

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

Faculté des Sciences
Département de Chimie



Domaine : **Science de la matière**

Filière : **Chimie**

Spécialité : **Chimie Physique**

Mémoire de Master

Thème

***Elaboration et caractérisation d'un nanogénérateur
piézoélectrique flexible à base de silicone/ZnO-Fe***

Présenté par :

Kaci Kamelia

Soutenu publiquement, le 17/07/2023, devant le Jury composé de :

CHAOUCHI Ahcène	Professeur	UMMTO	Président
OUABADI Nadia	MCA	UMMTO	Examinatrice
SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Encadreur
RABEHI Saliha	Doctorante	UMMTO	Co-encadreur

Session 2022 / 2023

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Avant tout à mes très chers parents,

Depuis ma naissance jusqu'à présent, vous avez veillé sur moi et m'avez accordé une vie digne grâce à vos sacrifices inlassables. Vous avez tout donné pour me voir grandir et réussir. Aujourd'hui, vient mon tour pour vous remercier en vous offrant ce travail qui est le fruit de vos sacrifices. Je ne pourrais jamais assez exprimer ma gratitude pour tout ce que vous avez fait pour moi. Maman, Papa, je vous dois toute ma vie.

A mes chères sœurs et mes chers frères pour leur soutien financier tout au long de ce travail ;

A tou(te)s mes cher(e)s amis(es) de près et de loin ;

A toute la promotion de chimie physique 2022-2023 ;

Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le bon Dieu le tout puissant de m'avoir aidé à réaliser ce travail.

Le présent travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (LCAGC) de l'Université Mouloud MAMMARI de Tizi-Ouzou.

Je remercie très chaleureusement mon encadreur **M^{me} Saidi Malika**, maitre de conférences à l'UMMTO ainsi que mon Co-encadreur **M^{me} Rabehi Saliha** qui n'ont pas ménagé leurs efforts pour que ce mémoire puisse voir le jour. Je leur exprime ma gratitude de m'avoir dirigée, encouragée et surtout aidée afin de réaliser cette étude.

Je remercie profondément Monsieur **CHAOUCHI AHCÈNE** professeur à l'UMMTO, responsable du laboratoire des céramiques et polymères pour m'avoir acceptée dans son laboratoire et avoir consenti à présider mon jury de soutenance.

Je remercie l'examinatrice **M^{me} OUBADI Nadia**, maitre de conférences classe A, à l'UMMTO, qui a bien voulu examiner et juger ce travail.

J'exprime ma profonde reconnaissance à tous les enseignants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation.

Je tiens aussi à remercier toute l'équipe du laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique pour l'ambiance cordiale.

Mon plus grand merci revient naturellement à ma famille, et plus particulièrement à mes parents pour leurs encouragements lors de la rédaction de ce mémoire ainsi que pour m'avoir permis d'étudier à l'université dans les meilleures conditions possibles.

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1: Différent types de matrice	3
Figure I.2: Différent matériaux de renforts	4
Figure I.3: Schéma illustrative d'un polymère	5
Figure I.4: Formule générale de la silicone	6
Figure I.5: Effets piézoélectriques a) effet direct et b) effet inverse.....	8
Figure I.6: Oxyde de zinc sous-forme : naturelle, synthétisé	9
Figure I.7: Différents formes cristallines de ZnO: (a)-Rocksalt (b)-Zincblende (c)-Wurtzite... 10	10
Figure I.8: Schéma de la maille primitive de la phase wurtzite et site tétraédrique de ZnO... 10	10
Figure I.9: Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur	11
Figure I.10: Diagramme de Fresnel	14
Figure I.11: Les différents types de polarisation	16

Chapitre II

Figure II.1: Les étapes de synthèse sol-gel.....	17
Figure II.2: Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par la voie sol-gel.....	19
Figure II.3: Les produits utilisés	20
Figure II.4: Différentes étapes d'élaboration d'un composite	21
Figure II.5: Image du la spectroscopie FTIR.....	22
Figure II.6: Microscope Electronique à Balayage	23
Figure II.7: Image de l'impédancemètrie HP 4284A.....	24
Figure II.8: Capteur obtenu après électrodage et métallisation	25
Figure II.9: Processus de polarisation à l'air libre	25

Chapitre III

Figure III.1: Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe avant calcination	27
Figure III.2: Spectre FTIR de la poudre ...ZnO-Fe après calcination.....	28
Figure III.3: Spectre FTIR de la silicone.....	29
Figure III.4: Spectres FTIR des composites ZnO-Fe/silicone	29
Figure III.5: Image MEB des échantillons à 10µm/ 20µm.....	30

Figure III.6: Evolution de la capacité (a), la permittivité diélectrique (b) en fonction de la fréquence	31
Figure III.7: Evolution de la capacité et de la permittivité avant et après polurearisation	32
Figure III.8: Evolution de la capacité (a) et la permittivité relative (b) en fonction du taux de charge de ZnO-Fe	33
Figure III.9: Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence	34
Figure III.10: Variation des pertes diélectriques en fonction de taux de charges (%) ZnO-Fe	34
Figure III.11: variation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence	35
Figure III.12 : Réponse de l'échantillon au repos et après la contrainte.....	36
Figure III.13: Tensions obtenues suite aux contraintes manuelles	36

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimique de ZnO... ..	11
--	----

Chapitre II :

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.....	18
--	----

Tableau II.2 : Masses des différents précurseurs utilisés	18
---	----

Tableau II.3: Quantité de masse nécessaire pour l'élaboration des différents composites	20
---	----

Chapitre III :

Tableau III.1 : Valeurs des tensions obtenues suite aux contraintes manuelles.....	36
---	----

Dédicace

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Généralités sur les matériaux composites.....3

I.2. Composite à matrice polymère renforcée par un semi-conducteur piézoélectrique.....4

I.2.1. Généralités sur les Polymères.....5

I.2.1.a. Types de polymères.....5

I.2.2. Généralités sur la matrice silicone.....5

I.2.2.a. Composition.....6

I.2.2.b. Caractéristiques principales.....6

I.2.2.c. Propriétés des silicones.....7

I.2.2.d. Secteurs d'application... ..7

I.2.3. Matériaux piézoélectriques 8

I.2.3.a. Semi-conducteurs piézoélectriques 8

I.3. Généralités sur l'oxyde de zinc.....9

I.3.1. Propriétés de l'oxyde de zinc 9

I.3.1.a. Propriétés physico-chimiques 9

I.3.1.b. Propriétés structurales..... 10

I.3.1.c. Propriétés optiques 11

I.3.1.d. Propriétés électriques 11

I.3.1.e. Propriétés piézoélectriques11

I.3.2. Dopage de l'oxyde de zinc..... 12

I.3.3. Domaines d'application de l'oxyde de zinc 12

I.4. Matériaux diélectriques..... 12

I.4.1. Définition 12

I.4.2. Caractéristiques des diélectriques 13

I.5. Types de polarisation	14
I.5.1. Polarisation électronique	15
I.5.2. Polarisation atomique (ionique)	15
I.5.3. Polarisation dipolaire.....	15
I.5.4. Polarisation interfaciale	15

Chapitre II : Synthèse et technique de caractérisation

II.1. Synthèse de l'oxyde de zinc dopé en fer par voie sol-gel	17
II.1.1. Choix et pesée des précurseurs	18
II.1.2. Mode opératoire	18
II.2. Elaboration des composites silicone/ZnO-Fe	20
II.2.1. Produits utilisés.....	20
II.2.2. Matériel utilisé	20
II.2.3. Protocole expérimental.....	21
II.3. Techniques de caractérisation	22
II.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	22
II.3.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	23
II.3.3. Caractérisation diélectrique	23
II.4. Application à la récupération d'énergie.....	24
II.4.1. Application pour un capteur piézoélectrique.....	24
II.4.2. Préparation des échantillons	24
II.4.3. Processus de polarisation à l'air libre.....	25
II.4.4. Récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main.....	25

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Caractérisation par Spectroscopie Infra-Rouge (FTIR).....	27
III.1.1. FTIR de la poudre ZnO-Fe non calcinée	27
III.1.2. FTIR de la poudre ZnO-Fe calcinée	28
III.1.3. FTIR du silicone.....	28
III.1.4. FTIR de Composite ZnO-Fe/ silicone	29

III.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)	30
III.3. Etude des propriétés diélectriques	31
III.3.1. Capacité et permittivité diélectrique	31
III.3.2. Pertes diélectriques	33
III.3.3. La conductivité (σ_{ac})	34
III.4. Application dans le domaine de récupération d'énergie.....	35
Conclusion générale.....	38
Références bibliographiques	39

Introduction générale

Introduction Générale

A l'heure actuelle, la communauté scientifique est en quête de matériaux de plus en plus performants tout en restant respectueux de l'environnement. A cet effet, les polymères sont de plus en plus utilisés pour leur faculté à être recyclés sans être nocifs ainsi que pour la facilité de leur mise en forme, ce qui est le cas du silicone par exemple [1]. Néanmoins, afin d'améliorer leurs propriétés, il est possible d'introduire des charges organiques et/ou inorganiques susceptibles de former des composites intéressants selon le domaine d'utilisation.

Parmi ces charges qu'on utilise en renfort, pour notre part, les semi-conducteurs semblent être un bon créneau car ils font partie des matériaux piézoélectriques tout comme le sont les polymères, les céramiques, les cristaux et les composites piézoélectriques possédant la propriété de se polariser électriquement sous l'effet d'une contrainte mécanique (effet direct) et réciproquement (effet inverse) [2].

Aussi, l'un des meilleurs candidats, de la famille des semi-conducteurs, à la piézoélectricité est l'oxyde de zinc (ZnO). En effet, il présente le coefficient piézoélectrique le plus élevé. De plus, et grâce à ses diverses spécificités, l'oxyde de zinc est utilisé dans de nombreux domaines d'application dont celui de l'industrie électronique.

Eu égard à tout ce qui a été avancé ci-dessus, nous avons utilisé un composite à matrice silicone et renfort de nano charges de ZnO dopé en fer. Nous avons ainsi focalisé notre étude :

- d'une part, sur la synthèse des nanoparticules d'oxyde de zinc dopées en fer par voie sol gel,
- d'autre part, sur l'élaboration d'un composite à matrice silicone et renfort d'oxyde de zinc dopé en fer pour une application de source d'énergie.

Les films composites élaborés seront caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par impédancemétrie pour en déceler les propriétés électriques et diélectriques.

Pour réaliser cette étude, nous avons organisé ce manuscrit selon trois chapitres :

Dans le premier, nous avons fait une recherche bibliographique générale sur les propriétés de l'oxyde de zinc et du silicone et avons retracé certains de leurs domaines d'application. Nous nous sommes intéressés aussi à répertorier quelques notions essentielles sur les polymères, les composites, les matériaux diélectriques.

Le deuxième chapitre est consacré à la présentation de la méthode de synthèse des nanopoudres de ZnO-Fe et du procédé d'élaboration des films composites. Une description des techniques de caractérisation utilisées a clos ce chapitre

Le troisième chapitre regroupera et nous permettra de discuter les différents résultats obtenus. Il s'ensuivra une tentative de réalisation et d'observation du comportement de nos composites dû aux effets de l'application réalisée.

A l'issue de ce mémoire, cette étude débouchera sur une conclusion générale et d'éventuelles perspectives que nous permettrons les différents résultats de nos travaux.

Chapitre I
Etude bibliographique

Ce chapitre regroupe des notions de base sur les matériaux utilisés pour former les composites de notre étude, le point de départ étant l'oxyde de zinc (ZnO) et la matrice (silicone). Ces notions seront autant descriptives de la nature de ces matériaux que de leurs principales propriétés et domaines d'applications.

I. 1. Généralités sur les matériaux composites

A l'heure actuelle, les matériaux composites se sont énormément développés et sont impliqués dans de nombreux domaines tels que les transports, les sports-loisirs, le bâtiment et la médecine. Ils occupent une grande place parmi les matériaux car ils offrent de nombreux avantages comme légèreté, résistance, maintenance réduite et mise en forme.

Un matériau composite est l'assemblage de plusieurs matériaux élémentaires non miscibles de natures différentes, se complétant et permettant d'obtenir un nouveau matériau ayant des performances globales améliorées [3].

Un matériau composite est constitué principalement d'une matrice et de renforts.

- **La matrice**

La matrice est l'élément qui entoure les renforts pour former une masse compacte. Le rôle de la matrice est de maintenir les renforts et donner la forme désirée au produit final, comme elle sert aussi à protéger les fibres et assurer le transfert de charges [4].

- **Types de matrices**

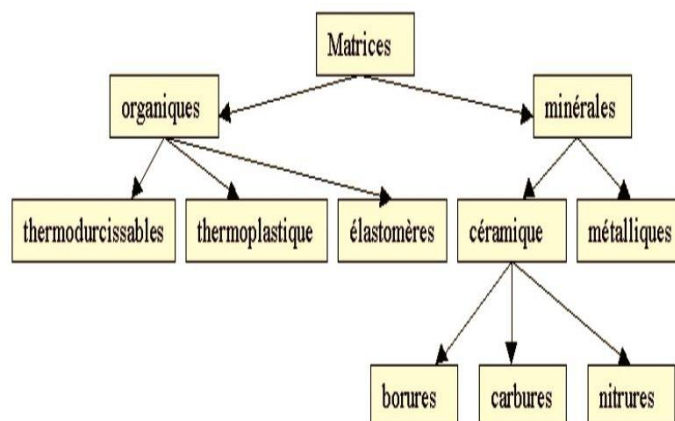


Figure I. 1 : Différents types de matrices [5]

- **Les renforts**

Les renforts jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de la résistance mécanique à la traction et la rigidité des matériaux composites et se présentent sous forme organique ou inorganique.

- **Types de renforts**

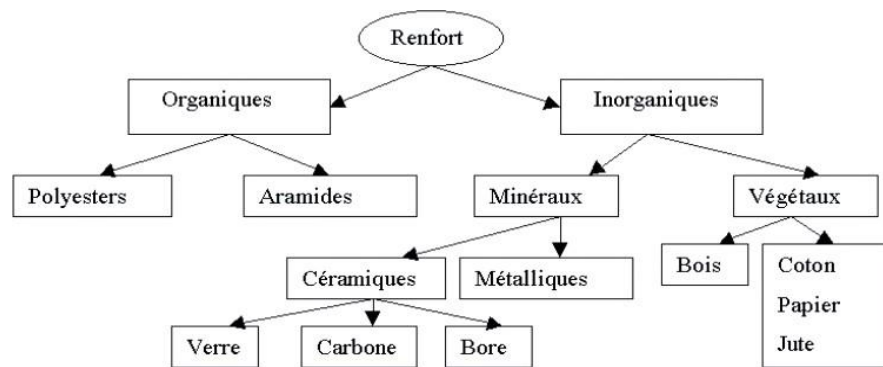


Figure I.2 : Différents matériaux de renforts [6]

Il existe différentes familles de matériaux composites :

Les composites à matrice organique (CMO).

Les composites à matrice céramique (CMC).

Les composites à matrice métallique (CMM).

I.2. Composite à matrice polymère renforcée par un semi- conducteur piézoélectrique

Un matériau composite est formé de deux ou plusieurs matériaux constitutifs ayant des propriétés différentes lorsqu'ils sont combinés, produisant ainsi un matériau avec des caractéristiques différentes des composants individuels. Un matériau composite avec une matrice polymère renforcée par un semi-conducteur piézoélectrique est un matériau avancé qui offre une combinaison unique de propriétés électriques, mécaniques et piézoélectriques.

Le renforcement du polymère avec un matériau piézoélectrique améliore sa résistance mécanique et sa capacité à générer des signaux électriques sous l'effet de contraintes mécaniques. Les composites à matrice polymère renforcés par des semi-conducteurs piézoélectriques sont couramment utilisés dans divers domaines, notamment les applications biomédicales, électroniques et de détection.

I.2.1: Généralités sur les polymères

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante, Ils ont trouvé une place dans différents domaines d'application grâce à leurs bonnes propriétés physico-chimiques et mécaniques telles que : faible densité, faible coût de production, et leur possibilité de recyclage.

Le mot polymère vient du grec « pollus » signifiant plusieurs et « meros » parties ou unités. Un polymère est une macromolécule organique ou inorganique, composée de longues séquences de molécules appelées monomères composées principalement de carbone et d'hydrogène liées les unes aux autres par des liaisons covalentes [7].

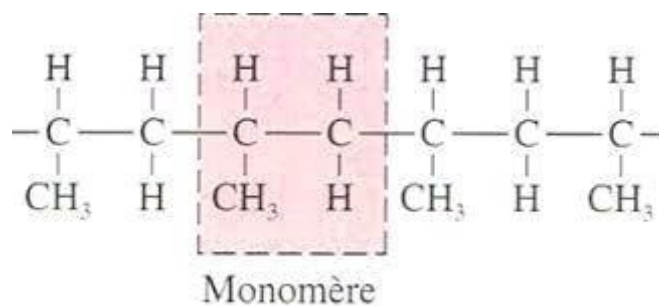


Figure I. 3 : Schéma illustratif d'un polymère

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule.

I.2.1. a : Types de polymères

Il existe deux types de polymères [8]

Les homopolymères : Ce sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité. Il existe au sein des homopolymères différentes familles notamment, les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

Les copolymères : Ce sont des polymères qui possèdent plusieurs unités. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

I.2.2: Généralités sur la matrice silicone

Les polymères de silicone représentent une grande variété de composés, des fluides de silicone conventionnels, des fluides à faible viscosité aux élastomères caoutchouteux et aux résines. Le

silicone est un polymère très utilisé dans le domaine de l'électrotechnique et plus particulièrement dans l'isolation électrique.

I.2.2.a : Composition

Le silicone est une chaîne macromoléculaire constituée d'un squelette de motifs silicium-oxygène dans lequel des groupes se fixent sur les atomes de silicium. La formule générale du silicone est indiquée sur la figure (I.4) [9].

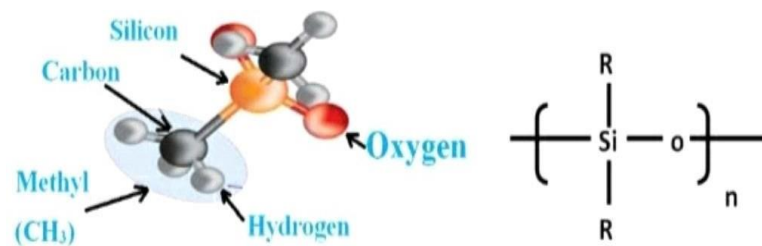


Figure I.4 : Formule générale du silicone

Les silicones sont des substances couramment utilisées principalement en raison de leurs propriétés mécaniques. Leur nomenclature spécifique permet de faciliter leur description. Chaque atome de silicium est décrit en fonction du nombre d'atome d'oxygène qui l'entoure. Il existe quatre types de motifs : monofonctionnel (M), di fonctionnel (D), trifonctionnel (T) et quadri fonctionnel (Q).

I.2.2.b : Caractéristiques principales

- Légèreté associée à une résistance mécanique très élevée, réduction du poids (jusqu'à 80 % par rapport aux types conventionnels) [10],
- Résistance au vieillissement et donc bonne durée de vie,
- Non fragilité et résistance aux chocs,
- Résistance thermique : peuvent être utilisés à des températures élevées ou extrêmement basses sans modifier leurs propriétés,
- Résistance chimique : possibilité de combiner les silicones avec des huiles et d'autres substances chimiques,

- Isolants électriques : les silicones sont d'excellents isolants électriques,
- La combinaison optimale entre : qualité, prix,
- Faible coût d'emballage, de transport et d'installation,
- Bonne tenue au feu sans dégagement de fumées toxiques,
- Propriétés modulables d'anti-adhérence ou d'adhésion (faible tension de surface).

I.2.2.c : Propriétés des silicones

- **Hydrophobicité**

Les silicones se caractérisent par un pouvoir d'imprégnation à long terme très élevé, appelé hydrophobicité. L'eau ne pénètre pas dans les pièces isolantes en élastomère de silicone, mais roule sur la surface au fil des ans, minimisant les trajets de courant et évitant les décharges électriques dues aux claquages électriques même si la surface est fortement polluée

- **Elasticité**

L'élasticité extrêmement élevée de l'isolant en silicone facilite le montage et permet l'utilisation de nouvelles techniques d'assemblage telles que la rétraction à froid pour les accessoires de câbles. Les silicones conservent leur élasticité jusqu'à 45°C [10] et conviennent aux applications polaires.

- **Tenue à l'UV**

La stabilité des chaînes Si-O rend les silicones très résistantes au spectre ultraviolet UV de la lumière solaire. Par rapport à d'autres matériaux, les élastomères de silicone sont très résistants aux rayons UV.

I.2.2.d : Secteurs d'application

L'association de propriétés spécifiques et la présence de silicones sous forme d'huiles, d'élastomères ou de résines permet leur utilisation dans de vastes domaines d'applications tels que l'industrie, la médecine, la chimie, les cosmétiques, l'électronique, l'outillage, la décoration, la mécanique et enfin, le bâtiment [11].

Le silicone est utilisé :

- Pour assurer que pendant un feu, les systèmes électriques continuent à fonctionner,

- Pour l'isolation électrique haute tension,
- Dans les disjoncteurs et les transformateurs,
- En tant que lubrifiant ou fluide de stérilisation,
- Pour assurer des fonctions d'étanchéité (joint, mastic),
- Pour l'assemblage mécanique (colle, adhésif),
- En tant que liant de peintures, vernis.

I.2.3 : Matériaux piézoélectriques

Le mot piézoélectricité signifie électricité résultant de la pression. Cette piézoélectricité caractérise l'aptitude de certains matériaux cristallins de convertir une contrainte mécanique en une énergie électrique et réciproquement [2]. Lorsqu'une contrainte est appliquée sur le matériau, le réseau cristallin sera déformé en provoquant une séparation des barycentres des charges positives et négatives, des dipôles seront alors générés [12]. Un champ électrique apparaît et crée ainsi un effet de polarisation électrique macroscopique à la surface du matériau donc le potentiel généré est proportionnel à la déformation : c'est l'effet direct. Pour l'effet inverse, le matériau est soumis à une tension, un champ électrique apparaît au sein du matériau et sépare les barycentres des charges ce qui conduit à une déformation du matériau (**figure I.5**).

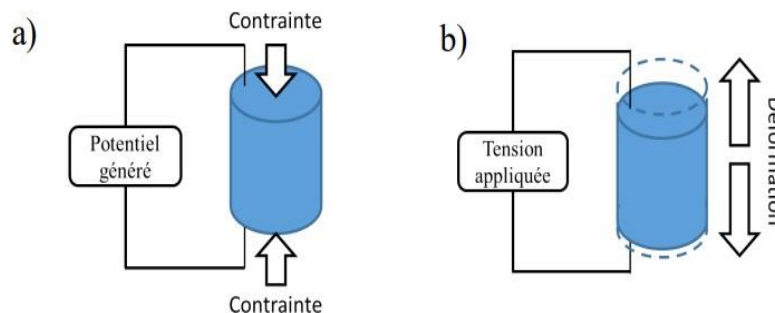


Figure I. 5 : Effets piézoélectriques a) effet direct et b) effet inverse

I.2.3.a : Semi-conducteurs piézoélectriques

Les semi-conducteurs sont des matériaux dont la conductivité électrique est intermédiaire entre celle des isolants et celle des métaux. En effet, selon la théorie des bandes d'énergie, ils présentent une bande interdite similaire à celle des matériaux isolants, mais qui est suffisamment petite pour que la probabilité que des électrons de la bande de valence rejoignent la bande de conduction soit non négligeable. La majorité des semi-conducteurs piézoélectriques font partie des groupes A ou B, d'après la nomenclature du tableau périodique des

éléments de Mendeleïev. On retrouve ainsi des matériaux comme AlN, GaN, InN, ZnO, ZnS, et CdS.

I.3 : Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur de groupe A^{II}B^{IV} à oxyde métallique de type n avec une large bande interdite de 3,37 eV et une énergie de liaison excitée relativement élevée (60 MeV) à température ambiante [13]. L'oxyde de zinc se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche inodore appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc ». Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans les acides et les alcools. Ce solide est utilisé dans de nombreuses applications, notamment les compléments alimentaires et les crèmes solaires. L'oxyde de zinc représente des avantages indéniables car il s'agit d'un composé non toxique très répandu sur la planète, réduisant les coûts de production et suscitant un grand intérêt en raison de ses multiples propriétés.

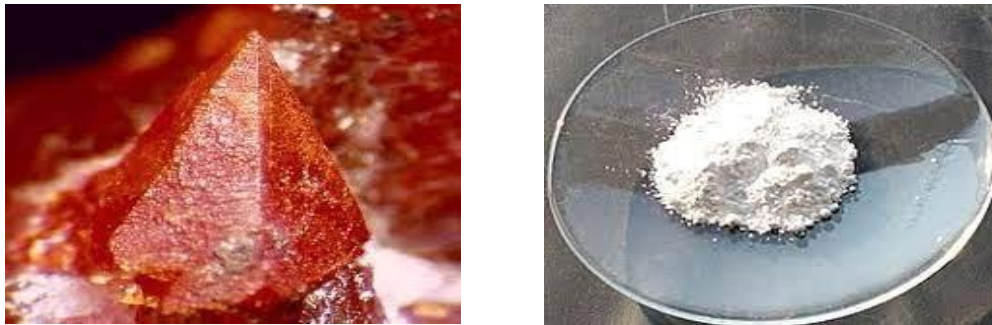


Figure I.6: Oxyde de zinc sous forme : naturelle ; synthétisé (poudre)

I.3.1 : Propriétés de l'oxyde de zinc

- **Propriétés physico-chimiques**

L'oxyde de zinc se présente naturellement sous forme de poudre ou de cristal massif et sous forme minérale, le tableau (I-1) illustre quelques caractéristiques de ZnO.

Tableau I-1 : Caractéristiques physico-chimiques de ZnO [14]

Formule	ZnO
Masse molaire M (g/mol)	81,38
Densité d	5,6
Mode de réseau	Hexagonal
Bande interdite	3,437 eV à 1,6 K 3,37 eV à 300 K
Température de fusion °C	1975
Force de liaison chimique O-Zn Kcal/mol	66
Solubilité	ZnO n'est pas soluble dans l'eau

- **Propriétés structurales**

L'oxyde de zinc est connu dans la nature sous le nom de « zincite » qui cristallise en trois structures principales dont Zinc blende, Rock Salt et Wurtzite (figure I.2) [15], les deux premières structures sont cubiques métastables et la dernière est une maille hexagonale.

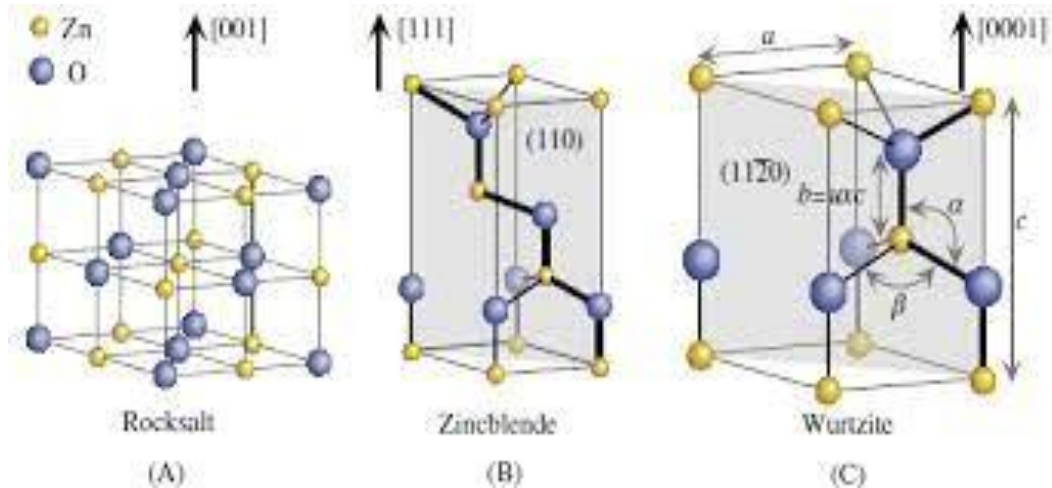


Figure I. 7 : Les différentes formes cristallines de ZnO :

(A) – Rocksalt (B) – Zinc blende (C) – Wurtzite

Parmi ces formes et dans les conditions ambiantes (température et pression) la structure hexagonale « wurtzite » est la plus stable. Cette structure est un empilement de type ABAB de plans successifs de zinc et d'oxygène, chaque atome de zinc est entouré de quatre atomes d'oxygène situés aux sommets d'un tétraèdre. Cette structure est non centro-symétrique, et son axe de croissance est l'axe C (figure I.8) [16].

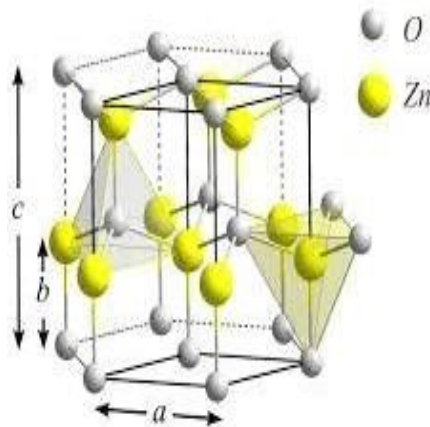


Figure I.8: Schéma de la maille primitive de la phase Wurtzite et site tétraédrique de ZnO

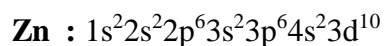
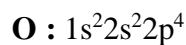
- **Propriétés optiques**

L'oxyde de zinc est un matériau transparent ayant un très grand gap optique dans le domaine du visible et un indice de réfraction égal à 2 [17]. La transparence optique en fonction de la longueur d'onde peut aller parfois au-delà de 90 dans le domaine de visible et le proche infrarouge. Sous forme de couche mince, l'indice de réfraction varie entre 1,9 et 2,2 [18].

Les propriétés optiques de l'oxyde de zinc peuvent être étudiées par diverses techniques telles que l'absorption optique, la transmission, la réflexion, la photoluminescence PL ainsi que le gap optique [19].

- **Propriétés électriques**

Les structures électroniques de bande de l'oxygène et du zinc sont :



L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré à conductivité de type n [20] à large gap direct d'environ 3,37 eV à température ambiante [18], [21]. Cette conductivité naturelle due à la présence des atomes de zinc interstitiels et / ou oxygène vacants [22], elle varie entre 3,3 eV et 3,39 eV suivant le mode de synthèse du ZnO et le taux de dopage [23], [24]. L'énergie du gap est l'une des propriétés les plus importantes, celle-ci doit franchir un électron pour passer de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC) (figure I.9) [25].

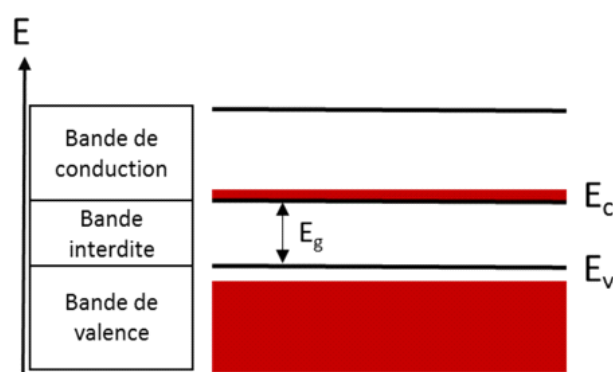


Figure I. 9 : Diagramme des bandes d'énergie d'un semi-conducteur

- **Propriétés piézoélectriques**

L'oxyde de zinc présente l'effet piézoélectrique le plus élevé de tous les semi-conducteurs (constante diélectrique relative égal à 8,75) [26]. Cet effet est étroitement lié à sa structure

crystalline, les cristaux de ZnO sont anisotropes et la constante piézoélectrique varie en fonction de la déformation d'orientation [16] causée par des forces externes telle que la pression [27]. Pour cette raison, la piézoélectricité de ZnO a été étudiée de manière intensive et a trouvé différentes applications telles que les capteurs, les filtres, les résonateurs à ondes acoustiques de volume et de surface et les systèmes micro électromécaniques [28].

I.3.2 : Dopage de l'oxyde de zinc

Le processus de dopage consiste à introduire des impuretés en petite quantité à un matériau pur pour améliorer ses propriétés. Le dopage est utilisé pour modifier l'équilibre entre les électrons et les trous afin de faciliter la conduction électrique à travers l'un ou l'autre type de porteurs (dopage n ou dopage p) [24].

Le dopage de l'oxyde de zinc est possible avec les métaux de transition tels que Mn, Fe, Cr, Co, Ti, Ni et Cu car ceux-ci présentent de meilleures propriétés optiques et électriques [29], [30]. Aussi, parmi tous ces candidats au dopage, le fer présente de plus intéressantes caractéristiques telles qu'une grande activité catalytique, une cristallinité de faible taille et une surface spécifique élevée. De plus, son action sur le ZnO confère à celui-ci une augmentation de la conductivité électrique [31].

I.3.3 : Domaines d'application de l'oxyde de zinc

Depuis plusieurs années, l'oxyde de zinc est largement utilisé dans de nombreux domaines tels que les produits chimiques et pharmaceutiques, les pommades, la céramique, l'agriculture, les peintures [32], ... En couche mince, ZnO a de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique comme capteurs de gaz, cellules solaires, détecteur UV, traitement de l'eau [33].

I.4 : Matériaux diélectriques

I.4.1 : Définition

Un matériau est diélectrique s'il ne contient pas de charges électriques susceptibles de se déplacer de façon macroscopique. Autrement dit, c'est un milieu qui ne peut pas conduire le courant électrique [34]. A ce titre, on l'appelle parfois isolant électrique.

Les isolants ou diélectriques sont des matériaux ayant une résistivité très élevée : 10^{+8} à 10^{+16} $\Omega.m$, car ils contiennent très peu d'électrons libres. Un bon isolant ne devrait pas laisser passer

de courant lorsqu'il est soumis à une tension continue. Un isolant est caractérisé par ses propriétés mécaniques, chimiques, thermiques et électriques [35].

Les diélectriques étant de bons isolants électriques, ils sont utilisés pour isoler des câbles électriques afin d'éviter des contacts avec d'autres câbles, ou assurer la protection des personnes.

I.4.2 : Caractéristiques des diélectriques

Les matériaux diélectriques sont caractérisés par leurs constante diélectrique, leurs pertes diélectriques et leur conductivité électrique

- **Constante diélectrique**

La constante diélectrique également nommée permittivité relative ϵ_r est une propriété physique qui décrit la réponse d'un milieu donné à un champ électrique appliqué. Elle symbolise la propriété du matériau à s'opposer au passage d'un courant électrique. Plus le matériau limite le passage d'un courant électrique et plus sa constante diélectrique est élevée. Cette permittivité est définie par rapport à celle du vide [16].

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

Avec : ϵ permittivité absolue (F/m)

ϵ_0 : permittivité absolue de vide avec $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ (F/m)

S : surface des électrodes (m²)

e : épaisseur de l'électrode (m)

c : capacité (F)

- **Pertes diélectriques (tan σ)**

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsqu'il est affecté par le champ électrique. Cette énergie est de la forme :

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

Φ : représente le déphasage entre le courant alternatif appliqué I et la tension V .

La notion de pertes diélectriques peut être introduite en utilisant le diagramme de Fresnel (figure I. 10) [36]. Ce diagramme met en relation l'intensité et la tension appliquées aux bornes d'un condensateur, afin de mettre en évidence le déphasage existant entre ces deux grandeurs.

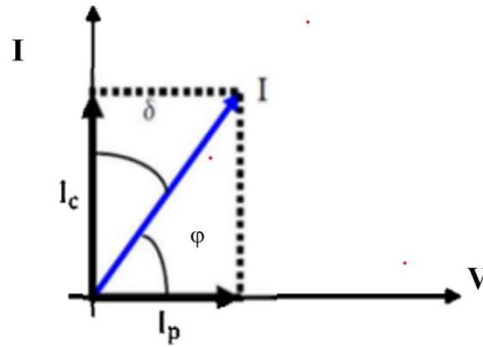


Figure I. 10 : Diagramme de Fresnel

- **Conductivité électrique**

La conductivité électrique consiste à laisser passer librement les charges électriques dans un matériau ou une solution et donc permettre le passage d'un courant électrique [37].

La conductivité en courant alternatif (σ_{ac}) peut être calculée en utilisant la relation suivante :

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

Avec : ω Fréquence angulaire

$$\omega = 2\pi f \quad (f : \text{fréquence en Hz})$$

$\tan(\delta)$ tangente de l'angle de pertes diélectriques

- **Impédance électrique**

L'impédance électrique est mesurée en Ohms, et représente la résistance totale que présente le câble au courant électrique qui le traverse. Elle mesure l'opposition d'un circuit au passage d'un Courant alternatif sinusoïdal. On passe de $\mathbf{R} = \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{I}}$ à $\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{U}}{\mathbf{I}} = \mathbf{Z}' + \mathbf{Z}''$ avec \mathbf{U} et \mathbf{I} de formes Sinusoïdales.

Avec : \mathbf{U} : la tension (V)

\mathbf{I} : le courant (A)

\mathbf{Z}' : partie réelle représente la résistance (R)

\mathbf{Z}'' : partie imaginaire qui peut être soit inductive ou capacitive

I.5: Types de Polarisation

La notion de polarisation diélectrique a été introduite par Michaël Faraday en 1837 [38]. On distingue plusieurs types de polarisation : électronique, atomique, dipolaire, et charges d'espace (polarisation interfaciale du type Maxwell - Wagner) ; celles-ci peuvent coexister ou apparaître

séparément, être spontanées ou induites. La polarisation totale est la somme des différents types de polarisation, tel que :

$$P = P_e + P_a + P_d + P_c \quad (I. 4).$$

I.5.1: Polarisation électronique (Pe)

La polarisation d'un atome neutre est due au déplacement du nuage d'électrons par rapport au noyau positif, sous l'action d'un champ électrique. Cette polarisation confère à l'atome un moment dipolaire.

Les électrons ont des masses très petites, ils suivent donc les oscillations du champ électrique jusqu'à des fréquences élevées de l'ordre de 10^{15} Hz [16].

I.5.2: Polarisation atomique (ionique) (Pa)

La polarisation atomique est un phénomène qui résulte du déplacement individuel des atomes ou des ions. Elle crée des dipôles induits qui ne provoquent pas de pertes d'énergie et interviennent pour augmenter la permittivité relative. Cette polarisation intervient pour des fréquences de coupure se situant dans le domaine des fréquences optiques infrarouges (vers 10^{12} Hz) [16].

I.5.3: Polarisation dipolaire (Pd)

Cette polarisation apparaît lorsqu'une molécule ou un groupement d'atomes possède un moment dipolaire permanent. C'est l'application d'un champ électrique sur un diélectrique qui induit l'orientation des dipôles dans le sens du champ électrique. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Giga Hertz.

I.5.4: Polarisation interfaciale (Pi)

Ce type de polarisation se produit dans des diélectriques hétérogènes où la permittivité (ϵ_1 et ϵ_2) et les conductivités (σ_1 et σ_2) du matériau formant les zones 1 et 2 sont différentes. En l'absence de champ électrique, la charge libre est uniformément répartie dans chaque zone. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, ces charges peuvent s'accumuler aux joints de jonction des différentes phases qui composent le matériau, comme les joints de grains. Cette polarisation intervient pour des fréquences inférieures au Kilo Hertz.

La figure ci-après regroupe les différents types de polarisation décrits ci-dessus.

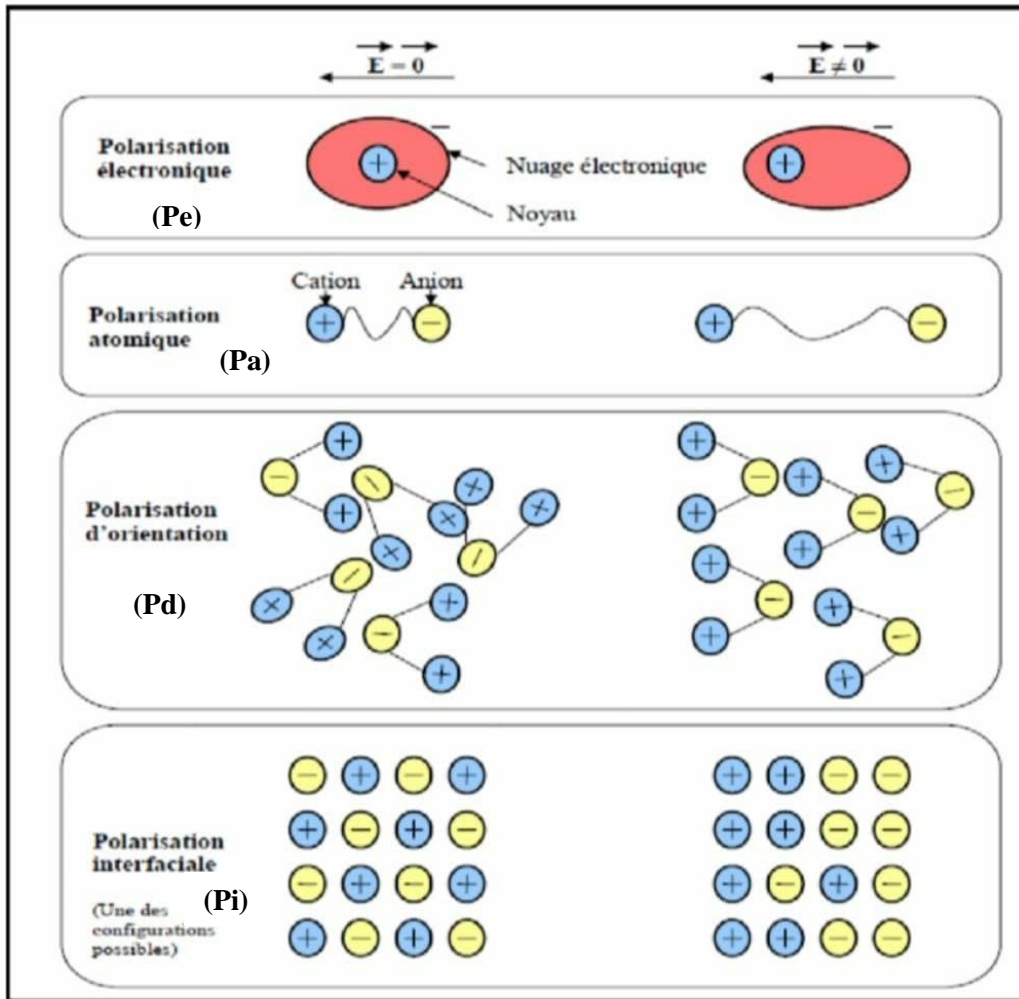


Figure II.11 : Les différents types de polarisation

Chapitre II

Procédés de synthèse et techniques de caractérisation

Ce chapitre présente l'ensemble des techniques et méthodes expérimentales mises en œuvre lors de la synthèse de ZnO-Fe et de l'élaboration des films composites. Il y est question aussi des techniques de caractérisation utilisées sur ces matériaux ainsi que l'application de ceux-ci dans le domaine de la récupération d'énergie.

Les matériaux de base de notre expérimentation sont l'oxyde de zinc pulvérulent dopé en fer synthétisé par voie sol gel combiné à un polymère choisi pour son inertie vis-à-vis de l'environnement, le silicone.

II.1: Synthèse de l'oxyde de zinc dopé en fer par voie sol-gel

La méthode utilisée pour la préparation de la poudre ZnO-Fe est la voie sol-gel.

Elle est un procédé d'élaboration permettant la synthèse de verres, de céramiques, et de composés hybrides organo-minéraux. permet de réaliser des couches minces constituées d'empilement de nanoparticules d'oxydes métalliques. Elle implique la transition d'un système de l'état liquide « sol » à l'état solide « gel ». L'état liquide est généralement obtenu à partir de sels métalliques ou de composés organométalliques. Le solide obtenu est un réseau d'oxyde à viscosité infinie appelé gel. Ce dernier est chauffé, calciné pour obtenir le produit final.

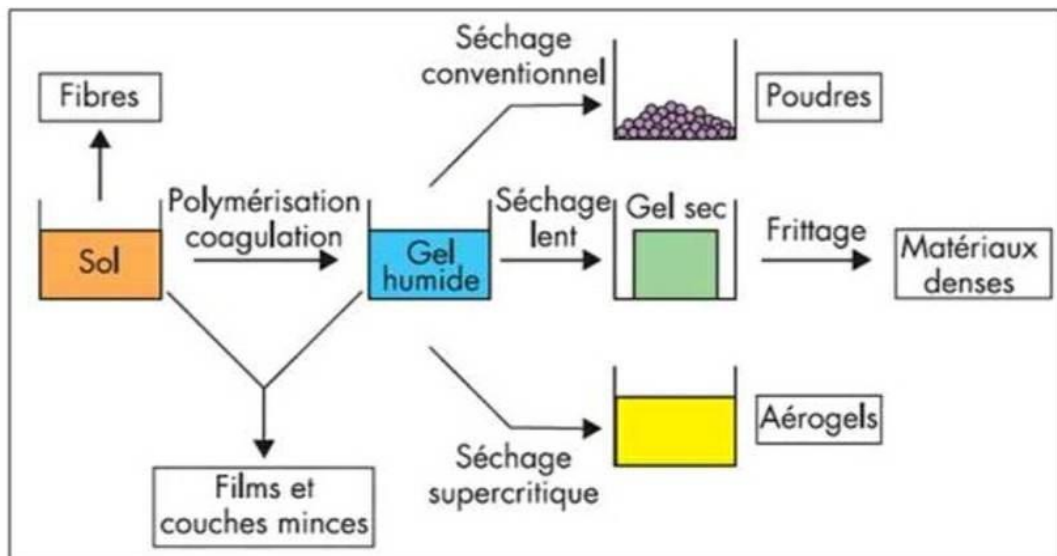


Figure II.1 : Les étapes de synthèse sol-gel

Cette méthode est actuellement très utilisée en raison de nombreux avantages qu'elle offre.

- Reproductibilité
- Meilleur contrôle de la stœchiométrie
- Réduction du temps et des coûts de production
- Température de synthèse plus basse
- Grande pureté et une excellente homogénéité

II.1.1. Choix et pesée des précurseurs

A partir des produits commerciaux $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}]$, nous avons utilisé pour notre synthèse, un mélange dont la composition $\text{Zn}_{0,988}\text{Fe}_{0,012}\text{O}$.

Les caractéristiques des produits chimiques de départ sont résumées dans le tableau ci-dessous

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

Produit chimique	Nitrate de zinc	Nitrate de fer
Masse molaire (g/mol)	297,51	403,95
Point de fusion (°C)	110	47,2
Densité	2,07	1,68
Apparence	Poudre blanche	Poudre blanche
Formule chimique	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3, 9\text{H}_2\text{O}$
Pureté (%)	98	98

Pour préparer une masse de 5g de ZnO-Fe, les masses prélevées des précurseurs utilisés ont été calculées en respectant la stœchiométrie de la réaction suivante :

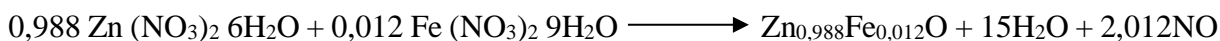


Tableau II.2 : Masse des différents précurseurs utilisés

Précurseur	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Masse	18,085	0,298

Mode opératoire

Pour préparer 5g de nano poudres de ZnO dopées au Fer ($\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, avec $x=0.012$), nous avons suivi les étapes suivantes :

- Dissolution des quantités stœchiométriques de nitrate de zinc et de nitrate de fer dans 50 mL d'eau distillée sous agitation pendant 30 min.
- Dissolution de 10g d'amidon dans 150 mL d'eau distillée sous agitation pendant 30 min à 75°C.
- Ajout goutte à goutte de la solution de nitrate de zinc et de fer à la solution d'amidon sous agitation à 80° C pendant 6 heures pour obtenir une résine brune claire.
- Séchage de la résine dans l'étuve à température de 100° C pendant 3 heures, puis broyé dans un mortier en agate.
- Calcination du produit final à 650° C pendant 3 heures enfin broyage du produit obtenu soit ZnO dopé en Fer.

Le procédé décrit ci-dessus est représenté sur la **figure II. 2**.



Figure II.2 : Illustration de la synthèse de ZnO-Fe par la voie sol-gel.

II.2: Elaboration des composites silicone/ZnO-Fe

Les composites à réaliser sont à base de silicone contenant différentes proportions de charge en ZnO-Fe (2,5 ; 5 ; 7,5 et 10% en masse) pour une quantité de 1,5g de silicone.

Exemple de calcul :

1,5g de silicone \longrightarrow 100%

$$X = \frac{2,5 \times 1,5}{100} = 0,0375$$

X g de ZnO-Fe \longrightarrow 2,5%

Au final, la masse nécessaire de poudre ZnO-Fe pour l'élaboration du composite de 2.5% est : 0,0375g.

Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau II.3 ci-après.

Tableau II.3. Quantité de masse nécessaire pour l'élaboration des composites silicone/ZnO-Fe

Composite	2,5%ZnO-Fe	5% ZnO-Fe	7,5% ZnO_Fe	10% ZnO-Fe
Masse de ZnO-Fe(g)	0,0375	0,075	0,1125	0,15

II.2.1.Produits utilisés

Les produits utilisés pour préparer les composites sont sur la figure ci-contre. La poudre de ZnO-Fe étant obtenue par synthèse sol-gel, les tubes et une huile de silicone, tous deux commercialisés.



Poudre ZnO-Fe



Tube de silicone



Huile de silicone

Figure II.3 : Produits utilisés.

II.2.2.Matériel utilisé

Une balance électronique, une plaque chauffante, un verre de montre, une spatule, un support, une plaque en verre, un poids, du polyamide et du ruban aluminium adhésif.

II.2.3. Etapes d'élaboration des composites

- Pesée des différentes masses des produits de départ (silicone et la poudre ZnO-Fe) à l'aide d'une balance électronique. **Figure (a) et (b)**
- Mélange de la poudre ZnO-Fe insérée dans le silicone à l'aide d'un cure-dent au-dessus d'une plaque chauffante. **(c)**
- Etalement du mélange obtenu sur un support. **(d)**
- Recouvrement du mélange avec une plaque en verre **(e)**
- Application d'un poids pendant 15 minutes afin d'avoir une surface lisse et mince. **(f)**
- Récupération du film composite obtenu après refroidissement pendant 20 minutes. **(g)**

Le procédé décrit ci-dessus est représenté sur la **figure II.4**.

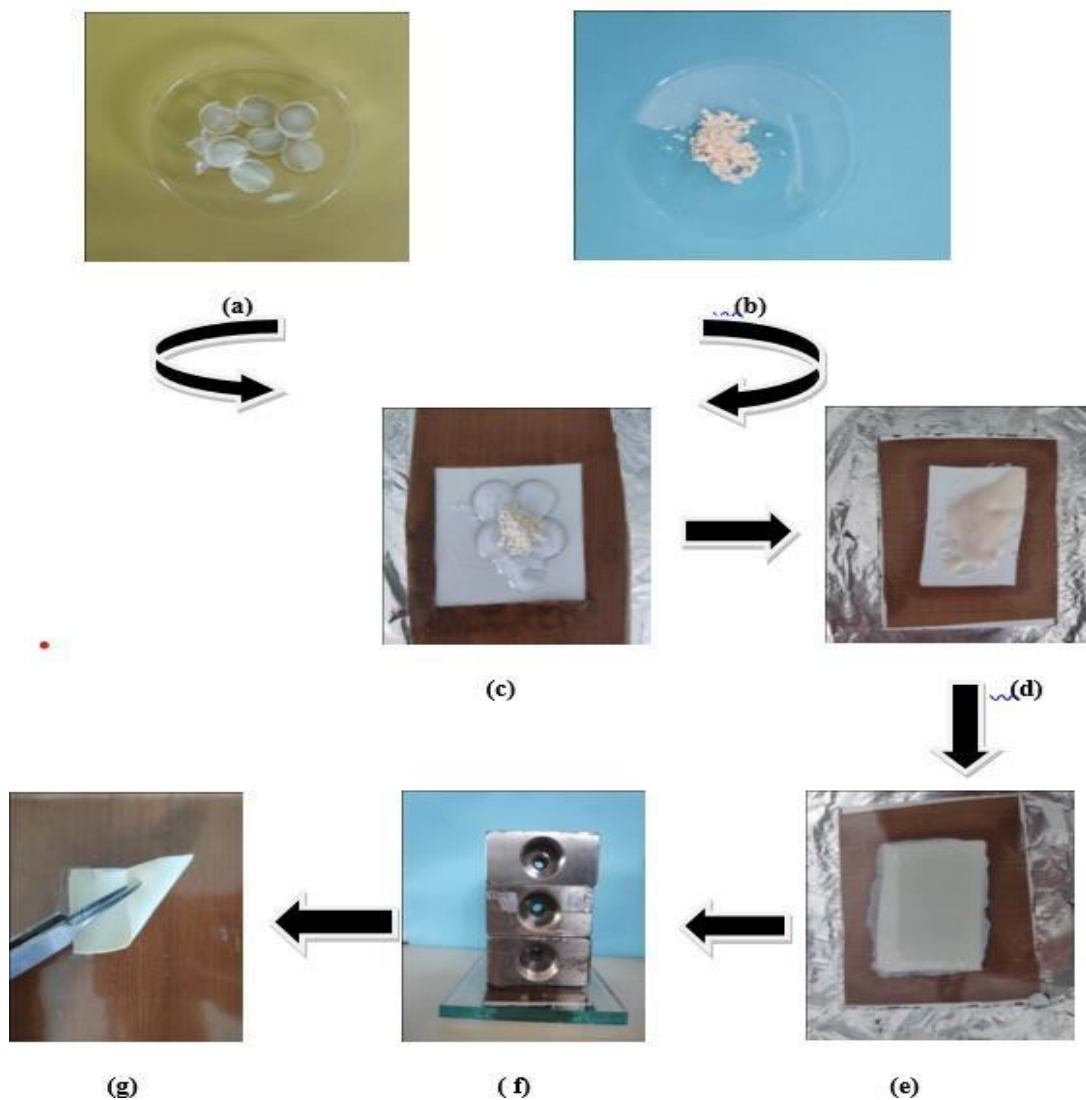


Figure II.4 : Différentes étapes d'élaboration d'un composite

II.3: Techniques de caractérisation

II.3.1: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier(FTIR) est une technique utilisée pour obtenir des spectres d'absorption, d'émission, de photoconductivité ou de diffusion Raman infrarouges d'échantillons qu'ils soient à l'état solide, liquide ou gazeux.

Cette méthode est basée sur le rayonnement infrarouge dans la gamme des radiations électromagnétiques, représentant trois groupes : proche infrarouge, moyen infrarouge et lointain infrarouge.

C'est l'une des méthodes les plus utilisées pour identifier des molécules organiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. C'est une technique spectrale couramment appliquée en raison de la facilité de sa mise en œuvre et de la richesse des informations qu'elle fournit telles que : les longueurs d'onde d'échantillon absorbé, les groupements chimiques présents, les différentes liaisons rencontrées dans les composés analysés.

Nos échantillons sont analysés à l'aide d'un spectromètre **FTIR** de type IRAffinity-1S

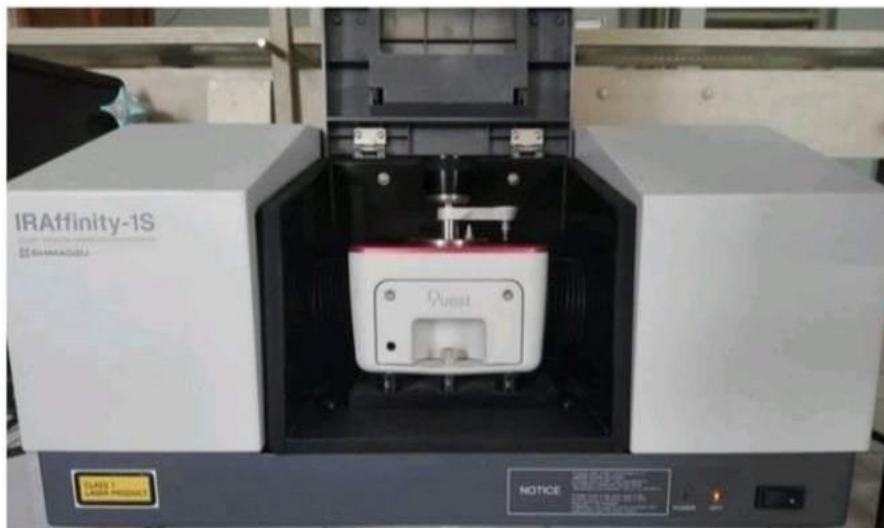


Figure II.5 : Image du spectroscope FTIR utilisé

II.3.2: Microscope Electronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie qui permet d'obtenir des microstructures à haute résolution de la surface ou du volume d'un échantillon en utilisant un faisceau d'électrons.

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons par un filament chauffé, appelé cathode. Les électrons émis sont ensuite accélérés par un champ électrique et focalisés en un faisceau par un ensemble d'aimants.

Ce faisceau d'électrons est ensuite dirigé vers l'échantillon à analyser. Lorsque le faisceau d'électrons entre en contact avec la surface de l'échantillon, certains électrons sont réfléchis, tandis que d'autres sont émis par l'échantillon. Ces derniers sont collectés par un détecteur, qui produit une image en fonction de la quantité d'électrons collectés.

Le MEB est un appareil très utile dans de nombreux domaines de la science, notamment la physique, la chimie, la biologie et l'ingénierie. Il permet d'observer la structure et la composition de la surface d'un échantillon avec une résolution très élevée, ce qui peut être utile pour la caractérisation de matériaux, l'étude de la morphologie des cellules, la recherche des défauts,

Nos échantillons sont analysés en utilisant l'appareille de type **Philips ESEM XL 30**



Figure II. 6 : Microscope Electronique à Balayage.

II.3.3: Caractérisation diélectrique

La spectroscopie d'impédance est une technique de mesure qui permet de caractériser les propriétés électriques et diélectrique d'un matériau ou d'un système électrochimique en

fonction de la fréquence. Cette technique permet de déterminer la capacité C , l'impédance Z et les pertes diélectriques $\tan \sigma$ en fonction de la fréquence du signal d'entrée.

Nos échantillons sont analysés en utilisant l'appareil de type **HP 4284A**



Figure. II.7 : Image de l'impédancemétrie HP 4284A

II.4: Application à la récupération d'énergie

Les capteurs jouent un rôle crucial dans la récupération d'énergie dans de nombreux domaines et applications (médicale, industriel, électronique, ...). Ils sont utilisés pour convertir l'énergie disponible dans l'environnement en une forme d'énergie utilisable. Par exemple, les systèmes de récupération d'énergie piézoélectrique convertissent l'énergie mécanique en énergie électrique et vice versa. On parle des matériaux piézoélectriques qui ont la propriété de se polariser électriquement ou subir un changement de polarisation lorsqu'ils sont soumis à une contrainte et réciproquement.

II.4.1: Application pour un capteur piézoélectrique

Les capteurs piézoélectriques génèrent une charge électrique proportionnelle à l'application d'une force, d'une pression ou d'une déformation. Ces capteurs trouvent de nombreuses applications dans divers domaines. Ils sont utilisés pour détecter et mesurer les vibrations dans les machines, les structures et les équipements. A juste titre, ils sont utilisés pour convertir l'énergie mécanique en énergie électrique et pour mesurer la pression.

Dans les matériaux polymères, le ZnO, piézoélectrique, utilisé comme renfort dans la fabrication de capteurs, a la capacité d'offrir un équilibre satisfaisant entre flexibilité et stabilité chimique.

II.4.2: Préparation des échantillons

Afin d'utiliser les films composites élaboré pour le capteur piézoélectrique, les échantillons ont été préparés de la manière suivante :

Tout d'abord, préparer des films composites de surface $(3.3*2.3) \text{ cm}^2$. Ensuite, on a soudé des fils électriques sur des petites plaques en polyamide, qui servent d'électrodes pour la récupération d'énergie. En fin, une métallisation a été réalisée en utilisant de l'aluminium autocollant de surface $(3*2) \text{ cm}^2$ qui a été appliqué comme électrodes.

L'échantillon obtenu est illustré sur la **figure II. 8**.

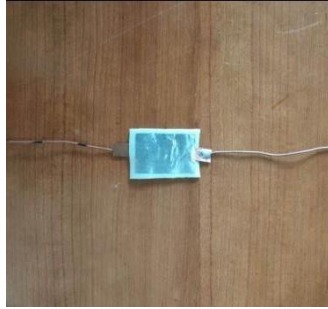


Figure II.8 : Réalisation des électrodes

II.4.3: Processus de polarisation à l'air libre

Une fois les échantillons préparés, nous passons à l'étape la plus importante qui est la polarisation. Pour ce faire, on place l'échantillon entre deux armatures à l'air libre reliées à un générateur électrique de haute tension. Une tension de quelques kilo volts est appliquée selon l'épaisseur du film pendant deux heures afin de polariser l'échantillon



Figure II.9 : Processus de polarisation à l'air libre.

II.4.4: Récupération d'énergie par application d'une contrainte à la main

Lorsqu'un composite est soumis à une tension électrique, des charges électriques se concentrent au niveau des électrodes. Lorsque la contrainte mécanique est relâchée, la contraction induit un courant et génère ainsi de l'énergie électrique. Pour mesurer le courant effectif, l'échantillon a été relié à un oscilloscope et un multivoltmètre et le courant a été calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$V_{\text{effectif}} = \frac{V_{\text{max}}}{\sqrt{2}} \quad \text{II.1}$$

Où V_{effectif} : le courant effectif (sortie) en Volt (V).

V_{max} : le courant max en Volt(V).

Chapitre III

Résultats et discussion

Ce chapitre est consacré aux résultats obtenus et à leur discussion. Dans un premier temps, seront exposées les différentes caractérisations obtenues suite à la spectroscopie infrarouge, microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie d'impédance et une deuxième partie sera relative aux résultats d'application dans le domaine de la récupération d'énergie.

III. 1- Caractérisation par spectroscopie Infra-Rouge (FTIR)

III. 1.1. FTIR de la poudre non calcinée

Le spectre Infra-Rouge représenté dans la figure III. 1 montre plusieurs bandes d'adsorption correspondant à différentes vibrations moléculaires pour la poudre ZnO-Fe non calcinée.

Tout d'abord, on observe une bande d'absorption vers 3428 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'élongations et de déformations du groupement hydroxyle (O-H). Cette bande permet de détecter la présence des groupes hydroxyle dans la poudre ZnO-Fe, comme on observe une bande autour de 1575 cm^{-1} qui est caractéristique des groupes carboxyle estérifiés.

Des bandes aux environs de $2021\text{-}2160\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux groupements C-O-C.

Ensuite, une autre bande se situe à 1411 cm^{-1} , correspondant à l'étirement symétrique et asymétrique du carboxylate de zinc.

Enfin, les bandes observées à 791 et 452 cm^{-1} sont attribuées respectivement à l'élongation symétrique et asymétrique des liaisons CH_2 , ainsi qu'au mode de vibration de Zn-O. [38]

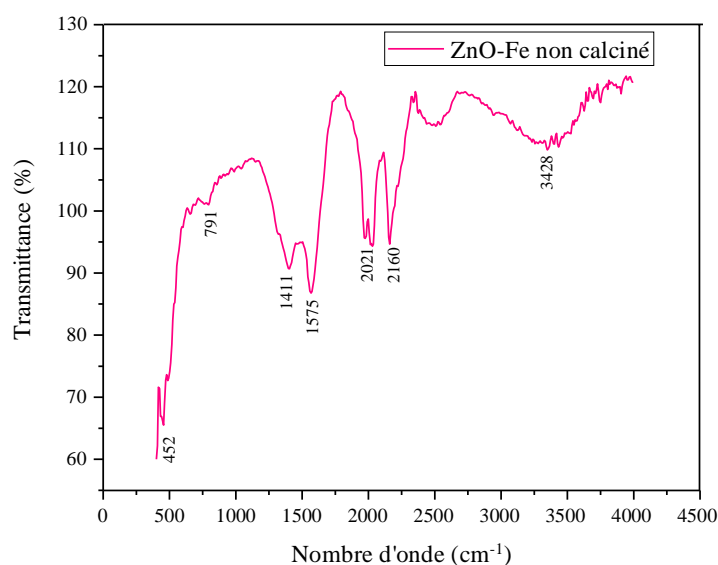


Figure III.1 : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe avant calcination.

III. 1.2. FTIR de la poudre ZnO-Fe calcinée

La figure III. 2 montre le spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe calcinée.

On observe une seule bande fine et intense vers 430 cm^{-1} , qui correspond au mode de vibration de Zn-O.

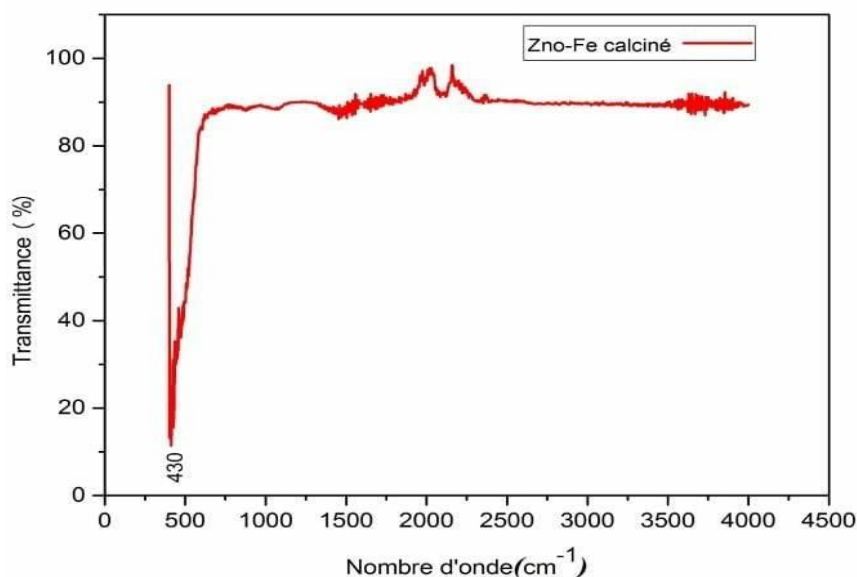


Figure III.2 : Spectre FTIR de la poudre ZnO-Fe après calcination.

FTIR du le silicone

La figure (III.3), illustre la variation de la transmittance en fonction du nombre d'onde pour le silicone pur. Ce spectre montre les bandes d'absorption suivantes :

- Les bandes situées entre $600\text{ et }900\text{ cm}^{-1}$ et entre $1000\text{ et }1110\text{ cm}^{-1}$ sont assignées aux vibrations d'élongations de la liaison Si-O [39].
- La bande à 1240 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison Si-CH₃[40].
- Les bandes à $1370\text{ et }1460\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux vibrations de la déformation asymétrique et symétrique de la liaison C-H du groupement Si-(CH₃)₂ respectivement [41].
- La bande à 1740 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongation de la liaison C=O [41].
- Les deux bandes situées à $2850\text{ et }2920\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement à des vibrations d'élongation symétrique et asymétrique de la liaison C-H du groupement CH₃[42].

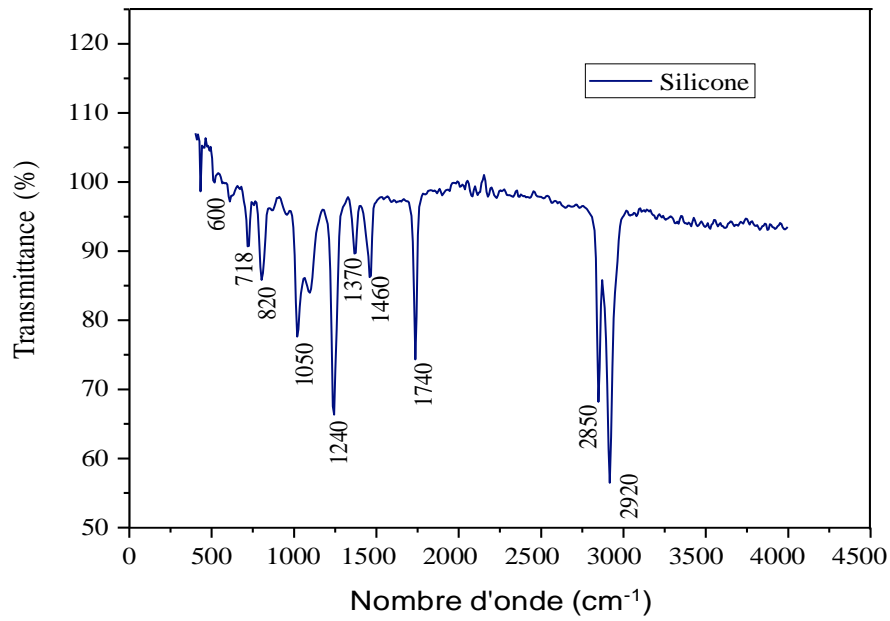


Figure III.3 : Spectre FTIR du la silicone

III.1.3. FTIR du composite silicone/ ZnO-Fe

La figure (III.4) présente le spectre FTIR du composite silicone / 10% ZnO-Fe

On remarque que la bande caractéristique de ZnO-Fe augmente en intensité avec la quantité de ZnO-Fe présente dans le composite.

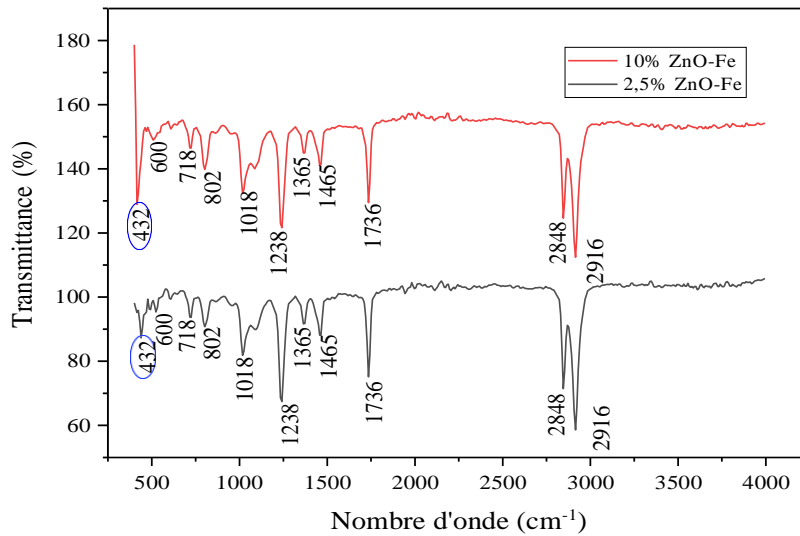


Figure III.4 : Spectres FTIR des composites silicone/ ZnO-Fe

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

La figure (III.5) montre les différents résultats obtenus par microscopie électronique à balayage des composites silicone / 2.5% et 5% ZnO-Fe.

A fin de comparer les échantillons, nous avons réalisé deux grossissements, 1000 et 2000 respectivement pour ces deux composites. D'après ces images on observe une dispersion homogène des particules de ZnO-Fe dans la matrice silicone.

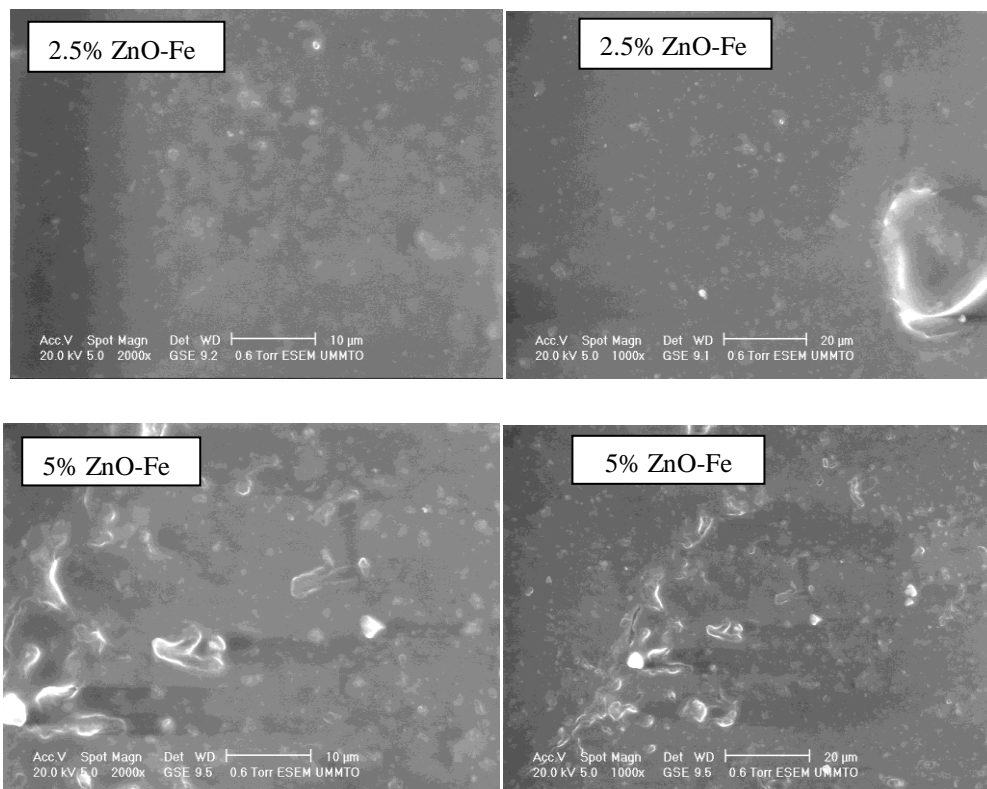


Figure III.5 : Images MEB des échantillons à 10µm et 20µm

Etude des propriétés diélectriques III.3.1-

Capacité et permittivité diélectrique

Les figures (III.6.a) et (III.6.b), montrent l'évolution de la capacité et la permittivité relative en fonction de la fréquence.

D'après les figures ci-dessous, on remarque une corrélation entre la variation de la capacité et la permittivité. A des fréquences basses, ces valeurs sont élevées. Cependant, elles diminuent progressivement avec l'augmentation de la fréquence, ce qui peut être expliqué par l'orientation des dipôles qui ne suivent pas la variation de la direction du champ électrique (relaxation dipolaire)[43].

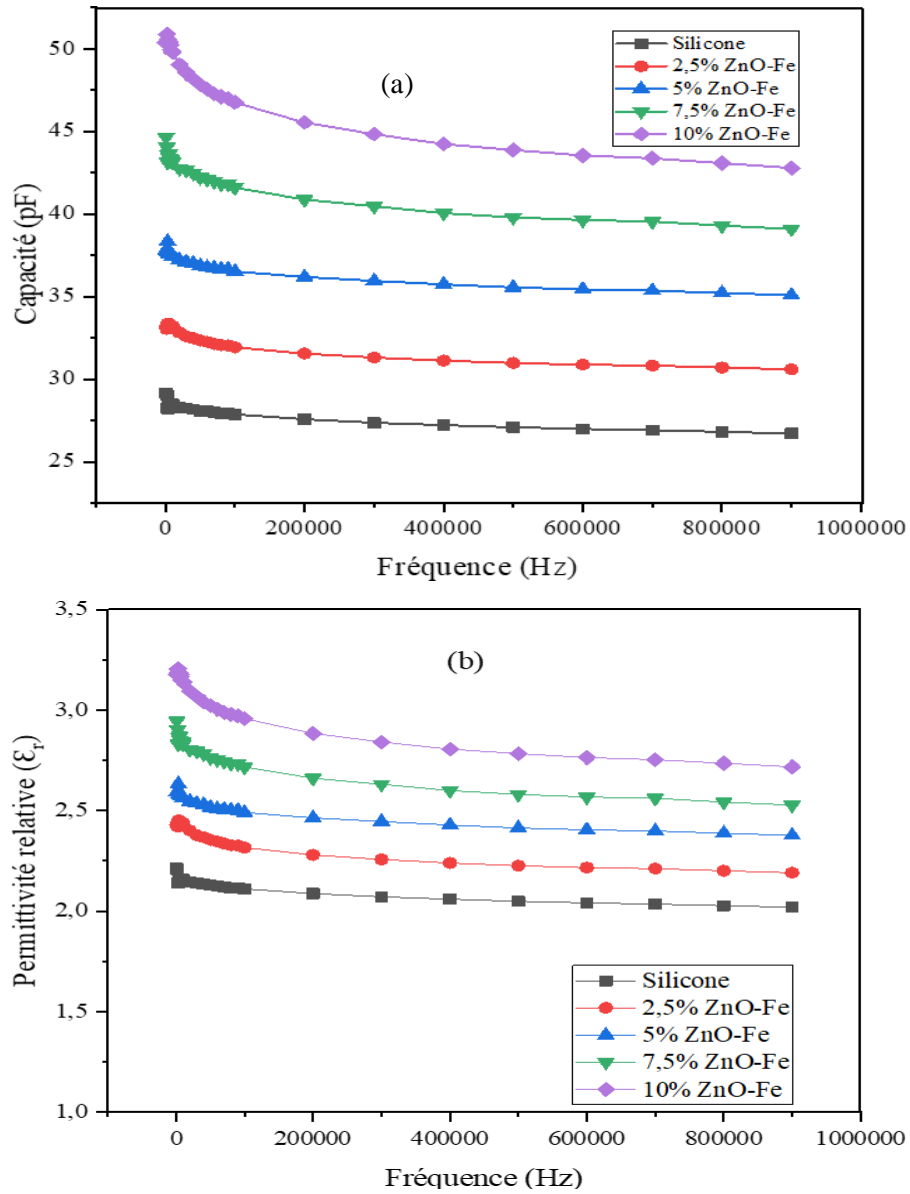


Figure III.6 : Evolution de : a) la capacité , b) la permittivité diélectrique, en fonction de la fréquence

On remarque que les valeurs de capacité et de permittivité avant et après polarisation diffèrent. En effet, on peut noter une augmentation de ces valeurs après polarisation comme l'indique la figure III.7, illustrant le composite à 10% de renfort.

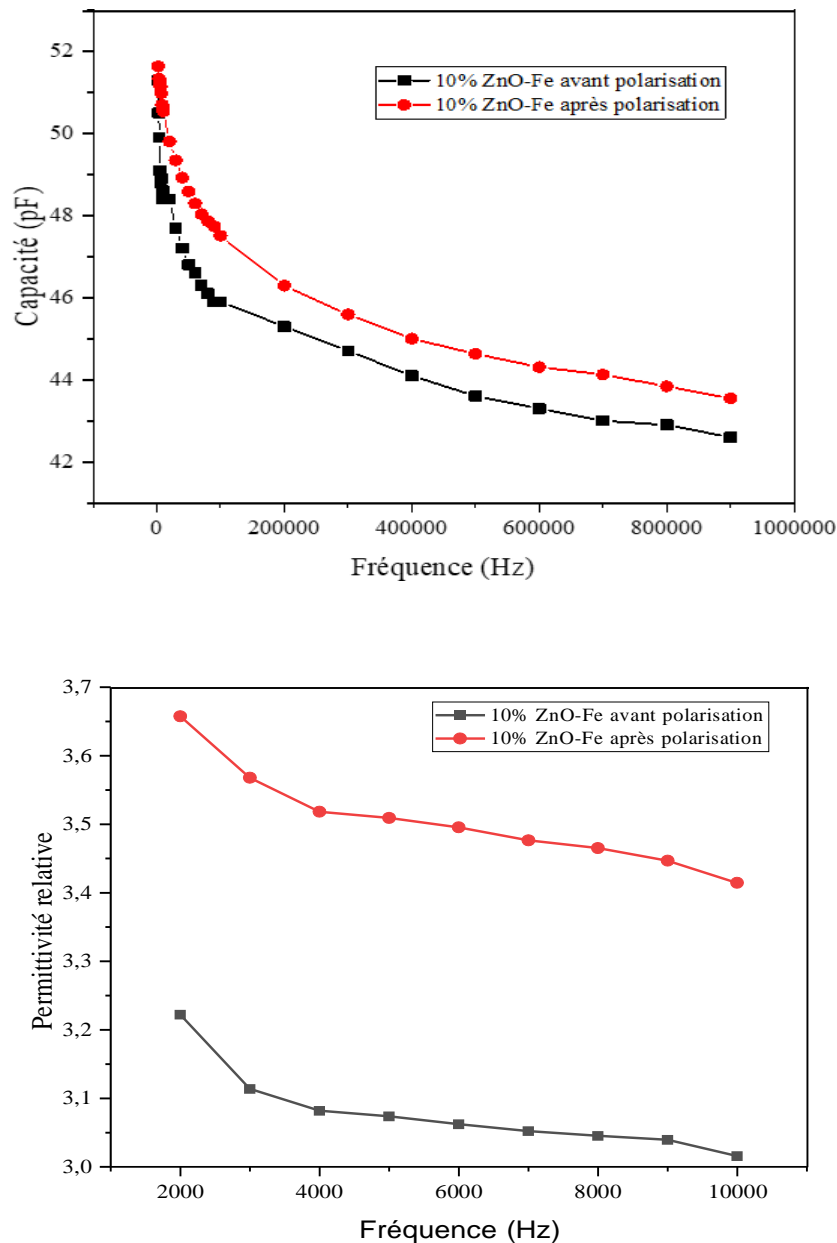


Figure III.7 : Evolution de la capacité et de la permittivité avant et après polarisation

Les figures (III.8.a) et (III.8.b) montrent la variation de la capacité et de la permittivité diélectrique en fonction de taux de charge de ZnO-Fe.

Les figures montrent clairement que les deux paramètres sont proportionnels à la quantité de ZnO-Fe dans le composite. Ce qui est peut-être dû à la polarisation interfaciale et à la formation des dipôles. Ce phénomène apparaît essentiellement dans les systèmes hétérogènes tels que les composites polymère/céramiques (ici, silicone/ZnO-Fe) en raison de l'accumulation de charges électriques sur les limites de l'interface et la formation de dipôles.

En outre, la permittivité et la capacité les plus élevées sont obtenues pour le composite 10% ZnO-Fe avec des valeurs 3.25 et 47 pF respectivement pour une fréquence de 100 Hz.

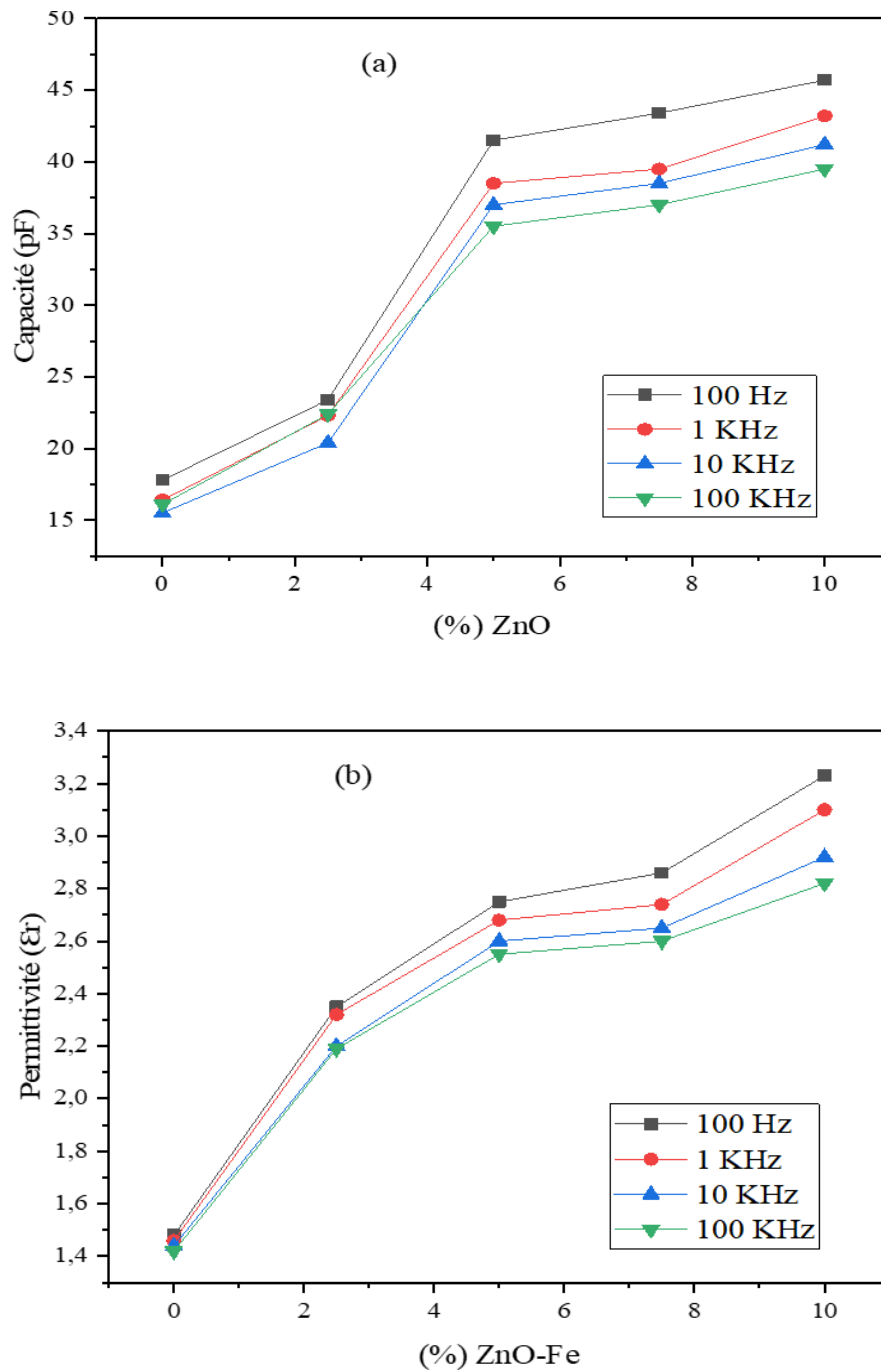


Figure III.8 : Evolution de la capacité (a) et la permittivité relative (b) en fonction du taux de charge ZnO-Fe

Pertes diélectriques

La figure (III.9) représente l'évolution des pertes diélectriques en fonction de la fréquence.

Cette figure montre que les pertes diélectriques augmentent avec l'augmentation de la fréquence puis elles deviennent pratiquement constantes.

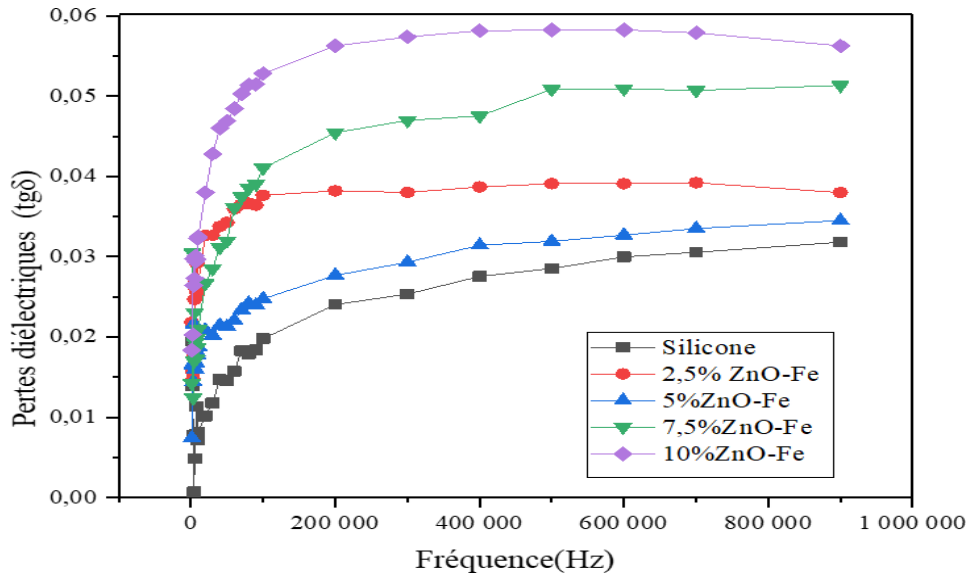


Figure III.9 : Variation des pertes diélectriques en fonction de la fréquence

La figure (III.10) montre une faible variation des pertes diélectriques en fonction du taux de charges.

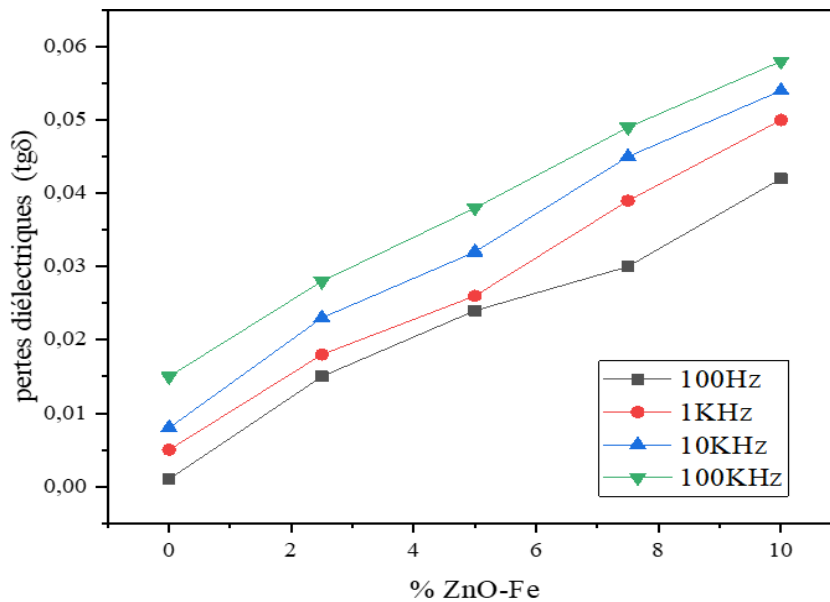


Figure III.10 : Variation des pertes diélectriques en fonction de taux du charges (%ZnO-Fe)

La conductivité (σ_{ac})

La figure (III.11) illustre la variation de la conductivité σ_{ac} en fonction de la fréquence. D'après cette figure, on constate que la conductivité augmente avec l'augmentation de la fréquence, cette tendance pourrait s'expliquer par la réduction de la polarisation des charges d'espace à des hautes fréquences [44]. De plus, on constate que l'évolution de la conductivité augmente légèrement avec la quantité de charges ZnO-Fe présente dans les composites.

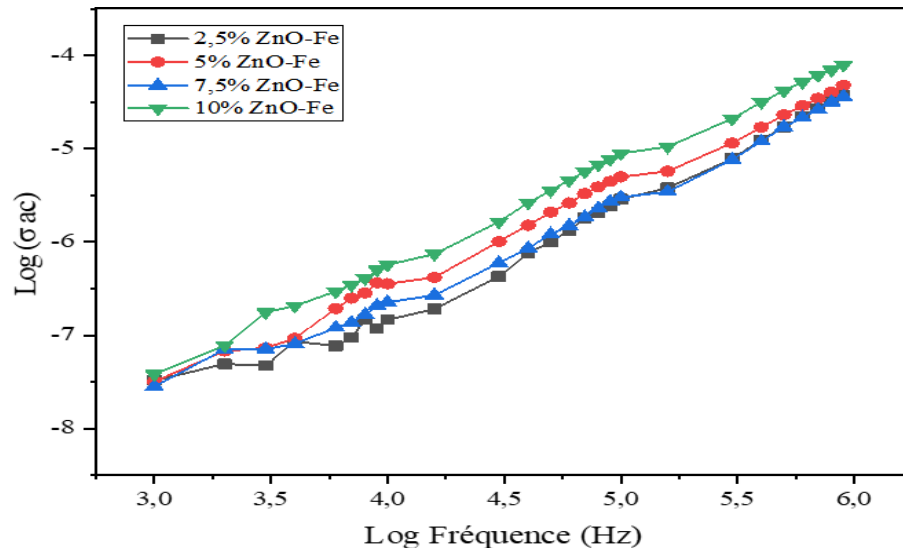


Figure III.11 : variation du logarithme de la conductivité en fonction du logarithme de la fréquence

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

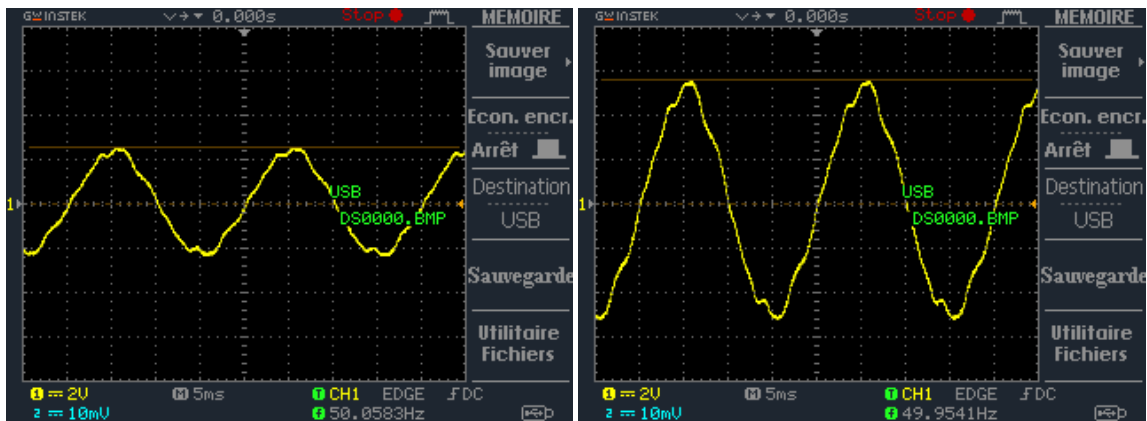
Après métallisation et polarisation, les films piézoélectriques élaborés sont recouverts du scotch en polyamide, puis sont prêts à l'utilisation dans l'application voulue qui est la récupération d'énergie.

La méthode sélectionnée est l'application de contraintes à la main pour estimer la valeur de la tension générée par ce dernier. Pour cela nous avons pu visualiser le signal de la tension de sortie du film avec l'oscilloscope et estimer la valeur de la tension effective avec un multimètre.



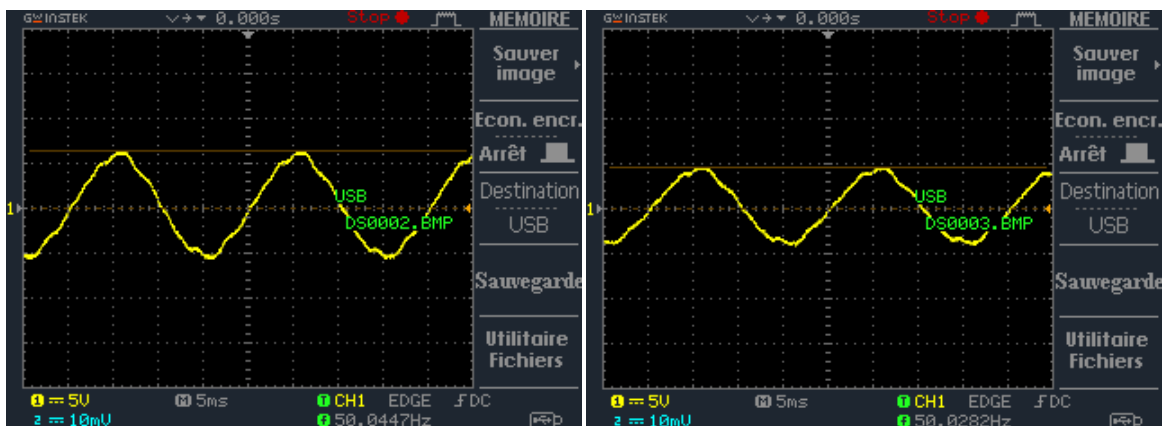
Figure III.12 : Réponse de l'échantillon a) au repos, b) après la contrainte

La figure III.12 montre la réponse des échantillons qui apparaît sur l'oscilloscope après l'application d'une contrainte manuelle.



2.5% ZnO-Fe/silicone

5% ZnO-Fe/silicone



7.5% ZnO-Fe/silicone

10% ZnO-Fe/silicone

Figure III.13 : Tensions obtenues suite aux contraintes manuelles

Le tableau (III.1) illustre les différents résultats qui apparaissent sur le multimètre et l'oscilloscope et ce, pour tous les échantillons.

Tableau III. 1 : Valeurs des tensions obtenues suite aux contraintes manuelles

Echantillon	V_0 (V)	$V_{\text{multivoltmètre}}$ (V)	$V_{\text{oscilloscope}}$ (V)	V_{effectif} (V)
2.5% ZnO-Fe	0.081	3.36	5.60	3.95
5% ZnO-Fe	0.097	3.31	6.08	4.29
7.5% ZnO-Fe	0.11	3.90	6.40	4.52
10% ZnO-Fe	0.12	3.01	4.60	3.25

D'après cette application, nous pouvons conclure que les structures élaborées peuvent être utilisées comme minigénérateur de tension. La plus grande valeur de la tension récupérée est enregistrée pour le composite 7,5% silicone/ZnO-Fe avec une valeur de : $V_{\text{eff}} = 4.52 \text{ V}$

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le travail réalisé a été orienté vers une étude électrique et diélectrique des composites à matrice polymère et renfort d'oxyde métallique. Pour ce faire, notre choix a porté sur la matrice silicone chargée par des nanoparticules d'oxyde de zinc dopées en fer (ZnO-Fe) à différents pourcentages massiques (2.5 ; 5 ; 7.5 et 10). Il nous a semblé intéressant de tester aussi ces composites pour une application de récupération d'énergie.

La première partie de ce travail s'est intéressée à la synthèse des nanopoudres de ZnO-Fe par voie sol-gel puis à leur caractérisation par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier. Les résultats d'analyse FTIR ont montré la présence d'un seul pic d'adsorption vers 452 cm^{-1} , caractéristique au mode de vibration de Zn-O.

La deuxième partie a été consacrée au processus d'élaboration des matériaux composites à matrice silicone renforcée par la poudre synthétisée (ZnO-Fe). Les films composites préparés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, par microscopie électronique à balayage (MEB) et par impédancemétrie.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a repéré les principales bandes caractéristiques du silicone et la présence d'une bande caractéristique de la poudre ZnO-Fe, ce qui indique la formation des composites.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB) de ces composites ont montré une distribution homogène des particules de ZnO-Fe dans la matrice silicone.

La caractérisation par impédancemétrie a montré que les propriétés électriques et diélectriques sont influencées par la fréquence et le taux de charge.

En fonction du taux de charges, il a été constaté que :

- La capacité et la permittivité relative sont proportionnelles au taux de charge
- La conductivité et les pertes diélectriques augmentent avec le taux de charge

En ce qui concerne la variation selon la fréquence :

- La capacité et la permittivité relative sont inversement proportionnelles à la fréquence.
- La conductivité et les pertes diélectriques augmentent avec l'augmentation de la fréquence.

La dernière partie de ce mémoire a concerné l'utilisation des films composites ainsi préparés comme nanogénérateur. Les résultats obtenus ont montré que le composite à 7,5% ZnO-Fe a généré la tension la plus élevée de 4,52 V

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] U. Kaltenborn, P. Meier, and Y. Dirix. “*loss and recovery of hydrophobicity of novel hydrophobic epoxy resins*”. IEEE Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric phenomena, October (2002) .
- [2] B. Jaffe, «*Piezoelectric ceramics*», London: Academic Press, P 317, (1971).
- [3] Y. Djebbloum, «*Etude de la rupture en MODE I d’ouverture des matériaux composites* », mémoire de master, Université Mohamed khider de Biskra, (2004).
- [4] K.Semati, «*Elaboration et caractérisation d’un composite unidirectionnel fibres naturelles-E poxy* », mémoire de master, Université Mohamed Boudiaf-M’sila, (2021).
- [5] C. Paris «*Etude et modélisation de la polymérisation dynamique de composite à matrice thermoducissable* », Doctotral dissertation, Paris, C. (2011).
- [6] M. BENDIFALLAH, «*travail de recherche sur les matériaux à mémoire viscoélastiques parfaitement élastiques pour une nouvelle prothèse total de Hanche* », mémoire de master, Université de BATNA, (2012).
- [7] N. Kebdi, Ziane. Zoubir, «*Elaboration et caractérisation physico-chimique de poly (2-éthyl-2-oxasoline)/argilnanocomposite* », mémoire de master, Université El Wancharissi de Tissemsilt, (2020).
- [8] S. Jouenne, «*option chimie et physicochimie des polymères* », Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, (2005).
- [9] M. Biron, «*Silicones ou siloxanes-Structure et propriétés* », Techniques de l’ingénieur, (2007).
- [10] N Duc Hoang, «*Etude des propriétés électriques des élastomères silicones utilisé pour l’isolation électriques* », Université Joseph Fourier Grenoble 1, Thèse (2005).
- [11] A. SAICHE, «*Etude physico-chimique de la Silicone Vieillie électriquement avec au sans pollution conductrice humide* », Master en Electrotechnique, Université A/Mira de Bejaia, (2016).

- [12] J. Yoo, K. Yoon, S. Hwang, S. Suh. J. Kim, & Kim, & C. Yoo, «*Electrical characteristics of high power piezoelectric transformer for 28 w fluorescent lamp* », Sensors and actuators A: physical, 90(1-2), 132-137, (May 2001).
- [13] S Kathirvelu^a, Louis D'Souza & Bhaarathi Dhurai« *UV protection finishing of textiles using ZnO nanoparticles*. Indian Journal of Fibre & Textile Research Vol. 34, September (2009).
- [14] Z. Mazouzen, N. Ben Abdeslam, « *Synthèse de nanostructures de ZnO par voie chimique hydrothermale* », Master en chimie des matériaux, UAMB, Algérie, (2004).
- [15] A. Valour, « *Synthèse d'oxyde de zinc dopé azote sous formes de poudre et couche mince : caractérisation du type de semi conductivité* », Université RENNES 1. (2017).
- [16] S. HOUCINE, K. CHABANI, « *Elaboration de nanofibres composite à base de PVA/ZnO-Fe en vue d'applications : capteur de force et alimentation de LEDs*, Master en chimie physique », Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU, (2022).
- [17] A. Ma, « *Etude et optimisation d'un procédé plasma base puissance pour le dépôt de ZnO dopé et non dopé à propriétés photovoltaïques à partir d'une solution aqueuse* », Université Pierre et Marie Curie. (2015).
- [18] M. Rebien, W. Henrion, M. Bar, C. H. Fischer, “*Optical properties of ZnO thin films: Ion layer gas reaction compared to sputter deposition*”, Journal of Springer, applied Physics, (80), no. 19. May (2002).
- [19] M. HOSNI, « *Optimisation du procédé polyol pour la synthèse de Nanoparticules d'oxyde de zinc : Mise à l'échelle du procédé et Application Photovoltaïques* », Thèse en cotutelle, Universités Paris XIII & Tunis el Manar. (2014).
- [20] G. K. Bhaumik, A. K. Nath, S. Basu, La« *ser annealing of zinc oxide thin film deposited by spray*.» CVD, Materials Science and Engineering: B. 52 25-31 (1998).

</"<https://doi.org/10.1016/50>> 921-5107(97)00272-9.

- [21] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z. H. GU, T. Z. Fahidy, « *On the transmittance properties of electrolytically deposited thin zinc oxide films*», Journal of Springer, applied Physics, (31), (1998).
- [22] M. Lakhdari, « *Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanostructures d'oxyde de zinc (ZnO) en vue d'applications photo électro catalytique* », Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas Setif-1, Algérie, (2019).
- [23] Y. Chibane, C. bencharif, « *Synthèse et caractérisation des nanoparticules de ZnO : TM par la méthode hydrothermale* » ; *Application à la dégradation du bleu de méthylène* », mémoire master, Université Larbi Ben M'hidi, Oum El Bouaghi, Algérie, (2020).
- [24] A. Bouzidi, « *Etude de l'influence du dopage sur les propriétés structurales et optique des nanostructures d'oxyde de zinc élaborées par la technique Sol-gel* », mémoire master, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, (2017).
- [25] M. Rezaei, A. H. Yengjeh, " *controlled hydrothermal synthesis, structural and optical analysis of nanometer sized ZnO spheres*", journal of Elsevier, Applied Surface Science, 265, (2013).
- [26] A. Greiner, and J. H. Wendorff, " *Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. Angewandte Chemie-International Edition* ". 46(30): (2007).
- [27] V. Consonni, A. M. Lord, " *Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices, Nano Energy* ". 83 105789. (2021).
- [28] H. Morkoç, U. Ozgur, *zinc oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. ISBN: 978-3-527-40813-9. (2009).
- [29] K. Zheng, L. Gu, D. Sun, X. Mo, G. Chen, " *The properties of ethanol gas sensor based on Ti doped ZnO nanotetrapods* ", Materials science and Engineering B. 166 104-107.(2010).
<http://doi.org/10.1016/J.mseb.2009.09.029>.
- [30] K. G. Giriya, K. Somasundaram, A. Topkar, R. K. Vatsa, " *Highly selective H₂S gas sensor based on Cu-doped ZnO nanocrystalline films deposited by RF magnetron sputtering of powder target* ", Journal of Alloys and Compounds. 684 (2016) , 15-20.
<http://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.09.062>.
- [31] H. LiU, J. Yang, Y. Zhang, L. Yang, M. Wei, X. Ding, J. Phys: Condens. Matter, 21 p. 145803, (2009).

- [32] B. Seddik, « *Synthèse des couches minces d'oxydes semi-conducteurs par voie chimique et étude de leur caractérisation. Application sensorielle* », Doctorant en Instrumentation, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum Bouaghi, (2007).
- [33] A. Dal-corso, M. Posternk, R. Resta, A. Balderesci, *phys. Rev. B* 50, 10715 (1994).
- [34] <https://fr.wikipedia.org/wiki/diffinition/d'un/diélectrique>, 11h 47 min, 22 avril (2023).
- [35] M. Kamel, « *Modélisation numérique d'un intervalle pointe-barrière-plan* », Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou, (2014).
- [36] I. Elloumi, « *Caractérisation des propriétés diélectriques du bois et des composites bois lymère* », Thèse de Doctorat, Université du Québec en abitibi-témiscamingue, octobre (2016).
- [37] A. Parent, « *Apport des nouveaux matériaux piézoélectrique* ». Thèse de Doctorat, Université Paris Sud, (2008).
- [38] J.-P. Pérez, R. Caples, R. Fleckinger, *Electromagnétisme*, Edition Dunod (2002).
- [39] M. Lazaar, H. Baddou, W. Xuanze, « *Synthèse et caractérisation des propriétés d'usage de l'oxyde de zinc(ZnO) pour la photodégradation de polluants et la chimisorption réversible de H₂S* », Université de Montpellier (2016-2017).
- [40] F. L. Pissetti and al. "n-propylpyridinium chloride-modified poly (dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions", *J. Colloid Interface Sci.* 314(2007) 38-45.
- [41] L. M. Johnson and al. "Elastomeric microparticles for acoustic mediated bioseparations", *J. Nanobiotechnol.* 1,1 22-39 (2013).
- [42] B. Fabio and al. "Poly (dimethylsiloxane) and Poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross-Linkede Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solution". *J. Chem. Soc.* 27 (2016) 2181-2191.
- [43] S.R. Gaboury and al. "Quantitative analysis of the Si-H groups formed on poly (dimethylsiloxane) surfaces: An ATR FTi.r. Approach". *J. Polymer* 33 (1992) 5085-5089.
- [44] B.S. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. A John Wiley & Sons. INC.PUBLICATION, (2004).

[45] M. Strankowski, D. Włodarczyk, L. Piszczyk, & J. Strankowska, '*Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD studie*'s, *Journal of Spectroscopy*, (2016).

Résumé

L'objectif de notre travail est l'élaboration et la caractérisation des composites à matrice silicone renforcée par l'oxyde de zinc dopé en fer à différents pourcentages massiques (2.5, 5, 7.5 et 10%). Nous nous sommes intéressés particulièrement à l'influence de ces charges de ZnO-Fe sur les propriétés électriques et diélectriques du matériau composite élaboré.

Les matériaux composites élaborés ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge (FTIR), par microscopie électronique à balayage (MEB) et par impédancemétrie. La caractérisation diélectrique des composites élaborés a montré que l'incorporation des nanoparticules de ZnO-Fe engendre une amélioration des propriétés diélectriques au fur et à mesure que les pourcentages de charges augmentent. Aussi, les résultats de la spectroscopie infrarouge ont confirmé la présence de la bande caractéristique de ZnO-Fe ainsi que les bandes caractéristiques du silicone.

Les composites piézoélectriques ont été utilisés pour une application de récupération d'énergie. La tension la plus élevée est obtenue pour le composite à 7,5% ZnO-Fe qui est de 4,52 V par une simple contrainte mécanique à la main.

Mots clés: piézoélectrique, diélectrique, silicone, ZnO-Fe, composite, récupération d'énergie.

Abstract

The objective of our work is the development and characterization of silicone matrix composites reinforced with zinc oxide doped with iron at different mass percentages (2.5, 5, 7.5 and 10%). We were particularly interested in the influence of these ZnO-Fe changes on the electrical and dielectrical properties of the composite material produced.

The composite materials developed were characterized by infrared spectroscopy (FTIR), by scanning electron microscopy (SEM) and by impedancemetry. The dielectric characterization of the elaborated composites showed that the incorporation of the ZnO-Fe nanoparticles generates an improvement of the dielectric properties as the percentages of changes increase. Also, the results of infrared spectroscopy confirmed the presence of the characteristic band of ZnO-Fe as well as the characteristic bands of silicone. Piezoelectric composites have been used for energy harvesting application. The highest tension is obtained for the 7,5 % ZnO-Fe composite which is 4,52 V by simple mechanical stress by hand.

Key words: piezoelectric, dielectric, silicone, ZnO-Fe, composite, recovery of energy.