

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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

**Etude des propriétés diélectriques et électriques des composites à base
de silicone/céramique piézoélectrique**

Présenté par : **NOM : HADJAR** **Prénom : Hakima**

Soutenu publiquement, le 22/ 07/ 2019, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>M^{me} N .OUABADI</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Présidente</i>
<i>M^{me} M. SAIDI</i>	<i>MCB</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Encadreur</i>
<i>Mr A.CHAOUCHI</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examineur</i>
<i>M^{me} N. AMAOUZ</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>



Remerciements

Tout le remerciement est au bon Dieu de m'avoir aidé, de me donner toute cette patience et tout ce courage pour entamer et terminer ce travail.

Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique « LCGAC » à l'Université de Tizi-Ouzou, sous la direction de Monsieur **HOCINE Smain**, Professeur à l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou, à qui je témoigne ma sincère reconnaissance, pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

J'exprime également mes vifs et sincères remerciements tout particulièrement à ma promotrice Madame **SAIDI Malika**, Maître de conférences classe B (MCB), pour sa formidable énergie, pour avoir encadré ces travaux ainsi que pour la confiance qu'elle m'a accordée au cours de toute la période de ce travail. Les nombreuses discussions et la pertinence de ses remarques m'ont permis de mener à bout mon travail de fin d'étude. De plus, je tiens à la remercier pour sa longue patience, sa sagesse, son enthousiasme, sa sympathie et pour l'agréable ambiance de travail qu'elle a su instaurer.

Je tiens à remercier encore profondément Monsieur le Professeur **CHAOUCHI Ahcène** responsable de laboratoire des céramiques et polymère, pour m'avoir accepté au sein de son laboratoire, ses conseils, sa disponibilité tout le long de ce travail, il a été d'un grand soutien scientifique. Je suis très honorée qu'il ait accepté d'examiner ce travail et de participer au jury.

Je remercie vivement Madame **OUABADI Nadia**, Maitres de conférences classe B pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma soutenance.

Je remercie également Madame **AMAOUZ Nouara**, Maître de conférences classe A (MCA), pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie ainsi :

- M^{lle} **TOUATI Zohra**, Ingénieure de laboratoire LCGC de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou de m'avoir permis d'utiliser le spectromètre FTIR,
- Monsieur **BOUDINAR Salem**, Maître de conférences classe B (MCB) pour le MEB réalisé au laboratoire de l'électrochimie LPCM de l'Université Mouloud MAMMERI de Tizi-Ouzou


Un grand merci à tous les doctorants **Zakia, Sonia, Mhend** et **Massinissa** pour leurs précieux aides dans la recherche et le développement de ce travail.

Ainsi qu'aux corps professoral de notre département qui nous ont donné une formation de qualité.

Sans oublier bien sûr toute ma grande et petite famille pour sa patience, son attention et ces vœux le long de cette période.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidée de près et de loin.

H. HADJAR





Dédicaces

J'ai l'honneur de dédier ce travail :

À ma très chère mère « Zouina », Qui est la joie de ma vie et qui me procure tant de soutien, d'amour et d'affection, ma moindre réussite est le fruit de son sacrifice, dévouement et persévérance, je lui dédie ce travail en signe d'une sincère reconnaissance et d'une gratitude éternelle.

*À mes chères sœurs **Kahina & Thiziri***

*Je vous aime de tout mon cœur
Je vous souhaite une vie pleine de joie, de bonheur et de réussite dans votre vie.*

*Ainsi qu'à leurs maris respectivement **Sofiane** et **Nacer** et mes nièces **Malak**,
Alycia et mon neveu **Enzo***

*À mes frères **Omar** et **Mohand**, en témoignage de mon amour, je vous souhaite la
bonne santé.*

À celui qui fait tout ce qui est à son pouvoir pour mon bonheur

À toute ma famille.

À mes amies :

Youva, Djidji, Samia, Koula, Djida, Dida,

À tous ceux qui me sont chers...

À la promotion Chimie physique 2019

H. HADJAR... ✍



Sommaire

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 Les matériaux composites	2
I.1.1 Définition	2
I.1.2 Caractéristiques des matériaux composites	3
I.2 Les composites polymères/ céramiques	3
I.2.1 Les polymères	3
I.2.2 Les céramiques	3
I.3 La diélectricité	4
I.3.1 Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique	4
I.3.1.1 La constante diélectrique (permittivité relative) (ϵ_r)	4
I.3.1.2 Les pertes diélectriques	5
I.3.1.3 La résistivité (unité S.I. : $\Omega.m$)	6
I.3.1.4 Conductivité électrique	6
I.3.1.5 La polarisation diélectrique	7
I.4 La piézoélectricité	9
I.5 La pyroélectricité.....	11
I.6 La ferroélectricité	11
I.7 Les céramiques de structure pérovskite	12

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1 Matériaux de Base	14
II.1.1 La matrice silicone	14
II.1.2 La céramique NKNLT	15
II.2 Synthèse de NKNLT par voie solide	15
II.3 Elaboration des composites Silicone/ NKNLT	16
II.3.1 Mode opératoire	16

II.3.2	Protocole expérimental	18
II.4	Techniques de caractérisation	19
II.4.1	Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	19
II.4.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	20
II.4.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	21
II.4.4	Mesures diélectriques	22
II.5	Application de la récupération de l'énergie	23
II.5.1	Mode opératoire	24
II.5.2	Méthode pas-à-pas	25

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	Caractérisation de la céramique (poudre) KNN	26
III.1.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)	26
III.1.2	Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	26
III.1.3	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	27
III.2	Caractérisation des composites Silicone/KNN	28
III.2.1	Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)	28
III.2.2	Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	29
III.3	Propriétés diélectriques	30
III.3.1	Effet de taux de charge à 1 KHz	30
III.3.2	Effet de la fréquence	31
III.3.3	Effet de la température	32
III.4	Conductivité	34
III.5	Récupération d'énergie	36

CONCLUSION GENERALE	40
----------------------------------	----

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE	42
--	----

ANNEXES

Liste des figures

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite	2
Figure I.2 : Microstructure d'une surface céramique polie	4
Figure I.3 : Schéma d'un condensateur plan	5
Figure I.4 : Construction de FRESNEL montrant le déphasage courant-tension dans le cas d'un condensateur réel et définissant l'angle de perte δ	5
Figure I.5 : Dipôle électrique	7
Figure I.6 : Polarisation d'un matériau diélectrique	8
Figure I.7 : Schéma de l'effet piézoélectrique direct et indirect	10
Figure I.8 : Schéma de l'effet piézoélectrique à l'échelle microscopique	10
Figure I.9 : Classes cristallines et propriétés des matériaux	11
Figure I.10 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique	12
Figure I.11 : Structure idéale de la pérovskite ABO_3	13
Figure I.12 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3	13

Chapitre II : Techniques expérimentales

Figure II.1 : Matériaux de base de nos composites	15
Figure II.2 : La structure chimique linéaire d'un polymère silicone	15
Figure II.3 : Cycle thermique de calcination	16
Figure II.4 : Procédé expérimental des composites silicones/ KNN	18
Figure II.5 : Diffractomètre X'pert Philips	20
Figure II.6 : microscope électronique à balayage	21
Figure II.7 : Spectromètre à Transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1Set	22
Figure II.8 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques	23

Chapitre III : Résultats et discussion

Figure III.1 : Diffractogramme de rayon X de la poudre KNN	26
Figure III.2 : Spectre Infrarouge de la poudre KNN calcinée à 850°C pendant 2 heures	27
La figure III.3 : La micrographie MEB de la poudre KNN calcinée à 850°C pendant deux (02) heures	27
Figure III.4 : Les spectres infrarouges des composites : silicone pure, 10%, 20%, 30% et 40% KNN	29
Figure III.5 : Microscopie MEB montre l'interface fibre-matrice pour le composite KNN/silicone pour différents taux de charge (10% et 30%)	29

Figure III. 6 : Variation de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du taux de KNN à une fréquence de 1kHz	30
La figure III. 7 : Permittivité relative en fonction de la fréquence à température ambiante .	31
La figure III. 8 : L'indice de perte en fonction de la fréquence à température ambiante	32
Figure III.9 : Variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence à différentes températures pour les trois composites (5% et 25%)	33
Figure III.10 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes température des deux composites (5% et 25% KNN)	34
La figure III. 11. a : Conductivité en fonction du taux de charge à température ambiante ...	34
La figure III.11.b : Conductivité en fonction du taux de charge à 1 KHz	35
Figure III.12 : Variation de la conductivité du composite 5 KNN en fonction de la température	35
Figure III.13 : Densité de puissance en fonction de la résistance pour différent taux de charge de KNN (0, 10, 30 et 50 %)	37
Figure III. 14 : Alimentation d'une led	38
Figure III. 15 : a : échantillon 30 KNN, b : 50 KNN	38

Liste des tableaux

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I.1 : Tableau I. 1 : Les différents types de polarisation.....	8
---	---

Chapitre II : Techniques expérimentales

Tableau II.1: Propriétés de la silicone	14
Tableau II.2: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés	15
Tableau II.3 : Quantités des matériaux nécessaire pour la synthèse des échantillons	17

Chapitre III Résultats et discussion

Tableau III.1: Propriétés de la silicone.....	37
--	----

Liste des sigles et des abréviations

PZT : $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$;

CMO : Composites à matrice organique ;

CMC : Composites à matrice céramique ;

CMM : Composites à matrice métallique ;

Etc : Et cetera

ABO_3 : La formule chimique des oxydes ferroélectriques de structure pérovskite ;

$[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}](\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$: KNN ;

MEB : Microscopie électronique à balayage ;

EDS: Energy Dispersive X ray Spectroscopy;

FTIR: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier ;

Liste des symboles

ϵ_r : Permittivité relative ;

ϵ : Permittivité absolue ;

ϵ_0 : Permittivité absolue du vide ;

C : Capacité ;

e : Epaisseur ;

S : Surface des électrodes ;

$\text{Tan}\delta$: Pertes diélectriques ;

δ : Angle de perte ;

Φ : Déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I ;

V : Tension alternative appliquée ;

I : Intensité ;

ρ : La résistivité ;

R : La résistance ;

σ_{ac} : La conductivité ;

ω : La fréquence angulaire ;

\vec{p} : Le moment dipolaire ;

q : La charge électrique ;

\vec{l} : La distance entre deux charges électriques ;

s : La seconde ;

% : Le pourcentage ;

E : Le champ électrique ;

Ps : La polarisation spontanée ;

Ec : Le champ coercitif ;

Ba: Baryum

Ca: Calcium

Pb: Plomb

Rb: Rubidium

Sr: Strontium

Na: Sodium

Ti : Titane

Sn : Etain

W : Tungstène

Zr : Zirconium

Nb : Niobium

Ta : Tantale

O : Oxygène ;

d_{33} : Coefficient piézoélectrique

Kp : Facteur de couplage

h : Heure ;

T_g : Température de gélification ;

°C : Degré Celsius ;

min : Minute ;

m : Masse ;

g : Gramme ;

kN : Kilo-Newton ;

mm : Millimètre ;

DRX : Diffraction des rayons X ;

n: Ordre d la diffraction ;

λ : Longueur d'onde de faisceau des RX, généralement le cuivre ($\lambda=1.5406\text{nm}$) ;

d : Distance inter-réticulation entre deux plans successifs ;

θ : Angle de diffraction des rayons X sur la surface de l'échantillon ;

D : Diamètre moyen des cristallites ;

B : Largeur à mi-hauteur du pic ;

θ : Angle de diffraction de la raie (hkl) ;

k : Facteur de forme, sa valeur est comprise entre 0.89 et 1 (0.9 pour des cristallites de forme isotrope ou quasi-isotrope ;

V : Tension mesurée (en volt) ;

R : Résistance (Ω) ;

P : Puissance à calculer (w).

Introduction générale

Les céramiques piézoélectriques sont très utilisées, en raison de leurs caractéristiques de conversion électromécanique très élevées [1] et leurs hautes permittivités. Cependant, elles sont très rigides, ce qui limite leur utilisation dans des applications à grande déformation.

Pour remédier à ce problème, les recherches se sont orientées vers l'élaboration de composites organiques-inorganiques, permettant de combiner les performances des polymères (souplesse, légèreté et facilité de mise en œuvre) avec celles des matériaux inorganiques, en particulier des oxydes piézoélectriques (constantes diélectriques élevées) [2, 3]. Il s'agit d'un composite à matrice polymère chargée de grains de céramique piézoélectrique. Ce type de composite est doté d'une grande faculté de conversion d'énergie mécanique en énergie électrique pour une utilisation dans le domaine de dispositifs autonomes [4].

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nouveau matériau composite à matrice silicone renforcée par des particules céramiques **exemptes de plomb** $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ abrégée KNN avec différents taux de charges. L'élaboration sera réalisée par la méthode de compression à chaud.

Les composites ainsi élaborés seront caractérisés du point de vue morphologique et électrique.

Pour ce faire, le manuscrit s'articulera autour de 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, la ferroélectricité et la piézoélectricité. Une revue bibliographique sur les matériaux ferroélectriques de structure pérovskite viendra clore ce volet.

Le second chapitre est dédié à la description des matériaux de base utilisés, ainsi que la présentation de la méthode de synthèse de la poudre KNN. De même qu'il y sera explicité le procédé adopté pour l'élaboration des composites, et les méthodes de caractérisation utilisées.

Le troisième chapitre sera consacré aux différents résultats obtenus et une discussion en découlera.

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

I.1 Les matériaux composites

I.1.1 Définition

Un matériau composite peut être défini comme l'assemblage de deux ou plusieurs matériaux de natures différentes. Leur association est complémentaire et permet d'aboutir à un matériau dont les performances recherchées seront supérieures à celles des composants pris séparément. On appelle maintenant de façon courante matériaux composites des arrangements de renforts (appelés aussi charges) qui sont noyés dans une matrice. La matrice assure la cohésion et l'orientation de la charge. Elle permet également de transmettre à la charge les sollicitations auxquelles est soumis le composite.

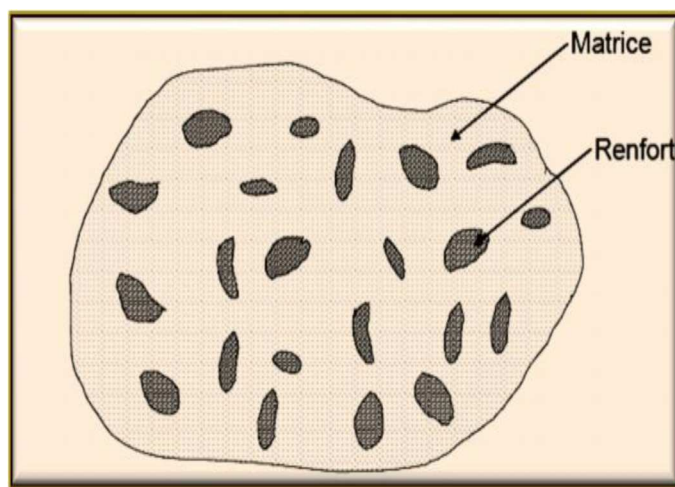


Figure I.1 : Schéma illustratif d'un matériau composite

Il existe aujourd'hui un grand nombre de matériaux composite que l'on classe généralement en trois familles en fonction de la nature de la matrice :

- 1) Des composites à matrice organique (CMO), qui constitue de loin les volumes les plus importants aujourd'hui à l'échelle industrielle.
- 2) Les composites à matrice céramique (CMC).
- 3) Les composites à matrice métallique (CMM).

Les propriétés des matériaux composites dépendent de trois facteurs :

- ✚ De la nature et des propriétés des matériaux constituants,
- ✚ De la géométrie et de la distribution du renfort,
- ✚ Des interactions entre constituants et de la nature de l'interface matrice-renfort.

I.1.2 Caractéristiques des matériaux composites

Les principales caractéristiques des pièces fabriquées en matériaux composites sont :

- Le gain de masse ;
- La bonne tenue en fatigue (durée de vie augmentée) ;
- L'absence de corrosion ;
- L'absence de plasticité (leur limite élastique correspond à la limite de rupture) ;
- Le vieillissement sous l'action de l'humidité et de la chaleur ;
- L'insensibilité à certains produits chimiques courants (solvants, peinture, huiles, pétroles, ...).

I.2 Les composites polymères/ céramiques

Au cours des vingt dernières années, la conception de matériaux composites comprenant des particules inorganiques micrométriques ou nanométriques a fait l'objet d'une attention accrue en ingénierie de puissance [5,6].

I.2.1 Les polymères

Un polymère est une macromolécule constituée par la répétition d'un même motif appelé monomère.

Lorsque tous les motifs sont identiques, on a affaire à un homopolymère. Lorsque l'on associe plusieurs types de motifs, on est en présence d'un copolymère [7].

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle. Ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaire d'applications à tous les échelons de la vie. (Le secteur de la construction, industrie de l'emballage, médecine et santé, articles ménagers, matériel électrique et électronique et les communications, industrie automobile, industrie textile, Dans le domaine agricole, sports-loisirs, industrie chimique, le domaine alimentaire, le matériel de maison) [8, 9].

I.2.2 Les céramiques

La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallines, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux ou grains bien ordonnés reliés par des zones moins ordonnées, que l'on appelle les joints de grains [10].

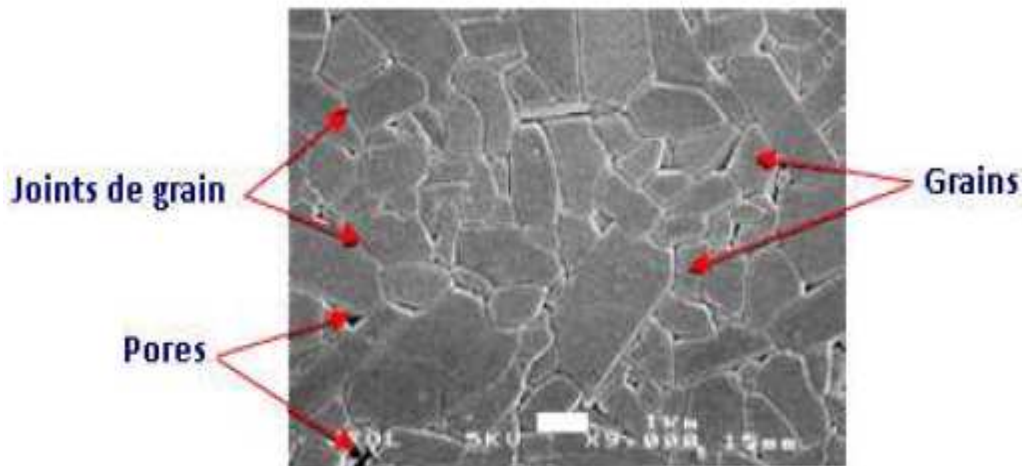


Figure I.2 : Microstructure d'une surface céramique polie

I.3 La diélectricité

Un matériau diélectrique est un matériau ne contenant pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique, c'est-à-dire que c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique. Exemple, le verre, les céramiques et du plastique, et le vide. Les diélectriques peuvent être à l'état gazeux, liquide ou solide [11].

Les matériaux diélectriques ou isolants sont des matériaux ayant une résistivité très élevée: 10^8 à $10^{16} \Omega.m^{-1}$, car ils contiennent très peu d'électrons libres [12].

I.3.1 Les grandeurs caractéristiques d'un matériau diélectrique

Les paramètres susceptibles de caractériser les matériaux diélectriques sont :

I.3.1.1 La constante diélectrique (permittivité relative) (ϵ_r)

La constante diélectrique est définie comme le rapport de la charge stockée entre une paire de plaques d'électrodes séparées par un milieu et la charge qui peut être stockée par les mêmes électrodes lorsqu'elles sont séparées par vide [13].

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \dots \dots \dots \dots \dots \dots \text{(I.1)}$$

De plus, la constante diélectrique peut également être écrite en termes de capacité **C** (F) d'une configuration de plaque parallèle d'épaisseur **e**, et de surface d'électrode **S** [14].

$$\epsilon = \frac{e C}{S} \dots \dots \dots (I.2)$$

Où ϵ 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.

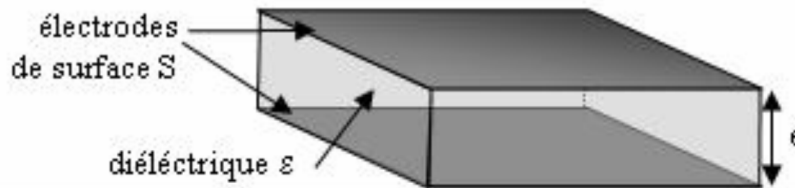


Figure I.3 : Schéma d'un condensateur plan

I.3.1.2 Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques notées $\tan \delta$, correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [15, 16]. Cette énergie est de la forme $V.I.\cos(\varphi)$ dans cette expression, φ représente le déphasage entre la tension alternative appliquée V et l'intensité I . La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel [17] (Figure I.4).

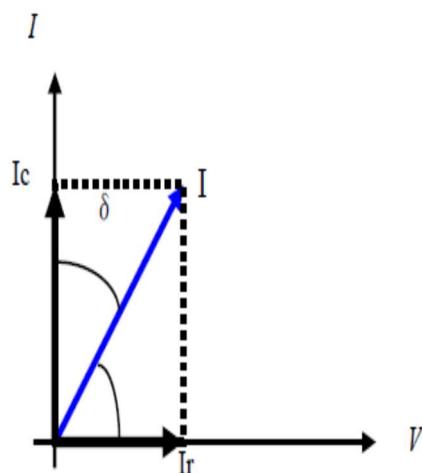


Figure I.4 : Construction de FRESNEL montrant le déphasage courant-tension dans le cas d'un condensateur réel et définissant l'angle de perte δ .

Le calcul des pertes diélectriques sous tension alternative, peut se faire de la façon suivante :

On a :

$$I_R = \frac{V}{R} \quad \text{et} \quad I_C = w \cdot C \cdot V \dots \dots \dots \text{(I.3)}$$

I_R est le courant traversant la résistance et I_C le courant traversant le condensateur dans le circuit équivalent parallèle.

L'angle de pertes δ est défini comme étant l'angle complémentaire du déphasage entre la tension V entre les conducteurs et le courant de fuite I traversant l'isolant :

On a:

$$\text{Tan } \varphi = \frac{I}{I_R} \dots \dots \dots \text{(I.4)}$$

$$\Longrightarrow \text{Tan } \delta = \frac{1}{\text{Tan } \varphi} = \frac{I_R}{I} \dots \dots \dots \text{(I.5)}$$

I.3.1.3 La résistivité (unité S.I. : $\Omega \cdot m$)

La résistivité présente le caractère isolant d'un diélectrique sous champ électrique statique.

La résistivité ρ , intrinsèque au matériau, est liée à la résistance R du matériau par la relation :

$$R = \frac{e}{s} \rho \dots \dots \dots \text{(I.6)}$$

Où e représente l'épaisseur du diélectrique et S la surface des électrodes.

I.3.1.4 Conductivité électrique

La conductivité électrique résulte de la migration des porteurs de charges mobiles dans un solide soumis à l'action d'un champ électrique.

La conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) d'un échantillon diélectrique peut être calculée en utilisant la relation suivante [18]:

$$\sigma_{ac} = \omega \cdot \text{tg } \delta \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \dots \dots \dots \text{(I.7)}$$

Avec :

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

$\text{tg}\delta$: tangente de l'angle de perte diélectrique.

I.3.1.5 La polarisation diélectrique

La polarisation diélectrique est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume.

Un dipôle électrique est constitué de deux charges électriques q de signes opposés et séparées par une distance l , tel qu'illustré ci-dessous (Figure I.5).

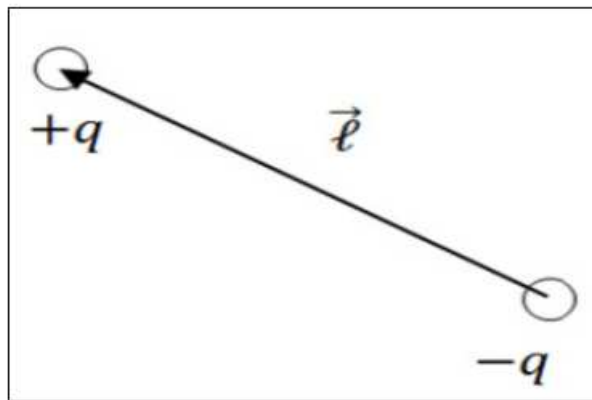


Figure I.5 : Dipôle électrique.

Le moment dipolaire est donné par la formule suivante :

$$\vec{p} = q * \vec{l} \dots \dots \dots (I.8)$$

Il y a deux types de dipôles : permanents et induits. En absence du champ électrique, les dipôles sont alignés de façon aléatoire de telle sorte que la polarisation totale est nulle. En appliquant un champ électrique, les dipôles s'orientent dans la direction du champ. Ceci peut être expliqué par la figure (I.6).

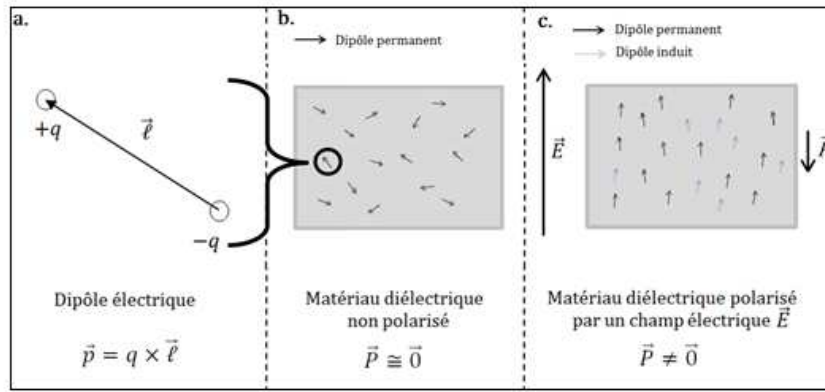


Figure I.6 : Polarisation d'un matériau diélectrique [19].

Il y a plusieurs types de mécanisme de polarisation qui peuvent avoir lieu dans le diélectrique (voir tableau I.1) :

Tableau I. 1 : Les différents types de polarisation

Types de polarisation	En absence de champ $E=0$	Sous champ électrique <i>Le champ électrique</i> ⋮ ⋮ ⋮ ⋮ ⋮
Polarisation électronique [20]		
Polarisation ionique [12]		
Polarisation d'orientation [21]		
Polarisation interfaciale [22]		

➤ **Polarisation électronique**

La polarisation électronique est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif [23], sous l'action d'un champ E . Dans ce cas, la polarisation se produit rapidement durant un bref moment (de l'ordre 10^{-15} s). Elle se produit dans les atomes et les ions.

➤ **Polarisation atomique, ionique ou vibrationnelle**

La polarisation ionique est due au déplacement mutuel des ions formant ainsi une molécule asymétrique. Le temps requis pour ce déplacement, afin d'assurer la polarisation est de l'ordre 10^{-12} à 10^{-13} s.

La polarisation électronique et ionique ont beaucoup en commun. Dans les deux cas, il s'agit de déplacement de charge (et non pas rotation) dans la direction du champ électrique.

➤ **Polarisation dipolaire ou orientable**

Elle est spécifique aux matériaux diélectriques polaires, les dipolaires s'orientent suivant la direction du champ électrique appliqué. En absence de champ, les dipôles sont orientés de façon désordonnée, de telle façon que la polarisation globale est pratiquement nulle.

➤ **Polarisation interfaciale ou charge spatiale**

Provient de la migration des charges, des électrons ou des ions, sous l'action d'un champ appliqué, des charges résiduelles se trouvant dans les domaines macroscopiques du diélectrique. Ces charges sont dues aux impuretés et aux défauts du réseau cristallin. Elles ont tendance à se concentrer aux interfaces des grains du matériau et au niveau des défauts.

I.4 La piézoélectricité

La piézoélectricité est l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [13].

Il s'agit d'une polarisation électrique induite par une déformation mécanique dans des cristaux appartenant à certaines classes cristallines. Cette polarisation est proportionnelle à la déformation et change de signe avec elle. Cet effet appelé «effet piézoélectrique direct », est réversible : l'application d'un champ électrique externe induit une déformation mécanique c'est l'effet piézoélectrique inverse [24].

Ce sont les frères Pierre et Jacques Curie qui ont expliqué l'effet direct en 1880 [25].

L'existence de l'effet inverse a été suggérée par Lippmann l'année suivante et confirmée expérimentalement par les frères Curie. Ces effets piézoélectriques ne peuvent être observés que sur des corps isolants. Ils sont schématisés sur la **figure I.7**.

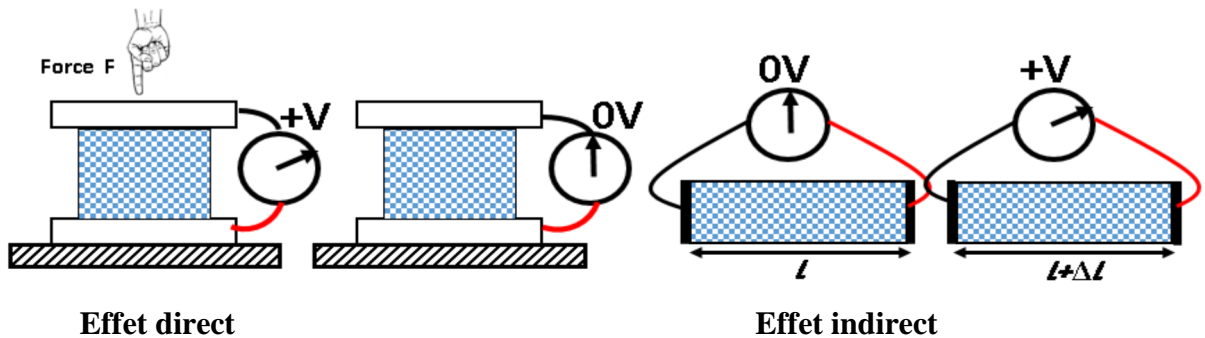


Figure I.7 : Schéma de l'effet piézoélectrique direct et indirect [26].

Du point de vue microscopique, la piézoélectricité peut être expliquée de la façon suivante au niveau de la maille atomique :

- L'effet piézoélectrique direct : la force mécanique appliquée permet l'écartement du barycentre des charges positives du barycentre des charges négatives, ce qui permet la naissance dans le matériau d'une polarisation P (figure I.8)
- L'effet piézoélectrique indirect ou inverse : l'application d'un champ électrique permet l'écartement du barycentre des charges positives du barycentre des charges négatives, ce qui se traduit par une déformation du matériau.

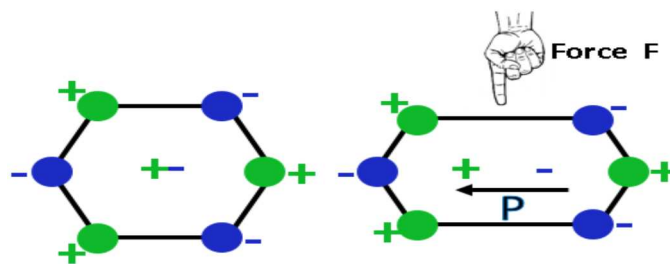


Figure I.8 : Schéma de l'effet piézoélectrique à l'échelle microscopique [20].

La piézoélectricité est un sous-groupe des diélectriques. En général, en se référant à la structure cristalline et les opérations de symétrie, on peut déduire un certain nombre de propriétés telles que la présence ou non des propriétés piézoélectriques et pyroélectriques pour certaines classes cristallines. Cependant, il a été montré que seuls les cristaux possédant une maille élémentaire non centrosymétrique étaient piézoélectriques et pouvaient donc être pyroélectriques. La figure 1.9 liste les 32 classes cristallines en fonction de leurs symétries et de leurs propriétés.

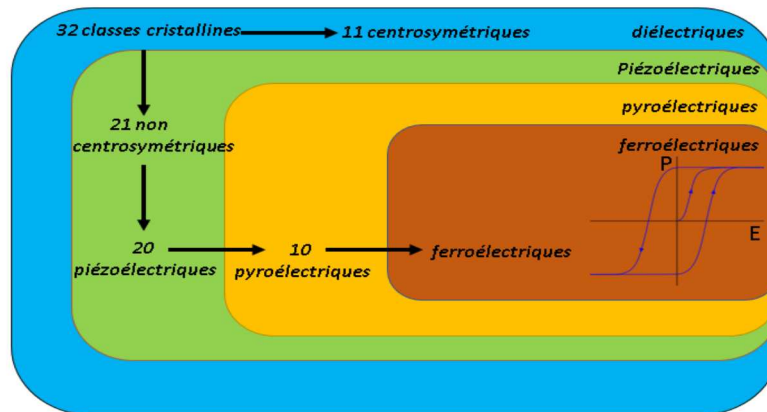


Figure 1.9 : Classes cristallines et propriétés des matériaux.

Sur les 32 classes cristallines, 21 sont non centro-symétriques. Parmi ces 21 non-centrosymétriques, 20 présentent l'effet piézoélectrique avec 10 classes qui possèdent un moment dipolaire permanent en l'absence d'un champ électrique et sont dites pyroélectriques (leurs moments dipolaires étant sensibles à la température). La ferroélectricité est un sous-groupe de la pyroélectricité. Cependant, les matériaux ferroélectriques ont la particularité de pouvoir se polariser selon plusieurs axes. L'application d'un champ électrique se traduit par un renversement de la polarisation d'un axe à un autre. Ce phénomène est la cause de la piézoélectricité car ce renversement de la polarisation modifie localement la structure cristalline.

I.5 La pyroélectricité

La pyroélectricité traduit la capacité d'un matériau à changer sa polarisation sous l'action d'une variation de température. Cependant cet effet est assez limité par rapport à l'effet piézoélectrique, et le coefficient de couplage électrothermique obtenu dans le cas de la pyroélectricité ne dépasse que rarement les 10% [27].

I.6 La ferroélectricité

Les matériaux ferroélectriques forment un sous-groupe des pyroélectriques pour lesquels la direction de la polarisation spontanée peut être réorientée ou même renversée sous l'action d'un champ électrique externe.

A l'origine, le choix du terme ferroélectricité par Muller en 1935 a pour but de rappeler l'analogie entre le comportement hystérétique de la polarisation électrique

macroscopique en fonction du champ électrique appliqué (Figure I.9), et celle de l'aimantation en fonction du champ magnétique dans les substances ferromagnétiques.

La Figure (I.10) illustre le mécanisme d'orientation des différents domaines ferroélectriques sous l'action d'un champ électrique extérieur E , et montre la dépendance non linéaire entre la polarisation P et le champ électrique E (forme de cycle d'hystérésis). En fait sous l'influence d'un champ électrique externe, les matériaux se polarisent jusqu' à une valeur de saturation appelée polarisation spontanée P_s , invariante pour l'ensemble des opérations de symétrie dans le cristal.

La polarisation existant pour un champ électrique nul, est dite polarisation rémanente. Le champ coercitif E_c , champ électrique externe nécessaire pour la réorientation des dipôles du cristal.

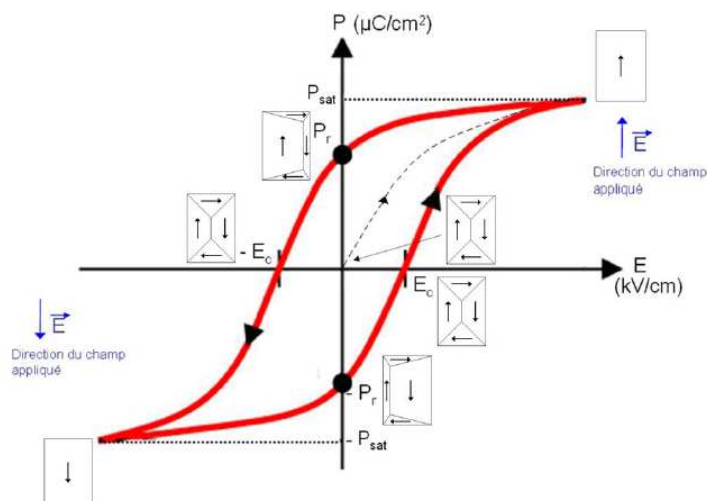


Figure I.10 : Cycle d'hystérésis caractéristique d'un matériau ferroélectrique

I.7 Les céramiques ferroélectriques de structure pérovskite

Les oxydes ferroélectriques de structure pérovskite sont des oxydes représentés conventionnellement sous la formule chimique ABO_3 , où **A** représente un cation de grand rayon avec un nombre de coordination égal à 12 (ex : Ba, Ca, Pb, Rb, Sr, Na, ...), et **B** un cation de rayon plus faible, de charge plus importante avec un nombre de coordination 6 (ex : Ti, Sn, W, Zr, Nb, Ta, ...). **O** est l'ion d'oxygène [21].

La structure pérovskite idéale peut être représentée par une maille cubique, les sommets du cube sont occupés par le cation A, le centre occupé par le cation B et les oxygènes sont situés au centre des faces [11] (Figure I.11) :

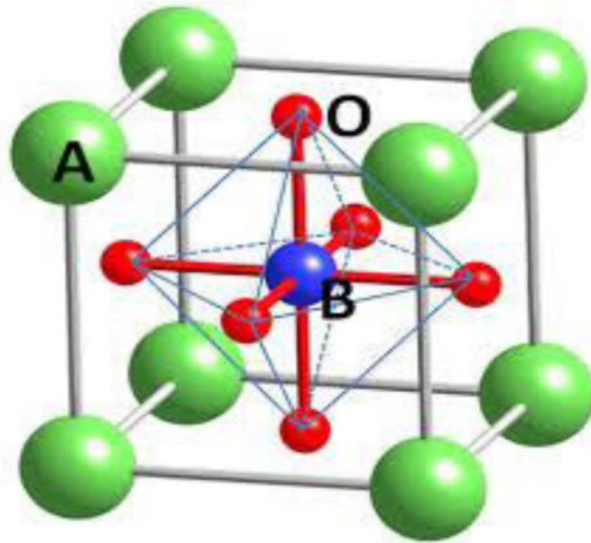


Figure I.11: Structure idéale de la pérovskite ABO_3

On peut également obtenir le même réseau par une répétition de structure cubique où les atomes A occupent le centre du cube, les atomes B les sommets et les atomes d'oxygènes le milieu des arêtes du cube (Figure I.12).

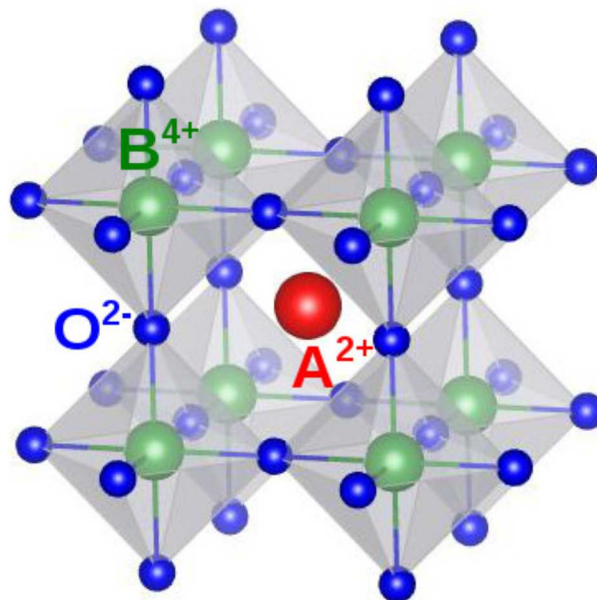


Figure I. 12 : Maille élémentaire de la structure pérovskite ABO_3

On distingue généralement deux types de structures pérovskites suivant l'occupation des sites **A** et **B** :

➤ **Les pérovskites simples**

Ce sont les structures ABO_3 dont les sites **A** et **B** sont occupés respectivement par un seul type de cation ($BaTiO_3$, $KNbO_3$, $NaTaO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$, ...).

➤ **Les pérovskites complexes**

Dont l'un ou les deux sites A et /ou B sont occupées par deux types d'atomes :

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3$, $PbZr_{0.5}Ti_{0.5}O_3$, $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$[28]

Références

- [5]: S. Ramesh and all, “Dielectric nanocomposites for integral thin film capacitors: Materials design, fabrication and integration issues,” IEEE Trans. Adv. Packag., vol. 26, no. 1, p. 17–24, 2003.
- [6]: Q. Wang and L. Zhu, “Polymer nanocomposites for electrical energy storage,” J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., vol. 49, no. 20, p. 1421–1429, 2011.
- [7]: ZAPATA-MASSOT Céline, “synthese de materiaux composites par co-broyage en voie seche. caracterisation des proprietes physico-chimiques et d’usages des materiaux ”, Thèse doctorat, p 9 et 10, 2004
- [8]: A. Barlow, “The chemistry of polyethylene insulation”, IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, p. 8-19, 1991.
- [9]: L. Boudou, J. Guastavino, “Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement”, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, p. 1555-1561, 2002.
- [10]: Ging LU, “caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquence micro-ondes”, soutenue pour obtenir le grade de docteur de l’université, spécialité micro et nano technologies, acoustique et télécommunication, à l’université de Lille 1 science et technologie, p 20, 2011.
- [11]: Techniques de l’ingénieur, “Effets des nanostructures et microstructures”, Réf. Internet : AF6632, 2nde édition,
- [12]: ZERKAK Mounir, SOUAMI Islam, “Étude de la tenue diélectrique du matériau polyéthylène utilisé dans l’isolant électrique”. En vue de l’obtention du diplôme de Master en Électrotechnique Option : Électromécanique / Commande des Systèmes Électriques à la Faculté de Technologie Département de Génie Électrique Laboratoire de Génie Électrique de Bejaia, 2017.
- [13]: B. Jaffe, W? R? Cook, and H. Jaffe, “Piezoelctric ceramics. London: Academic Press”, p 317, 1971.
- [14]: J. Holterman and P. Groen, “An Introduction to Piezoelectric Materials and Applications”, April 2013 ed. Apeldoorn, NL: Stichting Applied Piezo, 2013.
- [15]: J. C. Mage, M. Labeyrie, “Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences”, L’onde électrique, 70, 5, p 6-13, 1990.
- [16]: Kittel, “Introduction to solid state physics”, John Wiley and son, New York, 1961.
- [17]: Techniques de l’ingénieur, “Céramiques pour composants électroniques”, Traité Electronique - E1820,

[18]: S. J. Harrison J.S., and St Clair T., “Novel Polymeric Elastomers for Actuation”, Proc of 12th ISAF, vol. 2, pp. 811-814, 2000.

[19]: C. K., K., “dielectric phenomena in solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, USA: Elsevier Academic Press, 2004.

[20]: N. Guo and all, “Nanoparticle, Size, Shape, and Interfacial Effects on Leakage Current Density, Permittivity, and Breakdown Strength of Metal Oxide-Polyolefin Nanocomposites: Experiment and Theory,” Chem. Mater., vol. 22, no. 4, p 1567–1578, 2010.

[21]: P. H. Mutin. G. Guerrero, and A. Vioux, “Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules,” J. Mater. Chem., vol. 15, no. 35–36, pp. 3761–3768, 2005.

[22]: Mohammad Yaghoobi, “L’effet de la taille et de l’agglomération des charges de CCTO sur les propriétés diélectriques des composites CCTO-époxy, Maîtrise en génie des matériaux et de la métallurgie”, (M. Sc.) Québec, Canada, 2018

[23]: S. V. SIDDABATTUNI, “Interfacial Effects on Dielectric Properties of Polymer-Particle Nanocomposites”, Missouri Univ. Sci. Technol, 2001.

[24]: E. Boucher. Thèse doctorat, Université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.

[25]: P. Curie, J. Curie. “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, Comptes Rendus des Séances de l’Académie des Sciences Paris, Tome 91, p. 294, 1880.

[26]: BabaWague. “Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d’énergie”, Autre. Université de Lyon, 2018.

[27]: A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark, “Ceramics Intn”, 8, 108, 1982.

[28]: R. H. Mitchell, “Perovskites: Modern and Ancient”, Almaz Press, 2002.

II.1 Matériaux de Base

Les matériaux utilisés pour la fabrication de nos composites sont :

- ✚ La céramique « $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ » notée KNN qui jouera le rôle du renfort.
- ✚ La silicone commerciale découpée très finement (granulés) qui jouera le rôle de la matrice pour nos composites.

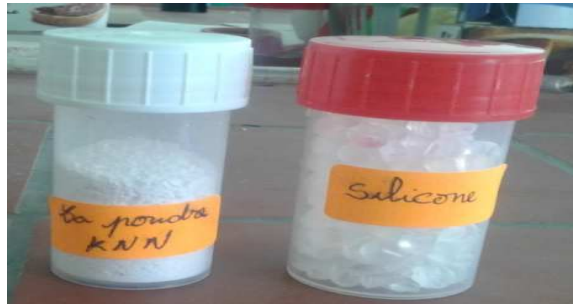


Figure II.1 : Matériaux de base de nos composites

II.1.1 La matrice silicone

Les silicones, ou polyorganosiloxanes ont une structure comparable à celle du quartz dans laquelle l'unité monomère de SiO_4 est peu à peu modifiée par la substitution de l'oxygène par des groupes méthyles. Cette modification aboutit à la formation d'oligomères. Le caractère semi-organique est dû à la présence d'atomes de carbone et d'atomes de silicium, tous tétravalents, et à la nature semi-métallique du silicium. Les groupes méthyles peuvent tourner librement autour de la chaîne Si-O-Si .

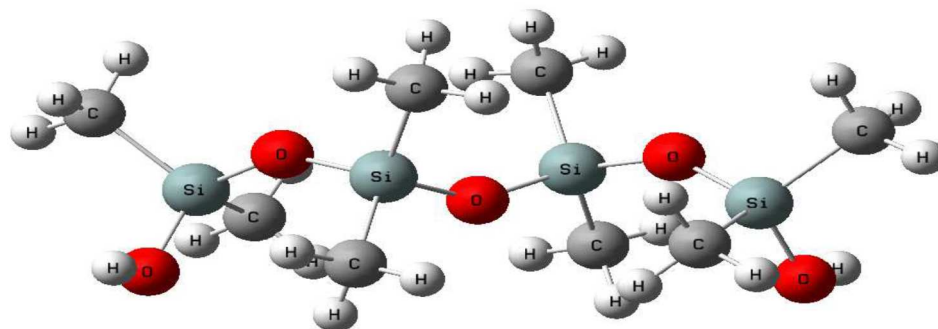


Figure II.2 : La structure chimique linéaire d'un polymère silicone.

Les silicones présentent l'avantage d'être stables thermiquement et chimiquement. Ils possèdent une élasticité intrinsèque très intéressante malgré leur faible permittivité.

Les propriétés (à température ambiante) de la silicone sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau II.1: Propriétés de la silicone [29, 30]

Propriété de la silicone			
Résistance	Mécanique	Impact	Faible A Moyenne
		Abrasion	Bonne
		Déchirement	Boone
		Fluage	Moyenne à excellente
	Traction (Mpa)	~10	
	Environnement	Eau	Excellente
Propriété	Thermique	Tg (°C)	-127
	Autres	Prix (\$/Kg)	30

II.1.2 La céramique KNN

La céramique $[(\text{Na}_{0.535}\text{K}_{0.480})_{0.966}\text{Li}_{0.058}] \text{Ta}_{0.1}\text{Nb}_{0.9}\text{O}_3$ (KNN) est un matériau piézoélectrique sans plomb, qui présente de bonnes propriétés diélectriques avec une constante diélectrique élevée (de l'ordre de 800) et d'intéressantes propriétés piézoélectriques avec $d_{33} = 268 \text{ pC/N}$ et $K_p = 42.6\%$. Comme il présente aussi une faible densité et une température de Curie élevée de $T_c = 445^\circ\text{C}$ [31, 32].

II.2 Synthèse de KNN par voie solide

La méthode utilisée pour la synthèse de la poudre KNN est la voie solide. Cette méthode est largement utilisée en raison de la facilité de sa mise en œuvre et son faible coût.

Les propriétés de ces précurseurs sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Les matières premières utilisées sont les poudres de carbonates et d'oxydes et l'isopropanol comme solvant.

Tableau II.2: Propriétés physicochimiques des réactifs utilisés.

Nom commercial	Formule chimique	Pureté (%)	Masse molaire (g/mole)	Etat physique
Carbonate de Sodium	Na_2CO_3	99.8	105.98	Solide
Carbonate de Potassium	K_2CO_3	99	138.2	Solide
Carbonate de Lithium	Li_2CO_3	98	73.88	Solide
Pentoxyde de Niobium	Nb_2O_5	99.5	265.81	Solide
Pentoxyde de Tantale	Ta_2O_5	99.99	441	Solide

Ces poudres sont pesées dans les proportions stœchiométriques permettant d'obtenir la composition désirée.

Les poudres sont ensuite broyées en présence d'isopropanol et des billes de zircone dans un attritor, pendant environ deux heures. Ceci permet de réduire la taille des particules et de favoriser l'homogénéité du mélange. Après l'opération de mélangeage broyage, la barbotine est séparée des billes via un tamis de mailles convenables. La barbotine récupérée après séparation des billes de zircone puis séchée pendant 12h dans une étuve à 100°C afin d'éliminer le solvant. Après séchage, la poudre est désagglomérée manuellement dans un mortier. La poudre obtenue est calcinée à 850°C/2h.

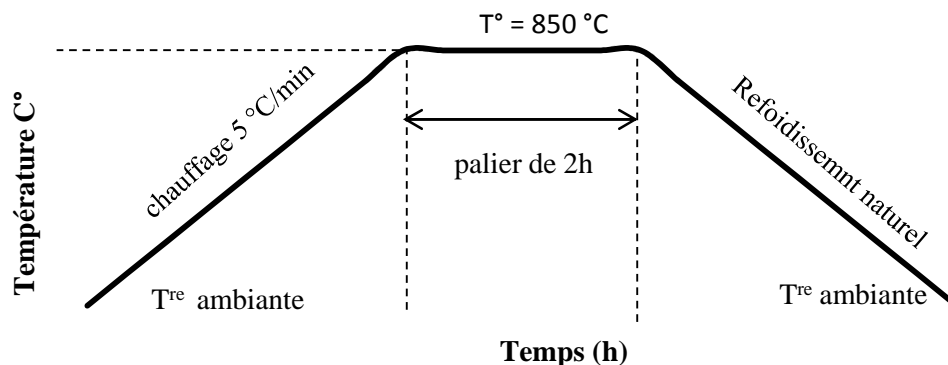


Figure II.3 : Cycle thermique de calcination

Afin de détruire les agrégats formés à l'issue du chamottage et d'obtenir une poudre la plus fine possible, le produit est rebroyé par attrition dans les mêmes conditions que celles exposées précédemment.

II.3 Elaboration des composites Silicone/ KNN

II.3.1 Mode opératoire

Les différents composites sont à base de silicone à laquelle nous avons incorporé de la poudre céramique KNN.

Les quantités nécessaires pour synthétiser chaque échantillon sont calculées comme suit :

$$\begin{array}{l}
 100\% \longrightarrow 1,5 \text{ (g)} \\
 Y\% \longrightarrow X \text{ (g)}
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} 100\% \\ Y\% \end{array}} \right\} \longrightarrow X \text{ (g)} = \frac{Y \times 1,5}{100}$$

Tel que :

Y (%) : est le pourcentage de KNN ou silicone à mélanger.

X (g) : est la masse de KNN ou silicone.

Exemple : échantillon 5 KNN.

$$\begin{array}{l}
 1,5\text{g} \longrightarrow 100\% \\
 m \text{ (g) de KNN} \longrightarrow 5\%
 \end{array}
 \quad m \text{ (g)} = \frac{5 \times 1,5}{100} = 0,075 \text{ g}$$

Tableau II.3 : Quantités des matériaux nécessaire pour la synthèse des échantillons

Nom du Composite	Silicone		KNN	
	% massique	Masse (g)	% massique	Masse (g)
Silicone pure	100	1.5	0	0
5 KNN	95	1.425	5	0.075
10 KNN	90	1.35	10	0.15
15 KNN	85	1.275	15	0.225
20 KNN	80	1.2	20	0.3
25 KNN	75	1.125	25	0.375
30 KNN	70	1.05	30	0.45
40 KNN	60	0.9	40	0.6
50 KNN	50	0.75	50	0.75

Les matériaux composites silicone/ KNN contenant différents taux de charges KNNLT (5, 10, 15, 20, 25,30 ,40 et 50% en masse) sont préparés comme suit :

- a) La première étape consiste à la pesée des masses nécessaires de silicone et de la poudre KNN ;
- b) La seconde étape consiste à ramollir dans un verre de montre la silicone, sur une plaque chauffante à une température de 100°C ;
- c) Incorporation de la masse nécessaire de la poudre KNN ;
- d) L'ultime étape consiste à appliquer une force de 10 kN à l'aide d'une presse uni axiale afin d'avoir des films fins ;
- e) Après refroidissement à l'air libre, on récupère le film composite (silicone + KNN) élaboré à l'aide d'une pince ;
- f) A la fin de cette opération on obtient des films d'une épaisseur de 0.3 mm. La couleur blanche des films est due à la couleur du KNN sinon la couleur des films du la silicone vierge est transparente.

II.3.2 Protocole expérimental

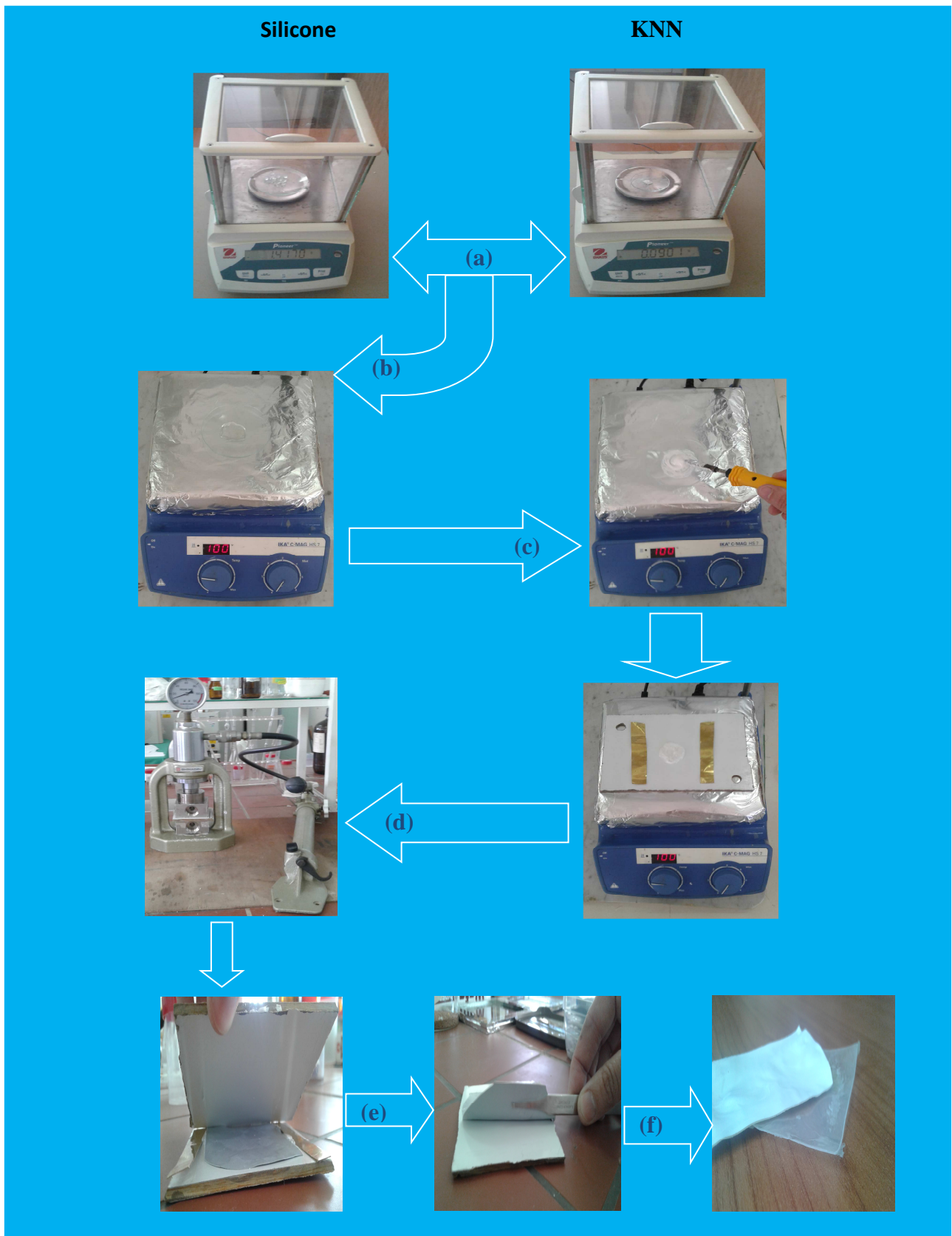


Figure II .4 : Procédé expérimental des composites silicones/ KNN.

II.4 Techniques de caractérisation

II.4.1 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X sur poudre ont été menées afin de permettre l'identification des phases en présence et la détermination des paramètres cristallins. L'échantillon est plan, son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre et peut tourner autour de cet axe à une vitesse angulaire constante et réglable ω . La fente (F) d'entrée d'un compteur se déplace sur le cercle (c) à une vitesse 2ω . Les mouvements sont réglés de telle façon que si l'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est nul, la source (S), l'axe (C) et la fente (F) se trouvent rigoureusement dans le plan de référence SCP du diffractomètre, lorsque l'échantillon se présente sous l'angle d'incidence θ , la fente du détecteur se trouve donc en position 2θ .

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode de poudre fournit une série de couples (θ, I) , la longueur d'onde étant connue, on peut donc convertir directement l'angle θ en distance inter-réticulaire par la formule suivante :

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \sin\theta) \dots \dots \dots \dots \dots \text{(III.1)}$$

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

n : Nombre entier

θ : Angle de diffraction.

d_{hkl} : Distance inter-réticulaire caractérisant la famille de plans repérée par les indices h,k,l .

Le rayon diffracté est transmis sous forme de signal qui est amplifié et enregistré sous forme d'un diagramme $I = f(2\theta)$, la figure II.5.

La structure cristallographique de la poudre et les échantillons ont été étudiées à l'aide d'un diffractomètre standard (Diffraction des rayons X, Rigaku + base de données ICDD Panalytical X'pertPro), équipé d'un tube à anticathode de cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$; $\lambda_{\text{K}\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) et d'un monochromateur en graphite. Les diagrammes de diffraction ont été réalisés dans la gamme 2θ de 20 à 80° avec une vitesse de balayage de $2^\circ/\text{mn}$ et un incrément d'angle de 0.02 .

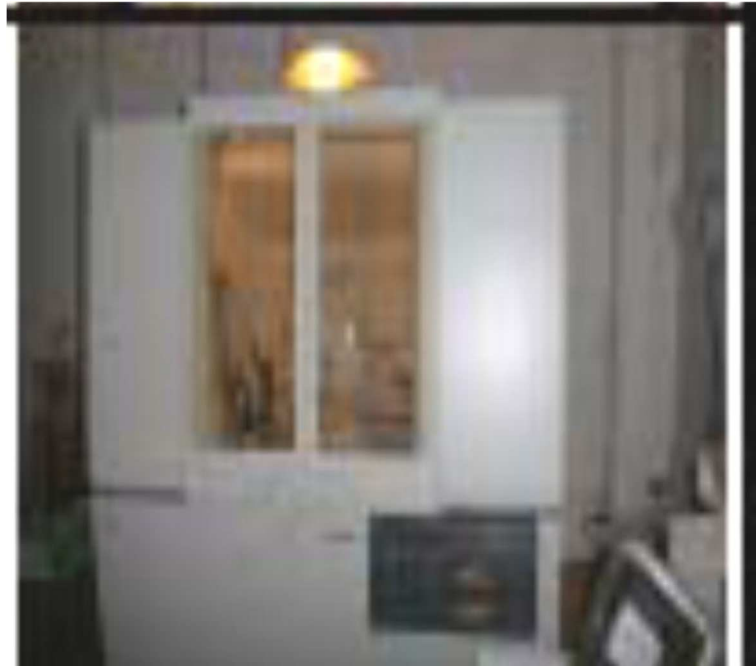


Figure II.5: Diffractomètre X'pert Philips

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 d'échantillon : microstructure la taille et la forme des grains élémentaire ou agglomérats. ... Le fonctionnement du MEB est basé sur l'interaction forte entre les électrons et la matière, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les images sur une fracture d'un échantillon permettent d'obtenir des informations générales sur son état de densification, l'organisation ou l'arrangement des grains et la porosité.

Le microscope utilisé au laboratoire est PHILIPS ESEM XL 30.



Figure II.6: microscope électronique à balayage

II.4.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

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

Les molécules absorbent des radiations sous forme de paquets discrets d'énergie. L'énergie absorbée provoque des mouvements électroniques ou mécaniques dans la molécule, ce processus est appelé excitation. Quand on soumet une molécule à une radiation infrarouge, la structure moléculaire se met à vibrer ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations d'élongation) et les ongles (vibrations de déformation). En spectroscopie infrarouge, on soumet un échantillon du composé à étudier à une radiation comprise entre 4000 Cm^{-1} et 400 Cm^{-1} . Lorsque la fréquence de cette radiation est égale à la fréquence de résonance de l'oscillateur harmonique de la liaison, il y absorption de l'énergie lumineuse et amplification des vibrations [33, 34].

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



Figure II.7 : Spectromètre à Transformée de Fourier Shimadzu, IR, Afdinity-1Set

II.4.4 Mesures diélectriques

L'impédancemétrie est une technique de caractérisation qui permet l'obtention d'informations parmi lesquelles, 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 (films) sont découpés en carrés de 1 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 Hz à 10^6 Hz) à la température ambiante et en fonction de la température pour différentes fréquences (cités précédemment) dans un intervalle de température allant de 20°C à 70°C .



Figure II.8 : Photo de l'appareil de mesures des propriétés diélectriques.

II.5 Application à la récupération de l'énergie

La récupération d'énergie vibratoire consiste à convertir l'énergie des vibrations ambiantes en électricité par l'intermédiaire de transducteurs (capteur + conditionneur) piézoélectriques [35]. Les applications visées concernent principalement les systèmes électroniques sans fil et basse consommation [36], pour des puissances comprises entre quelques nW à une centaine de pW [37].

Un transducteur est utilisé pour convertir l'énergie mécanique dans l'oscillateur en électricité. Enfin, l'énergie électrique générée est extraite et mise en forme par un circuit d'extraction d'énergie, puis généralement stockée dans un condensateur, un super-condensateur ou une batterie rechargeable.

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

Dans notre cas on a essayé d'allumer une led.

La tension générée par les composites lors de l'application d'une contrainte mécanique a été mesurée à l'aide d'un oscilloscope. Pour déterminer la puissance récupérée, l'échantillon

a été connecté à une charge électrique R et la tension a été mesurée par l'oscilloscope. La puissance récupérée sur la charge a ensuite été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$P = V^2 / R$$

Où :

V : est la tension mesurée (en volt).

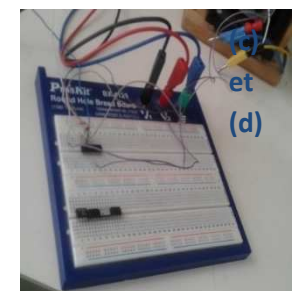
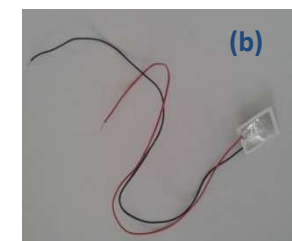
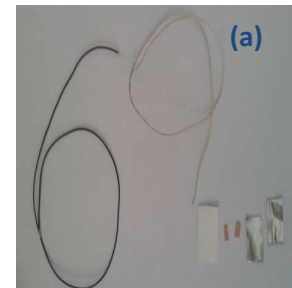
R : la résistance utilisée (Ω) ;

P : la puissance à calculer (w/Cm²).

II.5.1 Mode opératoire :

Les échantillons seront préparés comme suit :

- a) Couper les échantillons en rectangle de surface de 2*3 cm², le polyamide en 0.4*0.8 cm² et l'aluminium autocollant en 1.5*2.5 cm² ;
- b) Souder des fils électriques avec de l'étain sur la face conductrice du polyamide puis le coller avec du l'aluminium autocollant et cela sur les deux faces du composite ;
- c) Amplificateur opérationnel en mode intégrateur ou en mode convertisseur charge/tension ;
- d) Redressement avec un pond diode ou des diodes à mettre sous forme de pond (pour avoir un signal continu) ;
- e) L'oscilloscope mesure la tension générée par les composites.

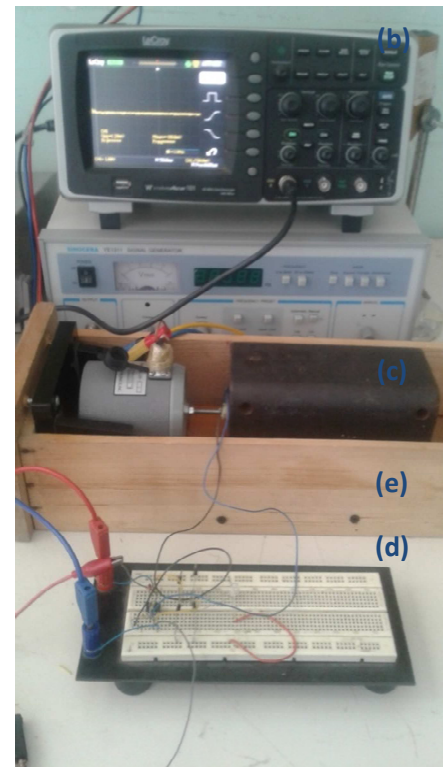


II.5.2 Méthode vibratoire

- a) Alimenter le système électronique ;
- b) L'oscilloscope mesure la tension générée par les composites



- c) Le moteur pas-à-pas est un convertisseur électromécanique qui assure la transformation d'un signal électrique impulsionnel en un déplacement mécanique (angulaire ou linéaire). Sa structure de base se présente sous la forme de deux pièces séparées mécaniquement, le Stator et le Rotor. L'interaction électromagnétique entre ces deux parties assure la rotation ;



- d) Amplificateur opérationnel en mode intégrateur ou en mode convertisseur charge/tension ;
- e) Redressement avec un pont diode ou des diodes à mettre sous forme de pont (pour avoir un signal continu).

Références

- [29]: J. White and all, “Rubber Technologist’s Handbook”, Volume2, ed: Smithers Rapa Technology.
- [30]: R. J. Schaefer, “Mechanical propertie of rubber”, Harris ‘Shock and Vibration Handbook (5th edn), Harris CM, Piersol AG (eds). McGraw-Hill: New York, 2002.
- [31]: P. Zhao and all, “Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO₃-doped lead-free (K,Na)NbO₃ ceramics by optimizing sintering temperature”, Scripta Materialia 58, 429–432, 2008.
- [32]: M. SAIDI, “ Effets des conditions de synthese sur les proprietes dielectriques, ferroelectriques et piezoelectriques de la composition [(na0.535 k 0.480)0.966 li0.058](nb0.90ta 0.10)o₃” soutenue pour obtenir le grade de docteur de l’université, spécialité chimie de l’environnement, à l’université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2017.
- [33]: A. K. Jonscher, “Dielectric Relaxation in Solids”, Chelsea Dielectric Press, London, 1993.
- [34]: M-S, Samuel and all, “Dielectric behavior and transport properties of ZnOnanorods”, Physica B, 406, 4471-4477, 2014.
- [35]: S-P Beeby and all, “Energy harvesting vibration sources for microsystems applications”, Measurement Science & Technology”, 17(12): R175–R195, 2006.
- [36]: A. Joseph, Paradiso. Thad Starner, “Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronic”, 2005.
- [37]: Gyorgy D Szarka and all, “Review of power conditioning for kinetic energy harvesting, IEEE transaction on power electronic”, 27 (2), 803-85, 2011.

III.1 Caractérisation des poudres céramiques KNN

III.1.1 Caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme de rayons X obtenus pour la poudre KNN calcinée à 850°C pendant 2 heures est représenté sur la figure III.1.

Ce diffractogramme montre la formation de la phase pure de structure pérovskite pour l'échantillon et aucune phases secondaire n'a été observée. Le dépouillement permet d'attribuer cette phase à la structure pérovskite orthorhombique KNbO_3 de groupe d'espace Amm^2 [38].

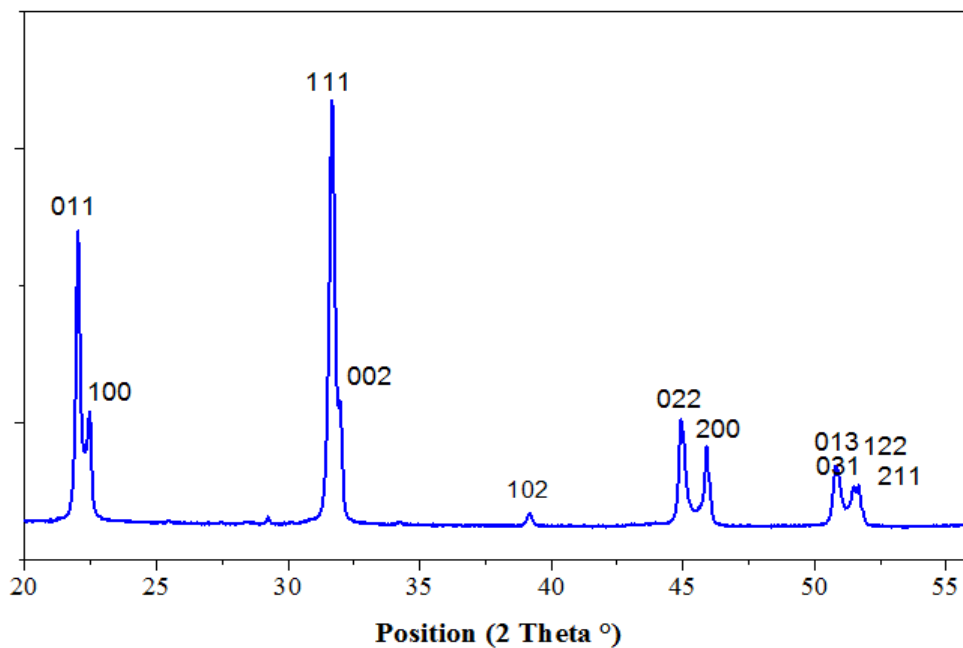


Figure III.1 : Diffractogramme de rayon X de la poudre KNN.

III.1.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

Le spectre de la spectroscopie infrarouge est représenté sur la figure III.2. On observe un seul pic située à qui correspond à 510 cm^{-1} la bande caractéristique de la poudre KNN.

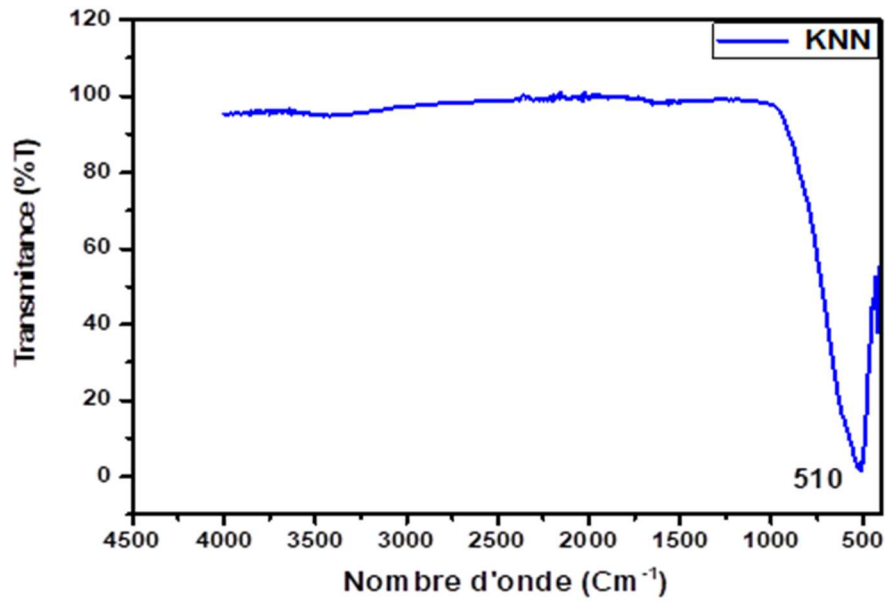
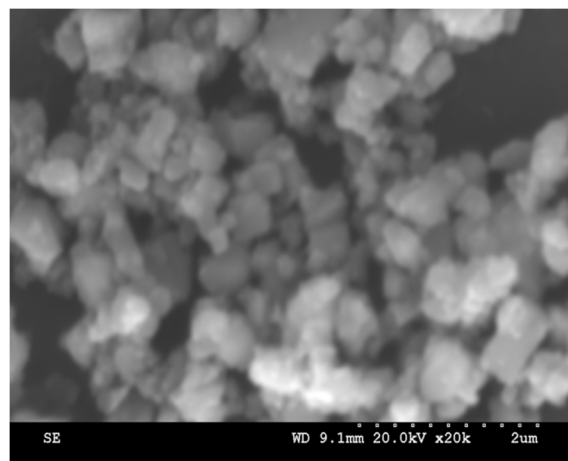


Figure III.2 : Spectre Infrarouge de la poudre KNN calcinée à 850°C pendant 2 heures.

III.1.3 Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB)

La figure III.3, présente la micrographie MEB de la poudre KNN calcinée à 850°C pendant 2 heures.

Le cliché MEB montre que la poudre est composée d'agglomérats de petits grains de forme cubique de l'ordre nanométrique [39].



La figure III.3 : La micrographie MEB de la poudre KNN calcinée à 850°C pendant deux (02) heures.

III.2 Caractérisation des composites silicone/KNN

III.2.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR)

La figure III.4 montre les spectres FTIR de la silicone pure et des composites Silicone /KNN. On observe les bandes caractéristiques de la silicone pure qui sont :

Deux bandes situées à 2920 et 2850 cm^{-1} sont attribuées respectivement à des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison **C-H** des groupements **CH₃** [40].

Une bande à 1740 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongations des liaisons **C=O** [41].

Les bandes situées à 1370 et 1460 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de la déformation asymétrique et symétrique de la liaison C-H du groupement **Si-(CH₃)₂**, respectivement [33].

Une bande à 1240 cm^{-1} est assimilée aux vibrations d'élongation des liaisons **Si-C** de **SiCH₃** [42].

Les bandes situées entre 1000 et 1100 cm^{-1} et entre 600 et 900 cm^{-1} assignées à la vibration d'élongation de la liaison **Si-O** [43, 44].

Comme on retrouve l'ensemble des bandes de vibration caractéristiques de la silicone pure dans les spectres des composites. Toutefois il vient s'ajouter une large bande d'absorption entre 740 et 610 cm^{-1} pour les composites 20, 30 et 40% **KNN** caractéristique de la poudre **KNN**. Cette bande n'apparaît pas dans le spectre du composite 10% **KNN** + 90% **SILICONE** puisqu'il contient une faible quantité de **KNN**.

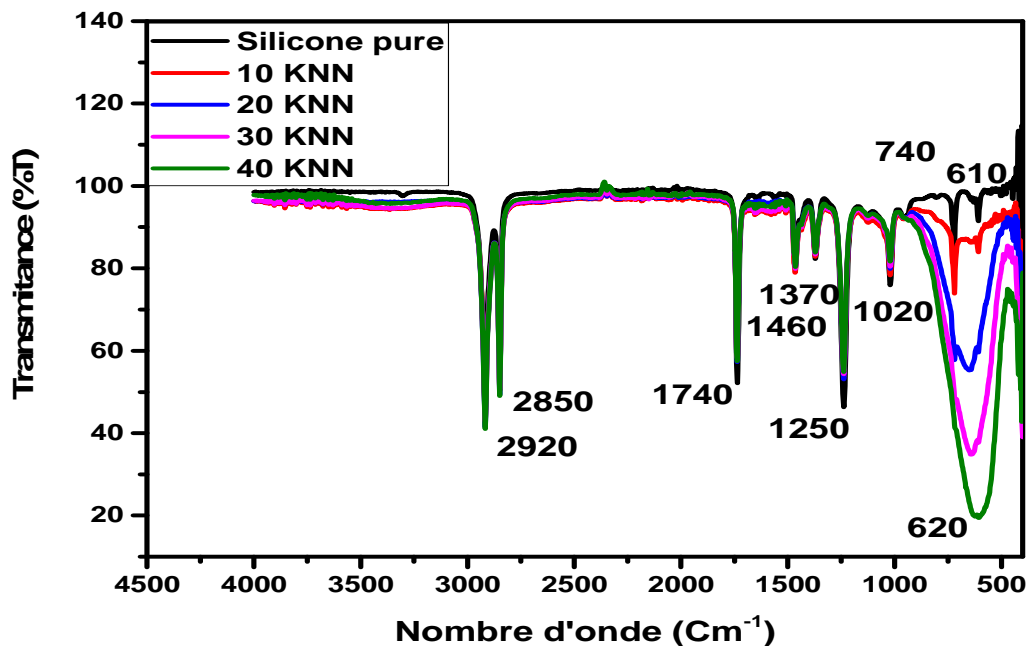


Figure III.4 : Les spectres infrarouges des composites : silicone pure, 10%, 20%, 30% et 40% KNN.

III.2.2 Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure III.5 montre les micrographies électroniques à balayage des différents films composites.

Les images MEB des deux composites (10% et 30% KNN) révèlent une dispersion homogène des particules de KNN dans la matrice silicone. On constate aussi que la densification du composites augmente avec la teneur en KNN.

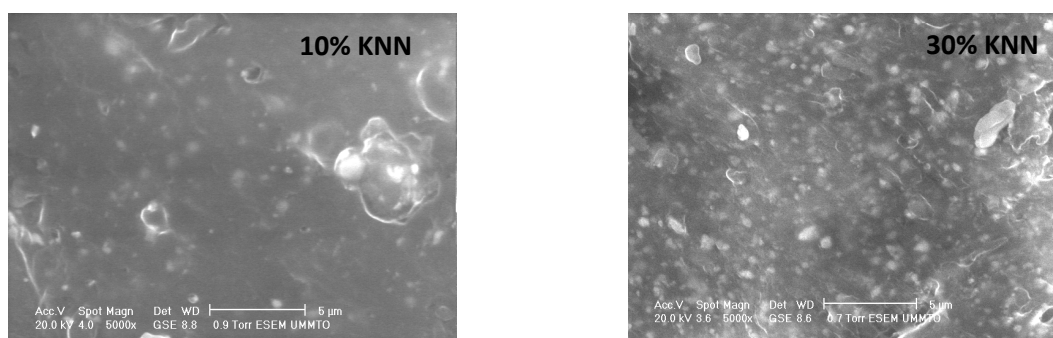


Figure III.5 : Microscopie MEB montre l'interface fibre-matrice pour le composite KNN/silicone pour différents taux de charge (10% et 30%).

III.3 Etude des propriétés diélectriques des composites silicone/KNN

Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés diélectriques de nos composites, comme la quantité de KNN incorporée, la fréquence et la température.

III.3.1 Effet du taux de charge

La figure III.6 trace l'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du pourcentage massiques de KNN mesurées à une fréquence de 1kHz.

On observe que la constante diélectrique augmente avec la quantité de KNN présente dans le composite. Ceci peut être expliqué par la polarisation interfaciale qui apparaît dans les matériaux hétérogènes (ici KNN/silicone) [45] dans le composite. Il y a plus d'interfaces de polarisation dans le composite à haute teneur de KNN, ce qui implique une augmentation de la permittivité relative :

Pour un taux de 50% de KNN, ϵ_r atteint la valeur de 16,50 c'est-à-dire presque trois fois la valeur obtenue pour l'échantillon pur.

Pour les pertes, elles sont supérieures à celles de la silicone pure mais elles restent faibles malgré l'ajout de KNN, elles ne dépassent pas les 1.5%.

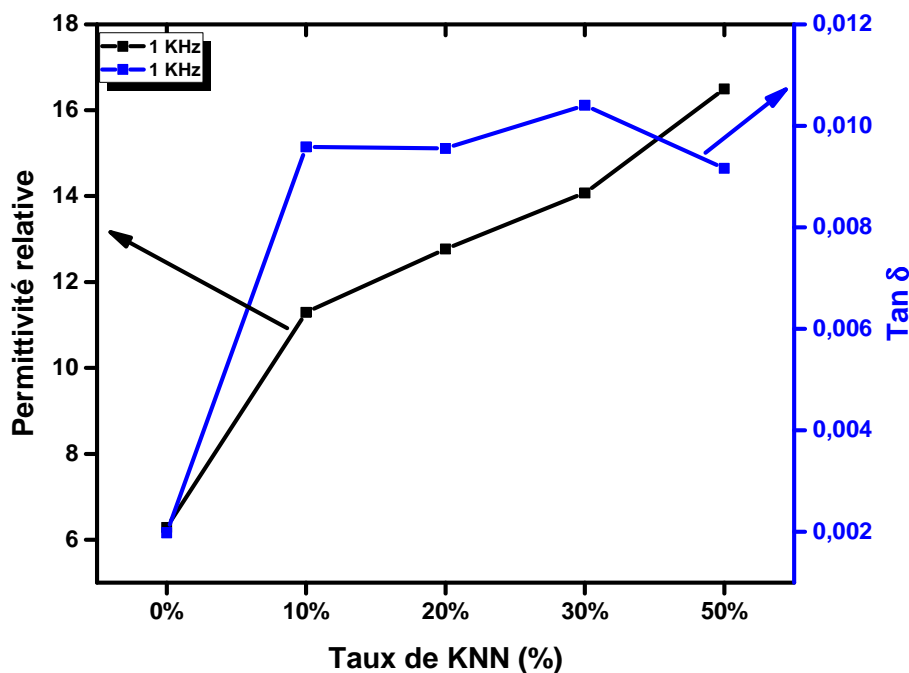
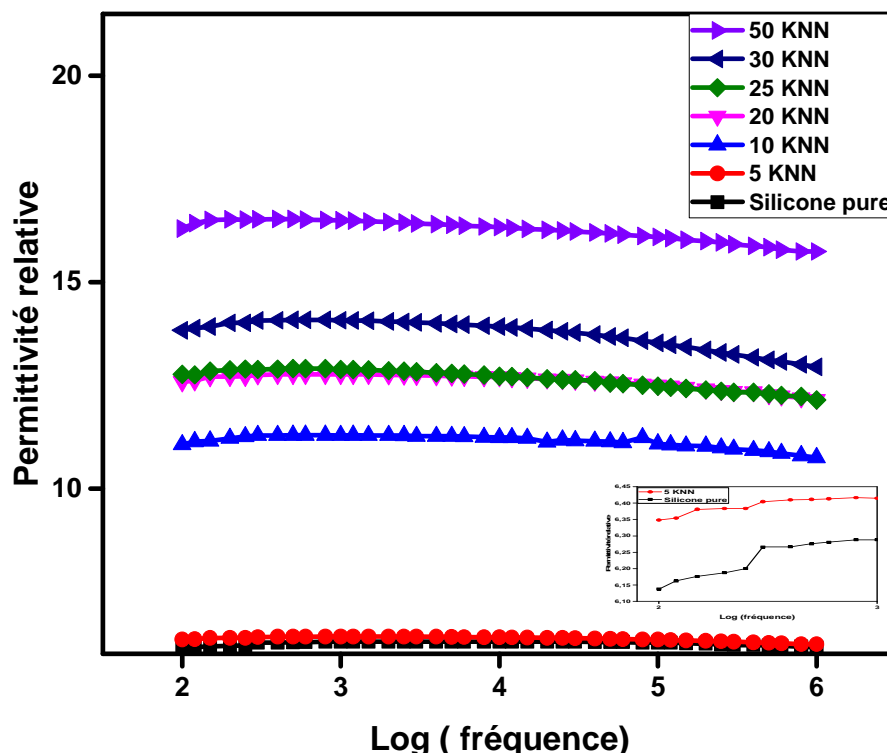


Figure III. 6 : Variation de la permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du taux de KNN à une fréquence de 1kHz.

III.3.2 Effet de la fréquence

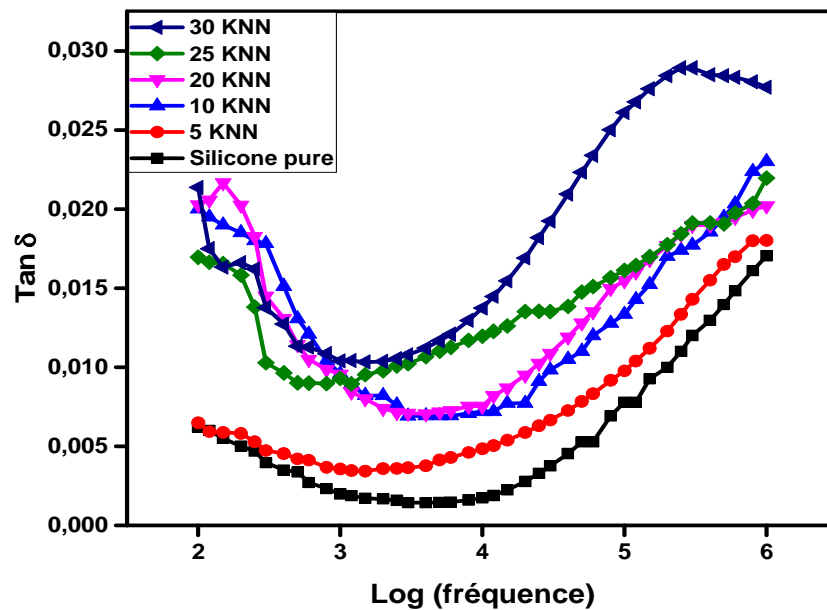
La figure III.7 et III.8, illustrent respectivement l'évolution de la permittivité relative et des pertes diélectriques des différents composites (silicone/ KNN) en fonction de la fréquence.

On constate qu'aux basses fréquences, la permittivité est élevée, ce qui est due à la contribution des quatre types de polarisations. Ce phénomène provient de la relaxation diélectrique de la céramique KNN.



La figure III. 7 : Permittivité relative en fonction de la fréquence à température ambiante.

La figure ci-dessous, montre une même variation des pertes diélectriques pour tous les composites. Pour des fréquences inférieures à 100 Hz, les pertes diminuent. Au-delà, elles augmentent. Mais elles restent toujours faibles.

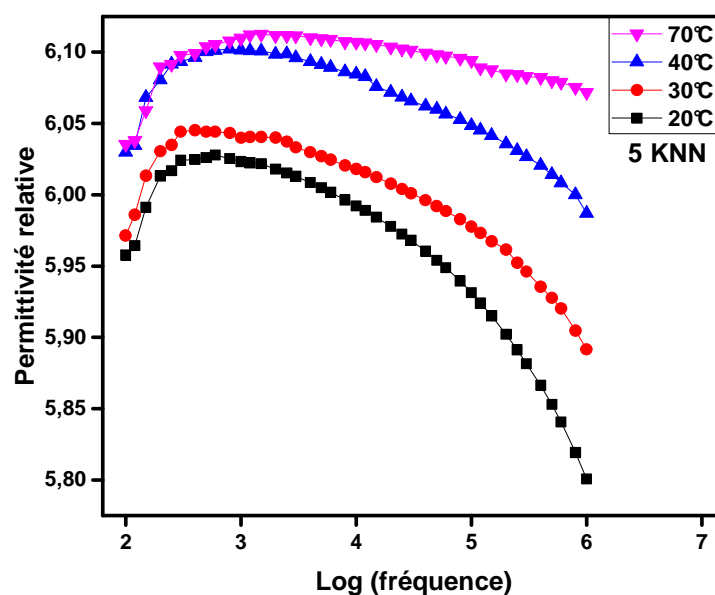


La figure III. 8 : L'indice de perte en fonction de la fréquence à température ambiante.

III.3.3 Effet de la température

La figure III.9 montre la variation de la permittivité relative en fonction de la fréquence à différentes températures (de 20 à 70 °C) des deux composites (5% et 25% KNN).

Les principaux résultats expérimentaux montrent que la permittivité relative augmente avec la température. Ce qui peut être expliqué par l'agitation thermique à hautes températures [46].



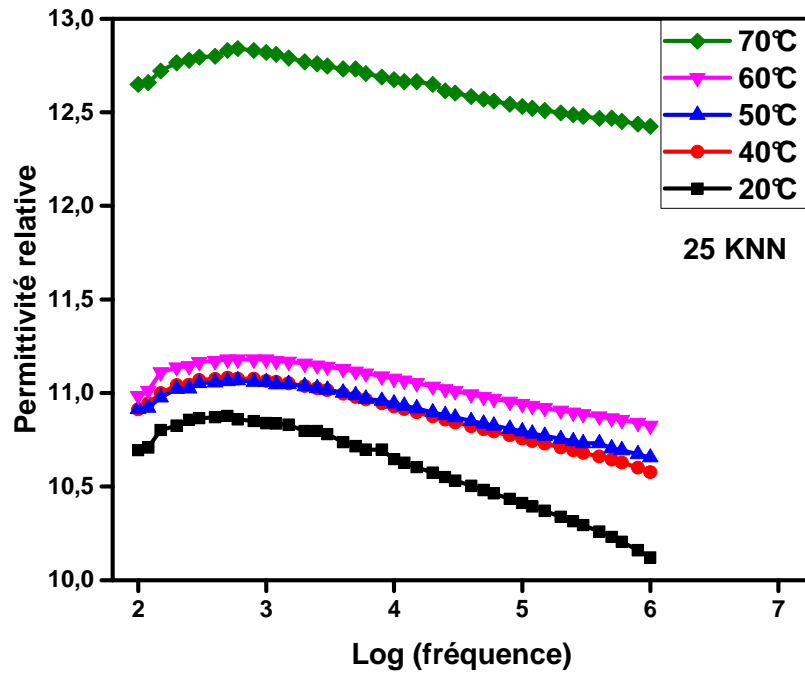
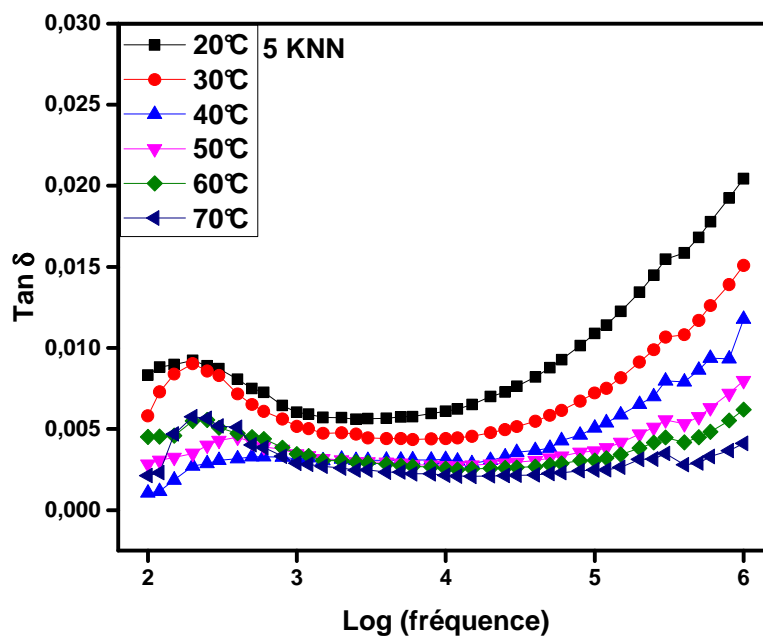


Figure III.9 : Variation de la permittivité relative en fonction de la température pour les deux composites (5% et 25%).

La variation des pertes diélectriques ($\text{tg}\delta$) en fonction de la température est représentée sur (la figure III.10).

Contrairement à la permittivité relative, les pertes diélectriques diminuent au fur et à mesure que la température augmente.



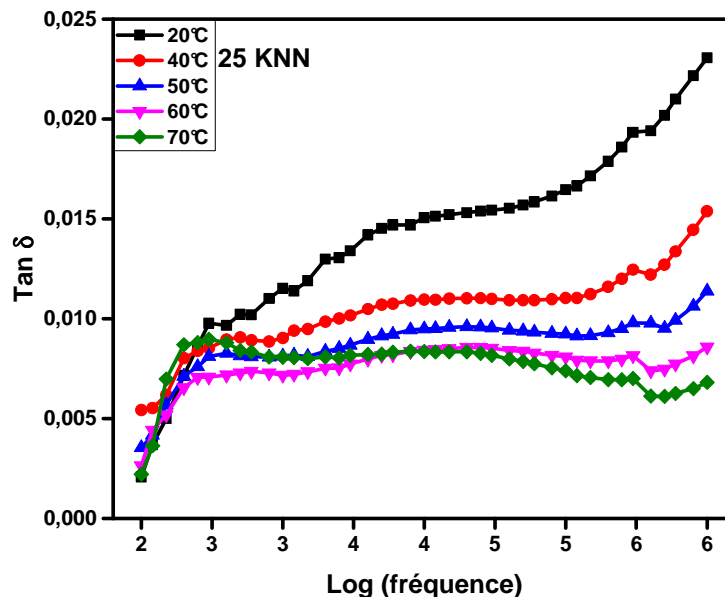
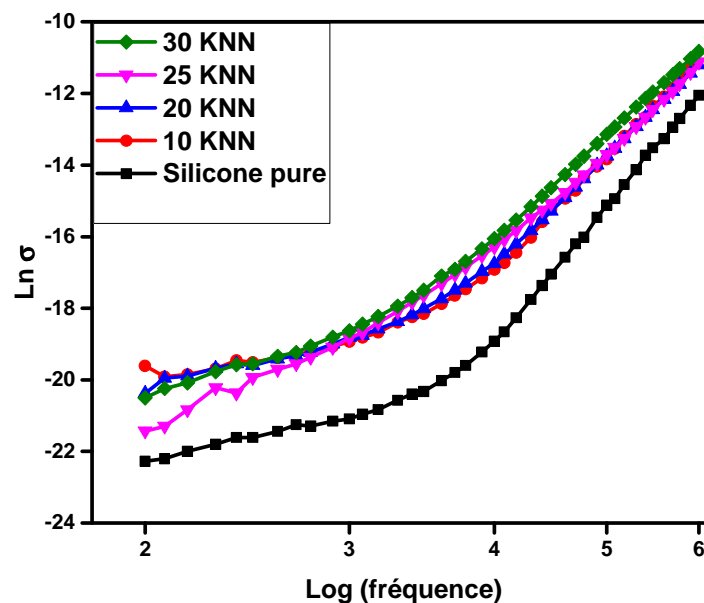


Figure III.10 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes températures des deux composites (5% et 25% KNN).

III.4 Conductivité électrique

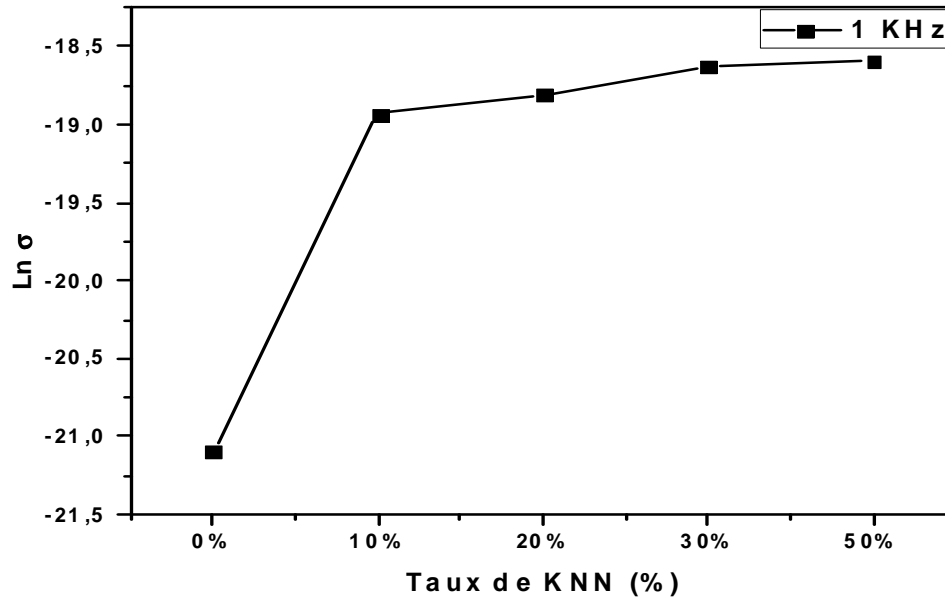
La figure III. 11 montre que toutes les courbes ont la même allure.

Pour des fréquences inférieures à 1000 Hz, la conductivité reste quasi constante, au-delà elles augmentent rapidement. La conductivité dépend de la fréquence et des phénomènes de relaxation dus aux porteurs de charges mobiles.



La figure III. 11.a : Conductivité en fonction du taux de charge à température ambiante.

On peut remarquer que la conductivité est proportionnelle aux taux de charge, comme le montre la figure (III.11.b).



La figure III.11.b : Conductivité en fonction du taux de charge à 1 KHz.

La figure III.12 montre que la conductivité diminue en fonction de la température. Cela indique que le processus de conduction est un processus activé thermiquement.

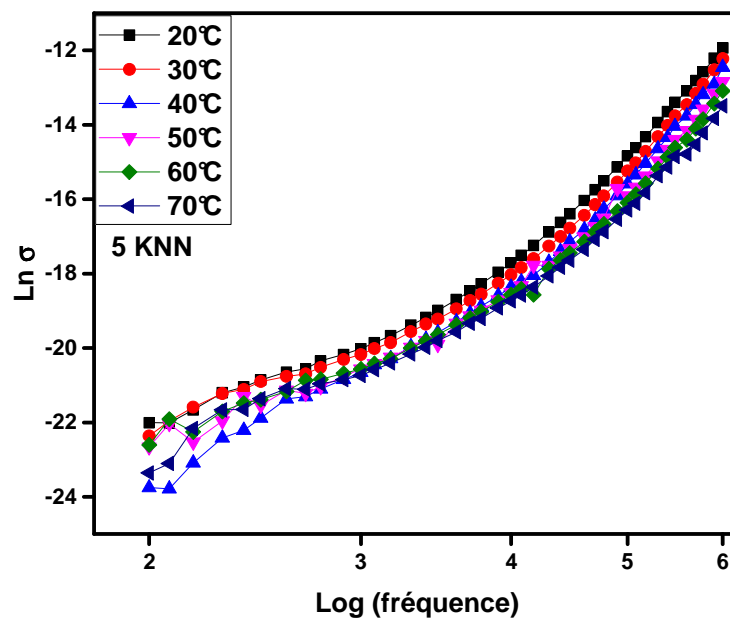
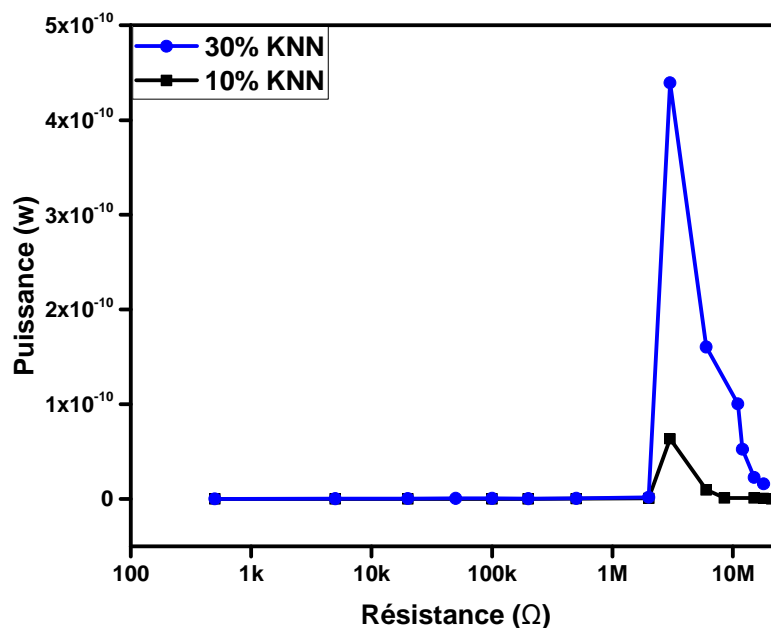
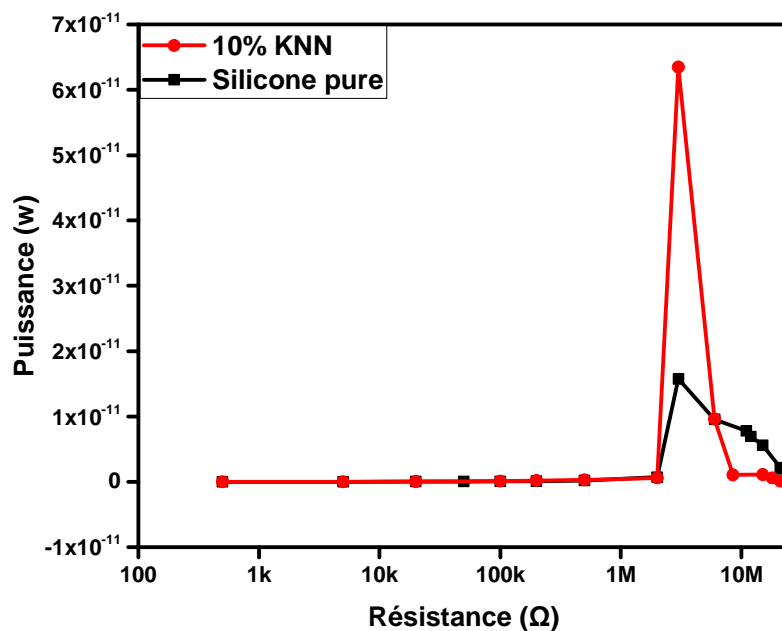


Figure III.12 : Variation de la conductivité du composite 5 KNN en fonction de la température.

III.5 Récupération d'énergie

La figure III.13 présente la variation de la puissance en fonction de la résistance récoltée par la silicone pure et les composites non polarisés silicone/ (10, 30 et 50%) KNN. Les puissances maximales correspondent à une résistance optimale. De plus on observe une augmentation de la puissance avec la quantité de KNN incorporée, plus le pourcentage massique augmente plus la puissance croît, ce qui peut être expliqué par les bonnes propriétés diélectriques.

On observe que la puissance reste quasi constante pour des résistances inférieures à $10^6 \Omega$, au-delà elle augmente jusqu'à atteindre la puissance maximale, puis elle diminue.



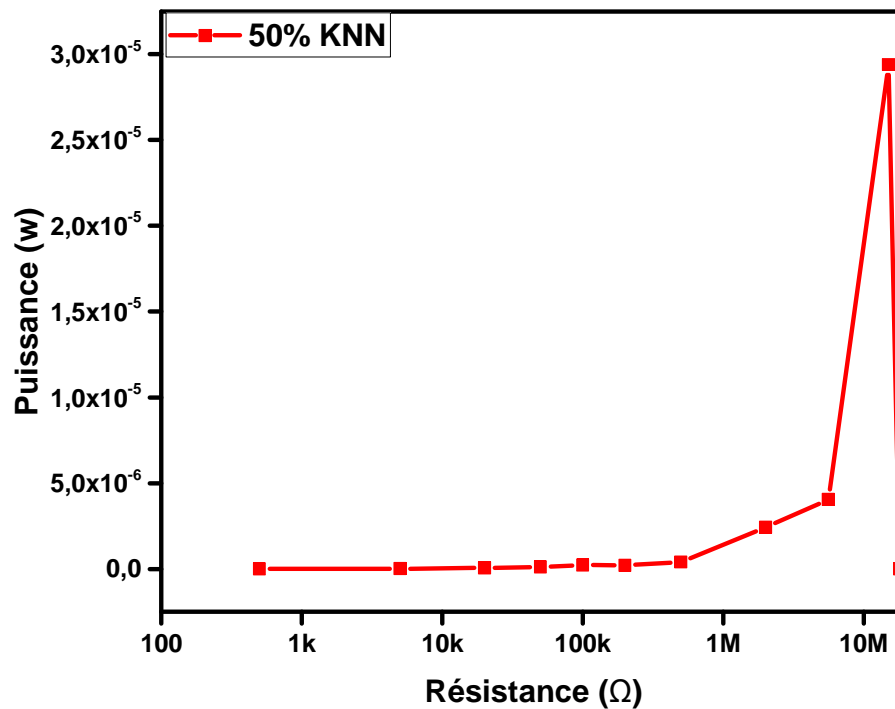


Figure III.13 : Variation de la puissance en fonction de la résistance pour différent taux de charge de KNN (0, 10, 30 et 50 %).

Les valeurs de puissance maximales et de la résistance optimal obtenues par ces composites sont illustrés dans le tableau [47].

Tableau III.1 : Densité de puissance

Composites	Résistance (Ω)	Densité de puissance maximale (W)
Silicone pure	$3 * 10^6$	$1,57 * 10^{-11}$
10 KNN	$3 * 10^6$	$6,35 * 10^{-11}$
30 KNN	$3 * 10^6$	$4,39 * 10^{-10}$
50 KNN	$1,5 * 10^7$	$2,94 * 10^{-5}$

✓ **Alimentation d'une lampe Led :**

En appliquant une force sur l'échantillon (manuellement), la led s'allume (voir figure III.14). Un courant de 19.88 A qui s'affiche sur l'ampèremètre s'accompagne d'un signal de tension de 2,70 V. Ce qui signifie qu'on a convertit l'énergie mécanique en une énergie électrique.

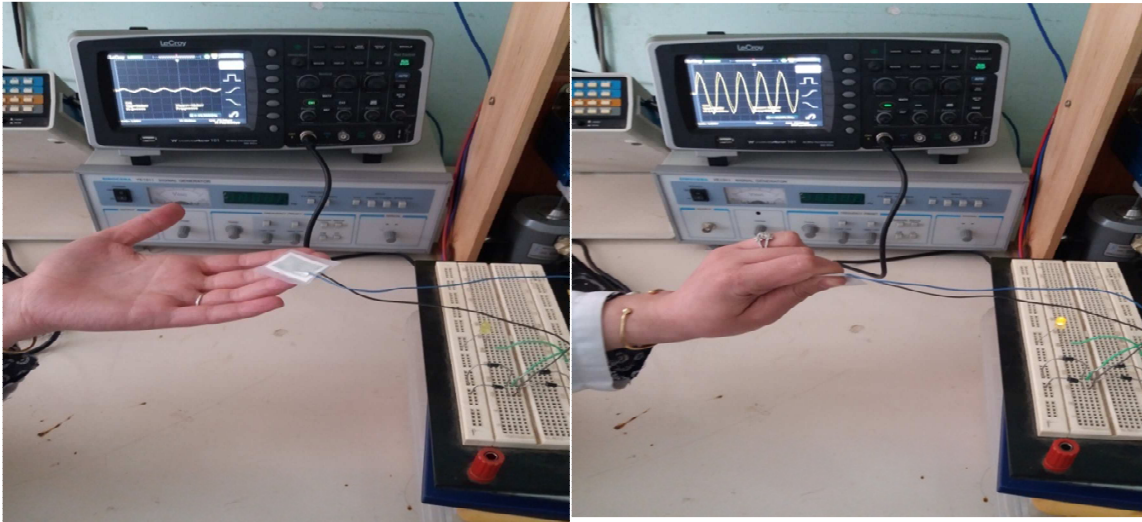


Figure III. 14 : Alimentation d'une led

Récupération d'énergie vibratoire :

Ce système de récupération d'énergie vibratoire traduit la conversion d'énergie mécanique en énergie électrique pour les composites 30 et 50% KNN.

Dans les figures III.15, on observe bien que pour le composite 30% KNN la led s'allume moins que celle de 50% KNN, ce qui se traduit par l'effet piézoélectrique direct qui est utilisée pour la conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique.



Figure III. 15 : a : échantillon 30 KNN, b : 50 KNN

Conclusion générale et perspectives

Comme nous l'avons déjà cité auparavant (dans l'introduction), l'objectif principal de ce travail est d'élaborer et d'étudier les propriétés diélectriques d'un nouveau matériau composite à matrice silicone dont le renfort est une poudre céramique exempte de plomb $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10}) \text{O}_3$ notée : KNN.

Suite à une étude bibliographique, nous nous sommes intéressées, dans un premier temps, à la synthèse et à la caractérisation physico-chimique des céramiques piézoélectriques exemptes de plomb de la composition stœchiométrique (abrégée : KNN). Ces céramiques élaborées par voie solide classique présentent des caractéristiques intéressantes pour les applications visées.

Les poudres issues de la voie solide ont été caractérisées par les différentes techniques d'analyse soient la diffraction des rayons-X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Les résultats des analyses par diffraction des rayons-X ont montré des pics correspondants à la structure pérovskite.

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

La caractérisation par la spectroscopie FTIR a montré la présence d'une bande d'absorption vers 510 cm^{-1} , caractéristique de KNN.

La deuxième partie de ce travail a été consacrée au processus d'élaboration des matériaux composites à matrice silicone renforcée par la poudre céramique synthétisée "KNN" à différents pourcentages massiques (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 et 50%).

Les composites élaborés ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

D'autre part, une caractérisation par impédancemétrie (permittivité, indice de perte et conductivité) a été menée sur des films. Les mesures ont été effectuées à la température ambiante et à différentes fréquences allant de 10^2 à 10^6 Hz pour différents taux de charges en KNN (5, 10, 15, 20, 25, 30, 40 et 50%). Les mêmes mesures ont été effectuées aussi, à température variable.

Conclusion générale et perspectives

La caractérisation par spectroscopie d'impédance des films composites métallisés a montré une augmentation de la constante diélectrique avec faibles pertes diélectriques lorsque le taux de KNN augmente dans le polymère.

L'issue de l'élaboration et la caractérisation de notre matériau composite, nous l'avons testé pour une application de récupération d'énergie se basant sur la détermination de la puissance récupérée à partir de la tension générée par les quatre échantillons (silicone pure, 10, 30 et 50% KNN)

Une augmentation de la densité de puissance avec la teneur en KNN a été observée. Autrement dit, la densité de puissance est proportionnelle à la teneur en KNN, ce qui est une performance pour ce matériau composite.

En perspectives, l'idée serait d'incorporer des charges conductrices telles que : le graphène, fibres de carbone à ce nouveau matériau composite. Aussi, il serait judicieux de polariser les échantillons afin d'améliorer leurs propriétés électriques et diélectriques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]: O.Sugiyama S. Kancko X.X.Wang, K. Murakami. "Piezoelectric properties, densification behavior and microstructural evolution of low temperature sintered PZT ceramics with sintering aids", Journal of the European Ceramic Society, 21(10-11): 1367_1370.2001.
- [2]: R.K. Goyal, S.S. Katkade, D.M. Mule, "Dielectric, mechanical and thermal properties of polymer/BaTiO₃ composites for embedded capacitor", Compos. Part B Eng. 44, 128-132, 2013.
- [3]: H.F.HpfmannQ.Zhang, Y.Liu, K.L.Ren. "Investigation of electrostrictive polymers for energy harvesting. iee transactions on ultrasonics", ferroelectrics, and frequency control, 52 (12) 2411-2417, 2003
- [4]: P. Muralt, "Ferroelectric thin films for micro-sensors and actuators", a review. Journal of micromechanics and microengineering, 10(2): 136, 2000.
- [5]: S. Ramesh, B.A. Shutzberg, C. C. Huang, J. Gao and E. P. Giannelis, "Dielectric nanocomposites for integral thin film capacitors: Materials design, fabrication and integration issues," IEEE Trans. Adv. Packag., vol. 26, no. 1, p. 17–24, 2003.
- [6]: Q. Wang and L. Zhu, "Polymer nanocomposites for electrical energy storage," J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys., vol. 49, no. 20, p. 1421–1429, 2011.
- [7]: ZAPATA-MASSOT Céline, "synthèse de matériaux composites par co-broyage en voie sèche. caractérisation des propriétés physico-chimiques et d'usages des matériaux ", Thèse doctorat, p 9 et 10, 2004
- [8]: A. Barlow, "The chemistry of polyethylene insulation", IEEE, Electrical Insulation Magazine, Vol. 7, N° 1, p. 8-19, 1991.
- [9]: L. Boudou, J. Guastavino, "Influence of temperature on low-density polyethylene films through conduction measurement", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 35, p. 1555-1561, 2002.
- [10]: Ging LU, "caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de fréquence micro-ondes", soutenue pour obtenir le grade de docteur de l'université, spécialité micro et nano technologies, acoustique et télécommunication, à l'université de Lille 1 science et technologie, p 20, 2011.
- [11]: Techniques de l'ingénieur, "Effets des nanostructures et microstructures", Réf. Internet : AF6632, 2nde édition,
- [12]: ZERKAK Mounir, SOUAMI Islam, "Étude de la tenue diélectrique du matériau polyéthylène utilisé dans l'isolant électrique". En vue de l'obtention du diplôme de Master en Électrotechnique Option : Électromécanique / Commande des Systèmes Électriques à la

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Faculté de Technologie Département de Génie Électrique Laboratoire de Génie Électrique de Bejaia, 2017.

[13]: B. Jaffe, W. R. Cook and H. Jaffe, “Piezoelctric ceramics. London: Academic Press”, p 317, 1971.

[14]: J. Holterman and P. Groen, “An Introduction to Piezoelectric Materials and Applications”, April 2013 ed. Apeldoorn, NL: Stichting Applied Piezo, 2013.

[15]: J. C. Mage, M. Labeyrie, “Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences”, *L’onde électrique*, 70, 5, p 6-13, 1990.

[16]: Kittel, “Introduction to solid state physics”, John Wiley and son, New York, 1961.

[17]: Techniques de l’ingénieur, “Céramiques pour composants électroniques”, *Traité Electronique - E1820*,

[18]: S. J. Harrison J.S., and St Clair T., “Novel Polymeric Elastomers for Actuation”, *Proc of 12th ISAF*, vol. 2, pp. 811-814, 2000.

[19]: C. K. K., “dielectric phenomena in solids: With Emphasis on Physical Concepts of Electronic Processes”, USA: Elsevier Academic Press, 2004.

[20]: N. Guo, S. A. DiBenedetto, P. Tewan, M. T. Lanagan, M. A. Ratner, and T. J. Merks, “Nanoparticle, Size, Shape, and Interfacial Effects on Leakage Current Density, Permittivity, and Breakdown Strength of Metal Oxide-Polyolefin Nanocomposites: Experiment and Theory,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 4, p 1567–1578, 2010.

[21]: P. H. Mutin. G. Guerrero, and A. Vioux, “Hybrid materials from organophosphorus coupling molecules,” *J. Mater. Chem.*, vol. 15, no. 35–36, pp. 3761–3768, 2005.

[22]: Mohammad Yaghoobi, “L’effet de la taille et de l’agglomération des charges de CCTO sur les propriétés diélectriques des composites CCTO-époxy, *Maîtrise en génie des matériaux et de la métallurgie*”, (M. Sc.) Québec, Canada, 2018

[23]: S. V. SIDDABATTUNI, “Interfacial Effects on Dielectric Properties of Polymer-Particle Nanocomposites”, *Missouri Univ. Sci. Technol*, 2001.

[24]: E. Boucher. Thèse doctorat, Université de Lyon, n° 02 ISAL 0088, 2002.

[25] : P. Curie, J. Curie. “Développement par compression de l’électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées”, *Comptes Rendus des Séances de l’Académie des Sciences Paris*, Tome 91, p. 294, 1880.

[26]: BabaWague. “Matériaux sans plomb micro structurés pour la récupération d’énergie”, *Autre. Université de Lyon*, 2018.

[27]: A. I. Kingon, P. J. Terblanche et J. B. Clark, “*Ceramics Intn*”, 8, 108, 1982.

[28]: R. H. Mitchell, “*Perovskites: Modern and Ancient*”, *Almaz Press*, 2002.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [29]: J. White, S. K. De and K. Naskar, "Rubber Technologist's Handbook", Volume 2, ed: Smithers Rapra Technology.
- [30]: R. J. Schaefer, "Mechanical properties of rubber", Harris 'Shock and Vibration Handbook (5th edn), Harris CM, Piersol AG (eds). McGraw-Hill: New York, 2002
- [31]: P. Zhao, BP Zhang and JF Li, "Enhanced dielectric and piezoelectric properties in LiTaO₃-doped lead-free (K,Na)NbO₃ ceramics by optimizing sintering temperature", *Scripta Materialia* 58, 429–432, 2008.
- [32]: M. SAIDI, "Effets des conditions de synthèse sur les propriétés diélectriques, ferroélectriques et piézoélectriques de la composition [(Na_{0.535} K_{0.480})_{0.966} Li_{0.058}](Nb_{0.90} Ta_{0.10})₃" soutenue pour obtenir le grade de docteur de l'université, spécialité chimie de l'environnement, à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2017.
- [33]: A. K. Jonscher, "Dielectric Relaxation in Solids", Chelsea Dielectric Press, London, 1993.
- [34]: M-S, Samuel, J. KOSHY, A. CHANDRAN, K.C. GEORGE, "Dielectric behavior and transport properties of ZnO nanorods", *Physica B*, 406, 4471-4477, 2014.
- [35]: S-P Beeby, MJ Tudor and NM White "Energy harvesting vibration sources for microsystems applications", *Measurement Science & Technology*, 17(12): R175–R195, 2006.
- [36]: A. Joseph, Paradiso. Thad Starner, "Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronic", 2005.
- [37]: Gyorgy D Szarka and all, "Review of power conditioning for kinetic energy harvesting, *IEEE transaction on power electronic*", 27 (2), 803-85, 2011.
- [38]: N. Kumada, T. Kyoda, Y. Yonesaki and T. Takei, "Preparation of KNbO₃ by hydrothermal reaction", *Mater. Res. Bull.*, 42, 1856-1962, 2007.
- [39]: Reaney, I.M., "Octahedral tilting, domain structure and piezoelectricity in perovskites and related ceramics", *Journal of Electroceramics*, 19(1), p 3-10, 2007.
- [40]: Gaboury, S.R.; Urban, M.W, "Quantitative analysis of the Si-H groups formed on poly(dimethylsiloxane) surfaces: An ATR FTIR", approach, *Polymer (Guildf.)*, 33, 5085–5089, [CrossRef], 1992.
- [41]: Fábio AB Silva, Fatima A Chaga-Silva, Fabio H Florenzato and Fabio L Pisseti, "Poly(dimethylsiloxane) and Poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions", *Journal of the Brazilian Chemical Society* Vol. 27, No. 12, 2181-2191, 2016.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [42]: Leah M. Johnson, Lu Gao, C Wyatt Shields IV, Mararet Smith, Kirill Efimenko and Kevin Cushina, “Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations”, *J. Nanobiotechnol*, 11, 22, [CrossRef] [PubMed], 2013.
- [43]: Pissetti, F. L.; Magosso, H. A.; Yoshida, I. V.; Gushikem, Y.; Myernyi, S. O.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci*, 314, 38, 2007.
- [44]: Silva, F.A.; Chagas-Silva, F.A.; Florenzano, F.H.; Pissetti, F.L. Poly(dimethylsiloxane) and Poly [vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions. *J. Braz. Chem. Soc.*, 27, 2181–2191, [CrossRef], 2016.
- [45]: Abdelkader Rjafallah, Abdelowahed Hajjaji, Fouad Belhora, Daniel Guvomar and Laurence, “Mechanical energy harvesting using polyurethane/lead zirconate titanate composites”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 52(9), 1171–1182, 2018.
- [46]: C. Ennawaoui and all, “Dielectric and mechanical Optimization Properties of Porous Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Copolymr Films for Pseudo-Piezoelctric Effect”, Published online in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com), Society of Plastics Engineers, 2019, DOI :10.1002/pen25132
- [47]: Abdelkader Rjafallah and all, « Mechanical energy harvesting using polyurethane/lead zirconate titanate composites”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 52(9) 1171–1182, 2018.

Annexes

Tableaux de valeurs des propriétés diélectriques des composites silicone/KNN :

- ✓ Tableau de valeurs de permittivité relative et des pertes diélectriques en fonction du taux de KNN à 1 KHz

Composites	Permittivité relative	Pertes diélectriques
0% KNN	6,28795	0,00198
10% KNN	11,29094	0,00958
20% KNN	12,76939	0,00956
30% KNN	14,07455	0,0104
50% KNN	16,49617	0,00916

- ✓ Tableau de valeurs de permittivité relative des différents composites silicone/KNN en fonction de la fréquence à température ambiante.

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Permittivité relative						
		Silicone pure	5 KNN	10 KNN	20 KNN	25 KNN	30 KNN	50 KNN
100	2	6,13747	6,34847	11,06767	12,58937	12,76786	13,83296	16,3
120	2,07918	6,16231	6,35459	11,14056	12,61074	12,75575	13,88376	16,43073
150	2,17609	6,17591	6,38115	11,15322	12,70929	12,84793	13,9276	16,50617
200	2,30103	6,18719	6,38384	11,21751	12,71297	12,87168	14,0117	16,51563
250	2,39794	6,2	6,38408	11,25948	12,7175	12,89433	14,01393	16,5151
300	2,47712	6,26586	6,40465	11,28741	12,75588	12,88504	14,06991	16,51769
400	2,60206	6,26669	6,41048	11,28987	12,76264	12,8941	14,07661	16,52572
500	2,69897	6,27558	6,41156	11,29378	12,7664	12,90801	14,08705	16,52492
600	2,77815	6,28048	6,41358	11,29379	12,76862	12,91004	14,08875	16,51233
800	2,90309	6,28784	6,41696	11,2937	12,76879	12,90512	14,08241	16,50438
1000	3	6,28795	6,41529	11,29094	12,76939	12,88394	14,07455	16,49617
1200	3,07918	6,28798	6,41647	11,29232	12,7652	12,8816	14,07107	16,48787
1500	3,17609	6,2939	6,41756	11,28979	12,76332	12,87191	14,06598	16,46805
2000	3,30103	6,29455	6,41571	11,29063	12,75503	12,85684	14,04777	16,45439
2500	3,39794	6,29448	6,41414	11,28488	12,74887	12,84379	14,03527	16,44109
3000	3,47712	6,2952	6,4148	11,26769	12,74315	12,82692	14,0242	16,42073
4000	3,60206	6,29517	6,41344	11,26739	12,73349	12,80754	14,00313	16,4043
5000	3,69897	6,29549	6,40804	11,26685	12,72545	12,78848	13,98492	16,38921
6000	3,77815	6,29517	6,40535	11,26048	12,71759	12,77341	13,96894	16,36618
8000	3,90309	6,2952	6,40123	11,24406	12,70476	12,74817	13,9434	16,34823
10000	4	6,29549	6,39764	11,23501	12,70519	12,71943	13,9209	16,33413
12000	4,07918	6,29535	6,3945	11,23478	12,68553	12,71068	13,90135	16,31386
15000	4,17609	6,2943	6,39053	11,21774	12,67305	12,68841	13,87537	16,28895
20000	4,30103	6,29281	6,3847	11,12752	12,65561	12,65943	13,83814	16,26815
25000	4,39794	6,29103	6,37961	11,18184	12,63937	12,63576	13,8052	16,25154
30000	4,47712	6,28849	6,37557	11,16442	12,62552	12,63513	13,77707	16,22289
40000	4,60206	6,2845	6,36835	11,15084	12,60091	12,61615	13,72717	16,20003
50000	4,69897	6,28113	6,35977	11,13772	12,57962	12,55889	13,68413	16,18092

Annexes

60000	4,77815	6,28135	6,35712	11,11608	12,56099	12,53834	13,64708	16,14825
80000	4,90309	6,2717	6,34822	11,23647	12,52979	12,50444	13,58352	16,11986
100000	5	6,26597	6,34003	11,08117	12,50294	12,47733	13,53048	16,09673
120000	5,07918	6,2659	6,33319	11,06061	12,47679	12,45374	13,48424	16,06638
150000	5,17609	6,25255	6,32458	11,03414	12,44747	12,42585	13,42817	16,0212
200000	5,30103	6,24247	6,31248	11,02877	12,40678	12,38843	13,3538	15,99228
250000	5,39794	6,22451	6,30142	10,98611	12,37412	12,35804	13,2955	15,96237
300000	5,47712	6,21124	6,29232	10,95397	12,34677	12,3325	13,24783	15,91755
400000	5,60206	6,21098	6,27764	10,92335	12,34378	12,33242	13,17488	15,87791
500000	5,69897	6,19858	6,26442	10,89596	12,27027	12,29313	13,11873	15,84497
600000	5,77815	6,18788	6,2548	10,85491	12,24197	12,25985	13,07337	15,78702
800000	5,90309	6,16949	6,23352	10,8	12,19581	12,23149	13,00231	15,74274
1000000	6	6,15419	6,23359	10,75	12,15982	12,14579	12,9491	15,74274

- ✓ Tableau de valeurs des pertes diélectriques des différents composites silicone/KNN en fonction de la fréquence à température ambiante.

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Pertes diélectriques						
		Silicone pure	5 KNN	10 KNN	20 KNN	25 KNN	30 KNN	50 KNN
100	2	0,00621	0,00648	0,02	0,02027	0,01695	0,02137	0,01868
120	2,07918	0,006	0,00592	0,0195	0,02057	0,01663	0,0175	0,01868
150	2,17609	0,0055	0,00588	0,019	0,02166	0,01654	0,01633	0,01519
200	2,30103	0,005	0,00581	0,0185	0,02024	0,01582	0,01661	0,01447
250	2,39794	0,0047	0,00528	0,018	0,01826	0,0138	0,01621	0,01448
300	2,47712	0,00395	0,00472	0,01782	0,0145	0,01028	0,01376	0,01246
400	2,60206	0,0035	0,00454	0,01512	0,01308	0,00964	0,01273	0,01112
500	2,69897	0,00338	0,0042	0,01306	0,01142	0,00901	0,01133	0,01006
600	2,77815	0,00271	0,00412	0,01209	0,01049	0,00899	0,01127	0,01031
800	2,90309	0,00233	0,00367	0,01042	0,00985	0,00896	0,01085	0,00946
1000	3	0,00198	0,00356	0,00958	0,00956	0,00929	0,0104	0,00916
1200	3,07918	0,00188	0,00346	0,00891	0,00843	0,00895	0,01042	0,00899
1500	3,17609	0,00171	0,00343	0,00822	0,008	0,00953	0,01033	0,00875
2000	3,30103	0,00167	0,00359	0,0082	0,00739	0,00977	0,01037	0,00877
2500	3,39794	0,00158	0,0036	0,00761	0,00714	0,01009	0,01053	0,00862
3000	3,47712	0,00142	0,00364	0,00692	0,00709	0,01022	0,01078	0,0086
4000	3,60206	0,00144	0,00376	0,00692	0,00704	0,01066	0,01121	0,00864
5000	3,69897	0,00145	0,00414	0,00692	0,00718	0,01102	0,01168	0,00866
6000	3,77815	0,00147	0,00429	0,00692	0,00725	0,01126	0,01209	0,00866
8000	3,90309	0,0016	0,00461	0,00707	0,00754	0,0117	0,01296	0,00879
10000	4	0,00173	0,00484	0,00719	0,00752	0,01195	0,01374	0,00887
12000	4,07918	0,00188	0,00504	0,0072	0,00821	0,01227	0,01447	0,00897
15000	4,17609	0,00223	0,00538	0,00771	0,00869	0,01261	0,01546	0,00919
20000	4,30103	0,00278	0,00587	0,00773	0,0095	0,01352	0,01691	0,00954
25000	4,39794	0,00329	0,00629	0,0091	0,01024	0,01354	0,01819	0,00986

Annexes

30000	4,47712	0,00376	0,00665	0,00983	0,01088	0,01352	0,01924	0,01016
40000	4,60206	0,00453	0,00726	0,01051	0,01191	0,01384	0,02094	0,01067
50000	4,69897	0,00527	0,00784	0,01101	0,0128	0,01475	0,02233	0,01119
60000	4,77815	0,00528	0,00832	0,01199	0,01351	0,01509	0,0234	0,01163
80000	4,90309	0,00692	0,00917	0,01278	0,01498	0,01566	0,025	0,01239
100000	5	0,00778	0,00976	0,01334	0,01546	0,01612	0,0261	0,01288
120000	5,07918	0,00778	0,01039	0,01428	0,01601	0,01643	0,02677	0,01345
150000	5,17609	0,00926	0,01119	0,01523	0,0168	0,01698	0,0276	0,01421
200000	5,30103	0,01	0,01228	0,01701	0,01768	0,01775	0,02842	0,01509
250000	5,39794	0,011	0,01334	0,01739	0,01839	0,01844	0,02892	0,01604
300000	5,47712	0,012	0,0143	0,01772	0,01898	0,01911	0,02892	0,01687
400000	5,60206	0,01297	0,0155	0,01854	0,01898	0,01912	0,02849	0,01698
500000	5,69897	0,01396	0,0165	0,01949	0,01912	0,01907	0,02843	0,0178
600000	5,77815	0,01482	0,01699	0,02034	0,01947	0,01974	0,02834	0,01854
800000	5,90309	0,01611	0,018	0,02236	0,01993	0,02036	0,02804	0,01964
1000000	6	0,01705	0,01801	0,023	0,02019	0,02195	0,0277	0,02033

- ✓ Tableau de valeurs de permittivité relative en fonction de la fréquence à différentes température (de 20 à 70 °C) du composite 5% KNN

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Permittivité relative			
		20 °C	30 °C	40 °C	70 °C
100	2	5,95773	5,97139	6,02989	6,03538
120	2,07918	5,96439	5,98602	6,0346	6,03808
150	2,17609	5,99118	6,01343	6,06825	6,05908
200	2,30103	6,01318	6,03059	6,08067	6,0898
250	2,39794	6,01684	6,035	6,09176	6,09155
300	2,47712	6,0242	6,0443	6,09346	6,09779
400	2,60206	6,0248	6,04537	6,09643	6,09925
500	2,69897	6,02605	6,04425	6,1004	6,10379
600	2,77815	6,02797	6,04426	6,10145	6,1055
800	2,90309	6,02546	6,04335	6,10225	6,108
1000	3	6,02326	6,04007	6,10159	6,10986
1200	3,07918	6,02239	6,04059	6,10114	6,11212
1500	3,17609	6,02183	6,04056	6,10096	6,11272
2000	3,30103	6,01807	6,04014	6,09877	6,11177
2500	3,39794	6,01538	6,03739	6,0989	6,1117
3000	3,47712	6,01301	6,03334	6,09625	6,11156
4000	3,60206	6,00861	6,02996	6,09346	6,11017
5000	3,69897	6,00499	6,02706	6,09148	6,10947
6000	3,77815	6,00167	6,02455	6,08931	6,10895
8000	3,90309	5,99637	6,02065	6,08628	6,10741
10000	4	5,99222	6,01817	6,08482	6,107

Annexes

12000	4,07918	5,98898	6,01587	6,08304	6,10665
15000	4,17609	5,98427	6,01242	6,07599	6,10536
20000	4,30103	5,97785	6,00785	6,07188	6,10368
25000	4,39794	5,97248	6,00408	6,06842	6,10222
30000	4,47712	5,96805	6,00115	6,06581	6,10131
40000	4,60206	5,96042	5,99623	6,06218	6,09939
50000	4,69897	5,9541	5,99205	6,05991	6,09817
60000	4,77815	5,94884	5,98863	6,05664	6,09723
80000	4,90309	5,93949	5,98284	6,05291	6,0958
100000	5	5,93137	5,97775	6,04869	6,09416
120000	5,07918	5,92404	5,97318	6,04548	6,08907
150000	5,17609	5,91508	5,96746	6,04154	6,08764
200000	5,30103	5,90221	5,96153	6,03585	6,08485
250000	5,39794	5,89126	5,95229	6,031	6,08426
300000	5,47712	5,88143	5,94615	6,02682	6,08293
400000	5,60206	5,86629	5,93548	6,02068	6,08244
500000	5,69897	5,85297	5,92767	6,01416	6,08014
600000	5,77815	5,84066	5,92024	6,00847	6,07903
800000	5,90309	5,81917	5,90472	6	6,07529
1000000	6	5,80059	5,89161	5,98696	6,07174

- ✓ Tableau de valeurs de permittivité relative en fonction de la fréquence à différentes température (de 20 à 70 °C) du composite 25% KNN

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Permittivité relative				
		20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
100	2	10,69441	10,91291	10,91455	10,9858	12,64959
120	2,07918	10,70852	10,94463	10,92088	11,01298	12,65841
150	2,17609	10,80259	10,99955	10,97634	11,11157	12,72083
200	2,30103	10,82537	11,04251	11,02259	11,13727	12,7652
250	2,39794	10,85676	11,04353	11,02454	11,14305	12,77856
300	2,47712	10,86466	11,06931	11,05251	11,16602	12,79497
400	2,60206	10,87026	11,07548	11,05649	11,1718	12,8
500	2,69897	10,87793	11,08181	11,06353	11,1793	12,83
600	2,77815	10,8589	11,07743	11,06813	11,18008	12,84
800	2,90309	10,84993	11,07712	11,06063	11,17938	12,83
1000	3	10,83872	11,06438	11,05907	11,17891	12,82
1200	3,07918	10,83665	11,05876	11,04673	11,17149	12,81
1500	3,17609	10,82982	11,05196	11,04759	11,16758	12,79
2000	3,30103	10,79691	11,03728	11,03532	11,15727	12,77
2500	3,39794	10,79722	11,02493	11,02572	11,14774	12,76
3000	3,47712	10,77911	11,01493	11,01736	11,14055	12,74685
4000	3,60206	10,73753	10,99548	11,00181	11,12782	12,73138

Annexes

5000	3,69897	10,71581	10,97923	10,98845	11,11555	12,73177
6000	3,77815	10,69701	10,96588	10,96908	11,10555	12,70747
8000	3,90309	10,69709	10,94447	10,95853	11,08923	12,6888
10000	4	10,64561	10,92799	10,94408	11,07696	12,67513
12000	4,07918	10,62704	10,91432	10,93213	11,0661	12,66373
15000	4,17609	10,60379	10,89643	10,9183	11,05243	12,66419
20000	4,30103	10,57395	10,87432	10,89674	11,03478	12,64927
25000	4,39794	10,55085	10,85698	10,88158	11,02056	12,61435
30000	4,47712	10,53267	10,84331	10,86955	11,01009	12,60303
40000	4,60206	10,50375	10,82182	10,85049	10,99291	12,58428
50000	4,69897	10,48157	10,80604	10,8362	10,97978	12,57053
60000	4,77815	10,46323	10,79347	10,82526	10,9697	12,56037
80000	4,90309	10,43477	10,77331	10,80776	10,95385	12,54366
100000	5	10,41221	10,75706	10,79448	10,94166	12,53124
120000	5,07918	10,39296	10,74378	10,783	10,9315	12,52116
150000	5,17609	10,36978	10,72902	10,7705	10,92041	12,5103
200000	5,30103	10,33894	10,70933	10,75472	10,90643	12,49663
250000	5,39794	10,31385	10,69355	10,74206	10,89565	12,48639
300000	5,47712	10,2939	10,68027	10,73191	10,88721	12,47811
400000	5,60206	10,25876	10,66074	10,7316	10,87518	12,46788
500000	5,69897	10,22999	10,64371	10,70488	10,86526	12,46827
600000	5,77815	10,20444	10,62848	10,69324	10,85651	12,45194
800000	5,90309	10,15956	10,60129	10,67316	10,84003	12,43718
1000000	6	10,12058	10,57684	10,65512	10,82549	12,42523

- ✓ Tableau de valeurs des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes température (de 20 à 70 °C) du composite 5% KNN

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Pertes diélectriques					
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
100	2	0,00833	0,00581	0,00106	0,00284	0,00452	0,00213
120	2,07918	0,00882	0,00728	0,00116	0,00307	0,00454	0,0023
150	2,17609	0,00898	0,00839	0,00186	0,00325	0,00459	0,0047
200	2,30103	0,00923	0,00903	0,00272	0,0035	0,0055	0,00575
250	2,39794	0,00889	0,00857	0,00287	0,004	0,00555	0,00566
300	2,47712	0,00872	0,0083	0,00307	0,0043	0,00508	0,00519
400	2,60206	0,00807	0,00717	0,00317	0,0045	0,00474	0,00511
500	2,69897	0,0075	0,00651	0,00329	0,0042	0,00451	0,00402
600	2,77815	0,00727	0,00609	0,00329	0,0039	0,00439	0,00385
800	2,90309	0,00646	0,00562	0,00328	0,00374	0,00385	0,00332
1000	3	0,00604	0,00516	0,00315	0,00347	0,00346	0,00289
1200	3,07918	0,00592	0,00503	0,00323	0,00334	0,00334	0,00283
1500	3,17609	0,00571	0,00474	0,00304	0,00317	0,00305	0,00271

Annexes

2000	3,30103	0,0057	0,00476	0,00316	0,0031	0,00305	0,00259
2500	3,39794	0,0056	0,00468	0,00307	0,00298	0,00296	0,00247
3000	3,47712	0,00565	0,00445	0,00307	0,00298	0,00292	0,00248
4000	3,60206	0,00567	0,00441	0,00308	0,00297	0,00284	0,00234
5000	3,69897	0,00575	0,00441	0,00308	0,00289	0,00274	0,00235
6000	3,77815	0,00577	0,00435	0,0031	0,0028	0,0027	0,00223
8000	3,90309	0,00596	0,0044	0,0031	0,00278	0,00265	0,00223
10000	4	0,0061	0,0044	0,00312	0,00274	0,00257	0,00215
12000	4,07918	0,00622	0,00446	0,00303	0,00272	0,00251	0,0021
15000	4,17609	0,0065	0,00455	0,00287	0,00277	0,00255	0,00208
20000	4,30103	0,007	0,00478	0,00306	0,00283	0,00257	0,00211
25000	4,39794	0,00729	0,00496	0,00329	0,00289	0,0026	0,00213
30000	4,47712	0,00763	0,00515	0,00356	0,00295	0,00263	0,00215
40000	4,60206	0,00821	0,00548	0,00369	0,00305	0,00268	0,00216
50000	4,69897	0,00878	0,00584	0,00383	0,00321	0,00279	0,00225
60000	4,77815	0,00928	0,00615	0,00429	0,00333	0,00288	0,0023
80000	4,90309	0,01014	0,00671	0,00462	0,00356	0,00305	0,00243
100000	5	0,01089	0,00722	0,00506	0,00365	0,00307	0,00248
120000	5,07918	0,01141	0,00751	0,00539	0,00385	0,0032	0,00248
150000	5,17609	0,01225	0,00816	0,00588	0,00417	0,00344	0,00264
200000	5,30103	0,01344	0,00913	0,00653	0,00469	0,00382	0,00312
250000	5,39794	0,01447	0,00989	0,007	0,0051	0,00417	0,00315
300000	5,47712	0,01547	0,01066	0,00797	0,00556	0,00448	0,00348
400000	5,60206	0,01585	0,01082	0,00791	0,00533	0,00417	0,0028
500000	5,69897	0,01683	0,0117	0,00863	0,00575	0,00449	0,0029
600000	5,77815	0,01778	0,01261	0,00937	0,00631	0,00483	0,0033
800000	5,90309	0,01925	0,0139	0,00933	0,00719	0,00553	0,00367
1000000	6	0,02043	0,01508	0,01179	0,00799	0,0062	0,00411

- ✓ Tableau de valeurs des pertes diélectriques en fonction de la fréquence à différentes température (de 20 à 70 °C) du composite 25% KNN

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Pertes diélectriques				
		20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
100	2	0,00207	0,00543	0,00355	0,00263	0,00221
120	2,07918	0,00369	0,00552	0,00416	0,00442	0,00364
150	2,17609	0,005	0,00618	0,00568	0,00519	0,00698
200	2,30103	0,00716	0,00802	0,00712	0,00655	0,00869
250	2,39794	0,00862	0,00838	0,0076	0,00706	0,0088
300	2,47712	0,00977	0,00851	0,00811	0,00708	0,00897
400	2,60206	0,00967	0,00897	0,00827	0,00718	0,00879
500	2,69897	0,01022	0,00907	0,00815	0,00728	0,00841
600	2,77815	0,0102	0,00892	0,0081	0,00737	0,00834

Annexes

800	2,90309	0,01101	0,00886	0,00808	0,00728	0,00808
1000	3	0,01151	0,00903	0,00813	0,00716	0,00807
1200	3,07918	0,01139	0,0094	0,00818	0,00722	0,00806
1500	3,17609	0,01191	0,00949	0,00811	0,00734	0,008
2000	3,30103	0,01299	0,00984	0,00836	0,00752	0,00809
2500	3,39794	0,01306	0,01002	0,00851	0,00753	0,00803
3000	3,47712	0,0134	0,01017	0,00868	0,00773	0,00817
4000	3,60206	0,0142	0,01049	0,00897	0,00797	0,00821
5000	3,69897	0,01452	0,0107	0,00915	0,00817	0,00822
6000	3,77815	0,0147	0,01075	0,00923	0,00821	0,00832
8000	3,90309	0,01469	0,01091	0,00944	0,00836	0,00838
10000	4	0,01506	0,01096	0,00949	0,00842	0,00836
12000	4,07918	0,01513	0,01095	0,00951	0,00845	0,00833
15000	4,17609	0,01522	0,01101	0,00956	0,0085	0,00834
20000	4,30103	0,01532	0,01102	0,0096	0,00856	0,00835
25000	4,39794	0,01539	0,01103	0,00958	0,00856	0,00827
30000	4,47712	0,01544	0,01099	0,00954	0,00852	0,00817
40000	4,60206	0,01553	0,01093	0,00943	0,00841	0,00799
50000	4,69897	0,0157	0,01093	0,00939	0,00837	0,00787
60000	4,77815	0,01585	0,01093	0,00932	0,00829	0,00774
80000	4,90309	0,01615	0,01098	0,00926	0,00817	0,00754
100000	5	0,01647	0,01104	0,00923	0,00809	0,00739
120000	5,07918	0,01666	0,01104	0,00914	0,00792	0,00715
150000	5,17609	0,01716	0,01123	0,00915	0,00789	0,00705
200000	5,30103	0,01788	0,01159	0,0093	0,00789	0,00694
250000	5,39794	0,0186	0,012	0,00951	0,00797	0,00694
300000	5,47712	0,01934	0,01246	0,00979	0,00816	0,007
400000	5,60206	0,01942	0,01221	0,00978	0,00739	0,00612
500000	5,69897	0,02019	0,01271	0,00952	0,00747	0,0061
600000	5,77815	0,021	0,01337	0,00992	0,00773	0,00626
800000	5,90309	0,02217	0,01445	0,01062	0,00814	0,0065
1000000	6	0,02307	0,01539	0,01139	0,00858	0,00681

Tableaux de valeurs de la conductivité des composites silicone/KNN :

- ✓ Tableau de valeurs de la conductivité en fonction du taux de charge à température ambiante

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Conductivité				
		Silicone pure	10 KNN	20 KNN	25 KNN	30 KNN
100	2	-22,27525	-17,46023	-20,37368	-21,42986	-20,5
120	2,07918	-22,2	-18,10486	-19,95265	-21,29591	-20,2408
150	2,17609	-22	-17,97014	-19,89269	-20,83443	-20,08335
200	2,30103	-21,8	-19,93968	-19,67224	-20,21819	-19,77289

Annexes

250	2,39794	-21,6079	-17,42324	-19,55178	-20,3658	-19,57416
300	2,47712	-21,60787	-17,48633	-19,59727	-19,93123	-19,55104
400	2,60206	-21,44273	-17,38677	-19,41161	-19,70683	-19,34144
500	2,69897	-21,25214	-17,36376	-19,3242	-19,54998	-19,23402
600	2,77815	-21,29077	-17,23511	-19,22636	-19,36994	-19,05663
800	2,90309	-21,15146	-17,06207	-19,0019	-19,08632	-18,8071
1000	3	-21,08948	-16,9702	-18,80891	-18,82874	-18,62677
1200	3,07918	-20,96153	-16,8566	-18,75227	-18,68335	-18,44335
1500	3,17609	-20,83228	-16,72007	-18,58188	-18,39838	-18,22944
2000	3,30103	-20,56818	-16,478	-18,37336	-18,087	-17,9389
2500	3,39794	-20,39985	-16,26014	-18,18607	-17,83303	-17,70067
3000	3,47712	-20,32207	-16,15299	-18,01137	-17,63853	-17,49642
4000	3,60206	-20,0246	-15,86422	-17,73095	-17,30994	-17,1
5000	3,69897	-19,7924	-15,63402	-17,48945	-17,05572	-16,90811
6000	3,77815	-19,59711	-15,45452	-17,29735	-16,85312	-16,69267
8000	3,90309	-19,22338	-15,1342	-16,97199	-16,52924	-16,33715
10000	4	-18,92154	-14,89268	-16,75081	-16,28654	-16,0568
12000	4,07918	-18,65565	-14,6802	-16,48312	-16,07881	-15,82413
15000	4,17609	-18,26219	-14,33087	-16,20399	-15,82985	-15,53662
20000	4,30103	-17,75708	-14,04565	-15,828	-15,47493	-15,16234
25000	4,39794	-17,36404	-13,81531	-15,53104	-15,25225	-14,86866
30000	4,47712	-17,0489	-13,57618	-15,28967	-15,07153	-14,63219
40000	4,60206	-16,57488	-13,23787	-14,91321	-14,76189	-14,26327
50000	4,69897	-16,20144	-12,87021	-14,61961	-14,47947	-13,97918
60000	4,77815	-16,01814	-12,69187	-14,38494	-14,27613	-13,7528
80000	4,90309	-15,46103	-12,35379	-13,99638	-13,95401	-13,40327
100000	5	-15,12125	-11,98459	-13,74358	-13,70397	-13,14111
120000	5,07918	-14,93919	-11,76689	-13,52885	-13,50443	-12,9369
150000	5,17609	-14,54401	-11,47288	-13,25982	-13,25061	-12,68754
200000	5,30103	-14,1276	-11,13417	-12,92401	-12,92194	-12,37585
250000	5,39794	-13,72966	-10,8552	-12,66458	-12,66283	-12,13971
300000	5,47712	-13,51899	-10,63292	-12,45288	-12,44679	-11,96095
400000	5,60206	-13,26183	-10,34608	-12,16502	-12,15875	-11,69404
500000	5,69897	-12,93811	-10,09464	-11,94071	-11,94168	-11,47725
600000	5,77815	-12,69753	-9,89213	-11,74282	-11,72723	-11,30152
800000	5,90309	-12,32975	-9,6434	-11,43535	-11,41099	-11,02993
1000000	6	-12,05249	-9,39052	-11,2021	-11,11973	-10,8232

- ✓ Tableau de valeurs de la conductivité des différents composites en fonction du taux de charge 1 KHz

Composites	Conductivité
0% KNN	-21,08948
10% KNN	-18,92924
20% KNN	-18,80891
30% KNN	-18,62677
50% KNN	-18,59526

Annexes

- ✓ Tableau de valeurs de la conductivité en fonction de la fréquence à température ambiante du composite 5% KNN

Fréquence (Hz)	Log (fréquence)	Pertes diélectriques					
		20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
100	2	-22,01103	-22,36592	-23,75541	-22,66341	-22,60402	-23,3611
120	2,07918	-22,01878	-21,95867	-23,78929	-22,03613	-21,91449	-23,10337
150	2,17609	-21,6662	-21,58944	-23,08671	-22,52933	-22,25451	-22,1623
200	2,30103	-21,20583	-21,22483	-22,41582	-21,96096	-21,70342	-21,66599
250	2,39794	-21,04637	-21,11428	-22,21051	-21,30548	-21,48382	-21,65404
300	2,47712	-20,85534	-20,90207	-21,88701	-21,54077	-21,38794	-21,36351
400	2,60206	-20,64561	-20,76215	-21,36908	-21,13907	-21,16962	-21,09055
500	2,69897	-20,56438	-20,69669	-21,30744	-21,22509	-20,871	-21,10594
600	2,77815	-20,34389	-20,51883	-21,10032	-21,04235	-20,84021	-20,96628
800	2,90309	-20,17491	-20,31038	-20,84018	-20,76491	-20,6836	-20,84825
1000	3	-20,0197	-20,17311	-20,6576	-20,56342	-20,56819	-20,74173
1200	3,07918	-19,85794	-20,01779	-20,44934	-20,41674	-20,42216	-20,58107
1500	3,17609	-19,66928	-19,85408	-20,28714	-20,24829	-20,28832	-20,40156
2000	3,30103	-19,38573	-19,56078	-19,96174	-19,98125	-20,0019	-20,15783
2500	3,39794	-19,17968	-19,35482	-19,76683	-19,79879	-19,80997	-19,98455
3000	3,47712	-18,98957	-19,22352	-19,58397	-19,90528	-19,63982	-19,79779
4000	3,60206	-18,69873	-18,94632	-19,29544	-19,33306	-19,38025	-19,56726
5000	3,69897	-18,46183	-18,72321	-19,07068	-19,13827	-19,19217	-19,33954
6000	3,77815	-18,27728	-18,55523	-18,88354	-18,98614	-19,02668	-19,20882
8000	3,90309	-17,95841	-18,25699	-18,59797	-18,70606	-18,7555	-18,92139
10000	4	-17,71239	-18,03335	-18,36574	-18,50967	-18,56551	-18,73668
12000	4,07918	-17,50983	-17,83945	-18,21558	-18,32491	-18,40822	-18,57796
15000	4,17609	-17,24409	-17,59579	-18,04653	-17,78244	-18,5692	-18,36557
20000	4,30103	-16,88367	-17,26041	-17,69477	-17,77282	-17,87142	-18,06145
25000	4,39794	-16,62124	-17,00112	-17,40189	-17,53153	-17,64054	-17,83193
30000	4,47712	-16,39327	-16,78012	-17,13877	-17,32794	-17,44507	-17,63853
40000	4,60206	-16,03398	-16,43194	-16,81585	-17,00938	-17,14051	-17,34559
50000	4,69897	-15,74408	-16,14588	-16,55639	-16,73323	-16,87562	-17,08229
60000	4,77815	-15,50794	-15,91339	-16,26168	-16,51601	-16,66356	-16,87684
80000	4,90309	-15,1329	-15,53797	-15,89941	-15,7153	-16,31889	-16,53654
100000	5	-14,84015	-15,24316	-15,58646	-15,91351	-16,08928	-16,29288
120000	5,07918	-14,61215	-15,02289	-15,34263	-15,67845	-15,86357	-16,10938
150000	5,17609	-14,31924	-14,71703	-15,03221	-15,37614	-15,5709	-15,82556
200000	5,30103	-13,94135	-14,3178	-14,64156	-14,97043	-15,177	-15,37
250000	5,39794	-13,64595	-14,01657	-14,33935	-14,66548	-14,86816	-15,13835
300000	5,47712	-13,39862	-13,75974	-14,03805	-14,3969	-14,61351	-14,8555
400000	5,60206	-13,08925	-13,45952	-13,75806	-14,15188	-14,39703	-14,78639
500000	5,69897	-12,80875	-13,15932	-13,44892	-13,85259	-14,1024	-14,5282
600000	5,77815	-12,57356	-12,90375	-13,18562	-13,57904	-13,84688	-14,21693

Annexes

800000	5,90309	-12,21	-12,52076	-12,9027	-13,16156	-13,42498	-13,82284
1000000	6	-11,93037	-12,21825	-12,44907	-12,83484	-13,0885	-13,48744

Tableaux de valeurs de la puissance en fonction de la résistance de la silicone pure et des composites 10, 30 et % KNN

R (Ω)	P (w)	R (Ω)	P (w)	R (Ω)	P (w)	R (Ω)	P (w)
Silicone pure		10% KNN		30% KNN		50% KNN	
$5 \cdot 10^2$	$8,192 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^2$	$3,2768 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^2$	$3,58704 \cdot 10^{-14}$	$5 \cdot 10^2$	$1,445 \cdot 10^{-9}$
$5 \cdot 10^3$	$6,3845 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^3$	$8,3205 \cdot 10^{-15}$	$5 \cdot 10^3$	$1,97821 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^3$	$1,28 \cdot 10^{-8}$
$2 \cdot 10^4$	$1,805 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^4$	$2,3762 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^4$	$4,232 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^4$	$5,12 \cdot 10^{-8}$
$5 \cdot 10^4$	$3,7845 \cdot 10^{-14}$	$1 \cdot 10^5$	$1,0201 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^4$	$6,44405 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^4$	$1,125 \cdot 10^{-7}$
10^5	$6,241 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^5$	$1,8432 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^5$	$6,0516 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^5$	$2,25 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^5$	$1,0368 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^5$	$2,738 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^5$	$3,2768 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^{-7}$
$5 \cdot 10^5$	$1,8605 \cdot 10^{-13}$	$2 \cdot 10^6$	$5,618 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^5$	$5,1005 \cdot 10^{-13}$	$5 \cdot 10^5$	$4,05 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^6$	$6,962 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^6$	$6,348 \cdot 10^{-11}$	$2 \cdot 10^6$	$1,6562 \cdot 10^{-12}$	$2 \cdot 10^6$	$2,42 \cdot 10^{-6}$
$3 \cdot 10^6$	$1,57323 \cdot 10^{-11}$	$6 \cdot 10^6$	$9,6 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^6$	$4,3923 \cdot 10^{-10}$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,046 \cdot 10^{-6}$
$6 \cdot 10^6$	$9,5256 \cdot 10^{-12}$	$8,5 \cdot 10^6$	$1,04125 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$	$1,60373 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^7$	$2,94 \cdot 10^{-5}$
$1,1 \cdot 10^7$	$7,7616 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^7$	$1,0935 \cdot 10^{-12}$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,00324 \cdot 10^{-10}$	$1,8 \cdot 10^7$	$1,62 \cdot 10^{-10}$
$1,2 \cdot 10^7$	$6,9312 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^7$	$5,832 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^7$	$5,24172 \cdot 10^{-11}$		
$1,5 \cdot 10^7$	$5,5815 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^7$	$1,029 \cdot 10^{-13}$	$1,5 \cdot 10^7$	$2,26935 \cdot 10^{-11}$		
$2,1 \cdot 10^7$	$2,1504 \cdot 10^{-12}$			$1,8 \cdot 10^7$	$1,59048 \cdot 10^{-11}$		
$2,2 \cdot 10^7$	$1,98 \cdot 10^{-12}$						

Résumé

Notre travail est consacré à la synthèse par voie solide des poudres céramiques de composition $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ (KNN) et à l'élaboration des composites à matrice silicone renforcée par la poudre KNN à différentes proportions massiques (5,10,15,20,25,30,40 et 50%). Les films composites ainsi élaborés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse. (MEB, FTIR).

La caractérisation par impédancemétrie a montré une augmentation de la permittivité relative avec la teneur en KNN (pour une fréquence de 100Hz, l'incorporation de 50% en KNN a pratiquement triplé la valeur de la constante diélectrique de la silicone pure, tout en conservant des pertes diélectriques faibles).

Les composites présentant les meilleures propriétés diélectriques ont été utilisés pour la récupération d'énergie.

Mots clés : Céramique KNN, silicone, diélectrique, composite et récupération d'énergie

Abstract

Our work is devoted to the solid synthesis of ceramic powders of composition $[(\text{Na}_{0.535} \text{K}_{0.480})_{0.966} \text{Li}_{0.058}] (\text{Nb}_{0.90} \text{Ta}_{0.10})\text{O}_3$ (KNN) and to the elaboration of composites with silicone matrix reinforced by KNN powder in different mass proportions (5,10,15,15,20,25,25,30,40 and 50%). The composite films thus developed were characterized by different analytical techniques. (MEB, FTIR.....).

Impedimentometry characterization showed an increase in relative permittivity with KNN content (for a frequency of 100Hz, the incorporation of 50% KNN almost tripled the value of the dielectric constant of pure silicone, while maintaining low dielectric losses).

Composites with the best dielectric properties were used for energy recovery.

Keywords: KNN ceramic, silicone, dielectric, composite and energy recovery