



UFR Sciences et techniques
Licence renforcée sciences pour l'ingénieur

Rapport du projet personnel de recherche

Analyse et application de l'oxyde de zinc dans les systèmes de batteries piézoélectriques



Institut Matériaux Microélectronique
Nanosciences Provence

MENAI Sofia L2SI

2023 – 2025

Tutrice : Villain Sylvie
Laboratoire : Im2np

Résumé

Ce rapport se concentre sur les propriétés clés de l'oxyde de zinc (ZnO), notamment sa capacité piézoélectrique, qui ouvre la voie à des applications innovantes pour la récupération d'énergie. Grâce à cette propriété, le ZnO peut être utilisé dans des dispositifs tels que des trottoirs ou des barrages piézoélectriques, capables de convertir des pressions mécaniques en électricité. L'intérêt principal de ce travail porte cependant sur le développement de batteries piézoélectriques auto-rechargeables, qui pourraient représenter une alternative durable aux batteries lithium-ion actuellement dominantes sur le marché et très polluantes. En effet, l'intégration massive de batteries à base de ZnO pourrait offrir une solution plus respectueuse de l'environnement. Pour valider la faisabilité de cette approche, nous avons synthétisé des nanofils de ZnO par une méthode hydrothermale, puis évalué leur impact écologique à travers un test Rotoxkit M, mesurant la toxicité potentielle sur des organismes aquatiques indicateurs. Ce travail vise ainsi à concilier innovation technologique et responsabilité environnementale, en envisageant le ZnO comme un matériau prometteur pour des solutions énergétiques durables.

This report focuses on the key properties of zinc oxide (ZnO), particularly its piezoelectric capability, which paves the way for innovative applications in energy harvesting. Thanks to this property, ZnO can be used in devices such as piezoelectric sidewalks or dams, capable of converting mechanical pressure into electricity. The main interest of this work, however, lies in the development of self-recharging piezoelectric batteries, which could represent a sustainable alternative to the currently dominant and highly polluting lithium-ion batteries. Indeed, the widespread integration of ZnO-based batteries could offer a more environmentally friendly solution. To validate the feasibility of this approach, we synthesized ZnO nanowires using a hydrothermal method, then assessed their ecological impact through a Rotoxkit M test, measuring potential toxicity on indicator aquatic organisms. This work thus aims to reconcile technological innovation and environmental responsibility, considering ZnO as a promising material for sustainable energy solutions.

Avant tout, je souhaite remercier ma tutrice Villain Sylvie qui m'a aidée dans ce projet et qui m'a donné envie d'en apprendre encore plus sur ce sujet.

Je tiens également à remercier Delpy Floriane pour son encadrement dans la partie consacrée aux éco-tests, et pour m'avoir expliqué et montré leur principe.

Mais aussi mes parents, mon frère et ma sœur, qui ont toujours été là pour moi.

Table des matières

1	Introduction	5
2	Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)	6
2.1	Présentation générale du ZnO	6
2.2	Les nombreuses propriétés du ZnO	6
2.2.1	Propriétés structurales	6
2.2.2	Propriétés optoélectroniques	7
2.2.3	Propriétés photocatalytiques	7
2.2.4	Propriétés piézoélectriques	8
3	Piézoélectricité	8
3.1	Explication de l'effet piézoélectrique	8
3.1.1	Démonstration mathématique	8
3.2	Différentes applications	9
3.2.1	Barrages générateurs piézoélectrique	9
3.2.2	Trottoirs générateur piézoélectrique	9
3.2.3	Batteries piézoélectriques	10
4	Mais quel serait son impact environnemental en cas de commercialisation massive ?	10
4.1	Protocole et présentation de la synthèse	10
4.1.1	Synthèse des nanofils de ZnO	10
4.1.1.1	Dépôt de la couche de semence ZnO sur les substrats	11
4.1.1.2	Préparation de la solution de croissance (pour 50 mL)	12
4.1.1.3	Synthèse hydrothermale	12
4.1.1.4	Description rapide des nanofils de ZnO produits	13
4.1.2	Principe du test ROTOXKIT M	15
4.2	Résultats	17
4.3	Interprétation et discussion	18
5	Conclusion	19
6	Bibliographie	20
	Appendices	20

1 Introduction

Imaginons que nos gestes quotidiens, comme marcher ou parler, puissent produire de l'énergie. Dans un monde où chaque ressource compte, il est logique de se demander si notre activité quotidienne ne pourrait pas servir à générer de l'énergie durable.

Ceci est possible grâce à l'oxyde de zinc. Grâce à ses nombreuses propriétés, et en particulier à sa piézoélectricité, ce matériau peut transformer la pression mécanique de nos mouvements en électricité. Cela pourrait complètement changer notre rapport à l'énergie, surtout avec l'objet que l'on utilise le plus, notre smartphone.

On pourrait alors imaginer des batteries faites à base de ZnO(oxyde de zinc), capables de se recharger automatiquement à chaque pas, chaque geste ou même chaque parole. L'énergie récupérée serait de l'énergie habituellement "perdue", ce qui rendrait nos appareils plus autonomes, tout en allégeant notre consommation énergétique globale.

Aujourd'hui, la plupart des batteries qui nous entourent contiennent du lithium, un matériau très polluant à extraire, transformer et recycler. La vraie question à se poser est de savoir si l'oxyde de zinc, malgré ses avantages, posera les mêmes problèmes environnementaux ou s'il pourrait être une alternative plus propre.

Pour répondre à cette question, il est essentiel d'étudier non seulement les performances énergétiques du ZnO, mais aussi son impact environnemental potentiel. Même si ce matériau semble prometteur sur le plan technologique, il ne pourra être largement utilisé que s'il répond aussi à nos exigences environnementales. C'est dans cette optique qu'intervient l'évaluation de sa toxicité, en particulier dans des écosystèmes aquatiques.

Dans ce contexte, le test ROTOXKIT M est particulièrement utile. Il permet d'évaluer la toxicité de certaines substances chimiques sur des rotifères, de petits organismes aquatiques très sensibles. Grâce à lui, on peut observer si le ZnO, une fois rejeté dans l'environnement, représente un danger. Les résultats obtenus nous permettront de mieux comprendre les limites écologiques de ce matériau, et de savoir s'il peut vraiment être envisagé comme une solution durable à long terme ou non.

Cela montre que l'oxyde de zinc ne pose pas seulement une question technique, mais aussi une vraie réflexion sur le fait que ce matériau peut fonctionner efficacement tout en respectant l'environnement.

2 Généralités sur l'oxyde de zinc (ZnO)

2.1 Présentation générale du ZnO

L'oxyde de zinc (ZnO) se présente généralement sous forme de poudre blanche ou de cristaux transparents et est insoluble dans l'eau. Le ZnO est un composé binaire inorganique qui peut cristalliser sous deux formes : une structure cubique (blende) et une structure hexagonale (Würtzite). Ces structures cristallines influencent directement les propriétés du matériau. Par exemple, c'est principalement la structure hexagonale qui est à l'origine de sa piézoélectricité.

Le ZnO est également connu pour ses nombreux usages, parmi lesquels :

- Sa semi-conductivité, utilisée notamment dans le domaine de l'électronique, en particulier dans les capteurs.
- Sa photoluminescence, qui lui permet d'émettre de la lumière après excitation.
- Ses propriétés antibactériennes, utilisées notamment en cosmétique et dans les textiles techniques.

Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc peut se présenter sous différentes formes, telles que des nanobâtonnets, des nanoparticules, des nanofils ou encore des structures en fleur. Ces variations dépendent fortement des conditions de synthèse, comme la température, le pH ou la méthode utilisée.

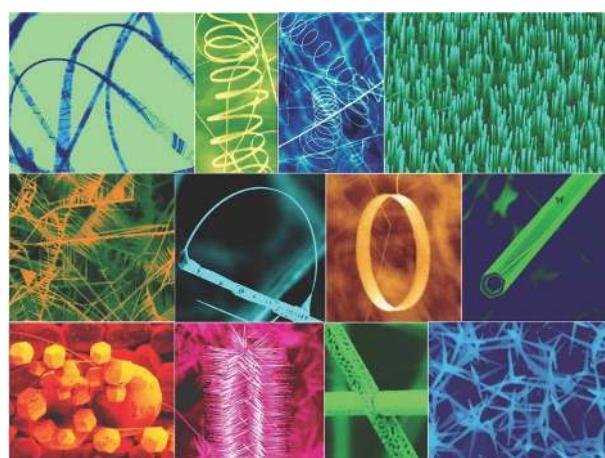


FIGURE 1 – Formes variées de ZnO selon les conditions de synthèse

2.2 Les nombreuses propriétés du ZnO

2.2.1 Propriétés structurales

Comme mentionné précédemment, le ZnO peut cristalliser sous deux formes principales :

- Une structure hexagonale, la plus stable et celle que l'on retrouve le plus souvent à température ambiante.
- Une structure cubique, plus rare et généralement obtenue dans des conditions de pression ou de température particulières.

Le cristal de ZnO peut aussi contenir des atomes interstitiels (atomes qui se glissent dans les espaces libres entre les sites normaux du réseau cristallin). Cela s'explique par le fait qu'environ 40 % du volume total du cristal est occupé par les atomes, ce qui laisse de l'espace libre dans la structure.

2.2.2 Propriétés optoélectroniques

Le ZnO est un matériau transparent lorsqu'il est sous forme monocristalline, avec un indice de réfraction avoisinant les 2. Sa bande interdite, aussi appelée « gap », est directe et vaut environ 3,37 eV à température ambiante. Cette bande correspond à l'énergie nécessaire pour qu'un électron passe d'un état lié à un état où il peut se déplacer.

Lors de la fabrication du ZnO, des défauts peuvent apparaître à cause de conditions difficiles à contrôler. Ces défauts créent des niveaux d'énergie dans la bande interdite. Il y a trois principaux types de défauts :

- Les lacunes : des atomes manquants dans la structure.
- Les interstitiels : des atomes qui se placent dans des espaces libres du cristal, hors de leur position normale.
- Les antisites : un atome qui prend la place d'un autre.

À cause de certains défauts, notamment les atomes de zinc interstitiels, le ZnO conduit naturellement l'électricité par ses électrons.

2.2.3 Propriétés photocatalytiques

Le ZnO a aussi une propriété utile : il peut réagir avec la lumière pour détruire des produits toxiques. Par exemple, il peut aider à éliminer des pesticides, des colorants, des médicaments, ou même des microbes. Cette propriété s'appelle la photocatalyse. Mais cette capacité dépend de la façon dont le matériau est fabriqué. S'il contient trop de défauts dans sa structure, il sera moins efficace. Pour améliorer cela, l'on peut ajouter de petits morceaux d'autres éléments, c'est ce qu'on appelle le dopage.

2.2.4 Propriétés piézoélectriques

Comme vu précédemment, le ZnO est un matériau très polyvalent, mais la propriété qui m'intéresse le plus est sa piézoélectricité. Il existe deux effets piézoélectriques :

- Effet direct : quand on appuie dessus ou qu'on le déforme, il produit une charge électrique.
- Effet inverse : quand on lui applique un courant, il peut se déformer ou produire une vibration.

Cette propriété vient de la forme spéciale de sa structure : les atomes de zinc et d'oxygène sont organisés en tétraèdres qui ne sont pas parfaitement symétriques. Lorsque l'on applique une force, cela va créer un déséquilibre de charge, et donc une tension électrique entre les deux faces du cristal.

Le ZnO est aussi un matériau anisotrope, ce qui veut dire que ses propriétés ne sont pas les mêmes dans toutes les directions. Il a donc plusieurs constantes piézoélectriques qui varient selon l'orientation du cristal.

3 Piézoélectricité

3.1 Explication de l'effet piézoélectrique

3.1.1 Démonstration mathématique

Ce phénomène peut être expliqué par la fréquence de résonance, un concept issu de la mécanique du point et de la loi de Newton.

Il s'agit d'une équation différentielle du second ordre avec second membre :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = F_{\text{ext}}$$

Avec une force sinusoïdale de la forme $F = F_0 \cos(\omega t)$.

Le type de solution pour cette équation différentielle est $x(t) = A \cos(\omega t + \varphi)$

Ainsi, nous pouvons remplacer $x(t)$ dans cette formule : $\frac{d^2x}{dt^2} = -A\omega^2 \cos(\omega t + \varphi)$

On obtient :

$$-A\omega^2 \cos(\omega t + \varphi) + A \cos(\omega t + \varphi) = \frac{F_0}{m} \cos(\omega t)$$

Ici l'équation devient :

$$\cos(\omega t) \left(-A\omega^2 + A \frac{k}{m} \cos(\varphi) - \frac{F_0}{m} \right) - \sin(\omega t) \left(-A\omega^2 + A \frac{k}{m} \right) \sin(\varphi) = 0$$

On peut alors retrouver l'amplitude :

$$A = \frac{\frac{F_0}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

On peut observer que lorsque ω se rapproche de ω_0 (la fréquence de résonance), l'amplitude augmente considérablement. Il est important de se rappeler que chaque matériau a sa propre fréquence de résonance. Si l'on atteint cette fréquence, on obtient une réponse forte. Par exemple, si l'on veut convertir la marche en charge électrique, il faut ajuster le matériau piézoélectrique pour correspondre à la fréquence de marche.

Pour comprendre l'importance de la fréquence de résonance, prenons l'exemple du pont de Tacoma. Il était considéré comme très solide, mais il s'est effondré sous un léger vent. Cela s'est produit parce que le vent a causé des vibrations qui correspondaient à la fréquence de résonance du pont.

3.2 Différentes applications

3.2.1 Barrages générateurs piézoélectrique

Une des applications intéressantes du ZnO dans le domaine énergétique concerne son intégration dans les structures de type barrage. L'eau, déjà utilisée pour produire de l'énergie mécanique ou hydraulique, devient aussi une source de stimulation piézoélectrique. Cette énergie pourrait compléter les systèmes hydrauliques existants et alimenter des dispositifs à faible consommation, sans modifier les infrastructures.

3.2.2 Trottoirs générateur piézoélectrique

Une autre application assez originale et prometteuse est celle des trottoirs piézoélectriques : le premier a été installé à Toulouse. Dans ce cas, des capteurs intégrant du ZnO sont placés sous les dalles de trottoirs dans des zones à fort passage, comme les centres-villes ou les gares. À chaque pas, la pression exercée par les piétons est convertie en énergie électrique grâce à l'effet piézoélectrique. Bien sûr, l'électricité générée n'est pas énorme, mais elle peut alimenter des lampadaires LED, des capteurs urbains ou des panneaux d'affichage.

3.2.3 Batteries piézoélectriques

Aujourd'hui, les smartphones sont devenus indispensables dans notre quotidien, mais leur autonomie reste un vrai point faible. Au lieu de dépendre uniquement d'une recharge via une prise ou une batterie externe, on pourrait imaginer des téléphones capables de récupérer un peu d'énergie à chaque utilisation : quand on tape un message, qu'on secoue le téléphone ou qu'on le transporte dans une poche. Ces petits mouvements génèrent des pressions qui, grâce à un matériau comme l'oxyde de zinc, peuvent être converties en électricité.

L'avantage du ZnO, c'est qu'il est léger et peut être intégré sous forme de films très fins dans des composants déjà présents dans le téléphone, comme l'écran ou la coque arrière.

4 Mais quel serait son impact environnemental en cas de commercialisation massive ?

4.1 Protocole et présentation de la synthèse

Pour évaluer son impact environnemental, le test sur le zooplancton utilisé ici combine la préparation des nanofils de ZnO et leur évaluation toxicologique à l'aide du ROTOXKIT M. Il s'agit d'un test de toxicité standardisé sur des rotifères, adaptés à l'étude des effets potentiels de substances chimiques dans les eaux estuariennes et marines.

Le protocole comprend deux volets :

1. Préparation des nanofils de ZnO
2. Test ROTOXKIT M

4.1.1 Synthèse des nanofils de ZnO

Nous avons réalisé la synthèse la plus verte possible avec les produits disponibles, même s'il existe des méthodes encore plus respectueuses de l'environnement. Cette synthèse présente également l'avantage de ne pas nécessiter de température élevée, ce qui la rend, une fois de plus, relativement plus verte que d'autres.

La synthèse des nanofils de ZnO suit un protocole, voici le nôtre en plusieurs étapes clés :

- Dépôt de la couche de semence ZnO sur substrats monocristallins de silicium oxydé, et sur substrat de Langasite $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$, choisi pour sa direction cristalline particulière ; il est lui-même piézoélectrique.

- Préparation de la solution de croissance (pour 50 mL)
- Synthèse hydrothermale

4.1.1.1 Dépôt de la couche de semence ZnO sur les substrats

La préparation de la solution de semence permet de déposer une fine couche de germes de ZnO sur le substrat (support solide sur lequel les nanofils vont croître). Cette couche de semence favorise une croissance contrôlée, dense et alignée des nanofils lors de la synthèse. Le substrat utilisé ici est du silicium oxydé ou du Langasite, soigneusement nettoyé pour assurer une bonne adhérence.

Préparation de la solution de semence :

- Concentration : 0,01M de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (acétate de zinc dihydraté)
- Solvant : 50 mL d'éthanol
- Masse à dissoudre : 0,110g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Étapes :

1. On commence par dissoudre 0,110 g d'acétate de zinc dihydraté dans 50 mL d'éthanol.
2. Quelques gouttes de cette solution sont ensuite déposées sur le substrat propre, préalablement nettoyé à l'éthanol dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes.
3. Le substrat est ensuite chauffé à 150 °C pendant 10 minutes, afin de fixer la couche de semence.
4. Cette opération est répétée deux à trois fois pour garantir une densité de germes suffisante.
5. Le substrat est laissé à refroidir naturellement avant de passer à l'étape de synthèse.

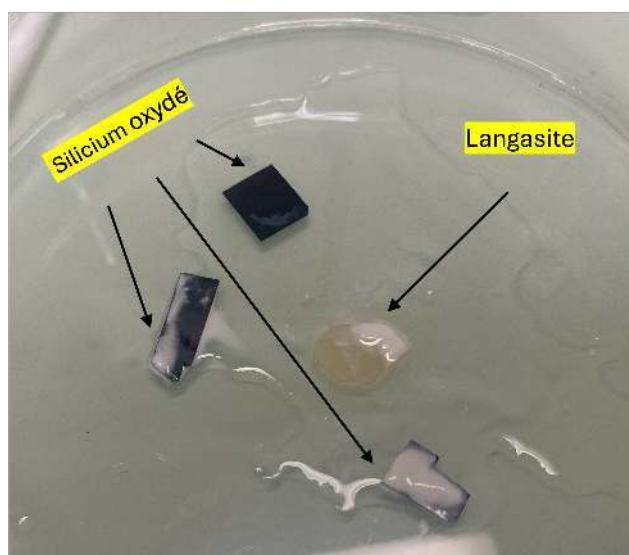


FIGURE 2 – Image du dépôt de la couche de semence de ZnO.

4.1.1.2 Préparation de la solution de croissance (pour 50 mL)

La solution de croissance contient les réactifs nécessaires à la formation des nanofils de ZnO. Elle permet, lors du traitement hydrothermal, la précipitation contrôlée du ZnO sur la couche de semence, selon les paramètres de concentration, de pH et de température choisis.

Étapes :

1. Dissoudre 1,147 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (correspondant à une concentration de 100 mM) dans 40 mL d'eau déionisée.
2. Agiter la solution pendant 15 minutes pour assurer une dissolution homogène.
3. Dissoudre 1,40 g de NaOH (en pratique, 1,32 g ont été utilisés, la forme en pastilles ayant affecté la précision de la pesée) dans 10 mL d'eau déionisée, afin d'obtenir une concentration finale d'environ 0,7 M.
4. Agiter jusqu'à dissolution complète des pastilles de NaOH.
5. Ajouter progressivement (goutte à goutte) la solution de NaOH dans la solution de Zinc, en visant un pH de 10,5. En pratique, une goutte supplémentaire a été ajoutée par erreur, ce qui a conduit à un pH final de 11,5.

4.1.1.3 Synthèse hydrothermale

La synthèse hydrothermale permet la croissance des nanofils de ZnO à basse température dans un environnement humide et sous pression, favorisant ainsi la cristallisation progressive du matériau sur les substrats ensemencés.

Étapes de la synthèse hydrothermale :

- Verser la solution de croissance dans le liner en Téflon de l'autoclave (récipient interne résistant aux hautes pressions et à la chaleur).
- Déposer délicatement les substrats dans le liner : Un angle de 45° a été tenté avec succès pour le substrat de Langasite, mais les substrats en silicium ont glissé durant la synthèse et se sont retrouvés à la verticale.
- Placer l'ensemble dans une étuve et chauffer à 70 °C pendant 5 à 6 heures.
- Laisser refroidir naturellement jusqu'à température ambiante.

À l'ouverture de l'autoclave, on constate que la couche ne s'est pas bien fixée aux substrats.

Une seconde étape est donc réalisée :

- Recuit à 150 °C pendant 6 heures.
- Rinçage de la poudre obtenue : trois fois à l'eau distillée, puis une fois à l'éthanol absolu.
- Séchage final à 100 °C pendant 1 heure pour éliminer toute trace d'humidité.

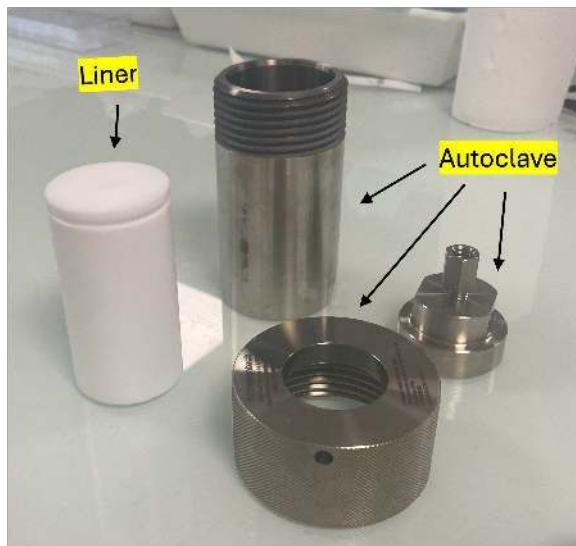


FIGURE 3 – Photo du liner en Téflon (récipient interne) et de l'autoclave utilisés pour la synthèse hydrothermale.

4.1.1.4 Description rapide des nanofils de ZnO produits

Dans le cadre de ce projet, la solution de semence ZnO utilisée pour la synthèse des nanofils d'oxyde de zinc a également été analysée par Nanoparticle Tracking Analysis (NTA). Cet appareil permet de déterminer la concentration, la taille et la distribution des particules en suspension dans la solution. L'analyse NTA a ainsi fourni des données quantitatives précises sur la taille moyenne des nanofils ainsi que sur leur concentration, ce qui complète les observations qualitatives obtenues par microscopie électronique. Ces informations sont essentielles pour mieux caractériser la solution testée sur les rotifères, car la taille et la concentration des nanoparticules peuvent fortement influencer leur toxicité et leur comportement dans l'environnement aquatique.

Les caractéristiques physico-chimiques de la solution de semence ZnO, notamment la taille et la concentration des nanoparticules, ont été analysées par NTA. Les résultats détaillés de cette analyse sont présentés en annexe (voir Annexe 6).

Par la suite, à SeaTech, nous avons eu l'opportunité d'utiliser un microscope électronique à balayage (MEB) afin d'observer la morphologie des nanostructures obtenues. Cette observation nous a permis de confirmer la présence de nanofils de ZnO, bien qu'ils ne se présentent pas sous forme de structures parfaitement linéaires ou de « bâtonnets » comme nous l'espérions. Nous avons plutôt observé une organisation dense évoquant un tapis de nanofils, avec une morphologie caractéristique en fleurs, ce qui indique une croissance active et réussie. La surface n'est pas plane, ce qui confirme que la synthèse hydrothermale a bien fonctionné, car la croissance verticale du matériau a été amorcée.

Nous avons également comparé les résultats sur deux types de substrats : du silicium oxydé et du Langasite. Bien que les structures observées soient globalement similaires, avec une

croissance florale et dense dans les deux cas, de légères différences morphologiques peuvent être notées. Cela suggère que la nature du substrat influence la croissance des nanostructures, même si cette influence reste modérée dans notre expérience.

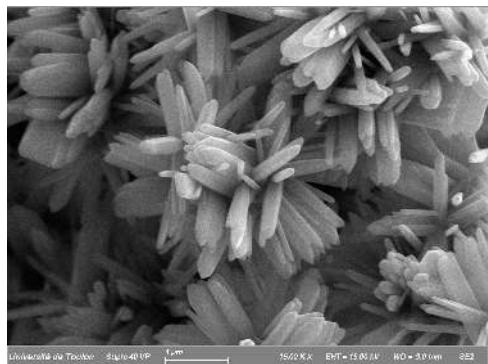


FIGURE 4 – Silicium oxydé

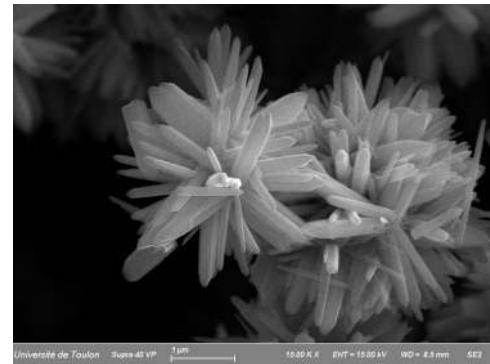


FIGURE 5 – Langasite

Par ailleurs, une étude plus poussée nous a permis d'observer, sur le substrat de silicium, des zones moins épaisses qui montrent qu'à proximité de la surface, la croissance est bien colonnaire. Les extrémités des bâtonnets suggèrent qu'il s'agit très probablement de la phase hexagonale. Il est probable qu'en diminuant la concentration de nitrate de zinc, il soit possible d'arrêter le phénomène de croissance à l'étape des nanofils, sans atteindre la formation de structures florales observées dans les zones plus épaisses.

Les tailles observées au MEB sont cohérentes avec les résultats du NTA (voir Annexe 6) : on observe des sections de bâtonnets de l'ordre de 50 nm, des longueurs d'environ 200 nm ainsi que des associations en structures florales de l'ordre du micromètre, voire au-delà. Cela concorde avec l'observation de plusieurs populations de tailles distinctes par NTA.

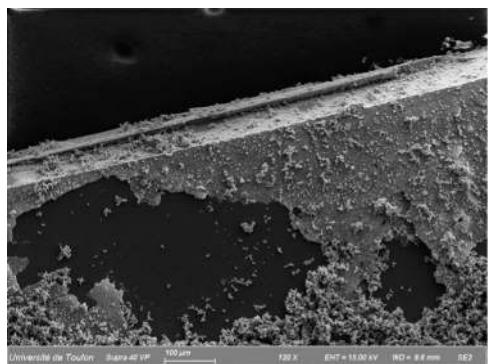


FIGURE 6 – (a)

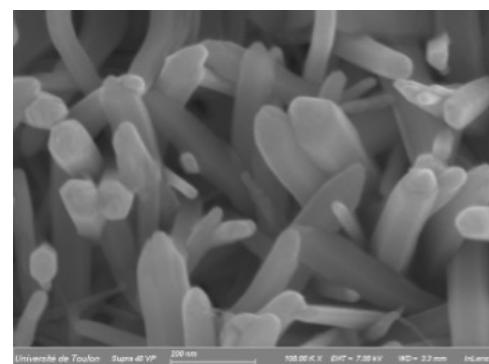


FIGURE 7 – (b)

FIGURE 8 – Zone plus fine du substrat de silicium observée à deux échelles différentes : (a) vue à 100 μ m, (b) vue à 200 μ m.

4.1.2 Principe du test ROTOXKIT M

Ce test repose sur l'observation de la mortalité chez les rotifères marins (*Brachionus plicatilis*) des petits organismes aquatiques sensibles.

Le kit ROTOXKIT M contient :

- Des kystes de rotifères (œufs dormants)
- Des sels pour préparer de l'eau de mer artificielle
- Des plaques multi-puits spécifiques au test
- Des micropipettes pour manipuler les organismes
- Des bandes de parafilm
- Des feuilles de résultats et un protocole détaillé

Ce test est composé de plusieurs étapes rigoureuses :

1. Phase d'éclosion des rotifères

Les œufs de rotifères ont d'abord été incubés afin d'obtenir des organismes vivants pour le test :

- 2 mL d'eau de mer artificielle à 20 ppt ont été versés dans le compartiment d'éclosion.
- À l'aide d'une micropipette, une suspension contenant les œufs de rotifères a été introduite dans le compartiment.
- Le compartiment a été hermétiquement recouvert avec du parafilm.
- L'incubation a été réalisée à 25 °C pendant 48 heures, afin d'assurer une éclosion complète.



FIGURE 9 – Image prise au microscope des œufs de rotifères

2. Préparation des solutions par dilutions en cascade

Les batchs correspondent à des solutions contenant des concentrations croissantes de

contaminants, numérotées de 1 à 5. Les différentes concentrations ont été préparées à partir d'une solution mère de ZnO à 10 mg/10 mL, selon le schéma suivant :

- Témoin : 5 mL d'eau de mer (sans ZnO)
- Batch 1 : 0,5 mL de solution mère + 4,5 mL d'eau de mer (10^7 particules/mL)
- Batch 2 : 0,5 mL de Batch 1 + 4,5 mL d'eau de mer (10^6 p/mL)
- Batch 3 : 0,5 mL de Batch 2 + 4,5 mL d'eau de mer (10^5 p/mL)
- Batch 4 : 0,5 mL de Batch 3 + 4,5 mL d'eau de mer (10^4 p/mL)
- Batch 5 : 0,5 mL de Batch 4 + 4,5 mL d'eau de mer (10^3 p/mL)

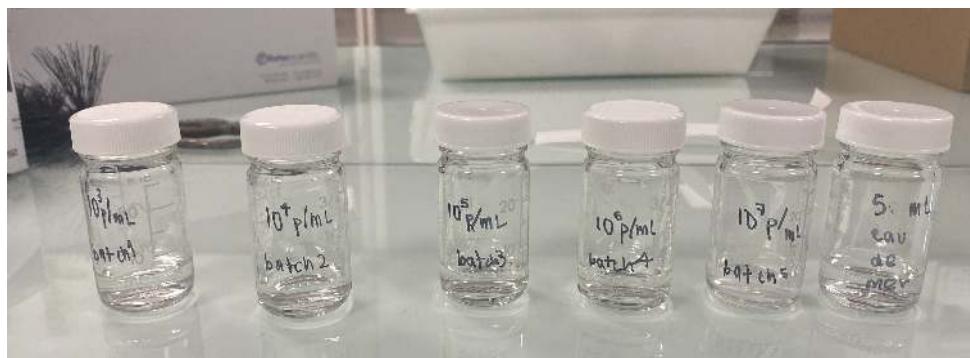


FIGURE 10 – Images des six solutions préparées par la méthode de dilution en cascade.

3. Préparation des puits de test

- Chaque solution (batches et témoin) a été versée dans un compartiment de rinçage à raison de 0,7 mL.
- 0,3 mL de chaque solution a ensuite été transféré dans les 6 puits d'une même ligne (correspondant à un échantillon).

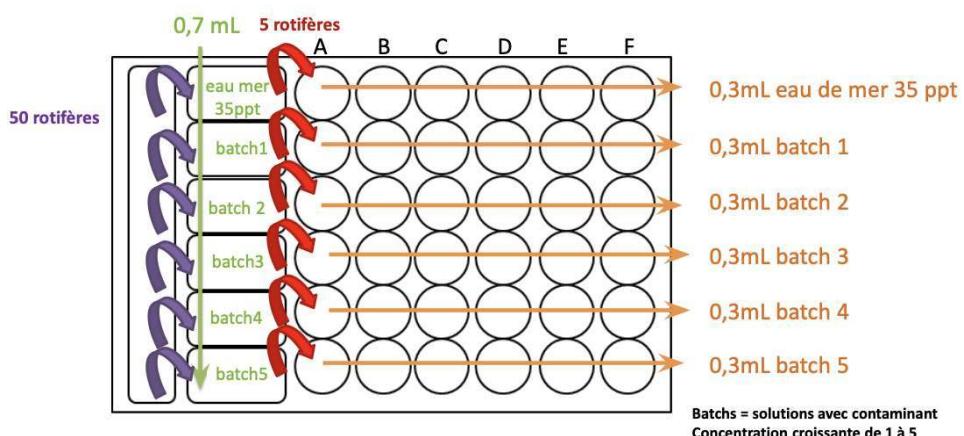


FIGURE 11 – Schéma représentatif de la plaque utilisé lors du test.

4. Introduction des rotifères

- Environ 50 rotifères nouvellement éclos ont été placés dans chaque compartiment de rinçage.
- Une période d'acclimatation d'une heure à 25 °C a été respectée.
- Après acclimatation, 5 rotifères ont été transférés dans chacun des 6 puits correspondant à leur ligne respective.



FIGURE 12 – Image prise au microscope des œufs de rotifères en pleine acclimatation

5. Observation

Les microplaques ont été placées dans l'obscurité à 25 °C. Le comptage des organismes vivants a été effectué après deux durées d'exposition :

- Après 24 heures
- Après 48 heures

Afin de faciliter l'analyse du comportement des rotifères en fonction des concentrations croissantes de ZnO, un tableau de classification a été établi (voir Annexe 6). Chaque rotifère y est catégorisé selon quatre comportements observables, codés comme suit : A pour vivant et actif, M pour mort, R pour en rotation, et I pour immobile mais vivant.

4.2 Résultats

Ce système de notation (présenté sous forme de tableau) nous a permis d'évaluer non seulement la mortalité, mais aussi de détecter d'éventuelles altérations comportementales induites par l'exposition aux nanoparticules. D'après les résultats obtenus après 24 heures, le test ne révèle qu'une faible toxicité aiguë du ZnO, avec un taux de mortalité compris entre 0 et 0,67%, une tendance qui reste similaire après 48 heures. Nous avons observé un décès sur 180 rotifères au bout de 24 heures (cet individu ayant été exclu du comptage à 48 heures), ainsi qu'un second décès sur 179 rotifères après 48 heures.

Afin d'approfondir notre analyse, nous avons également pu capturer des images de deux

rotifères immobiles à l'aide du microscope optique. L'un d'entre eux avait été exposé à la concentration la plus élevée de ZnO, tandis que l'autre avait été exposé à la concentration la plus faible. Sur les clichés, une différence visuelle nette est observable : le rotifère exposé à la concentration la plus forte présente un abdomen très sombre, signe d'une ingestion importante de nanoparticules. À l'inverse, celui exposé à la concentration la plus faible montre un abdomen plus clair, ce qui suggère une ingestion moindre. Ces observations viennent renforcer les données quantitatives et mettent en évidence l'influence directe de la concentration sur l'ingestion par les organismes.

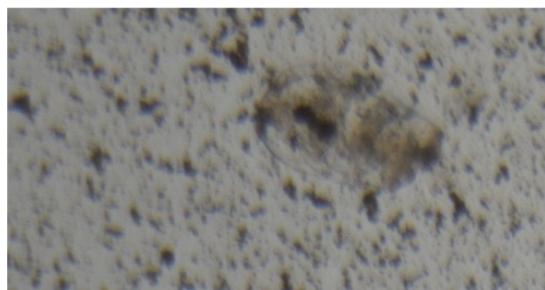


FIGURE 13 – Rotifère au batch 5.

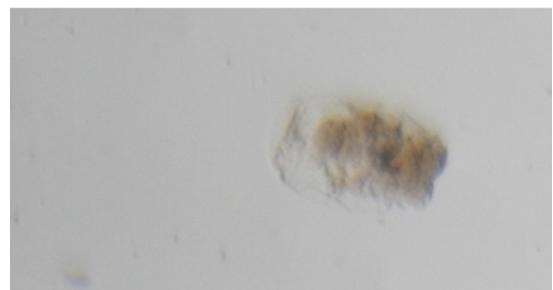


FIGURE 14 – Rotifère au batch 1.

4.3 Interprétation et discussion

D'un point de vue environnemental, l'oxyde de zinc (ZnO) semble représenter une alternative moins polluante que le lithium dans le cadre d'une utilisation pour des batteries. En effet, le lithium est reconnu pour sa forte solubilité dans les milieux aquatiques, ce qui le rend hautement biodisponible et donc potentiellement très toxique pour la faune aquatique, même à faibles concentrations. Plusieurs études rapportent des effets délétères importants sur des organismes comme les daphnies ou les rotifères, avec des mortalités significatives dès quelques milligrammes par litre.

À l'inverse, l'oxyde de zinc, bien que pouvant présenter une certaine toxicité à des concentrations élevées est généralement considéré comme moins nocif. Les données recueillies dans cette étude confirment une toxicité modérée du ZnO, ce qui permet d'envisager son utilisation comme une solution énergétique plus respectueuse des milieux aquatiques. Cela dit, des études complémentaires sont nécessaires pour mieux cerner son impact à long terme, en particulier en cas de diffusion massive dans l'environnement.

5 Conclusion

L'oxyde de zinc, grâce à ses propriétés piézoélectriques, ouvre la voie à une nouvelle génération de dispositifs capables de transformer nos gestes quotidiens en énergie utile. Cette innovation promet d'améliorer l'autonomie de nos appareils, tout en contribuant à une réduction significative de notre consommation énergétique globale. Cependant, au-delà des performances technologiques, il est indispensable de considérer l'impact environnemental de ce matériau.

Le recours au test ROTOKIT M dans cette étude s'inscrit précisément dans cette démarche. En évaluant la toxicité du ZnO sur des organismes aquatiques sensibles tels que les rotifères, nous pouvons anticiper les éventuels risques écologiques liés à son usage et à son rejet dans l'environnement.

Les observations ont permis de constater un taux de mortalité compris entre 0 et 0,67% après 24 heures, ce qui indique une toxicité aiguë faible du ZnO sur les rotifères à court terme. Le comptage final après 48 heures d'exposition a révélé un taux de mortalité exacte à celui après 24 heures, permettant de montrer sa faible toxicité puisque la mortalité est proche de 0%.

Il convient toutefois de rester prudent : l'absence de mortalité significative ne garantit pas l'innocuité totale du matériau. Des effets comportementaux peuvent apparaître sur le long terme ou à des durées d'exposition plus prolongées.

Ces résultats sont déterminants pour juger de la viabilité écologique de l'oxyde de zinc comme alternative aux matériaux polluants traditionnels, notamment le lithium. Si le ZnO se révèle peu toxique ou maîtrisable dans son impact, il pourrait s'imposer comme une solution durable et respectueuse de l'environnement pour la production d'énergie à partir de mouvements quotidiens.

En définitive, l'oxyde de zinc ne représente pas seulement un enjeu technologique, mais également un défi environnemental majeur. Son développement futur dépendra de notre capacité à concilier efficacité énergétique et préservation des écosystèmes, condition essentielle pour bâtir un avenir énergétique plus propre et responsable.

6 Bibliographie

Wang, Zhong Lin. A collection of nanostructures of ZnO synthesized. Rapport de recherche, juin 2004.

Persoone, Guido, et Terry W. Snell. Rotoxkit M : Rotifer Toxicity Screening Test for Estuarine and Marine Waters. Standard Operational Procedure. MicroBioTests Inc., Mariakerke (Gent), Belgique, 2015.

Habba, Yamina Ghozlane. Étude des nanostructures de ZnO pour leur application dans l'environnement : détection de gaz et dépollution de l'eau. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, 2017. NNT : 2017PESC1094.

Alam, Md. Shah, et Muhammad Zamir Hossain. A simple hydrothermal protocol for the synthesis of zinc oxide nanorods. Article de recherche, Jagannath University, juin 2021.

Zhang, Yangyang, Manoj K. Ram, Elias K. Stefanakos, et D. Yogi Goswami. Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires. Revue Journal of Nanomaterials, Hindawi Publishing Corporation, 2012. Article ID 624520.

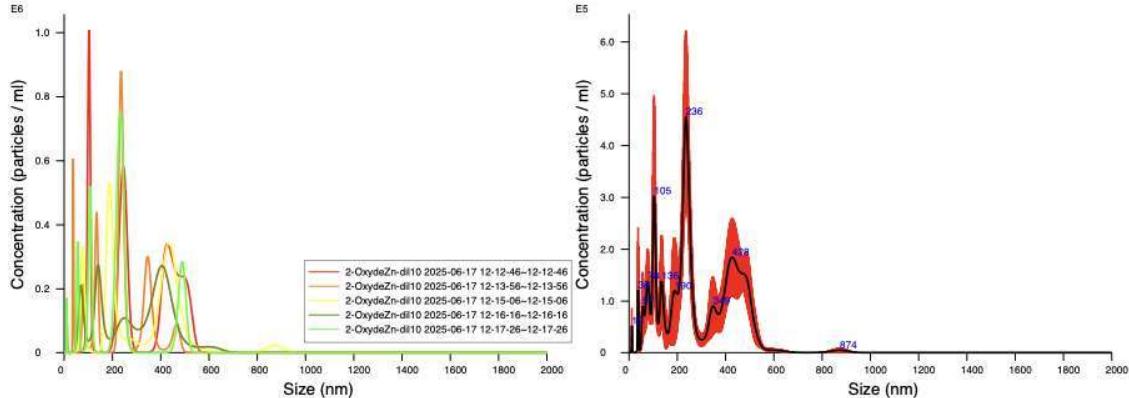
Baruah, Sunandan, et Joydeep Dutta. Effect of seeded substrates on hydrothermally grown ZnO nanorods. Revue Journal of Sol-Gel Science and Technology, vol. 50, n°3, Springer, 2009, pp. 456–464.

Ejsmont, Aleksander, et Joanna Goscianska. Hydrothermal synthesis of ZnO superstructures with controlled morphology via temperature and pH optimization. Revue Materials, MDPI, vol. 16, n°4, 2023, article 1641.

Rapport d'analyse NTA de la solution

NANOSIGHT

2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-10-30



Included Files

2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-12-46
 2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-13-56
 2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-15-06
 2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-16-16
 2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-17-26

Details

NTA Version: NTA 3.1 Build 3.1.54
 Script Used: SOP Standard Measurement 12-10-28PM 17J~
 Time Captured: 12:10:30 17/06/2025
 Operator: Floriane
 Pre-treatment:
 Sample Name: 2-OxydeZn-dil10
 Diluent:
 Remarks:

Capture Settings

Camera Type: sCMOS
 Camera Level: 4
 Slider Shutter: 23
 Slider Gain: 15
 FPS: 25.0
 Number of Frames: 1498
 Temperature: 25.4 °C
 Viscosity: (Water) 0.879 - 0.880 cP
 Dilution factor: Dilution not recorded
 Syringe Pump Speed: 15

Analysis Settings

Detect Threshold: 12
 Blur Size: Auto
 Max Jump Distance: Auto: 14.1 - 25.3 pix

Results

Stats: Merged Data
 Mean: 293.4 nm
 Mode: 235.9 nm
 SD: 148.5 nm
 D10: 100.1 nm
 D50: 249.3 nm
 D90: 480.1 nm
 Stats: Mean +/- Standard Error
 Mean: 289.1 +/- 17.9 nm
 Mode: 179.9 +/- 25.9 nm
 SD: 141.3 +/- 10.0 nm
 D10: 94.0 +/- 3.4 nm
 D50: 289.6 +/- 28.7 nm
 D90: 458.4 +/- 24.2 nm
 Concentration: 6.17e+007 +/- 4.51e+006 particles/ml
 3.1 +/- 0.2 particles/frame
 10.0 +/- 0.3 centres/frame

NANOSIGHT

2-OxydeZn-dil10 2025-06-17 12-10-30

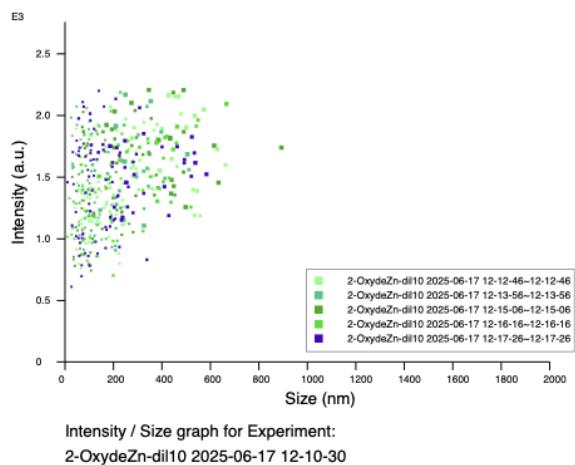


Tableau rempli lors de la phase d'observation du test ROTOXKIT M

Résultats obtenus sur minimum 30 rotifères par solution testée

		A	B	C	D	E	F	Total vivants /30	% mortalité
Témoin	24h	4 V 1	3 V 2	4 V 1	5 V	4 V 1	3 V 2	30/30	0 %
Eau de mer	48h	5 V	5 V	5 V	5 V	4 V 1	4 V 1	30/30	0 %
Batch 1	24h	5 V	4 V 1	3 V 2	4 V 1	5 V	4 V 1	30/30	0 %
[C1]	48h	5 V	4 V 1 M	5 V	4 V 1	5 V	5 V	29/30	3.33 %
Batch2	24h	5 V	3 V 2	4 V 1	4 V 1	4 V 1	5 V	30/30	0 %
[C2]	48h	5 V	4 V 1	4 V 1	4 V 1	4 V 1	4 V 1	30/30	0 %
Batch3	24h	4 V 1	4 V 1	3 V 2	4 V 1	3 V 2	4 V 1	30/30	0 %
[C3]	48h	4 V 1 R	4 V 1	4 V 1	5 V	4 V 1	5 V	30/30	0 %
Batch4	24h	4 V 1	3 V 1 1 M	5 V	5 V	4 V 1	4 V 1	29/30	3.33 %
[C4]	48h	5 V	4 V	4 V 1	5 V	4 V 1	5 V	29/29	0 %
Batch5	24h	5 V	5 V	4 V 1	5 V	5 V	5 V	30/30	0 %
[C5]	48h	5 V	4 V 1	5 V	5 V	4 V 1	4 V 1	30/30	0 %

V pour "Vif", M pour "Mort", R pour "Rotation", et I pour "Immobile".