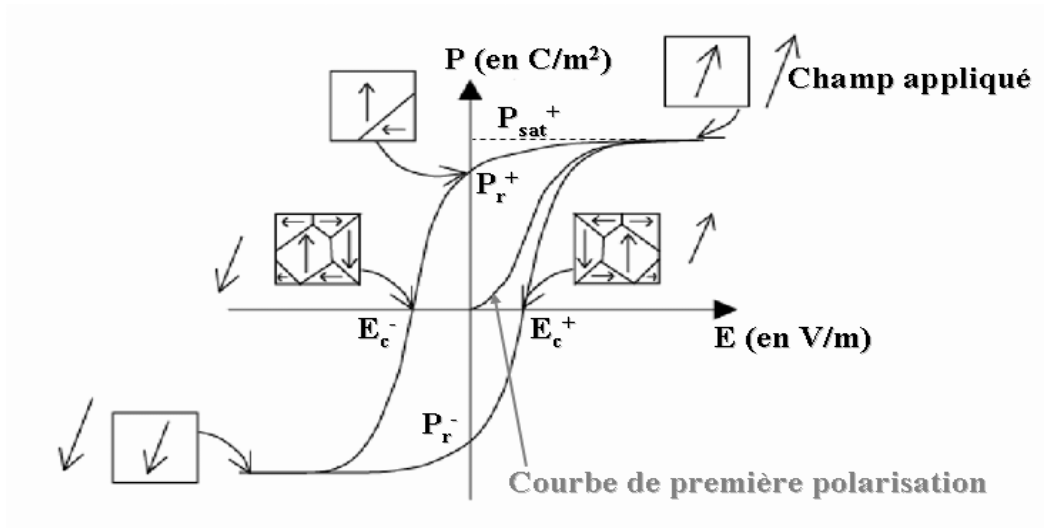


Figure I.7: Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique

I.3.5. Matériaux ferroélectriques de type pérovskite

De nombreux matériaux ferroélectriques adoptent la structure pérovskite. Le matériau ferroélectrique de structure pérovskite le plus connu est le titanate de baryum (BaTiO_3). Sa très grande permittivité a été mise en évidence en 1941 par Thurnauer [16] et il a été reconnu comme étant ferroélectrique en 1945. Les zircono-titanates de plomb (PZT) apparus en 1954 constituent maintenant la première grande source de ferroélectriques de structure pérovskite.

➤ Description de la structure pérovskite

La formule générale d'une pérovskite est ABO_3 . Dans la forme la plus simple, l'arrangement atomique est représenté par une maille cubique. Les sommets du cube sont occupés par le cation A de coordinence 12, le centre de la maille est occupé par le cation B de coordinence 6 et les oxygènes sont situés au centre des faces. Le rayon ionique de l'ion A est toujours supérieur à celui de l'ion B. La **figure I.8.a** est une représentation de la maille pérovskite cubique de BaTiO_3 .

Dans ce système, l'ion B se trouve au centre d'un octaèdre d'oxygènes BO_6 . Ces derniers sont reliés entre eux par les sommets et forment un réseau tridimensionnel BO_6 (**figure I.8.b**) [17].

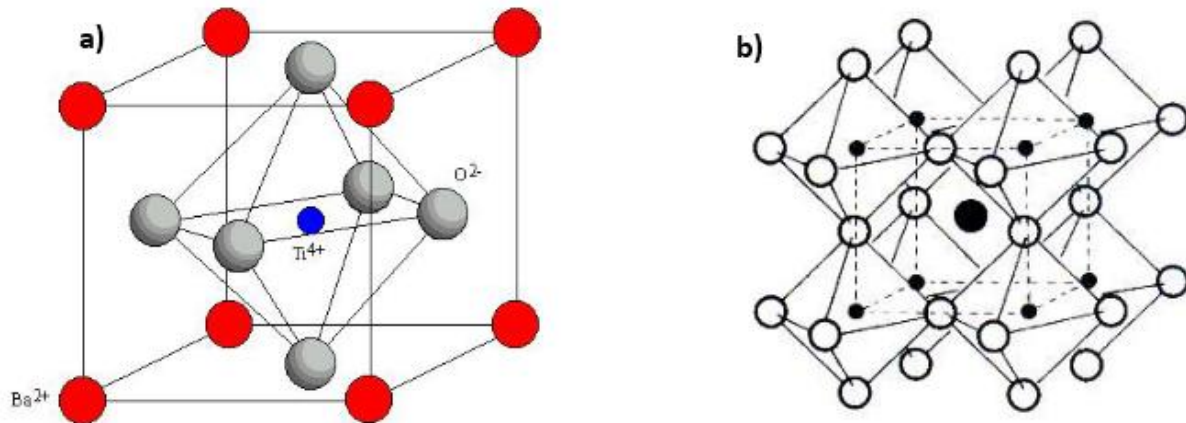


Figure I.8 : a) Structure pérovskite cubique de BaTiO_3 , et b) Représentation du réseau tridimensionnel d'octaèdre BO_6

I.4. La piézoélectricité

I.4.1. Définition

Un matériau piézoélectrique est un matériau possédant la faculté de transformer l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa (figure I.9).

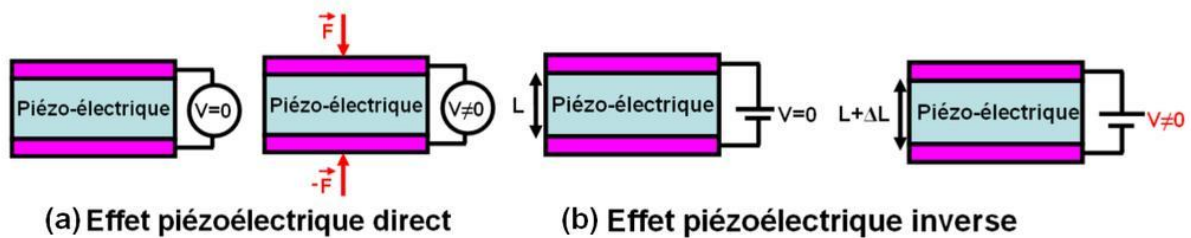


Figure I.9 : Effets piézoélectriques : a) Effet direct et b) Effet inverse

L'effet piézoélectrique direct traduit la capacité d'un matériau à générer une charge électrique lorsque celui-ci est soumis à une contrainte mécanique. Il est intéressant de noter que la charge électrique est proportionnelle à cette contrainte via les coefficients d_{ijk} (constantes piézoélectriques = données matricielles).

A l'opposé, l'effet piézoélectrique inverse traduit la capacité d'un matériau à se déformer lorsqu'un champ électrique lui est appliqué. Là encore, la déformation est proportionnelle au champ électrique appliqué, via les « mêmes » constantes d_{ijk} (en réalité, il s'agit de la transposée de la matrice précédente). Ces propriétés bien particulières ont mené à un vaste champ d'applications. Parmi les plus connus, on retrouve les allumeurs à gaz, les injecteurs de moteur diesel ainsi que les déclencheurs d'airbag utilisant l'effet piézoélectrique direct mais aussi les actionneurs basés sur l'effet piézoélectrique inverse. Enfin, on peut citer les capteurs

utilisés pour les systèmes de radars de recul intégrés dans les véhicules et l'échographie dont le fonctionnement est basé sur les deux effets : direct et inverse.

I.4.2. Différents matériaux piézoélectriques

a. Les cristaux

Un **cristal** est un solide dont les constituants (atomes, molécules ou ions) sont assemblés de manière régulière, par opposition au solide amorphe. On peut citer le quartz et certains cristaux à base de bismuth et de lithium (comme le Niobate de lithium et le tantale de lithium) découverts en 1949. Ces matériaux sont très stables mais ont de faibles coefficients piézoélectriques.

b. Les céramiques

Le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de poudres consolidées (mise en forme), et sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux (grains) bien ordonnés comme illustré dans la **figure. I.10 [18]**.

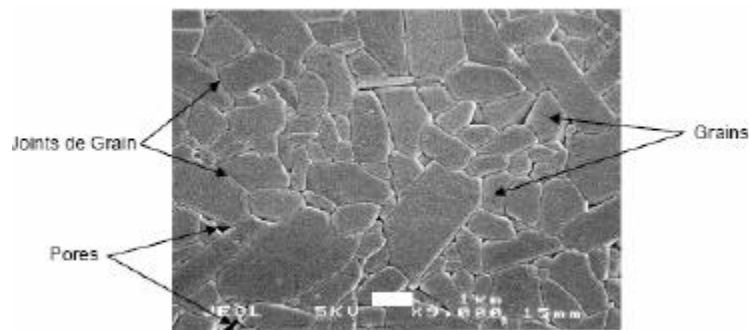


Figure I.10 : Microstructure typique d'une céramique polie qui illustre les grains, joints de grains et pores

c. Les polymères

Les polymères sont des matériaux organiques (plastique ou caoutchouc) composés de macromolécules, ces dernières étant constituées par la répétition d'unités simples appelées monomères liées entre elles par des liaisons covalentes [19].

d. Les composites

Un matériau composite est un assemblage de deux ou plusieurs matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité de pénétration dont les propriétés se complètent. Ces matériaux composites sont formés d'une **matrice** et d'un **renfort** (figure I.11).

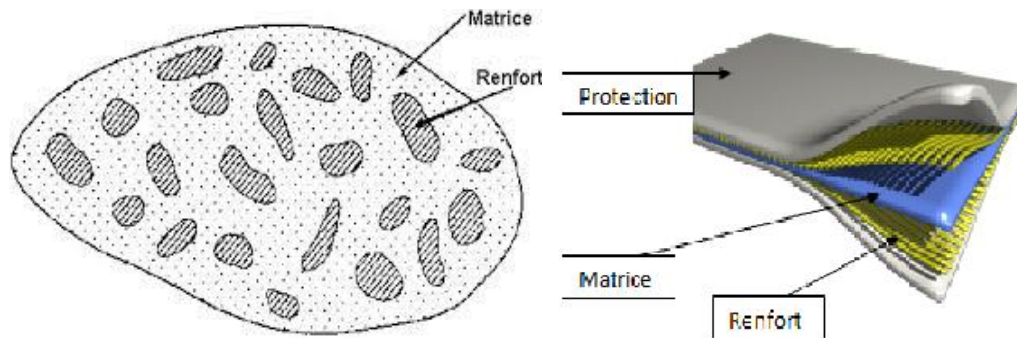


Figure I.11: Schéma du matériau composite

➤ La matrice

Dans un grand nombre de cas, la matrice constituant le composite est une **résine polymère**. Les résines polymères existent en grand nombre et chacune a un domaine particulier d'utilisation [20]. Les matrices ont essentiellement pour rôle de transférer les contraintes apportées sur le matériau aux fibres, de les protéger contre les agressions extérieures et donnent la forme du matériau. Elles doivent être en outre assez déformable et présenter une certaine compatibilité avec le renfort pour pouvoir apporter aux matériaux composites des propriétés mécaniques assez élevées. La classification des types de matrice couramment rencontrées est donnée sur la **figure I.12** [21].

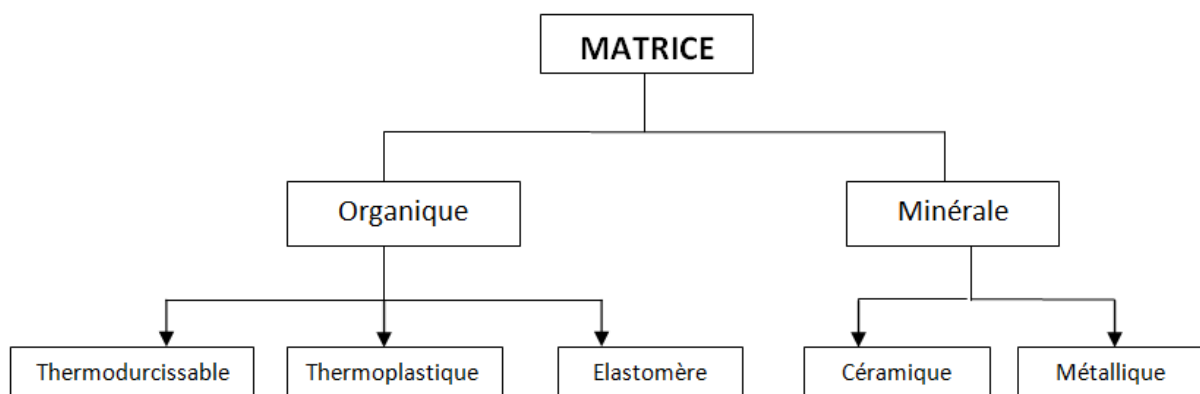


Figure I.12 : Types de matrices [21]

➤ **Le renfort**

Le **renfort** (appelé aussi **charge**) représente la phase discontinue du matériau composite, et supporte l'essentiel des contraintes. Il contribue à améliorer la résistance mécanique du composite et peut se présenter sous forme de poudre (céramique), particules ou de fibres (**figure I.13**).

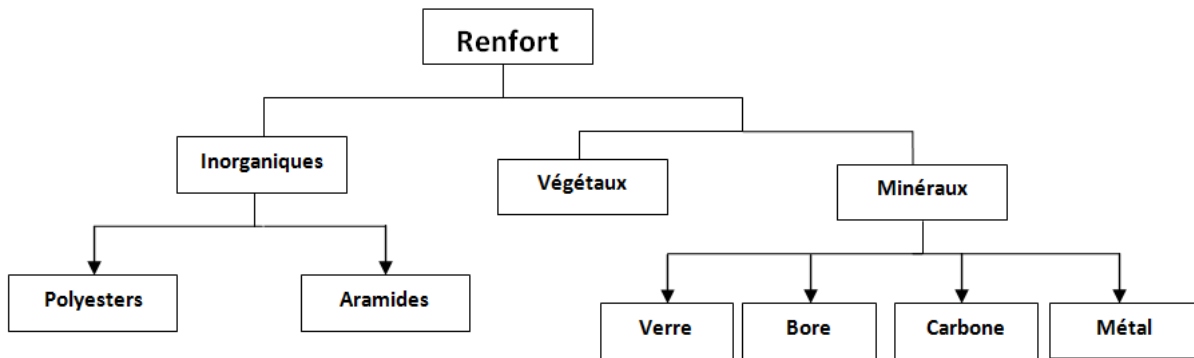


Figure I.13 : Types de renforts [21]

I.5. Conclusion

Dans ce premier chapitre on a abordé les définitions générales des matériaux diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques, ainsi que les principales propriétés des matériaux diélectriques. Ensuite on a défini les matériaux ferroélectriques de type pérovskite, on a aussi présenté les différents types de matériaux piézoélectriques existants. Et on a terminé le chapitre par la présentation des matériaux composites à matrice polymère.

Chapitre II
Synthèse des composites et techniques de
caractérisation

II.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la description des matériaux de départ utilisés, ainsi que la présentation de la méthode de synthèse de la poudre NBT-BT, et du procédé d'élaboration des composites PU/NBT-BT. Suivie d'une description des techniques d'analyse et des méthodes de caractérisation mises en œuvre. Il sera terminé par la présentation d'une application dans le domaine de la récupération d'énergie.

II.2. Matériaux de bases utilisés

Les matériaux de base utilisés pour la fabrication de nos composites sont la résine commerciale polyuréthane notée PU qui jouera le rôle de la matrice pour nos composites et la poudre céramique $(\text{Na}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_{0,94}\text{Ba}_{0,06}\text{TiO}_3$ notée NBT-BT qui jouera le rôle du renfort.

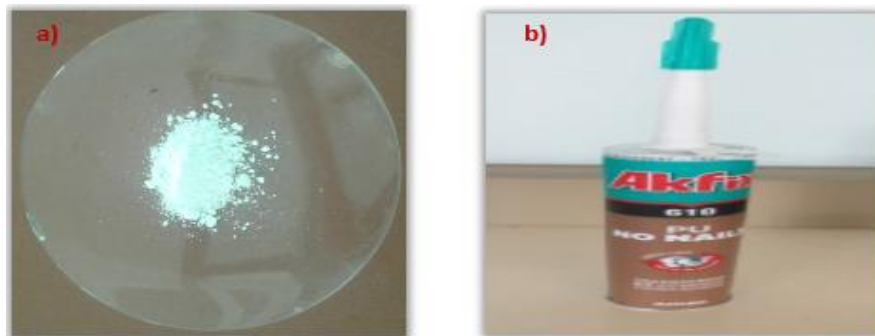


Figure II.1 : Matériaux de base : a) La poudre NBT-BT, et b) La résine PU

➤ La 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 polyisocyanates (**figure II.2**) [22,23]. Ce sont des résines qui polymérisent très rapidement. Celles-ci peuvent être chargées.

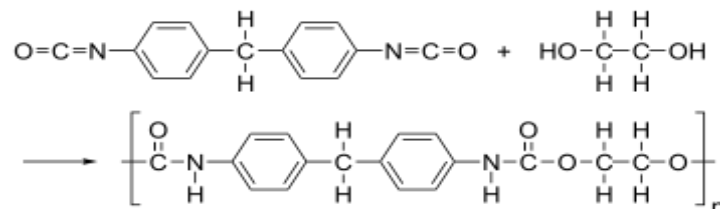


Figure II.2 : Réaction de formation de l'uréthane

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

- Sa durabilité, sa tenacité, sa flexibilité et son excellente résistance 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, la résistance et un module de Young très bas [24,26].

➤ La céramique NBT-BT

Dans ce travail notre choix de matériau ferroélectrique s'est orienté vers la solution solide $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT), en raison de ses bonnes propriétés piézoélectriques et diélectriques.

Le matériau $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ (NBT), a été découvert par Smolenskii et al. en 1961 [27]. Il est décrit comme une structure pérovskite dans laquelle le site A est occupé de manière aléatoire par le sodium et le bismuth, tandis que le titane est en site B (**figure II.3**). La maille a tout d'abord été décrite comme appartenant au groupe d'espace ferroélectrique $R3m$ [28], mais une étude menée par diffraction des neutrons sur monocristal [29], a permis de préciser que le groupe d'espace était $R3c$. Une étude plus récente, réalisée également par diffraction des neutrons, confirme ce résultat [30], et les paramètres de la maille multiple hexagonale correspondante ont été établis comme suit : $a_H = 5,4887 \text{ \AA}$ et $c_H = 13,5048 \text{ \AA}$. Le titanate de bismuth et de sodium est de symétrie rhomboédrique à la température ambiante.

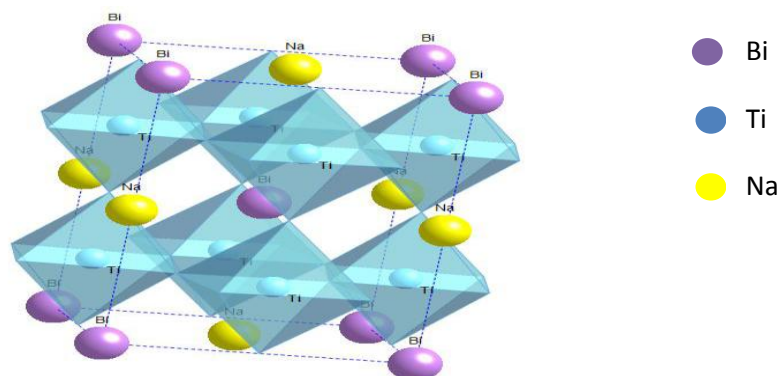


Figure II.3 : Structure cristalline de NBT-BT

II.3. Synthèse de la poudre céramique NBT-BT

La méthode utilisée pour la préparation de la poudre NBT-BT est la voie solide. Cette voie de synthèse est largement utilisée dans l'industrie en raison de sa facilité de mise en œuvre et son faible coût. Elle consiste à faire réagir à haute température un mélange d'oxyde et/ou de carbonates. Le mélange des espèces s'effectue en milieu alcoolique dans un bol en téflon à l'aide d'un attriteur en présence de billes en Zircon, pour obtenir une barbotine plus homogène [31,32]. La barbotine obtenue est calcinée à des températures élevées, puis broyée.

a. Choix et pesée des précurseurs

Les précurseurs utilisés pour la synthèse des poudres de la composition $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ sont : BaCO_2 , Na_2CO_3 , TiO_2 , Bi_2O_3 et l'éthanol comme solvant 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 précurseurs utilisés

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g /mol)	Etat physique
Carbonate de baryum	BaCO_3	99	197.34	Solide
Carbonate de sodium	Na_2CO_3	99	105.99	Solide
Oxyde de bismuth	Bi_2O_3	99	465.957	Solide
Oxyde de titane	TiO_2	99	79.87	Solide
L'éthanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	96	46.07	Liquide

Pour préparer une masse de 20g de NBT-BT, les masses des précurseurs utilisés ont été calculées selon la réaction suivante (pour $x=0.06$) :

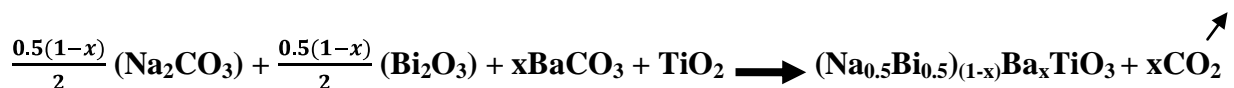


Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés

Précurseur	BaCO_3	Na_2CO_3	Bi_2O_3	TiO_2
Masse (g)	1.11	2.33	10.27	7.49

b. Mélange et broyage par attrition

Le mélangeage-broyage des différents précurseurs a été effectué par attrition en présence de billes en zircone ($ZrSiO_4$) de 1.5 mm de diamètre. Le solvant utilisé est l'éthanol pour éviter l'hydratation des carbonates. La quantité du solvant est ajustée afin que le mélange surnage légèrement au-dessus des billes. Ce type de broyage permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène et une surface spécifique de la poudre très élevée. L'ensemble : précurseurs + bille + éthanol est introduit dans une jarre en téflon.

Le mélange est mis en mouvement de rotation grâce à un bras mélangeur constitué d'un axe vertical muni d'un bras horizontal animé d'un mouvement de rotation assuré par un moteur (**figure II.4.a**).

Après deux heures de broyage, le mélange "poudre + billes+ solvant" est tamisé afin de séparer les billes de la barbotine. Cette dernière est séchée dans l'étuve à 100°C pendant 24h (**figure II.4.b**), la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement à l'aide d'un mortier (**figure II.4.c**).



Figure II.4 : Différentes étapes de synthèse de la poudre NBT-BT

c. Calcination

La poudre obtenue après désagglomération est versée dans un creuset en alumine, puis introduite dans un four programmable pour subir un traitement thermique appelé calcination. Ce dernier est réalisé à 900°C pendant deux heures. La vitesse de chauffe (montée) et de refroidissement (descente) en température est de $5^\circ/\text{min}$. Le cycle de traitement thermique adopté pour la calcination de la poudre NBT-BT est illustré sur la **figure II.5**.

Le mélange des poudres réagit par des phénomènes de diffusion en phase solide.

Pour former la phase désirée, au cours de cette réaction, il y a dégagement de dioxyde de carbone (CO_2) et la vapeur d'eau. Après la calcination le mélange est broyé dans un mortier pour réduire la taille des agglomérats qui sont formés pendant cette opération.

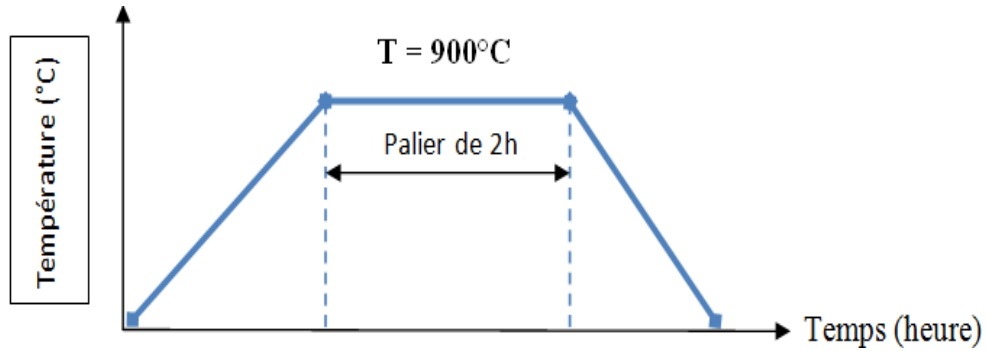


Figure II.5 : Cycle thermique de calcination

d. Rebroyage

La chamotte obtenue après calcination a subi un deuxième broyage pour réduire la taille des grains et augmenter leur réactivité [33]. Cette étape permet aussi une meilleure homogénéisation de la poudre. Enfin la poudre obtenue est prête à utiliser.

II.4. Elaboration des composites PU/NBT-BT

Les composites à réaliser sont à base de résine polyuréthane contenant différentes proportions de charge en NBT-BT (0, 10, 20, 30, 40, et 50% en masse) pour une quantité de 1.5g de PU.

$$\left. \begin{array}{l} 1.5\text{g de PU} \longrightarrow 100\% \\ \text{X g de NBT-BT} \longrightarrow 10\% \end{array} \right\} x = \frac{1.5 \cdot 10}{100} = 0.15 \text{ g}$$

Donc la masse nécessaire de la poudre NBT-BT pour l’élaboration du composite de 10 % est : 0.15g.

Les résultats de calculs sont inclus dans le tableau II.1 ci-dessous.

TableauII.3 : Quantité de la poudre nécessaire pour l’élaboration des films composites

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

➤ Protocole expérimental

Le processus expérimental est résumé comme suit :

- a) La 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) Etaler le 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) Récupérer le film composite à l'aide d'une pince, après 24 heures.

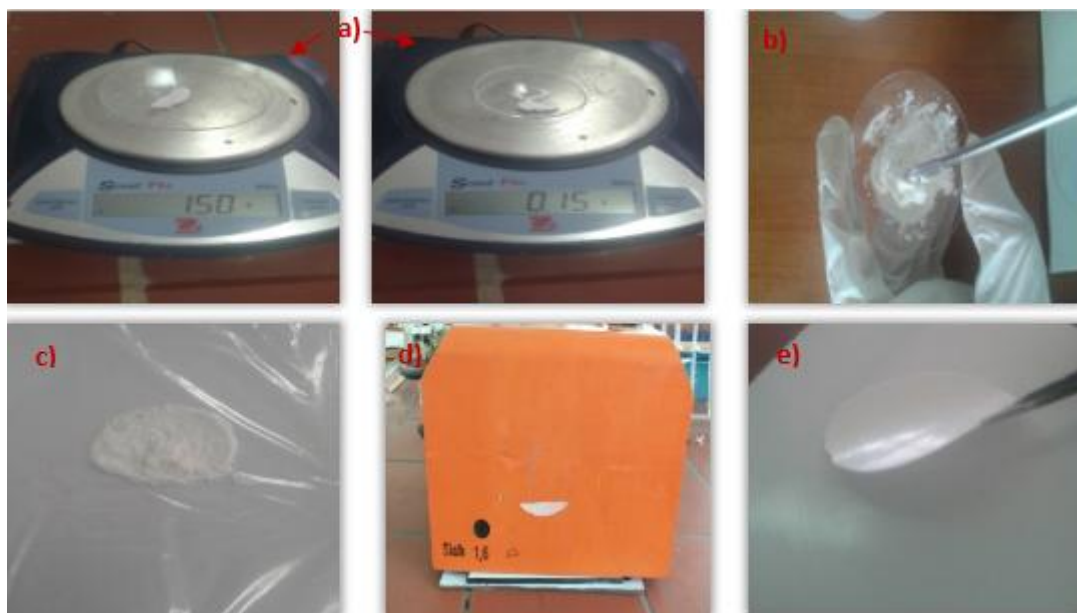


Figure II.6 : Différentes étapes d'élaboration des composites

II.5. Techniques de caractérisation

II.5.1 Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie IR est une technique de caractérisation spectrale permettant d'identifier les groupements moléculaires. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé.

Son principe repose sur l'interaction entre des ondes lumineuses et les vibrations des atomes des molécules. Lorsqu'un spectre polychromatique interagit avec un solide ou des molécules, on observe une absorption à certaines fréquences propres au solide ou à la molécule. Cette absorption, traduite sous forme de pics, correspond à des fréquences de vibrations (ou « mode de vibration »). Chaque mode de vibration est caractérisé par une énergie particulière. L'appareil utilisé est de type IRAffinity-1S.



Figure II.7: Photographie du microscope infrarouge à transformée de Fourier IRAffinity-1S

II.5.2. Caractérisation diélectrique

L'impédancemétrie est une technique de caractérisation qui permet de distinguer les différents paramètres d'un matériau diélectrique tels que : la capacité 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 1cm^2 de surface puis métallisés avec de l'aluminium autocollant (**figure II.8**). Ils sont assimilés à des condensateurs.

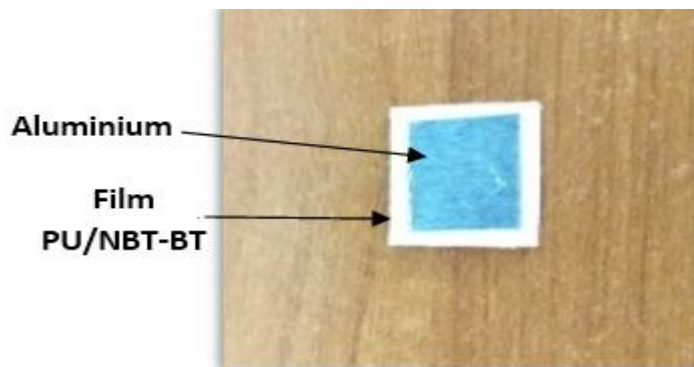


Figure II.8 : Echantillon métallisé

Les mesures sont effectuées à l'aide d'un impédancemètre de type **HP 4284A** (**figure II.9**) sous faible niveau d'excitation (1 Volt) tout en variant les valeurs de la fréquence (10^2 Hz – 10^6 Hz) à la température ambiante et en fonction de la température (30, 40, 50, 60, 70, 80°C).



Figure II.9: Impédancemètre HP 4284A

II.6. Application dans le domaine de la récupération d'énergie

Les systèmes de récupération d'énergie piézoélectrique convertissent l'énergie mécanique en une énergie électrique et vice versa. Ils sont très utilisés dans plusieurs domaines (médicale, industriel, électronique ...etc.).

Dans ce travail, on a choisi comme application de la récupération d'énergie d'allumer une LED commerciale par application de contraintes à la main, et pour calculer la puissance générée, la méthode vibratoire a été privilégiée.

II.6.1. Préparation des échantillons

Pour l'utilisation des films composites élaborés dans l'application de récupération d'énergie, les échantillons sont préparés comme suit :

- ✚ Les films composites sont coupés sous forme de rectangles de surface $(2*1.5) \text{ cm}^2$;
- ✚ Des fils électriques soudés sur des petits rectangles de polyamides qui servent comme électrodes, utilisés pour récupérer les charges électriques générées ;
- ✚ Métallisation avec de l'aluminium autocollant servant d'électrodes.

L'échantillon obtenu est illustré sur la **figure II.10**.



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

II.6.2. Processus de polarisation à l'air libre

Après avoir préparé les échantillons, on passe à l'étape la plus importante qui est 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 une heure de temps pour polariser l'échantillon (**figure II.11**)

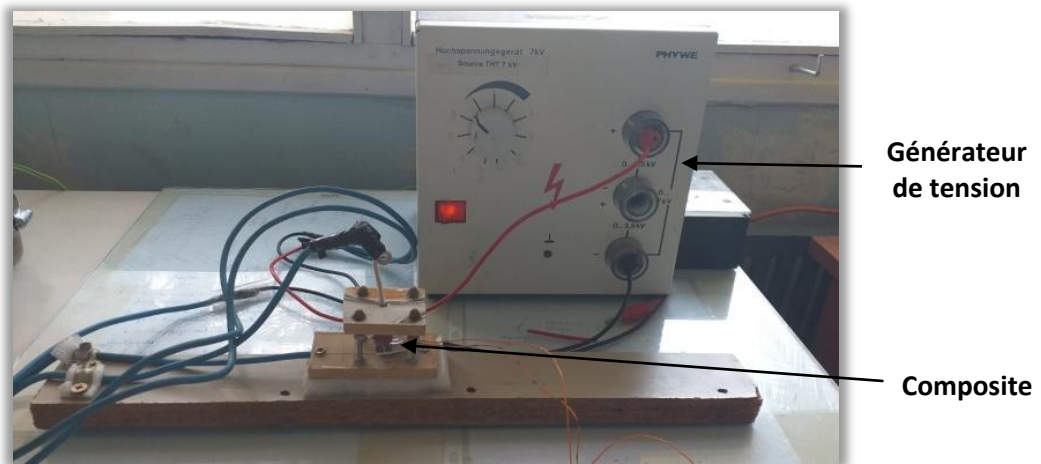


Figure II.11 : Processus de polarisation à l'air libre

II.6.3. Méthodes de récupération d'énergie

Les méthodes utilisées pour la récupération d'énergie à partir des films composites PU/NBT-BT obtenus sont les suivantes :

➤ Méthode vibratoire

Ce système de récupération d'énergie consiste à convertir les vibrations générées par un vibreur (Shaker JZK) en un signal électrique à des fréquences de 50 et 70 Hz. Ce signal sera par la suite mesuré à l'aide d'un oscilloscope **figure II.12**.



Figure II.12 : Processus de récupération d'énergie par la méthode vibratoire

➤ Application de contraintes à la main

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

$$P = \frac{V^2}{R} \quad (\text{II.1})$$

Où : V : est la tension de sortie mesurée aux bornes du composite en Volt (V).

R : la résistance électrique utilisée en Ohm (Ω).

P : la puissance récupérée en Watt (W).

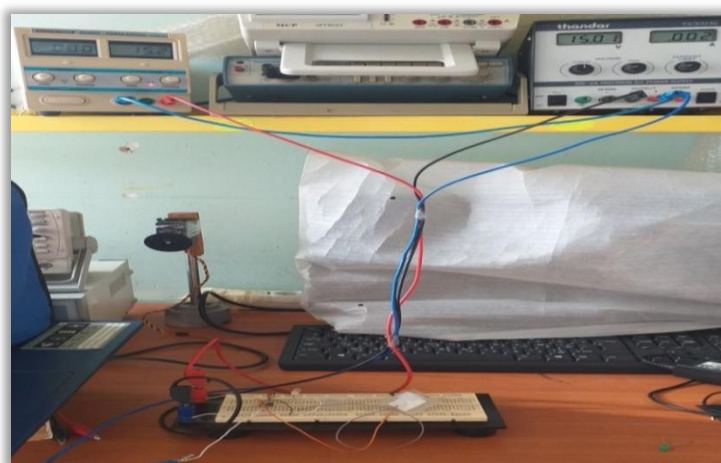


Figure II.13 : Processus de récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main

II.6.4. Alimentation d'une LED

Après avoir préparé les échantillons, on réalise le montage suivant en absence de champ électrique et de polarisation.

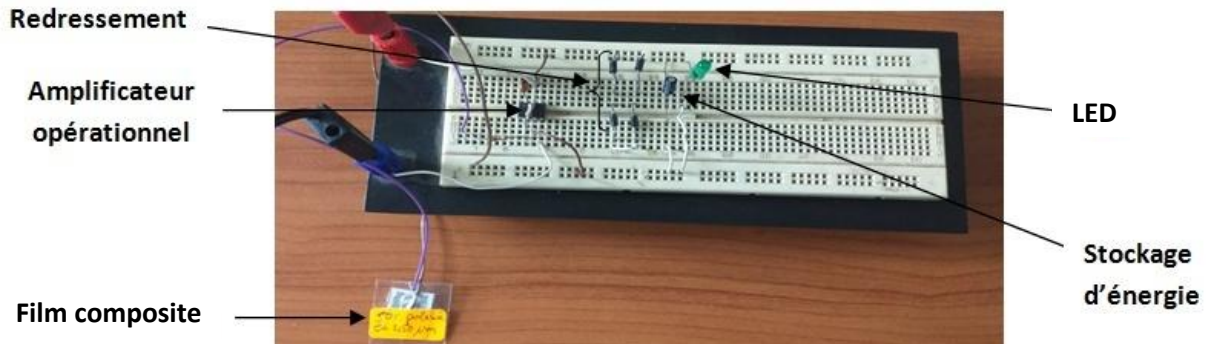


Figure II.14 : Montage du système utilisé pour la récupération d'énergie

➤ Le montage de la **figure II.14** est composé de

✚ Film composite

Il est considéré comme un générateur de courant quand on lui applique une force mécanique.

✚ Amplificateur opérationnel (OP027)

Pour mesurer les charges électriques générées par le film composite PU/NBT-BT. Un amplificateur opérationnel de type OP027 a été utilisé pour convertir les charges en un potentiel électrique. Ce dernier a été alimenté avec une tension symétrique de $\pm 15V$.

✚ Redressement

Le signal de sortie fourni par l'amplificateur est de type alternatif. Pour une utilisation ultérieure de l'énergie récupérée, un étage de redressement utilisant un pont de diodes a été utilisé.

✚ Stockage d'énergie

Pour emmagasiner l'énergie générée par le composite, des dispositifs électroniques peuvent être utilisés à savoir : un condensateur, une batterie ou une pile.

II.7. Conclusion

Dans ce chapitre on a abordé la partie la plus importante de notre travail qui est la partie expérimentale qui les différentes étapes d'élaboration de la poudre céramique et des composites. Ensuite on a présenté un aperçu sur les techniques de caractérisation (Impédancemétrie et analyse IR). Et on a terminé par la présentation d'une application dans le domaine de la récupération d'énergie.

Chapitre III
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce chapitre sera consacré à la présentation et l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par la caractérisation Infrarouge, mesures diélectriques et électriques, ainsi que l'application dans le domaine de la récupération d'énergie.

III.2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à transformée de fourier (FTIR)

III.2. 1. La poudre céramique NBT-BT et la résine PU

➤ La poudre céramique

Le spectre d'adsorption obtenu pour la poudre NBT-BT calcinée à 900°C est représenté dans la **figure III.1**. On observe un seul pic situé à **530 cm⁻¹** caractéristique de la poudre NBT-BT, cette bande est attribuée aux bandes de vibrations de la liaison **Ti-O** [34].

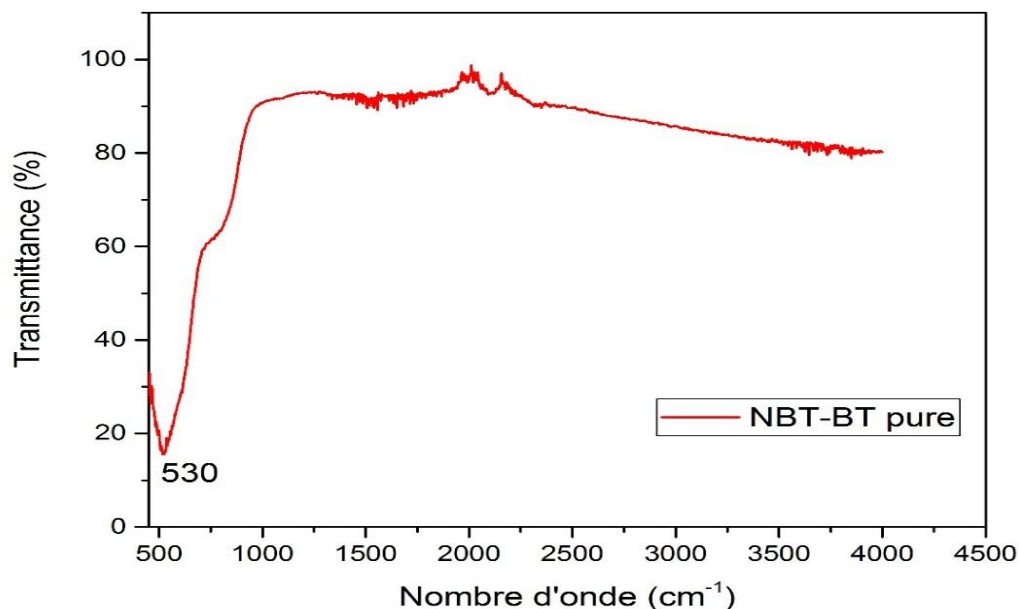


Figure III.1 : Spectre FTIR de la poudre NBT-BT calcinée

➤ La résine PU

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

- Les deux bandes situées à **660** et **800 cm⁻¹** caractérisent les vibrations de déformation =C-H hors du plan [35].
- Les deux bandes situées à **920** et **1085 cm⁻¹** sont attribuées à la vibration d'élongation C-O-C [36,38].

- La bande située à 1220 cm^{-1} faible intensité caractérise la vibration d'élongation **C-N** d'une amine aliphatique secondaire [36,38].
- La bande située à 1369 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation **C-O** aliphatique.
- La bande située à 1500 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation dans le plan de la liaison **N-H** [36,38].
- La bande située à 1600 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation **C=C** d'un groupement benzène.
- La bande située à 1720 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation **C=O** acyclique saturée [36,38].
- La bande située à 2880 cm^{-1} faible intensité correspond à la vibration d'élongation **C-H**.
- La bande située à 2940 cm^{-1} caractérise la vibration d'élongation asymétrique **CH₂**.
- La bande située à 3340 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation **N-H** d'une amine secondaire.

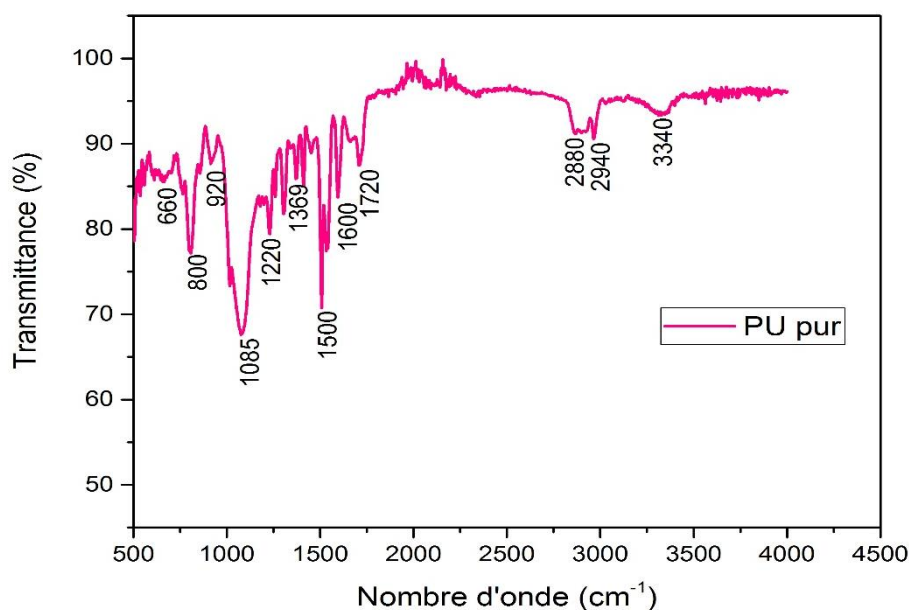


Figure III.2 : Spectre FTIR de la résine PU

III.2.2. Caractérisation des composites PU/NBT-BT

Les spectres FTIR obtenus pour les composites PU/NBT-BT sont représentés dans la **figure III.3**.

On observe que les spectres des cinq compositions (10, 20, 30, 40 et 50% NBT-BT) présentent les bandes caractéristiques de la résine PU et de NBT-BT, ce qui confirme la formation des composites.

On remarque aussi que l'intensité de la bande caractéristique de NBT-BT augmente en intensité avec la quantité de NBT-BT présente dans le composite.

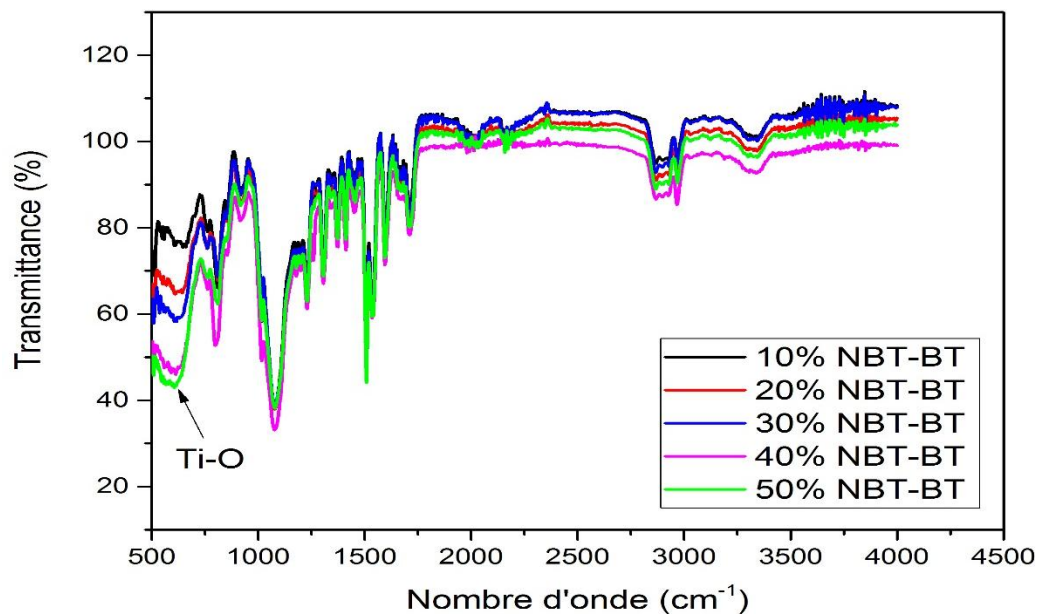


Figure III.3 : Spectres FTIR des composites PU/NBT-BT

III.3. Etude des propriétés diélectriques des composites

La caractérisation diélectrique consiste à déterminer le couple permittivité relative (ϵ_r) et le facteur de pertes diélectriques ($\tan \delta$) du matériau composite, et à étudier leur évolution en fonction de la fréquence, du taux de charge en NBT-BT et de la température.

III.3.1. Variation de la permittivité relative (ϵ_r)

a) En fonction de la fréquence

La **figure III.4.a** montre la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence.

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 [39]. Cette grandeur diminue avec la croissance de la fréquence. Ce phénomène provient de la relaxation diélectrique de la céramique NBT-BT [34].

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 ($\epsilon_r = 980$) [34], ainsi que la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes (dans ce cas : NBT-BT et PU).

La permittivité relative la plus élevée est obtenue pour le composite 50% NBT-BT avec une valeur de **17.63** (**figure III.4.b**). Cette valeur est presque le triple de celle de la résine pure ($\epsilon_r = 7.05$), pour une fréquence de **100 Hz**.

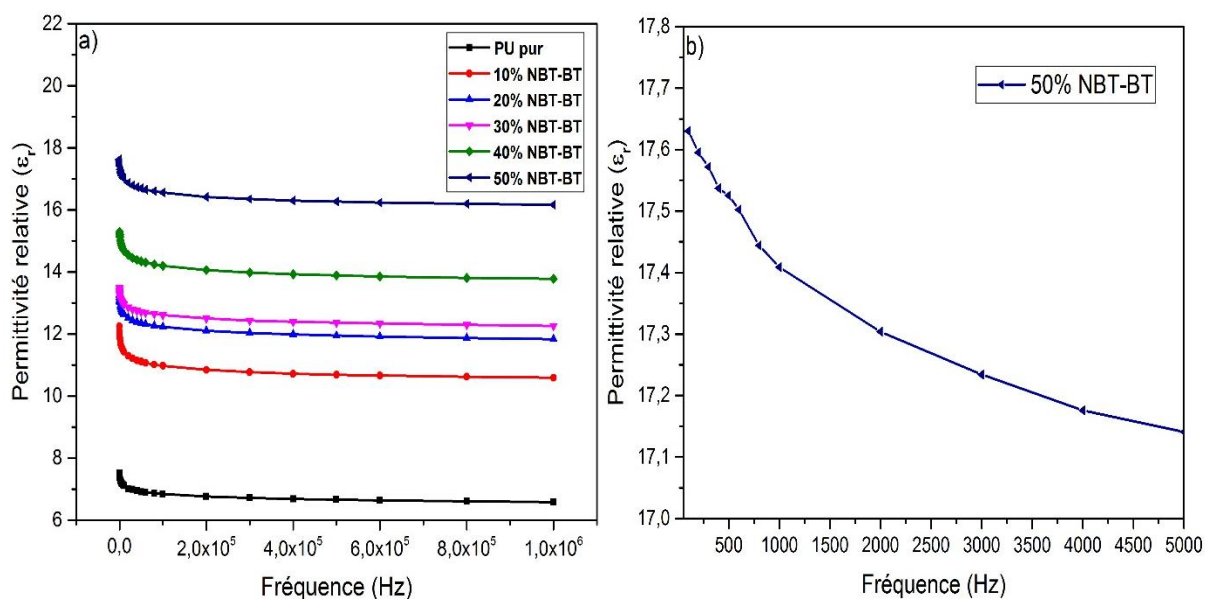


Figure III.4 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la fréquence a) Pour les composites et la résine PU, et b) pour le composite 50% NBT-BT (de 100 Hz à 5 kHz)

b) En fonction de la température

D’après la **figure III.5** ci-dessous, on remarque que la permittivité augmente légèrement dans la gamme de température entre 30 et 80°C, ce qui est dû à l’amélioration de la polarisation charge d’espace.

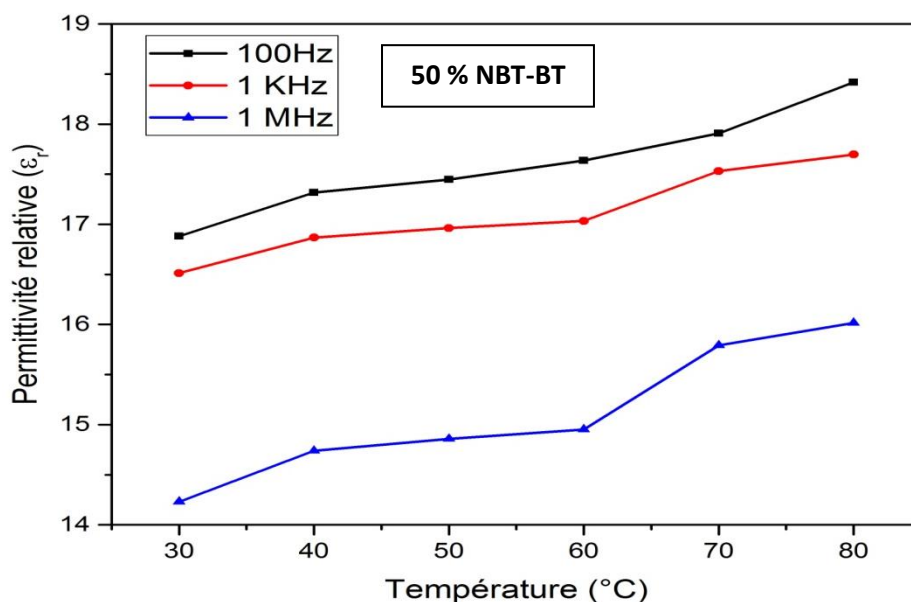


Figure III.5 : Evolution de la permittivité relative en fonction de la température

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

a) En fonction de la fréquence

De la **figure III.6**, on constate que les pertes diélectriques diminuent en augmentant la fréquence, ce qui peut être expliqué par l'orientation des dipôles qui ne suivent pas la variation de la direction du champ électrique (relaxation dipolaire) [40]. On remarque aussi qu'elles augmentent avec la teneur en NBT-BT, ce qui est dû à l'accumulation des charges électriques aux interfaces et à la formation de dipôles [41].

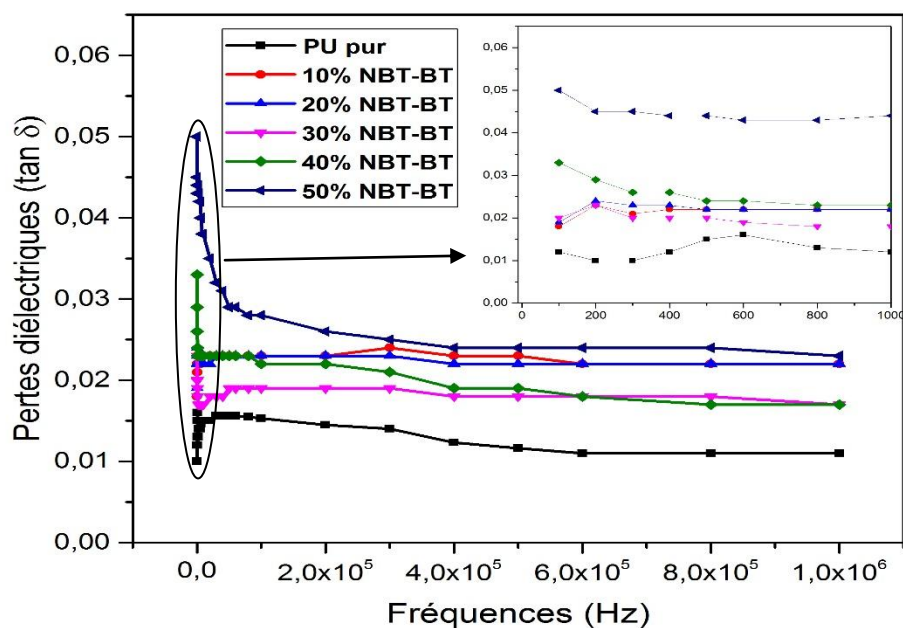


Figure III.6 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

b) En fonction de la température

Comme le montre la **figure III.7**, une augmentation des pertes diélectriques du composite 50% NBT-BT est observée avec l'augmentation de la température. Ce qui peut être expliqué par l'augmentation de la conductivité.

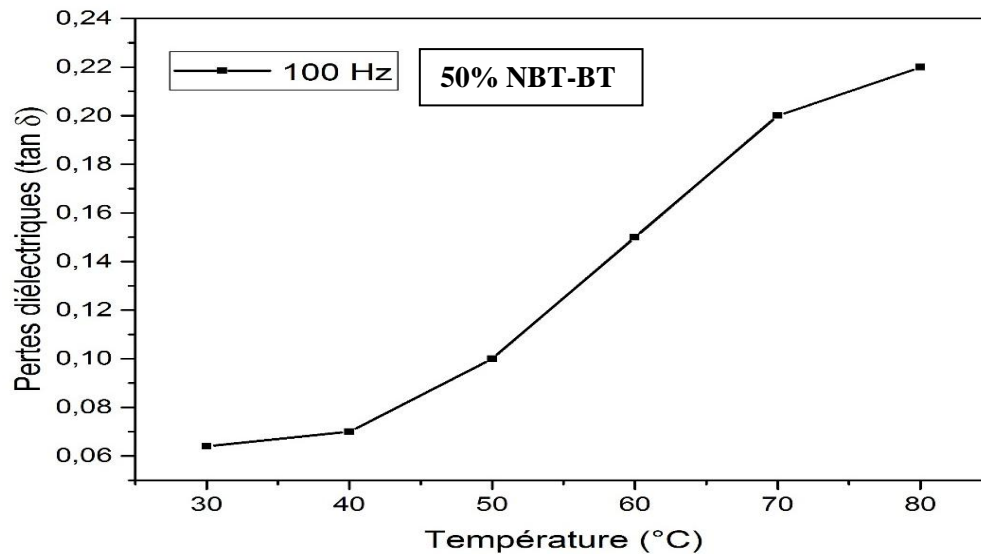


Figure III.7 : Evolution des pertes diélectriques en fonction de la température

III.4. Etude des propriétés électriques

III.4.1. Variation de la conductivité (σ_{ac})

a) En fonction de la fréquence

Les courbes de la conductivité en fonction de la fréquence sont illustrées dans la **figure III.8**. L'évolution de la conductivité en fonction de la fréquence est la même pour les différents films composites. 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 le composite. Ceci est dû à l'amélioration de la contribution de la conductivité à l'interface des particules NBT-BT et la résine PU [41,42].

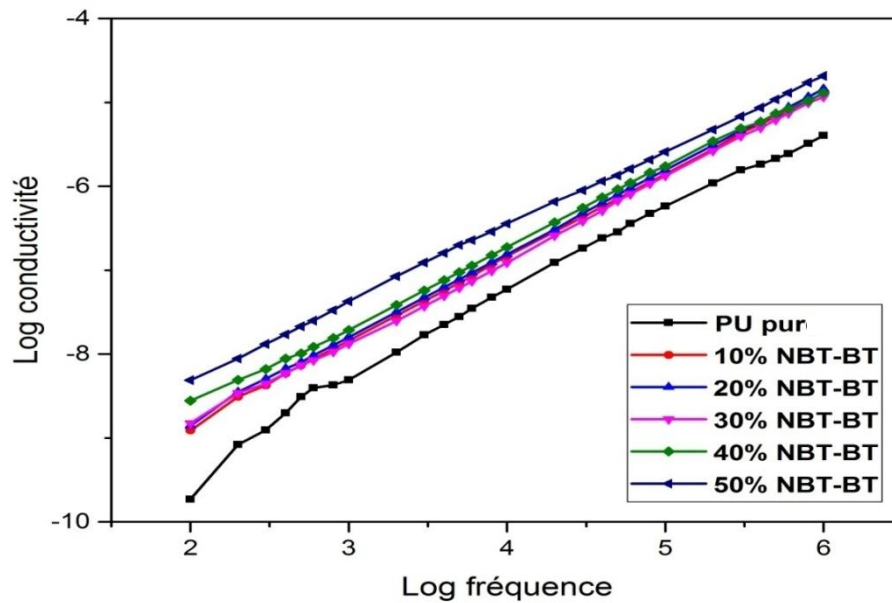


Figure III.8 : Evolution de la conductivité en fonction de la fréquence.

b) En fonction de la température

La **figure III.9** montre la variation de la conductivité du composite 50% NBT-BT en fonction de la température. On remarque que la conductivité augmente avec l'augmentation de la température. Cela est dû à la mobilité des charges au fur et à mesure que la température augmente (le processus de conduction est activé thermiquement).

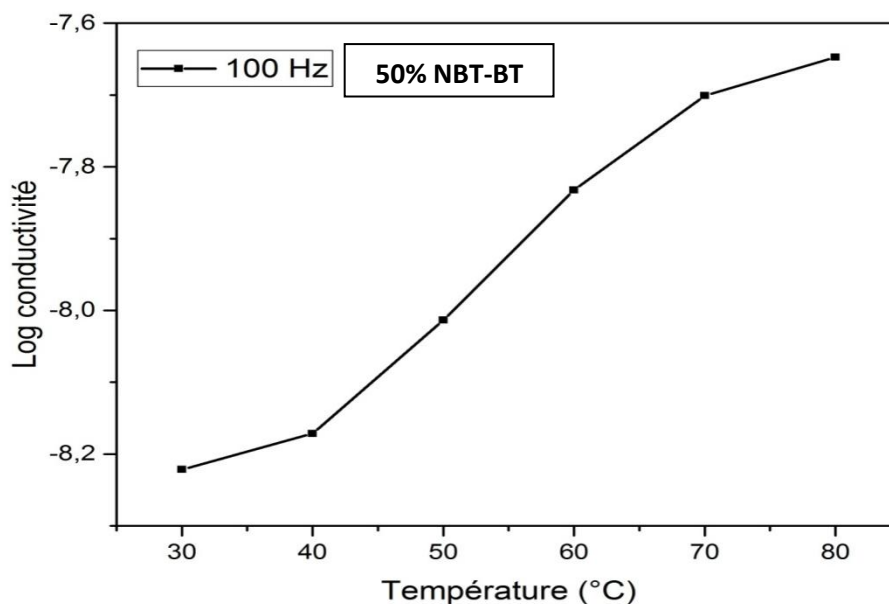


Figure III.9 : Evolution de la conductivité en fonction de la température

III.4.2. Variation de l'impédance (Z)

La variation de l'impédance est différente selon les zones de fréquences (**figure III.10**). Aux basses fréquences, on observe des valeurs élevées, donc on a une forte résistance. A des hautes fréquences, les valeurs de l'impédance diminuent et convergent vers des valeurs constantes, en raison du relâchement des charges d'espace (elles ne peuvent plus suivre la direction du champ électrique), 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, elle est inversement proportionnelle à la conductivité.

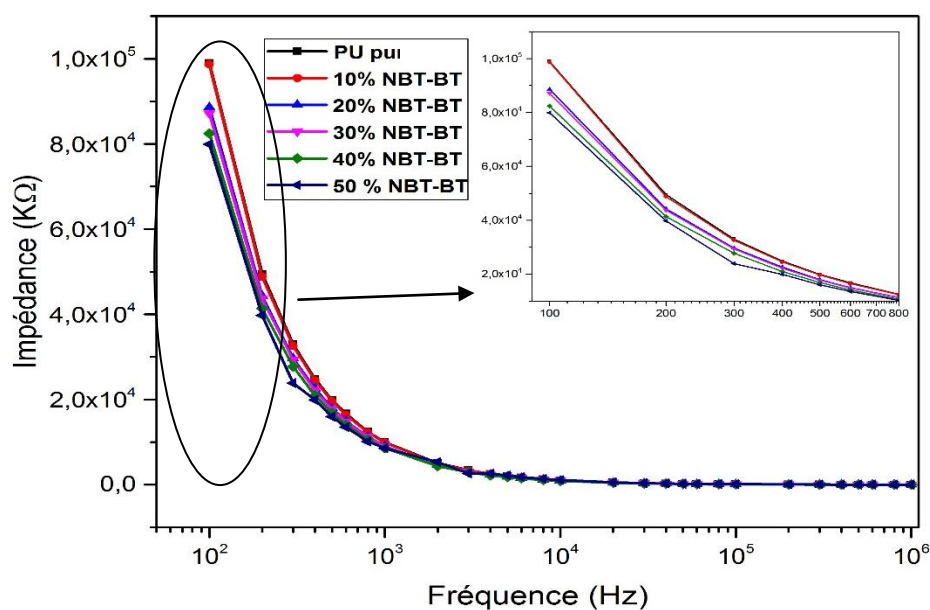


Figure III.10 : Evolution de l'impédance en fonction de la fréquence

III.5. Application dans le domaine de récupération d'énergie

Pour l'utilisation de nos composites élaborés, une application dans le domaine de récupération d'énergie a été choisie. Pour ce fait, on a proposé deux méthodes : la méthode vibratoire et 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 : 40 et 50% NBT-BT.

III.5.1. Récupération d'énergie par la méthode vibratoire

Les figures III.11 et III.12 montrent la réponse en tension, lorsqu'on utilise un vibreur excité par un signal sinusoïdal à des fréquences de 50 et 70 Hz. La tension mesurée est visualisée sur un oscilloscope (GDS-1102-U).

D'après la figure III.11, la tension de sortie augmente avec l'augmentation de la fréquence (figures a et b). Pour la fréquence de 50 Hz, la tension enregistrée est de 0.5V et à 70 Hz est de 0.75V, ce qui est dû à l'excitation des charges du composite donc une meilleure réponse en tension.

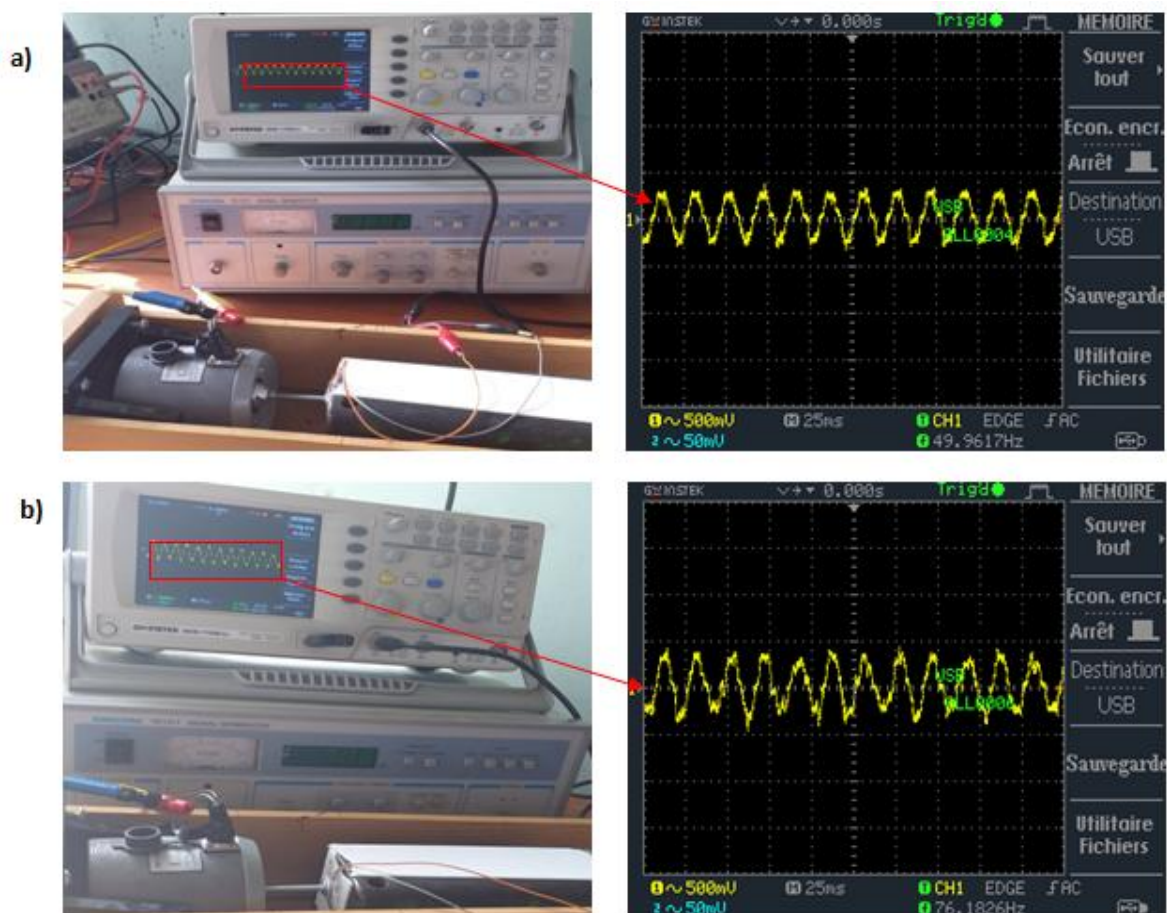


Figure III.11 : Signal de tension obtenu pour le composite 40% : a) à 50 Hz et b) à 70 Hz

De la figure III.12, on remarque que la tension augmente avec l'augmentation de la fréquence (Figures a et b), et les valeurs enregistrées sont plus élevées par rapport à celle de l'échantillon 40% NBT-BT. A 50 Hz on a une valeur de 1V et à 70 Hz on a 1.5V, Cela est dû à l'augmentation de charges interfaciales avec l'augmentation du taux de NBT-BT. Ces résultats s'expliquent par le comportement piézoélectrique élevé et les bonnes propriétés diélectriques des particules NBT-BT, ainsi que par la flexibilité du polymère PU [43].

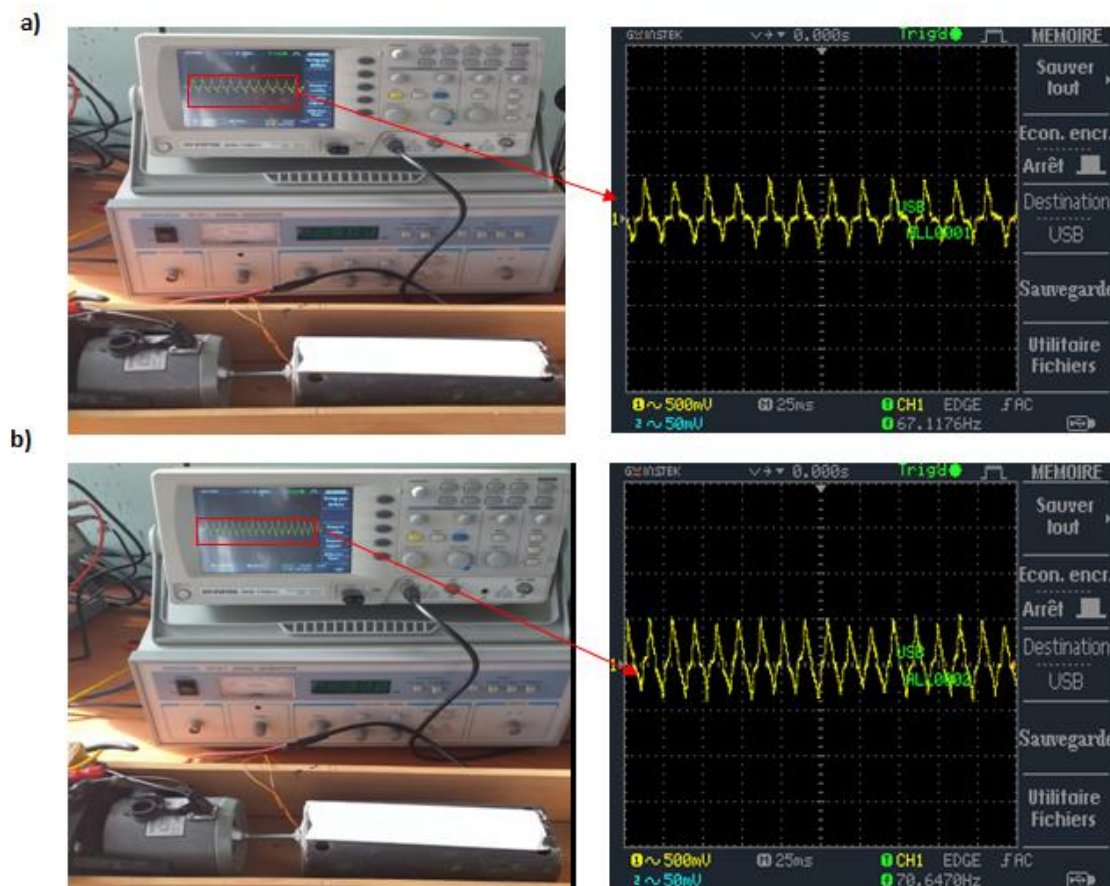


Figure III.12 : Signal de tension obtenu pour le composite 50% : a) à 50 Hz et b) à 70 Hz

III.5.2. Récupération d'énergie par application de contraintes à la main

La **figure III.13** montre l'évolution de la puissance récupérée pour les deux composites (40 et 50% NBT-BT) en fonction de la résistance avec une excitation à la main.

On remarque que les deux courbes ont la même allure. Une puissance maximale de 0.19 et 0.22 μ W ont été générées pour les composites 40 et 50% NBT-BT respectivement. Ceci est obtenu à une résistance optimale de $2 \cdot 10^5 \Omega$. On conclut 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 micro-générateurs [44].

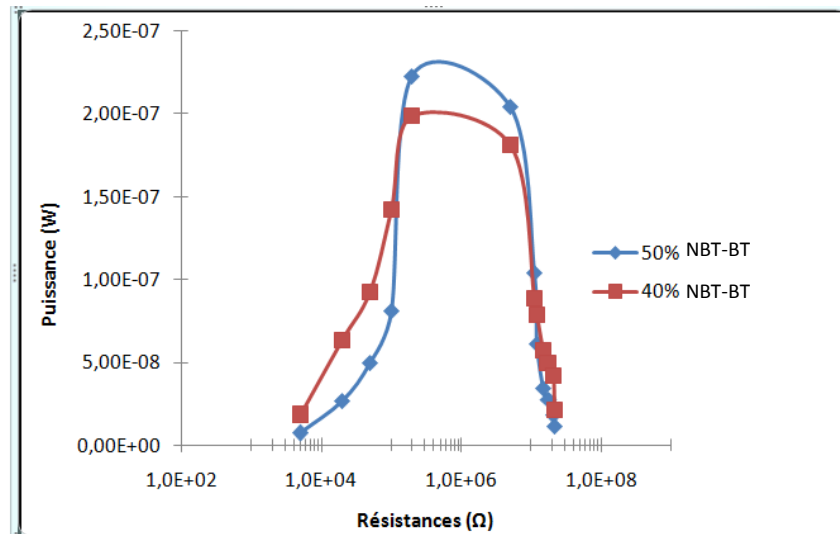


Figure III.13 : Evolution de la puissance en fonction de la résistance

III.5.3. Alimentation d'une LED

La **figure III.14** illustre le processus d'alimentation d'une LED commerciale avant et après avoir appliqué une contrainte à la main, en utilisant l'échantillon 50% NBT-BT.

D'après la **figure III.14.a**, l'échantillon est au repos (pas de force appliquée) donc la LED reste éteinte. Celle-ci s'allume (**figure III.14.b**) après application d'une contrainte à la main, cela s'explique par la conversion de charges électriques générées en électricité par le composite suite à une excitation mécanique.

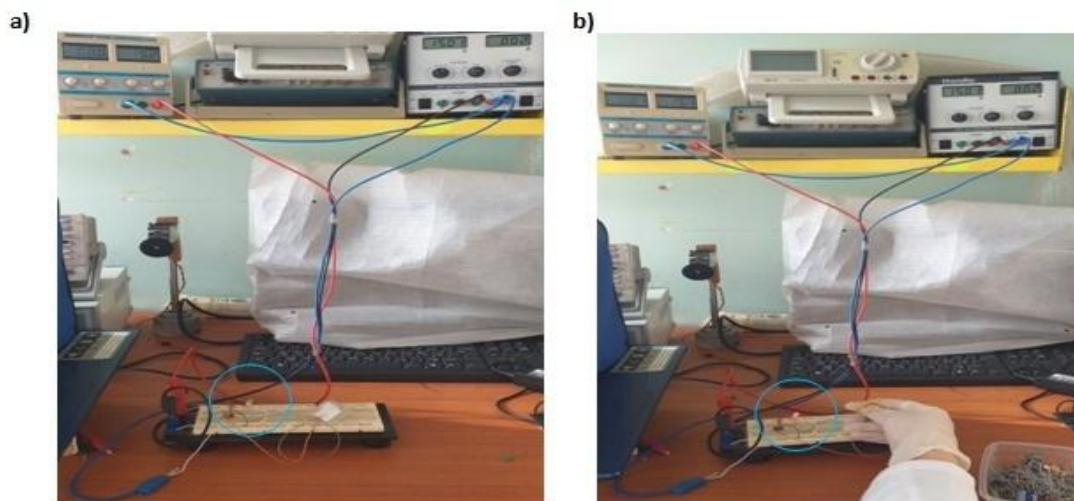


Figure III.14 : Montage utilisé pour l'alimentation de la LED : a) Echantillon au repos et b) Avec application d'une force à la main

III.6. Conclusion

D'après les différents résultats obtenus, on a constaté que plusieurs paramètres peuvent influencer sur les propriétés électriques et diélectriques de nos composites élaborés dont la fréquence, la teneur en charges de la poudre céramique, et la température.

Ainsi, on a conclu que le composite 50% NBT-BT possède les meilleures propriétés électriques et diélectriques. Ce qui implique qu'il est plus adéquat pour les applications de récupération d'énergie.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'élaboration et à la caractérisation physicochimique d'un nouveau matériau composite à matrice polyuréthane (PU) 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 (10, 20, 30, 40 et 50%), afin de pouvoir combiner les bonnes propriétés des deux phases pour une application de récupération d'énergie.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressées à la synthèse de la poudre céramique NBT-BT par voie solide, ensuite à sa caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier. Les résultats ont montré la présence d'une seule bande spectrale caractéristique de la liaison Ti-O, ce qui confirme la présence de la structure pérovskite.

La seconde partie de ce travail a été consacrée à la préparation des composites PU/NBT-BT sous forme de films par compression à froid. Les matériaux flexibles élaborés ont été caractérisés par spectroscopie Infrarouge et par impédancemétrie.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé la présence de la bande caractéristique de la poudre NBT-BT pour les différents composites élaborés. 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, la fréquence et la température.

- La permittivité relative, la conductivité et les pertes diélectriques sont en relation de proportionnalité avec la température.
- La variation conductivité est proportionnelle à la fréquence. Cependant, l'impédance et la permittivité, elles sont diminuées avec la fréquence en raison de la faible polarisation des particules dans les échantillons.
- L'incorporation des charges NBT-BT a engendré une amélioration des propriétés caractéristiques du diélectrique au fur et à mesure que les pourcentages de charges augmentent.

- Des valeurs élevées de la constante diélectrique et des pertes sont observées aux basses fréquences, et elles sont diminuées en augmentant la fréquence à cause de la faible polarisation des particules (charges) dans les échantillons.

L'échantillon présentant les meilleures propriétés a été utilisé dans une application pour la récupération d'énergie. Une tension et une puissance électrique de 1.5V et 0.22 μ W ont été générées respectivement par le composite piézoélectrique 50% NBT-BT. Ces résultats montrent que ce composite peut 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 telles que les fibres de Carbone, le Graphène, ...

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Cross, E. (2004). Lead-free at last. *Nature*, 432(7013), 24-25.
- [2] Saito, Y., Takao, H., Tani, T., Nonoyama, T., Takatori, K., Homma, T., ... & Nakamura, M. (2004). Lead-free piezoceramics. *Nature*, 432(7013), 84-87.
- [3] Li, J. F., Wang, K., Zhu, F. Y., Cheng, L. Q., & Yao, F. Z. (2013). (K, Na) NbO₃-Based Lead-Free Piezoceramics: Fundamental Aspects, Processing Technologies, and Remaining Challenges. *Journal of the American Ceramic Society*, 96(12), 3677-3696.
- [4] Dagdeviren, C., Yang, B. D., Su, Y., Tran, P. L., Joe, P., Anderson, E., ... & Lu, B. (2014). Conformal piezoelectric energy harvesting and storage from motions of the heart, lung, and diaphragm. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(5), 1927-1932.
- [5] Lee, S. H., Jeong, C. K., Hwang, G. T., & Lee, K. J. (2015). Self-powered flexible inorganic electronic system. *Nano Energy*, 14, 111-125.
- [6] Ning, L., Liyuan, Y., Jirui, D., & Xugui, P. (2011). Heavy metal pollution in surface water of Linglong gold mining area, China. *Procedia Environmental Sciences*, 10, 914-917.
- [7] Bowen, C. R., Kim, H. A., Weaver, P. M., & Dunn, S. (2014). Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 25-44.
- [8] Chang, Y., Yang, Z., Chao, X., Liu, Z., & Wang, Z. (2008). Synthesis and morphology of anisotropic NaNbO₃ seed crystals. *Materials Chemistry and Physics*, 111(2-3), 195-200.
- [9] Jaeger, R. E., & Egerton, L. (1962). Hot pressing of potassium-sodium niobates. *Journal of the American Ceramic Society*, 45(5), 209-213.
- [10] Su, J., Harrison, J. S., & St Clair, T. (2000, July). Novel polymeric elastomers for actuation. In *ISAF 2000. Proceedings of the 2000 12th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics* (IEEE Cat. No. 00CH37076) (Vol. 2, pp. 811-814). IEEE.
- [11] La Serra, E. R., Charbouillot, Y., Baudry, P., & Aegerter, M. A. (1990). Preparation and characterization of thin films of TiO₂PbO and TiO₂ Bi₂O₃ compositions. *Journal of non-crystalline solids*, 121(1-3), 323-328.
- [12] Sieler, J. (1996). JP Glusker. M. Lewis und M. Rossi. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. VCH Publishers New York. 1994, 854 S., 120, 00 DM/90\$ ISBN 0-89573-273-4. *Crystal Research and Technology*, 31(2), 196-196.
- [13] Yoo, J., Kim, D., Lee, Y., Lee, I., Lee, S., Kim, I., & Song, J. (2009). EFFECT OF Nb SUBSTITUTION ON THE PIEZOELECTRIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF

0.95(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃0.05Li(Sb_{1-x}Nb_x)O₃ CERAMICS. *Integrated Ferroelectrics*, 105(1), 18-26.

[14] Jaffe, B., Roth, R. S., & Marzullo, S. (1954). Piezoelectric properties of lead zirconate-lead titanate solid-solution ceramics. *Journal of Applied Physics*, 25(6), 809-810.

[15] Xu, Y. (2013). *Ferroelectric materials and their applications*. Elsevier.

[16] Noheda, B., Cox, D. E., Shirane, G., Gonzalo, J. A., Cross, L. E., & Park, S. E. (1999). A monoclinic ferroelectric phase in the Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ solid solution. *Applied physics letters*, 74(14), 2059-2061.

[17] Qiao, B. (2015). *Une approche du vieillissement électrique des isolants polymères par mesure d'électroluminescence et de cathodoluminescence* (Doctoral dissertation, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier).

[18] Dutriez, C. (2004). *Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des polymères : Influence de la température* (Doctoral dissertation, Ecully, Ecole centrale de Lyon).

[19] Ashby, M. F., Jones, D. R., Brechet, Y., Courbon, J., & Dupeux, M. (1991). *Matériaux : Microstructure et mise en œuvre*. Dunod.

[20] Sreeram, K. J., Indumathy, R., Rajaram, A., Nair, B. U., & Ramasami, T. (2006). Template synthesis of highly crystalline and monodisperse iron oxide pigments of nanosize. *Materials research bulletin*, 41(10), 1875-1881.

[21] Hoang-Minh, T., Le, T. L., Kasbohm, J., & Gieré, R. (2010). UV-protection characteristics of some clays. *Applied Clay Science*, 48(3), 349-357.

[22] Islam, M. R., Beg, M. D. H., & Jamari, S. S. (2014). Development of vegetable-oil-based polymers. *Journal of applied polymer science*, 131(18).

[23] Delebecq, E., Pascault, J. P., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the versatility of urethane/urea bonds: reversibility, blocked isocyanate, and non-isocyanate polyurethane. *Chemical reviews*, 113(1), 80-118.

[24] Ionescu, M. (2005). *Chemistry and technology of polyols for polyurethanes*. iSmithers Rapra Publishing.

[25] Howard, G. T. (2002). Biodegradation of polyurethane: a review. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 49(4), 245-252.

[26] Romaškevič, T., Budrienė, S., Pielichowski, K., & Pielichowski, J. (2006). Application of polyurethane-based materials for immobilization of enzymes and cells: a review. *Chemija*, 17(4), 74-89.

- [27] Jones, G. O., & Thomas, P. A. (2002). 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*, 58(2), 168-178.
- [28] Chu, B. J., Chen, D. R., Li, G. R., & Yin, Q. R. (2002). Electrical properties of $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-BaTiO}_3$ ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 22(13), 2115-2121.
- [29] Zvirgzds, J. A., Kapostin, P. P., Zvirgzde, J. V., & Kruzina, T. V. (1982). X-ray study of phase transitions in ferroelectric $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. *Ferroelectrics*, 40(1), 75-77.
- [30] Vakhrushev, S. B., Okuneva, N., Plachenova, É., & Syrnikov, P. (1982). Phase transitions in sodium-bismuth titanate. *JETP Lett*, 35(3).
- [31] Fouda, M. F. R., El-Kholy, M. B., Moustafa, S. A., Hussien, A. I., Wahba, M. A., & El-Shahat, M. F. (2012). Synthesis and characterization of nanosized Fe_2O_3 pigments. *International Journal of Inorganic Chemistry*.
- [32] Mufti, N., Atma, T., Fuad, A., & Sutadji, E. (2014, September). Synthesis and characterization of black, red and yellow nanoparticles pigments from the iron sand. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1617, No. 1, pp. 165-169). American Institute of Physics.
- [33] Benayad, A. (2005). Matériaux monocristallins à forte activité piézoélectrique : élaboration, caractérisation et application. INSA de Lyon.
- [34] Chaouchi, A., Saidi, M., D'ASTORG, S., Rguiti, M., & Courtois, C. (2012). 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*, 2(04), 1250022.
- [35] Pinto, P. C. D. C., Silva, V. R. D., Yoshida, M. I., & Oliveira, M. A. L. D. (2018). Synthesis of flexible polyurethane foams by the partial substitution of polyol by steatite. *Polímeros*, 28(4), 323-331.
- [36] Socrates, G. (2004). *Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts*. John Wiley & Sons
- [37] Strankowski, M., Włodarczyk, D., Piszczyk, Ł., & Strankowska, J. (2016). Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies. *Journal of Spectroscopy*.
- [38] Yi, D. H., Yoo, H. J., Mahapatra, S. S., Kim, Y. A., & Cho, J. W. (2014). The synergistic effect of the combined thin multi-walled carbon nanotubes and reduced graphene oxides on

photothermally actuated shape memory polyurethane composites. *Journal of colloid and interface science*, 432, 128-134.

[39] Mitchell, B. S. (2004). *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. John Wiley & Sons.

[40] Rahaman, M., Chaki, T. K., & Khastgir, D. (2012). 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*, 48(7), 1241-1248.

[41] Batra, K., Sinha, N., & Kumar, B. (2019). 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. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(6), 6157-6165.

[42] Strankowski, M., Włodarczyk, D., Piszczyk, Ł., & Strankowska, J. (2016). Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studies. *Journal of Spectroscopy*.

[43] Aboubakr, S., Rguiti, M., Hajjaji, A., Eddiai, A., Courtois, C., & d'Astorg, S. (2014, April). Mechanical and dielectric characterization of lead zirconate titanate (PZT)/polyurethane (PU) thin film composite for energy harvesting. In *Industrial and Commercial Applications of Smart Structures Technologies* (Vol. 9059, p. 90590A). International Society for Optics and Photonics.

[44] Touhtouh, S., Rguiti, M., Courtois, C., Belhora, F., Arbaoui, A., Dastorg, S., ... & Hajjaji, A. (2016). PU/PZT composites for vibratory energy harvesting. *Optical and Quantum Electronics*, 48(4), 1-12.

Résumé

Notre travail est consacré à la synthèse par voie solide de la poudre céramique piézoélectrique sans plomb de type $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT), et à l'élaboration de composites à matrice polyuréthane (PU) renforcée par des particules de cette poudre à différentes proportions massiques (10, 20, 30, 40 et 50%). Les films composites élaborés ont été caractérisés par infrarouge et par impédancemétrie.

Cependant, la caractérisation par impédancemétrie a montré qu'une augmentation en taux de NBT-BT engendre une amélioration de la permittivité relative des composites (pour une fréquence de 100 Hz, l'ajout de 50% en charges NBT-BT a presque triplé la valeur de la constante diélectrique de la résine pure), ainsi que le composite à 50% en poids a générée la plus grande tension de sortie pour une résistance optimale de $2 \cdot 10^5 \Omega$.

En outre, les composites piézoélectriques présentant les meilleures propriétés diélectriques notamment le 40 et 50% 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

Our work is devoted to the solid state synthesis of lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT) piezoelectric ceramic powder, and to the elaboration of polyurethane (PU) matrix composites reinforced with particles of this powder in different mass proportions (10, 20, 30, 40 and 50%). The developed composite films have been characterized by infrared and impedancemetry.

However, the impedancemetry characterization showed that an increase in the rate of NBT-BT leads to an improvement in the relative permittivity of the composites (for a frequency of 100 Hz, the addition of 50% NBT-BT fillers almost tripled the value of the dielectric constant of the pure resin), as well as the 50% by weight composite generated the highest output voltage for an optimal resistance of $2 \cdot 10^5 \Omega$.

In addition, the piezoelectric composites with the best dielectric properties, especially the 40 and 50% NBT-BT, were used for an energy recovery application.

Key words: ceramic NBT-BT, composite, piezoelectric, dielectric, energy recovery.