

**République Algérienne Démocratique et Populaire**  
**Ministère De L'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou**



**Faculté de génie Electrique et Informatique**

**DEPARTEMENT D'ELECTRONIQUE**

**Domaine : Sciences et technologie**

**Filière : Electronique**

**Spécialité : Microélectronique**

**Mémoire de Fin d'Etude de Master Académique**

**Thème :**

**Etude et simulation Des mécanismes de  
batterie à base de nano matériaux**

**Présenté par :**

**LAGAB Belaid**

**IRSSAN Tanina**

**Dirigé par :**

**M<sup>me</sup> NEMMAR Farida**

Mémoire soutenu publiquement le 18/09/2025 devant le jury composé de :

**M<sup>me</sup> BOUDIA Oaurdia**

**M<sup>me</sup> SALEM Dalila**

**Promotion: 2024/2025**

## ***Remerciement***

Avant toute chose, nous exprimons notre profonde gratitude envers Allah, Le

Tout-Puissant, qui nous a accordé la patience, la force, la santé et la persévérance nécessaires pour mener à bien ce travail. Sans Sa guidance, rien de ce projet n'aurait été possible.

Nos remerciements vont également à Madame Nemmar Farida, notre promotrice universitaire à l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour son suivi attentif, ses remarques constructives et son encadrement pédagogique, qui ont grandement contribué à la qualité de ce mémoire.

Nous exprimons enfin toute notre reconnaissance à nos familles, pour leur soutien moral constant, ainsi qu'à nos camarades, amis et collègues, pour leur aide, leurs encouragements et leur présence bienveillante durant tout ce parcours.

***Belaid & Tanina***

## *Dédicaces*

Pour chaque début une fin et me revoilà en fin de mon parcours universitaire, obtenant un diplôme en Master Microélectronique, je dédie ce travail :

A mes très chers parents pour tous les efforts qu'ils ont entrepris et leurs encouragements au fil de mes années d'études. Je leur dédie ce travail comme symbole de m'affection et de ma reconnaissance pour les sacrifices consentis. Que Dieu les protèges et leur accorde une longue vie pleine de bonheur et de santé.

A mon unique frère Amar et mon unique sœur Melissa.

A ma binôme Tanina qui ma accompagner tout au long de ce parcours.

A tous mes amis : Dayef, Ines, Mizou, Jugo, Kouceila,

A tous ceux qui sont chers et proche, à toute personne qui m'a souhaité que la réussite et une carrière professionnelle au future, à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

Ainsi que toute la promotion 2025

*LAGAB Belaid*

## *Dédicaces*

À Maman

Affable, honorable, aimable, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement.

Tu n'as jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour ses enfants, en me guidant sur le bon chemin dans ma vie et mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

A ma famille

Grâce à vous, j'ai appris que l'amour véritable ne se dit pas toujours, mais se prouve dans les actes, ce mémoire, ce travail, cette étape franchie c'est le fruit de vos combats et votre courage votre foi en moi, je vous le dédie humblement avec tout l'amour et le respect qu'un cœur peut contenir.

A mon frère

Merci pour votre présence constante, votre soutien discret mais puissant vous avez été un repère doux et précieux à chaque étape. Vos mots d'encouragement ont été ma lumière dans les moments les plus gris.

Je vous dédie ce mémoire, avec tout mon amour, ma reconnaissance et mon profond respect.

À mes chers amis,

Merci pour vos conseils, vos encouragements et les bons moments partagés. Ce mémoire est aussi le vôtre, car sans vous, l'aventure aurait été bien plus difficile.

*IRSANE Tanina*

## Liste des abréviations

<b>Abréviation / Symbole</b>	<b>Signification</b>
Li-ion	Lithium-ion
Li-S	Lithium-Soufre
Ni-Cd	Nickel-Cadmium
Ni-MH	Nickel-Métal-Hydrure
CCA	Cold Cranking Amps
DRX	Diffraction des Rayons X
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
SEM	Microscopie Électronique à Balayage
TEM	Transmission Electron Microscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy
UV-Vis	Spectroscopie Ultraviolet Visible
XPS	Spectroscopie Photoélectronique à Rayons X
STM	Microscopie à Effet Tunnel
QD	Quantum Dot
PyBaMM	Python Battery Mathematical Modeling
D	Coefficient de diffusion
$\sigma$ (sigma)	Conductivité électrique (électrons)
$\kappa$ (kappa)	Conductivité ionique

Ah	Ampère-heure
Wh/kg	Watt-heure par kilogramme
mAh/g	Milliampère-heure par gramme
$e^-$	Électron
$Li^+$	Ion lithium
V	Volt
I	Intensité
$I_0$	Courant d'échange

$\eta$	Surtension
$\alpha$	Coefficient de transfert de charge
F	Constante de Faraday
R	Constante universelle des gaz
T	Température absolue
$E^\circ$	Potentiel standard
n	Nombre d'électrons échangés
P	Probabilité de tunnelisation
h	Constante de Planck
$\hbar$	Constante de Planck réduite
BET	Brunauer-Emmett-Teller (surface spécifique)
C-rate	Taux de charge/décharge
OCV	Tension à vide
DOD	Profondeur de décharge

## Unités utilisées

<b>Symbole</b>	<b>Unité</b>	<b>Signification</b>
V	Volt	Tension électrique
Ah	Ampère-heure	Capacité de la batterie
mAh/g	Milliampère-heure par gramme	Capacité massique spécifique
Wh/kg	Watt-heure par kilogramme	Densité énergétique massique
A	Ampère	Intensité de courant
°C	Degré Celsius	Température
nm	Nanomètre	Dimension nanométrique
m <sup>2</sup> /g	Mètre carré par gramme	Surface spécifique
J	Joule	Énergie
s	Seconde	Temps
m	Mètre	Longueur
K	Kelvin	Température absolue
Ω	Ohm	Résistance
F	Farad	Capacité électrique

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Schéma dévolution des différents types des batteries. [1] .....	03
<b>Figure 1.2</b> : Comparaison des différents types de batterie en termes de densité d'énergie et masse volumique. [2] .....	05
<b>Figure 1.3</b> : Structure interne et aspect extérieur d'une batterie Nickel-Cadmium (Ni-Cd). [3] .....	06
<b>Figure 1.4</b> : Illustration des composants clés d'une batterie au plomb. [4] .....	08
<b>Figure 1.5</b> : Batterie Power Bank [5] .....	09
<b>Figure 1.6</b> : Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion, avec deux états : charge et décharge. [6].....	11
<b>Figure 1.7</b> : L'image présente une vue en microscopie nanoparticules avec des diamètres de 20 nm (a), 45 nm (b), et 80 nm (c) [7].....	14
<b>Figure 1.8</b> : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de nanofils de silicium utilisés comme matériau d'anode pour batteries lithium-ion. [8].....	15
<b>Figure 1.9</b> : Illustration d'un nanoruban de graphène ayant des bords en zigzag. [9]..	17
<b>Figure 1.10</b> : Schéma démonstratif d'une cellule Li-S.[10].....	28
<b>Figure 1.11</b> : Schéma explicatif de la méthode de caractérisation la diffraction des Rayons X (DRX). [11]. .....	30
<b>Figure 1.12</b> : Comparaison des images à haute résolution de nanoparticules obtenues par SEM, TEM, AFM et FESEM [1]. .....	33
<b>Figure 1.13</b> : Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible [12]. .....	34
<b>Figure 2.1</b> : Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux. ....	37
<b>Figure 3.1</b> : Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) à $t = 0$ s (début de la décharge) ....	49
<b>Figure 3.2</b> : Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) à $t \approx 3600$ s (fin de la décharge) .....	49
<b>Figure 3.3</b> : Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) avec nanomatériaux à $t = 0$ s (début de la décharge). .....	50
<b>Figure 3.4</b> : Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) avec nanomatériaux à $t \approx 3555$ s (fin de la décharge). .....	51
<b>Figure 3.5</b> : Comparaison de la tension de LFP standard et LFP avec nanomatériaux. ....	52
<b>Figure 3.6</b> : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à $t = 0$ s (début de la décharge). .	53

<b>Figure 3.7</b> : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à $t \approx 900$ s ( $\approx 25$ % du temps de décharge).	53
<b>Figure 3.8</b> : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à $t \approx 1800$ s ( $\approx 50$ % du temps de décharge).	54
<b>Figure 3.9</b> : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à $t \approx 2700$ s ( $\approx 75$ % du temps de décharge).	54
<b>Figure 3.10</b> : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à $t \approx 3555$ s (fin de la décharge).	55
<b>Figure 3.11</b> : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir au début ( $t \approx 0$ h).	56
<b>Figure 3.12</b> : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à $\sim 25$ % du temps.	57
<b>Figure 3.13</b> : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à $\sim 50$ %	57
<b>Figure 3.14</b> : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à $\sim 75$ %	58
<b>Figure 3.15</b> : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à la fin de décharge ( $t \approx 1,0$ h).	58
<b>Figure 3.16</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ au début de la décharge à $t \approx 0$ h (début)	60
<b>Figure 3.17</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à $t \approx 0,25$ h.	61
<b>Figure 3.18</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à $t \approx 0,50$ h.	61
<b>Figure 3.19</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à $t \approx 0,75$ h.	62
<b>Figure 3.20</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ à $t \approx 1,00$ h (fin).	62
<b>Figure 3.21</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à $t \approx 0$ h (début).	65
<b>Figure 3.22</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à $t \approx 0,25$ h.	65
<b>Figure 3.23</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à $t \approx 0,50$ h.	66
<b>Figure 3.24</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à $t \approx 0,75$ h.	67
<b>Figure 3.25</b> : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à $t \approx 1,00$ h (fin).	67
<b>Figure 3.26</b> : Durée de décharge des batteries, effet des nanomatériaux ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , phosphore noir)	69
<b>Figure 3.27</b> : Capacité relative des batteries, contributions de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et du phosphore noir.	70

<b>Figure 3.28</b> : Comparaison des performances entre le standard et avec nano-oxydes.....	71
<b>Figure 3.29</b> : Profil de concentration dans l'électrolyte... ..	72
<b>Figure 3.30</b> : Comparaison des courbes de décharge.....	73

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1</b> : Différences entre les batteries au lithium et les batteries lithium-ion :.....	12
<b>Tableau 1.2</b> : Comparaison entre les nano composites et nano hybrides.....	21
<b>Tableau 1.3</b> : comparatif des nanomatériaux les plus efficaces pour améliorer la conductivité électrique.....	23
<b>Tableau 04</b> : Impact des nanomatériaux sur la performance des batteries — amélioration de la capacité, de la sécurité, de la durée de vie et de la densité énergétique pour un stockage d'énergie optimisé.....	29
<b>Tableau 3.1</b> : Résultats de la simulation résultats de simulation d'une batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ dans l'électrolyte et une anode en phosphore noir.....	64
<b>Tableau 3.2</b> : Interprétation des résultats de la figure de la comparaison des performances.....	71

# Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>01</b>
-----------------------------------	-----------

## **Chapitre I : Les nanomatériaux utilisés dans les batteries**

1.1 Introduction .....	02
1.2. Les différentes technologies de batteries existantes .....	03
1.2.1 Caractéristiques principales d'une batterie .....	04
1.2.2. Les différents types des batteries.....	05
1.2.2.1. Batteries nickel-cadmium (NiCD).....	05
1.2.2.2. Les batteries Nickel-Métal Hydrure .....	06
1.2.2.3. Batteries au plomb-acide.....	07
1.2.2.4 POWER BANK .....	08
1.2.2.5 La batterie lithium .....	10
1.2.2.6. La principale différence entre une batterie au lithium et une batterie lithium-ion .....	10
1.3 Description des différents types de nanomatériaux utilisés dans les batteries .....	13
1.3.1 Nanoparticules .....	13
1.3.2 Nanofils .....	15
1.3.3 Les Nanorubans .....	16
1.3.4 Les Nanotubes de carbone .....	19
1.3.5 Les nanocomposite .....	20
1.3.6. Nano hybrides .....	20
1.3.7. Différence entre nano composites et nano hybrides .....	21
1.4 Analyse de l'influence de ces nanomatériaux sur les différents aspects des batteries .....	21

1.4.1. Amélioration de la conductivité électrique .....	21
1.4.2 Impacts concrets sur les performances des batteries .....	22
1.4.3 Les nanomatériaux les plus efficaces pour améliorer la conductivité électrique des batteries sont principalement .....	22
1.5.1 Optimisation de la capacité de stockage et de la densité énergétique .....	24
1.5.2 Réduction de la déperdition d'énergie .....	25
1.5.2.1 Réduction de la résistance interne .....	26
1.5.2.2 Amélioration de la cinétique électrochimique .....	26
1.5.2.3 Diminution des phénomènes de polarisation.....	26
1.5.2.4 Stabilité thermique accrue .....	26
1.5.3 Amélioration de la stabilité et de la durée de vie des batteries .....	26
1.5.3.1 Optimisation des électrodes .....	26
1.5.3.2 Électrolytes et interfaces .....	27
1.5.3.3 Innovations en conception .....	27
1.6 Présentation d'exemples concrets d'utilisation de nanomatériaux dans les batteries existantes (batteries Li-ion, batteries lithium-soufre) .....	27
1.7 Présentation des techniques de caractérisation des nanomatériaux (DRX, FTIR,Raman, BET, FESEM, UV-Visible, XPS) .....	30
1.7.1. Diffraction des Rayons X (DRX).....	30
1.7.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	31
1.7.3. Spectroscopie Raman .....	31
1.7.4. Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	32
1.7.5. Microscopie Électronique à Balayage à Effet de Champ (FESEM) .....	33
1.7.6. Spectroscopie UV-Visible.....	34
1.7.7. Spectroscopie Photo électronique à Rayons X (XPS).....	35

Conclusion .....	35
------------------	----

## **Chapitre II : Mécanisme de stockage de l'énergie à l'échelle nanométrique**

2.1 Introduction .....	36
2.2. Explication des mécanismes de stockage d'énergie dans les nanomatériaux .....	36
2.2.1. Effet quantique .....	36
2.2.1.1. Tunnelisation des électrons .....	37
2.2.2 Réactions électrochimiques : Thermodynamique et cinétique .....	38
2.2.2.1 Principes fondamentaux .....	39
2.2.3 Interface électrochimique et transfert d'électrons .....	39
2.2.3.1 Cinétique des réactions rédox.....	40
2.2.3.2. Rôle des nanomatériaux dans les réactions redox .....	41
2.2.4. Insertion/désinsertion des ions lithium dans la structure cristalline des Nanomatériaux	41
2.2.4.1 Mécanisme d'intercalation .....	42
2.2.4.2 Matériaux nanostructurés typiques pour l'insertion lithium .....	43
2.3 Analyse de l'influence de la morphologie de la structure des nanomatériaux sur les performances des batteries .....	44
2.3.1. Surface spécifique et conductivité .....	44
2.3.2. Diffusion ionique et structure cristalline .....	44
2.3.3. Stabilité mécanique et cyclabilité.....	44
2.3.4. Morphologie et performances électrochimiques .....	44
2.3.5. Structures à haute surface et porosité .....	45

2.3.6. Contrôle de l'orientation cristalline.....	45
Conclusion .....	45

### **Chapitre III : Etude de cas et Simulation**

Introduction .....	46
3.1. Présentation du modèle de simulation .....	46
3.1.1. Intégration des effets des nanomatériaux dans PyBaMM .....	46
3.1.2. Avantages de PyBaMM pour les recherches sur les nanomatériaux .....	47
3.2. Analyse comparative .....	47
3.2.1. Simulation de la batterie LFP standard .....	48
3.2.2. Simulation de la batterie LFP avec nanomatériaux .....	50
3.2.3. Comparaison entre les deux modèles .....	52
3.3. Simulation de la batterie Lithium-Ion classique.....	53
3.3.1. Résultats de la simulation de la batterie Lithium-Ion classique .....	53
3.3.2. Remarques .....	55
3.3.3. Réactions chimiques au niveau des électrodes .....	55
3.4. Simulation d'une batterie Lithium-Ion avec Anode en Phosphore Noir .....	56
3.4.1. Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir .....	56
3.4.2. Spécificités de l'anode au phosphore noir (BP) .....	59
3.4.3. Réactions chimiques aux électrodes (décharge).....	59
3.4.4. Analyse et comparative .....	59
3.5. Analyse de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ .....	60
3.5.1. Nanomatériaux ajoutés .....	60
3.5.2. Analyse des Résultats .....	60

3.5.3. Rôle et effets attendus de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ dans l'électrolyte .....	63
3.5.4. Améliorations observées .....	63
3.6. Analyse de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) .....	63
3.6.1. Résultats de la simulation de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) .....	63
3.6.2. Réactions chimiques (décharge) .....	68
3.7. Comparaison des performances des batteries Li-ion .....	68
3.7.1. Résultat comparatifs .....	69
3.7.2. Graphique - Durée de décharge .....	69
3.7.3. Graphique - Capacité relative .....	70
3.7.4. Comparaison des performances .....	71
3.7.5. Profil de concentration dans l'électrolyte .....	72
3.7.6. Comparaison des courbes de décharge .....	73
Conclusion .....	74

## **Chapitre IV : Analyse des performances et applications des nano-batteries**

Introduction .....	75
4.1. Amélioration de la densité énergétique et de la puissance grâce aux nanomatériaux.....	75
4.1.1. Amélioration de la densité énergétique .....	75
4.1.2. Accélération de la vitesse de charge et de décharge (puissance) .....	76
4.2. Durabilité et sécurité .....	76
4.3. Principales applications des nano-batteries .....	77
4.3.1. Domaine des véhicules électriques (VE) et des véhicules hybrides électriques (HEV)	77
4.3.2. Les systèmes de stockage d'énergie (ESS) .....	77

4.3.3. Électronique portable .....	77
4.3.4. Dispositifs médicaux implantables .....	78
4.3.5. Aérospatial et drones .....	78
4.3.6. Réseaux intelligents et énergies renouvelable .....	78
4.4. Défis et perspective .....	79
4.4.1. Défis techniques et de fabrication .....	79
4.4.2. Impact environnemental et durabilité .....	79
4.4.3. Perspectives d'avenir.....	80
4.5. Nouvelles pistes de recherche .....	81
4.5.1. Nano batteries flexibles .....	81
4.5.2. Batteries tout-solide.....	82
4.5.3. Nouveaux nanomatériaux.....	82
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>83</b>
<b>Références bibliographique</b>	

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

---

La transition énergétique mondiale impose aujourd'hui de relever des défis majeurs en matière de stockage de l'énergie. Les batteries électrochimiques, et en particulier les batteries lithium-ion, jouent un rôle central dans cette transformation, en alimentant aussi bien les dispositifs électroniques portables que les véhicules électriques et les systèmes de stockage stationnaires. Malgré leur succès, ces batteries présentent encore des limites notables liées à la capacité, à la durée de vie et à la sécurité, ce qui motive la recherche de solutions innovantes.

Dans ce contexte, les nanomatériaux apparaissent comme une voie prometteuse. Leur structure à l'échelle nanométrique offre des propriétés physico-chimiques spécifiques – surface active élevée, meilleure conductivité ionique et électronique, cinétique d'insertion optimisée – qui peuvent considérablement améliorer les performances des électrodes. L'intégration de ces nanostructures dans les batteries lithium-ion constitue ainsi une piste de recherche majeure pour augmenter la densité énergétique, réduire les temps de charge et prolonger la durée de vie des dispositifs.

Afin de mieux comprendre et prédire l'impact des nanomatériaux, les approches de modélisation et de simulation numérique sont devenues des outils indispensables. Parmi elles, PyBaMM (Python Battery Mathematical Modelling) s'impose comme un environnement flexible et open-source permettant de simuler le comportement des batteries sur la base de modèles physiques et électrochimiques rigoureux. L'utilisation de PyBaMM dans ce travail offre la possibilité d'explorer différents scénarios, de comparer l'effet des nanomatériaux sur les performances et d'identifier les paramètres clés influençant la dynamique des batteries.

Ce mémoire s'articule autour de trois volets principaux :

Une présentation des bases théoriques relatives aux batteries lithium-ion et aux propriétés spécifiques des nanomatériaux,

Une étude des mécanismes électrochimiques associés à l'intégration de ces nanostructures,

Une modélisation numérique à l'aide de PyBaMM, permettant d'analyser et de comparer les performances des systèmes étudiés.

L'objectif est de mettre en évidence le rôle des nanomatériaux dans l'optimisation des batteries lithium-ion et de démontrer l'apport des outils de simulation dans la compréhension et la prédiction de leur comportement

# **Chapitre I :**

## ***Les nanomatériaux utilisés dans les batteries***

**1.1 Introduction :**

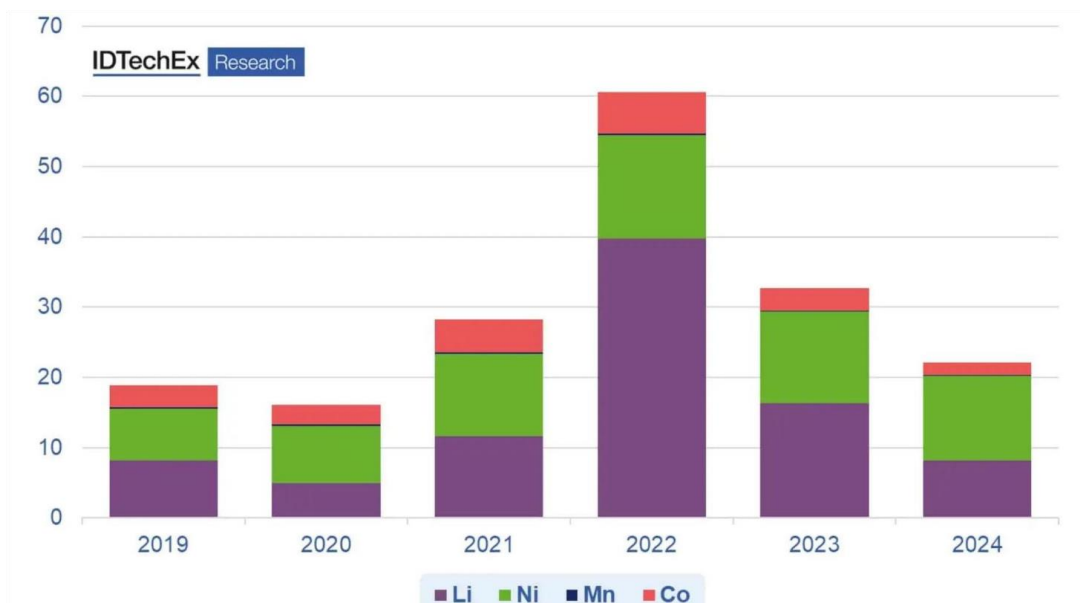
L'essor des technologies de stockage d'énergie, et en particulier des batteries, repose aujourd'hui sur l'intégration de matériaux innovants capables d'optimiser leurs performances. Parmi ces matériaux, les nanomatériaux occupent une place centrale en raison de leurs propriétés uniques à l'échelle nanométrique. Leur utilisation dans les batteries ouvre de nouvelles perspectives pour améliorer la capacité de stockage, la conductivité électrique, la stabilité et la durée de vie des accumulateurs.

Ce chapitre propose une exploration détaillée des différents types de nanomatériaux employés dans les batteries, tels que les nanoparticules, les nanofils, les nanorubans, les nanotubes de carbone et les nanocomposites. Nous analyserons l'influence de ces structures sur les principaux paramètres de performance des batteries : augmentation de la densité énergétique, réduction des pertes, amélioration de la mobilité des porteurs de charge et renforcement de la stabilité au fil des cycles.

Enfin, des exemples concrets d'intégration de nanomatériaux dans les batteries lithium-ion et lithium-soufre seront présentés, illustrant l'impact de ces avancées sur les technologies actuelles et futures du stockage électrochimique de l'énergie.

## 1.2. Les différentes technologies de batteries existantes :

Une batterie est un dispositif qui permet de stocker de l'énergie sous forme d'énergie chimique. Lorsqu'une batterie se charge, elle convertit de l'énergie électrique en énergie chimique. Lorsqu'elle se décharge, elle convertit de l'énergie chimique en énergie électrique. Les cycles réversibles charge / décharge sont une des caractéristiques d'une batterie. Aujourd'hui, les batteries lithium-ion dominent le marché, représentant 100 % du secteur de l'électronique portable et équipant 95 % des véhicules électriques et hybrides. En 2016, la production annuelle de ces batteries était estimée à 6,8 milliards d'unités, générant un marché évalué à 20 milliards de dollars. La demande en batteries continue de croître, notamment pour les voitures électriques et hybrides[5]. Parallèlement, les batteries nickel-cadmium (Ni-Cd) et nickel-hydrure métallique (Ni-MH) restent encore utilisées. Le stockage d'énergie stationnaire, à la fois à petite et grande échelle, se développe également en lien avec l'essor des énergies renouvelables. En effet, les sources alternatives comme l'éolien et le solaire nécessitent des solutions de stockage pour pallier leur intermittence.[1] Les batteries fournissent une solution de lissage et de continuité dans l'approvisionnement énergétique.



**Figure1.1** : Schéma dévolution des différents types des batteries. [1]

**1.2.1 Caractéristiques principales d'une batterie :**

Tension (Volt - V) : La tension est la force électromotrice fournie par la batterie.

- Batteries automobiles : typiquement 12 V, elle doit correspondre à la tension recommandée par le constructeur du véhicule.
- Cellules lithium-ion : tension nominale entre 3,6 V et 3,8 V selon les matériaux de la cathode. [1]

**2. Capacité (Ampère-heure - Ah) :** Elle indique la quantité d'énergie stockée, c'est-à-dire la durée pendant laquelle une batterie peut délivrer un courant donné. Plus elle est élevée, plus l'autonomie est longue.

Exemples : Une batterie de 60 Ah peut délivrer 60 A pendant 1 heure, ou 1 A pendant 60 heures. [7]

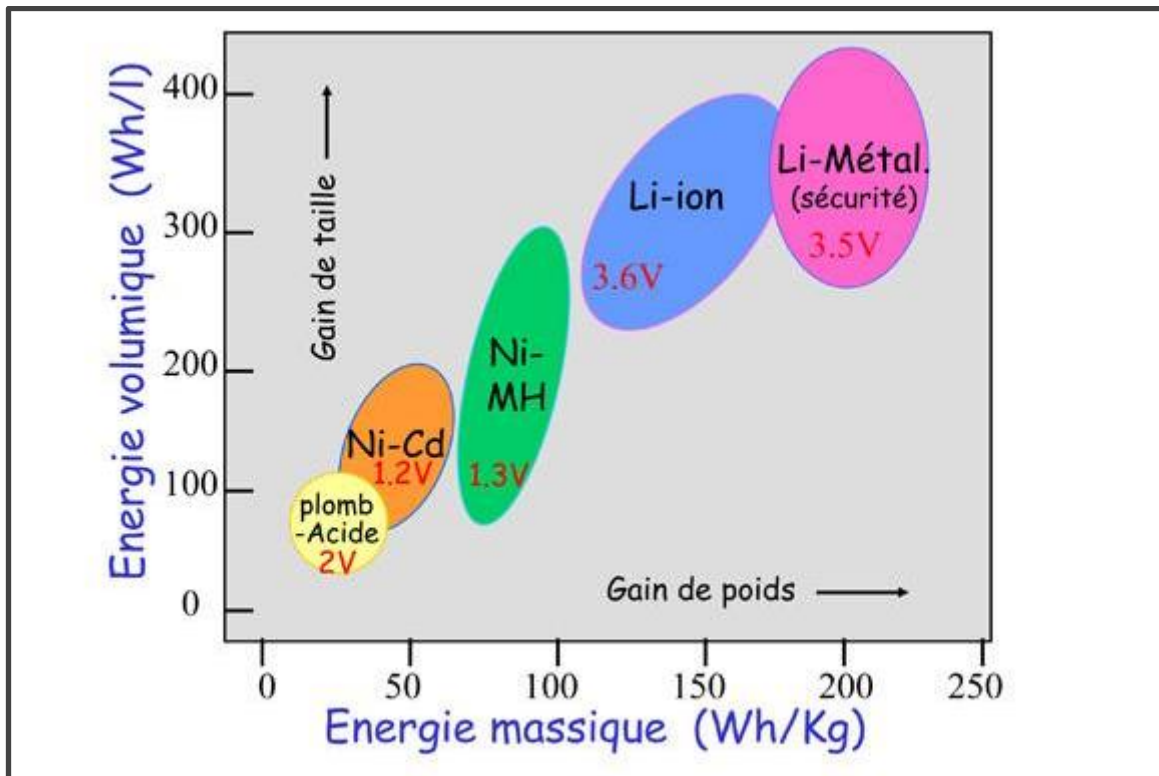
**3. Courant de démarrage à froid (Cold Cranking Amps - CCA) :** Indique la capacité de la batterie à fournir un fort courant pendant un court moment, notamment pour démarrer un moteur en conditions froides. [4]

**4. Température de fonctionnement :** Les performances des batteries varient selon la température. Températures extrêmes (froid ou chaleur) peuvent réduire la capacité, ralentir la recharge ou même endommager la batterie. [4]

**5. Vitesse de charge et de décharge :** La vitesse de charge et de décharge d'une batterie se mesure par le « C-rate », qui indique la rapidité du cycle sans l'endommager. Certaines batteries supportent des vitesses de décharge élevées, jusqu'à 3C, idéales pour des usages nécessitant beaucoup de puissance comme les outils électriques ou les voitures électriques. [7]

Durée de vie (nombre de cycles) : Le nombre de cycles charge/décharge complets que la batterie peut supporter avant que sa capacité ne diminue trop.

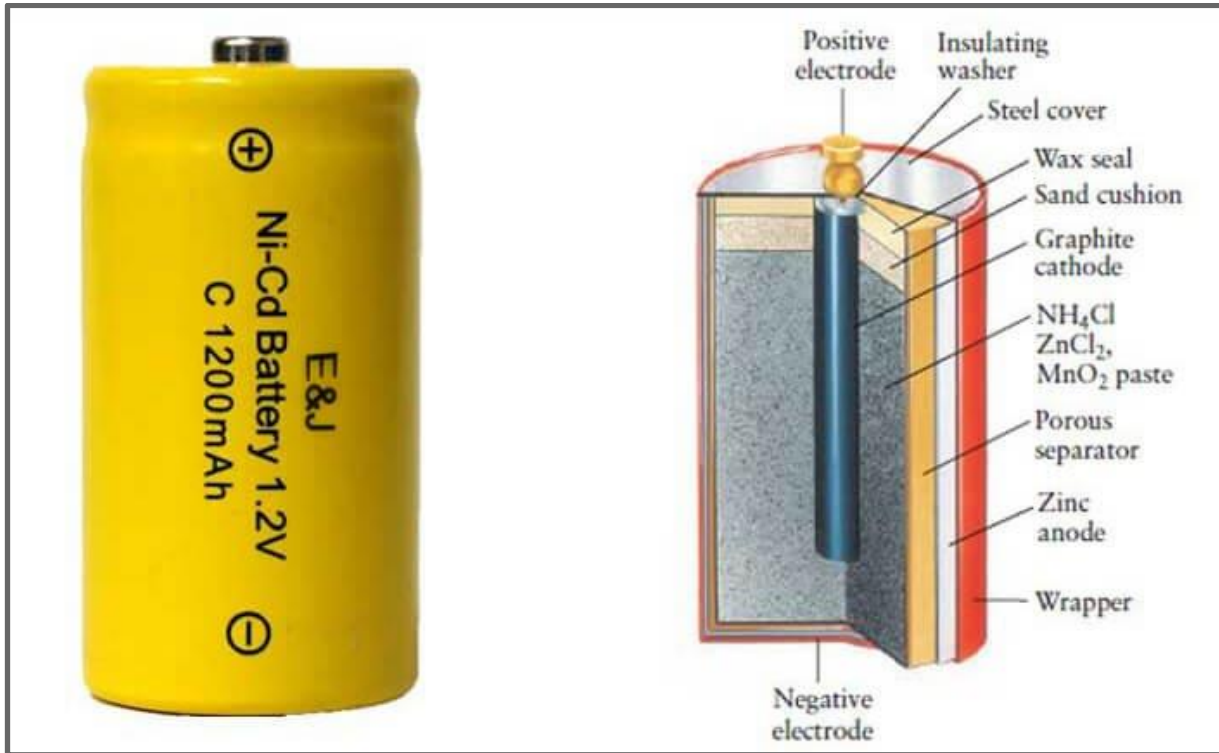
### 1.2.2. Les différents types de batteries :



**Figure 1.2:** Comparaison des différents types de batterie en termes de densité d'énergie et masse volumique. [2]

#### 1.2.2.1. Batteries nickel-cadmium (NiCD):

De moins en moins utilisées à cause de leur prix et de la toxicité du cadmium ; elles ont été remplacées par les batteries nickel-métal-hydrure NiMH. Elles souffrent d'un effet mémoire, qu'il faut complètement la décharger avant de la recharger, car dans le cas contraire sa capacité diminue définitivement. Une réglementation européenne a été mise en place visant à interdire l'usage du cadmium par les particuliers. [2]



**Figure 1.3** : Structure interne et aspect extérieur d'une batterie Nickel-Cadmium (Ni-Cd).[3]

### 1.2.2.2. Les batteries Nickel-Métal Hydrure :

Les batteries Ni-MH sont des accumulateurs rechargeables couramment utilisés pour alimenter des appareils et accessoires destinés au grand public, comme les appareils photo numériques, les caméscopes ou encore les outils électroportatifs. Elles conviennent particulièrement aux applications qui nécessitent un courant modéré.

Chaque élément de ce type de batterie fournit une **tension nominale d'environ 1,2 volt**. Comparées aux batteries Ni-Cd (Nickel-Cadmium), elles offrent une **meilleure capacité**. Ainsi que leur capacité reste inférieure à celle des piles alcalines traditionnelles. Le fonctionnement repose sur des réactions électrochimiques dans un électrolyte à base d'hydroxyde de potassium (KOH). Lors de l'utilisation, des ions hydroxyle ( $\text{OH}^-$ ) circulent entre l'anode et la cathode, ce qui provoque un déplacement d'électrons dans le circuit externe et génère ainsi un courant électrique. [1][7]

**Les avantages des batteries Ni-MH :**

- Elles utilisent une réaction électrochimique à base de nickel et d'hydrogène.
- Leur énergie spécifique est environ 40 % supérieure à celle des batteries Ni-Cd.
- Longévité dans les cycles de charge partiels.
- Très utilisées dans les appareils nomades, elles sont disponibles dans de nombreux formats standard (AA, AAA, etc.).
- Prix abordables et alternative fiable aux anciennes piles alcalines rechargeables.
- Non soumises à des restrictions de transport, contrairement à certaines batteries lithium.
- Leur recyclage est économiquement rentable.
- Fonctionnent dans une large plage de températures.

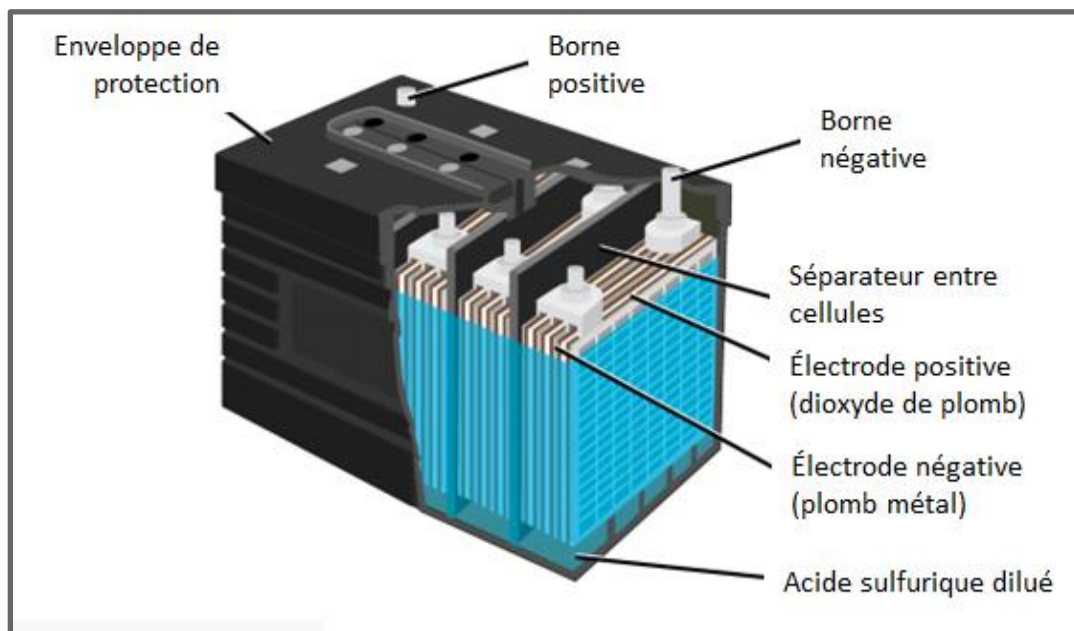
**Les inconvénients des batteries Ni-MH :**

- Elles subissent une forte autodécharge : environ 20 % de perte en 24 h, puis 10 % par mois. Après un an de stockage, elles peuvent perdre jusqu'à 50 % de leur charge.
- La durée de vie est limitée, avec perte de 10 % de capacité après 200 cycles.
- Sensibles à la surcharge.
- Elles chauffent pendant la charge rapide et lors de décharges à fort courant.
- Leur rendement énergétique (efficacité coulombique) est de 65 %, bien inférieur à celui des batteries lithium-ion (~99 %).
- Moins performantes à basse température.
- L'anode contient des terres rares, ce qui augmente les coûts de fabrication. [6]

**1.2.2.3. Batteries au plomb-acide**

Les batteries au plomb-acide sont des accumulateurs électrochimiques composés d'électrodes en plomb et d'un électrolyte à base d'acide sulfurique. Chaque cellule fournit une tension nominale d'environ 2,1 V, ce qui donne 12 V pour une batterie automobile classique à six éléments. Leur fonctionnement repose sur des réactions réversibles entre le plomb, le dioxyde de plomb et l'acide sulfurique, formant du sulfate de plomb lors de la décharge. Bien qu'elles soient lourdes et aient une densité énergétique modeste (20 à 40 Wh/kg), elles restent très utilisées en raison de leur robustesse, de leur faible coût, de leur aptitude à délivrer de forts courants, et de leur recyclabilité. Disponibles en plusieurs variantes (liquide, gel), elles sont

adaptées à des usages variés : démarrage de véhicules, alimentation de secours, stockage d'énergie renouvelable ou applications industrielles. [8]



**Figure 1.4:** Illustration des composants clés d'une batterie au plomb. [4]

#### 1.2.2.4 POWER BANK :

Le power bank, ou batterie externe, est un accessoire de plus en plus courant, conçu pour prolonger l'autonomie des appareils électroniques mobiles. Son développement est lié à la généralisation des outils connectés, dont le WiFi, Bluetooth et la 4G, qui sollicitent fortement les batteries intégrées aux smartphones, tablettes et autres dispositifs professionnels.

Les capacités des batteries internes varient généralement entre 2 500 et 4 000 mAh pour les smartphones, et de 5 000 à 10 000 mAh pour les tablettes. Pour choisir un power bank adapté, plusieurs critères sont à considérer : le temps disponible pour la recharge, la capacité du power bank qui doit être supérieure à celle de l'appareil à alimenter, la robustesse mécanique, ainsi que la source d'énergie utilisée pour recharger le power bank (secteur, véhicule, panneaux solaires). Une autonomie énergétique constante, améliorant ainsi leur efficacité et leur réactivité sur le terrain. [8]



**Figure1.5** : Batterie Power Bank [5]

Limites des batteries classiques en termes de performances énergétiques

Malgré leur évolution constante, ces technologies présentent encore des limites significatives :

- Faible densité d'énergie pour certaines (plomb-acide, Ni-Cd), ce qui limite l'autonomie dans les applications mobiles.
- Durée de vie parfois insuffisante (perte de capacité avec le vieillissement)
- Rendement imparfait, notamment lors de cycles de charge/décharge rapides
- Temps de recharge encore trop longs dans certains cas
- Poids et encombrement pénalisants pour des applications embarquées

Enjeux de sécurité des batteries classiques

Les batteries sont des systèmes électrochimiques potentiellement dangereux s'ils ne sont pas correctement conçus, gérés ou manipulés. Les principaux enjeux de sécurité sont :

- Risque d'emballement thermique (surtout pour le lithium-ion), menant à des incendies voire des explosions
- Émanations toxiques (plomb, cadmium, électrolytes corrosifs) en cas de rupture d'étanchéité
- Fuites d'électrolyte provoquant des courts-circuits ou des corrosions
- Risque de surcharge et de court-circuit interne pouvant endommager irrémédiablement la batterie.

### 1.2.2.5 La batterie lithium :

Les batteries lithium-ion courantes utilisent une électrode négative en carbone (graphite), un électrolyte composé de sels de lithium dissous dans un solvant organique, et une électrode positive à base d'oxyde métallique, constituée de composés d'insertion. On distingue deux types principaux : les **batteries lithium-ion** et les **batteries lithium-ion polymère**.

- **La batterie lithium polymère :**

L'électrolyte est sous forme de gel. Il remplace le solvant et les sels de lithium liquides. La circulation des ions entre la cathode et l'anode est favorisée. Cela lui permet d'être conducteur à température ambiante. Il est contenu dans un séparateur microporeux, doté d'un peu d'humidité. La plupart sont à base de Cobalt. Les matériaux utilisés pour l'anode et la cathode sont identiques à ceux d'une batterie lithium-ion. Les cycles de charge et décharges sont les mêmes. La batterie lithium-ion a une coque rigide, parce que l'électrolyte est liquide et qu'il faut un contenant qui puisse résister à l'augmentation de la pression interne de la pile lorsque la température de ce liquide s'élève. Les cellules de la batterie lithium polymère sont assemblées dans un emballage à feuille, qui est souple. Cet emballage réduit de 20 % le poids de la batterie.

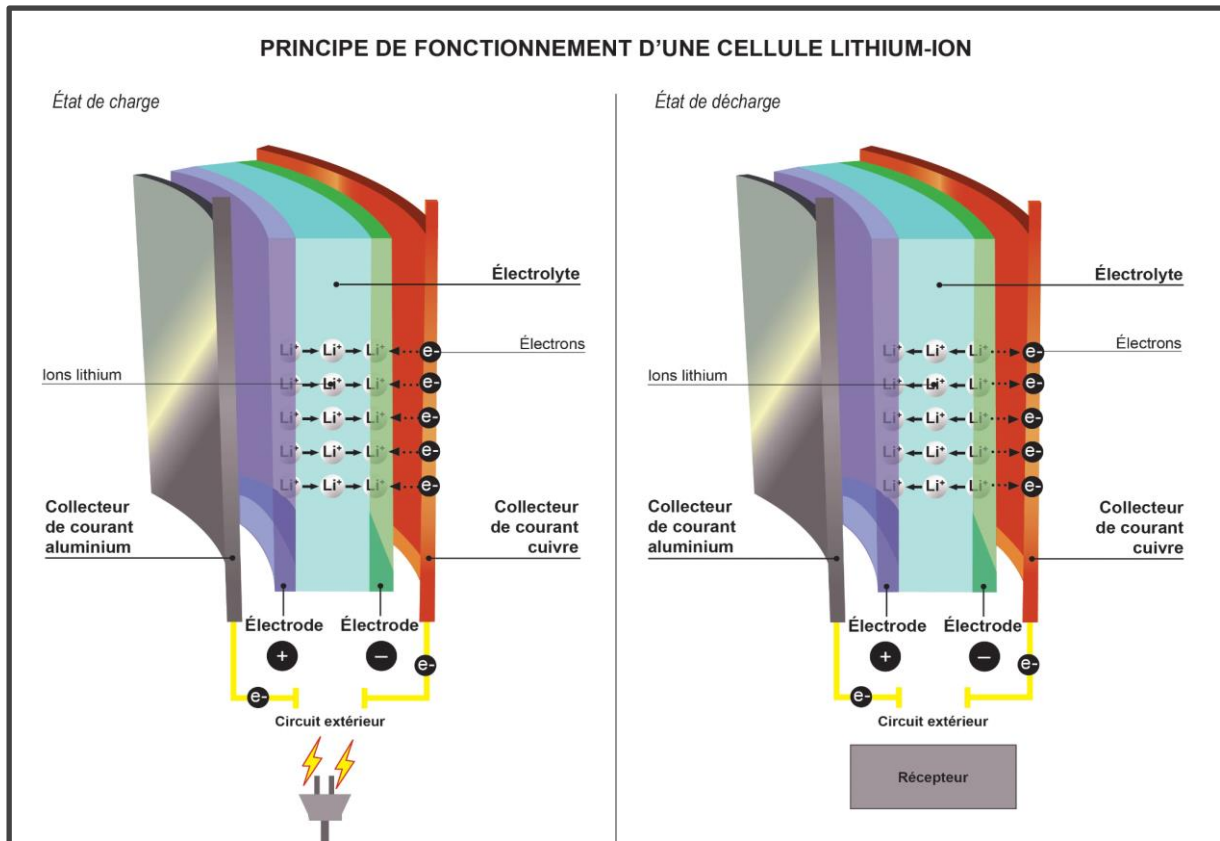
### 1.2.2.6. La principale différence entre une batterie au lithium et une batterie lithium-ion :

- **Batterie au lithium (pile lithium métal) :**

Utilise du lithium métallique pur à l'anode. Ce type de pile, souvent non rechargeable, offre une très haute densité énergétique mais présente des risques importants de surchauffe, d'incendie et d'instabilité lors des cycles de charge, ce qui limite son usage aux piles primaires (non rechargeables) ou à des applications spécifiques avec cathodes solides.

- **Batterie lithium-ion (Li-ion) :**

C'est une batterie rechargeable qui fonctionne par insertion et extraction réversible d'ions lithium entre une électrode positive (souvent un oxyde métallique lithié) et une électrode négative en graphite. L'anode ne contient pas de lithium métallique pur, ce qui améliore la sécurité et la stabilité.[5].[4]



**Figure 1.6 :** Principe de fonctionnement d'une cellule lithium-ion, avec deux états : charge et décharge. [6]

### 1. État de charge :

Quand on branche la batterie à une source électrique :

- Les ions lithium ( $\text{Li}^+$ ) migrent de l'électrode positive (cathode) vers l'électrode négative (anode) à travers l'électrolyte (liquide ou gel conducteur).
- Les électrons ( $e^-$ ) ne passent pas par l'électrolyte (qui est isolant pour eux), mais circulent à l'extérieur, via le circuit électrique externe, pour rejoindre l'électrode négative.
- Résultat : les ions  $\text{Li}^+$  et les électrons s'accumulent dans l'électrode négative (souvent du graphite).

## 2. État de décharge :

Quand la batterie alimente un appareil :

- Les ions lithium ( $\text{Li}^+$ ) retournent depuis l'électrode négative vers la positive, à travers l'électrolyte.
- Les électrons ( $e^-$ ) suivent un autre chemin : ils sortent de l'anode, traversent un circuit électrique extérieur, et rejoignent la cathode (électrode positive) en passant par le récepteur (l'appareil qui consomme l'énergie).
- Le déplacement simultané des ions et des électrons permet une réaction chimique qui libère de l'énergie.

**Tableau 1.1 :** Différences entre les batteries au lithium et les batteries lithium-ion:

Caractéristique	Batterie au lithium	Batterie lithium-ion
Type	Non rechargeable	Rechargeable
Anode	Lithium métallique (Li pur)	Graphite ( $\text{C}_6$ ), insertion de $\text{Li}^+$
Cathode	$\text{MnO}_2$ (dioxyde de manganèse) ou autre	Oxyde métallique lithié ( $\text{LiCoO}_2$ , NMC,,)
Sécurité	Risque élevé (lithium métallique réactif)	Sécurité améliorée (pas de lithium métallique libre)
Durée de stockage	Très longue (plusieurs années)	Limitée (vieillessement même au repos)

Limites des batteries classiques en termes de performances énergétiques

Malgré leur évolution constante, ces technologies présentent encore des limites significatives :

- Faible densité d'énergie pour certaines (plomb-acide, Ni-Cd), ce qui limite l'autonomie dans les applications mobiles.
- Durée de vie parfois insuffisante (perte de capacité avec le vieillissement)
- Rendement imparfait, notamment lors de cycles de charge/décharge rapides

- Temps de recharge encore trop longs dans certains cas
- Poids et encombrement pénalisants pour des applications embarquées

Enjeux de sécurité des batteries classiques

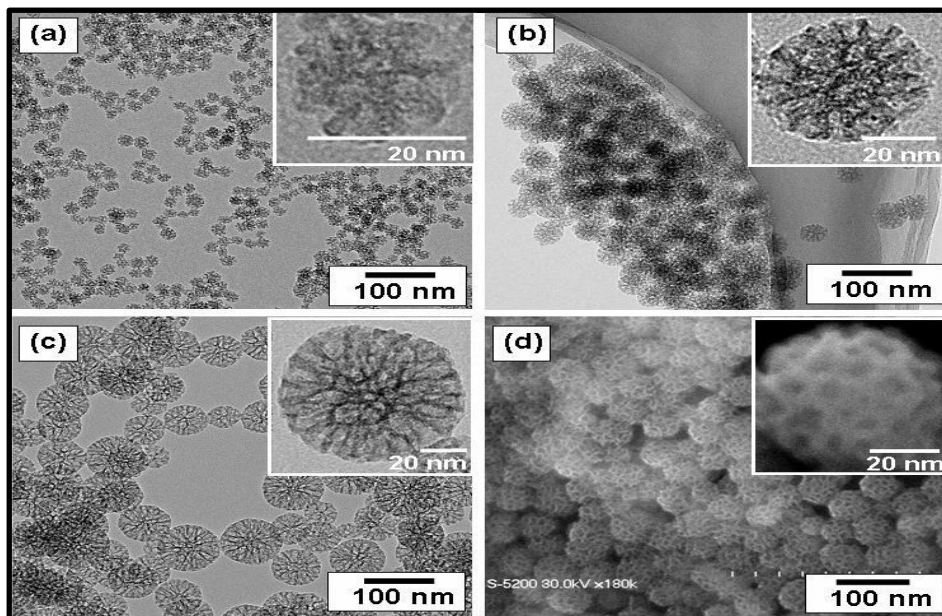
Les batteries sont des systèmes électrochimiques potentiellement dangereux s'ils ne sont pas correctement conçus, gérés ou manipulés. Les principaux enjeux de sécurité sont :

- Risque d'emballement thermique (surtout pour le lithium-ion), menant à des incendies voire des explosions
- Émanations toxiques (plomb, cadmium, électrolytes corrosifs) en cas de rupture d'étanchéité
- Fuites d'électrolyte provoquant des courts-circuits ou des corrosions
- Risque de surcharge et de court-circuit interne pouvant endommager irrémédiablement la batterie.

### **1.3 Description des différents types de nanomatériaux utilisés dans les batteries :**

#### **1.3.1 Nanoparticules :**

Les nanoparticules sont des substances chimiques à la fois simples et complexes. Leur simplicité vient de leur nature : des versions miniaturisées de particules classiques. Leur complexité réside dans leurs propriétés nouvelles à l'échelle nanométrique, comme un rapport surface/volume élevé, une faible solubilité, et des comportements électromagnétiques particuliers. Ces caractéristiques les rendent potentiellement nocives pour les organismes vivants, mais aussi très utiles dans diverses applications technologiques. Les nanoparticules les plus anciennes étaient issues de métaux et d'oxydes métalliques (ex. : oxyde de titane, zinc, argent).[3][2]



**Figure 1.7:** L'image présente une vue en microscopie nanoparticules avec des diamètres de 20 nm (a), 45 nm (b), et 80 nm (c) [7]

**Domaine d'utilisation :**

**Énergie :**

- Batteries, supercondensateurs, cellules solaires.

**Médecine & Santé :**

- Nanoparticules pour l'imagerie médicale (IRM, PET scan)
- Transport ciblé de médicaments (la chimiothérapie)
- Cosmétiques (crèmes solaires à base de nanoparticules de dioxyde de titane)

**Électronique et informatique :**

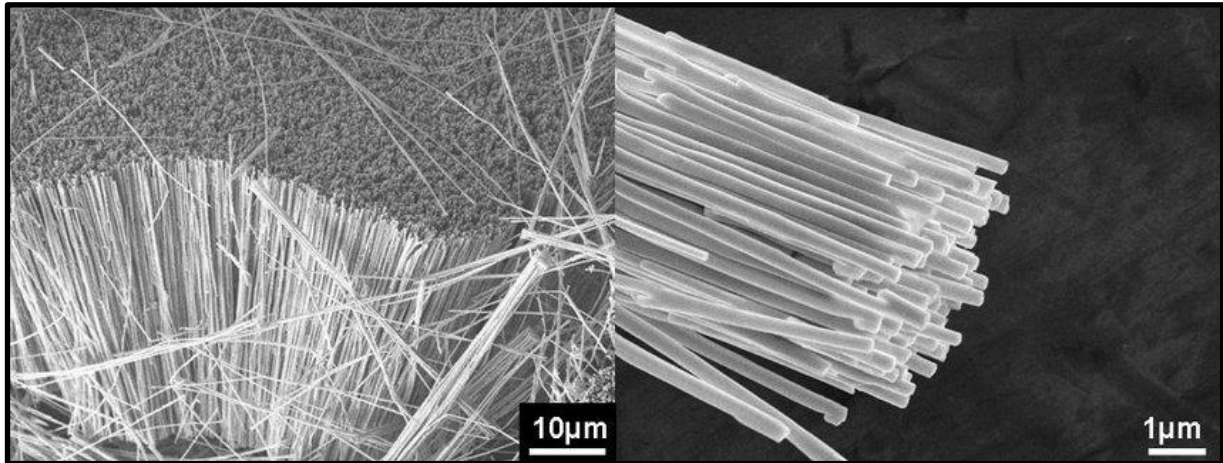
- Composants miniaturisés.
- Écrans plus fins et lumineux.

**Produits du quotidien :**

- Dentifrices, textiles antibactériens, peintures autonettoyantes.
- Emballages alimentaires avec propriétés antimicrobiennes.

### 1.3.2 Nanofils :

Un nanofil est un fil très fin, dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre sont donc des **structures unidimensionnelles** à l'échelle nanométrique. Ils peuvent être faits de différents matériaux (silicium, carbone, métaux...).[3]



**Figure 1.8** : Observation en microscopie électronique à balayage (MEB) de nanofils de silicium utilisés comme matériau d'anode pour batteries lithium-ion. [8]

#### Propriétés physiques :

- **Forme allongée et très fine.**
- **Résister à la déformation** : ils sont flexibles tout en restant solides à l'échelle nanométrique.
- **Limitier les fissures.** Par exemple, le **silicium** gonfle jusqu'à **4 fois son volume** lorsqu'il absorbe, ce qui peut provoquer des cassures. Sous forme de nanofils, ce gonflement est **mieux absorbé**, ce qui **maintient la cohésion** du matériau dans les batteries.

#### Domaine d'utilisation :

- **Électronique** : transistors, capteurs, diodes, composants miniaturisés.
- **Photonique** : composants optiques ultra-petits (fibre optique, lasers miniatures).
- **Médecine** : délivrer des médicaments ou détecter certaines molécules dans le corps.
- **Textiles intelligents** : fibres capables de capter ou transmettre des signaux.

### 1.3.3 Les Nanorubans :

Ce matériau, que certains qualifient de miraculeux, semble de prime abord bien anodin car il s'agit simplement d'un feuillet constitué d'une seule couche d'atomes de carbone organisés selon un réseau cristallin hexagonal. On l'obtient en exfoliant du graphite. Mais il possède des propriétés électriques (meilleur conducteur que le cuivre) et mécaniques hors normes (100 à 300 fois plus résistant à la rupture que l'acier) qui en font un concurrent sérieux du silicium. Il permettrait donc, par exemple, de construire des ordinateurs avec écran d'affichage sur une simple feuille de matière plastique enroulable et aurait bien d'autres applications dans le domaine des lasers, des cellules photovoltaïques et même des ordinateurs quantiques. D'autres applications sont possibles avec des dérivés du graphène.[3],[2].

#### Caractéristiques principales des nanorubans (de graphène)

##### 1. Taille et forme

- Largeur typique : entre **1 et 100 nanomètres**
- Longueur : peut aller de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres
- Bords : peuvent être en forme de **zigzag** ou d'**armchair** (fauteuil), ce qui influence fortement leurs propriétés.

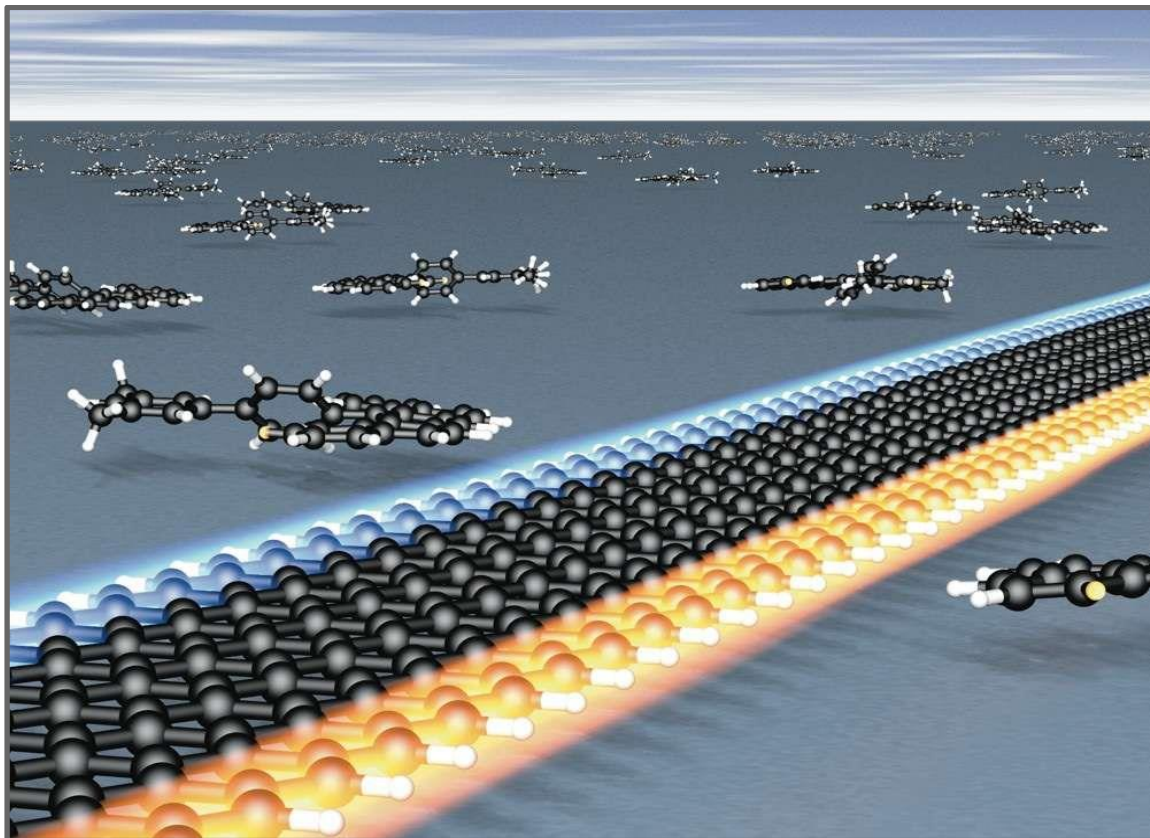


Figure 1.9: Illustration d'un nanoruban de graphène ayant des bords en zigzag. [9]

## 2. Propriétés électroniques

- **Bande interdite ajustable** : contrairement au graphène classique (semi-métallique), les nanorubans peuvent être **semi-conducteurs** selon leur largeur et la forme de leurs bords.
- Très intéressant pour les **transistors** à l'échelle nanométrique, en remplacement du silicium.

## 3. Propriétés mécaniques

- Très **flexibles** et **résistants**, comme le graphène.
- Idéaux pour des applications sur supports souples.

## 4. Propriétés thermiques

- Bonne **conductivité thermique** (mais plus faible que le graphène 2D à cause des bords et de la taille réduite).

**5. Propriétés optiques**

- Interactions avec la lumière modulables selon leur largeur :utiles pour des **capteurs optiques** ou **lasers à l'échelle nanométrique**.

**Domaine d'utilisation :****Électronique & nanoélectronique**

- Fabrication des transistors à effet de champ (FETs) de très petite taille grâce à l'ouverture de gap électronique contrôlé par la largeur et les bords.

**Spintronique & technologies quantiques**

- Utiles pour des dispositifs spintroniques ou des qubits quantiques Composites et films conducteurs.
- Renforcement mécanique et électrique de matériaux polymères ou de films transparents grâce à leur aspect ratio et conductivité.
- Approches « bottom-up » permettent le contact précis de nanorubans pour construire des architectures quantiques (transistors multiportes, qubits)

**Thermoélectricité**

- Des nanorubans de graphène ou phosphore montrent une conductivité thermique basse, prometteurs pour convertir la chaleur en électricité.

**Batteries et stockage d'énergie**

- Employés dans des électrodes de batteries/supercondensateurs pour améliorer la capacité et la conductivité

**Capteurs & catalyse**

- Leur grande surface et sensibilité chimique les rendent efficaces pour la détection de gaz ou biomolécules.

### 1.3.4 Les Nanotubes de carbone :

Les nanotubes de carbone n'existent pas à l'état naturel, mais ils ont été fabriqués par une méthode similaire à celle utilisée pour la préparation des fullerènes. Depuis, plusieurs méthodes pour leur synthèse ont été optimisées. Les nanotubes, uniquement constitués d'atomes de carbone, appartiennent à la famille des allotropes du carbone, comme le diamant, le graphite et les fullerènes. Ce sont des cylindres fermés aux extrémités composés d'un simple feuillet de graphène. Enroulé (nanotubes à simple paroi) ou de plusieurs plans concentriques (nanotubes à parois multiples). Leurs diamètres sont de l'ordre du nanomètre et leurs longueurs peuvent atteindre plusieurs micromètres. [2]

#### Structures :

Il existe trois types de nanotubes, définis selon la manière dont la structure d'atomes est enroulée :

- **La structure Armchaise** (fauteuil), autrement appelée structure crêpeaux, de par le motif qui se dessine au niveau d'une extrémité ouverte du nanotube.
- **La structure Zigzag** De même, ce nom provient de l'allure du motif en bout de nanotube.
- **La structure Chirale** Les hexagones joints les uns aux autres dessinent une hélice qui parcourt le tube sur toute sa longueur, aux contraires des autres où on a l'impression de voir des anneaux collés les uns aux autres.

#### Propriétés :

##### Propriétés mécaniques :

- **Haute résistance** grâce à leur **structure très régulière** (100 fois plus résistant que l'acier, tout en étant 6 fois plus légers).
- **La densité** est d'environ  $1.3\text{g/cm}^2$
- **Flexible** (ils peuvent se tordre sans se casser).[9][10]

##### Propriétés électriques :

selon leur forme les nanotubes peuvent être :

- **Conducteur** (type armachair) : ils conduisent l'électricité mieux que le cuivre.
- **Semi-conducteur** (chiral ou zigzag) .

À basse température, certains nanotubes peuvent même devenir **supraconducteurs** (aucune résistance électrique). [9] [10]

**Propriétés électrostatiques :**

- Forme **très fine** et **pointue** permet de concentrer le champ électrique à l'extrémité.
- Manipuler des électrons avec précision (**effet de pointe**).

**Propriétés thermiques :**

- Supportent **jusqu'à 2000 °C sous vide**, et **750 °C à l'air libre**.
- Très **bons conducteurs de chaleur** : utiles pour dissiper la chaleur dans les composants électroniques miniatures.

**1.3.5 Les nanocomposite :**

Un nanocomposite est un matériau composite dont au moins une des phases est à l'échelle nanométrique (moins de 100 nanomètres). Ces matériaux sont créés en combinant des matériaux différents pour tirer avantage de leurs propriétés respectives.

Dans le domaine des batteries, un exemple courant est l'association de graphène (pour sa conductivité électrique) avec un oxyde métallique comme  $\text{MnO}_2$  (pour sa capacité de stockage). Ensemble, ils forment une électrode performante.

Les nano composites permettent ainsi de cumuler des propriétés comme la solidité, la conductivité et la capacité de charge. [2]

**1.3.6. Nano hybrides**

Les nano hybrides sont aussi des assemblages de matériaux à l'échelle nanométrique, mais ils impliquent souvent une interaction plus étroite entre un matériau organique et un matériau inorganique. Le but est de créer des interactions spécifiques ou de nouvelles fonctions. Un exemple dans les batteries est la combinaison d'une matrice polymère conductrice avec des nanoparticules métalliques, ce qui permet d'obtenir une électrode flexible, stable et performante. [3]

### 1.3.7. Différence entre nano composites et nano hybrides :

Tableau 1.2 : Comparaison entre les nano composites et nano hybrides.

Terme	Composition	Objectif principal	Exemple
Nano composite	Mélange de matériaux (souvent inorganiques)	Cumulez des propriétés (résistance, stockage)	Graphène + oxyde métallique
Nano hybride	Matériaux organiques/inorganiques mélangés	Créer une interaction ou une fonction unique	Polymère + nanoparticule métallique.

## 1.4 Analyse de l'influence de ces nanomatériaux sur les différents aspects des batteries :

### 1.4.1. Amélioration de la conductivité électrique :

L'intégration des nanomatériaux dans les batteries améliore la conductivité électrique en créant des réseaux conducteurs efficaces, en augmentant la surface active des électrodes et en facilitant la mobilité des porteurs de charge. Ces avancées se traduisent par une augmentation significative de la capacité, une réduction des temps de charge et une meilleure durabilité des batteries.

- **La conductivité** électrique très élevée ( $10^6$  S/m), supérieure à celle du cuivre. Ils sont utilisés comme additif conducteur dans les électrodes le flux d'électrons.
- **L'architecture nanostructures** : Le revêtement en nanoparticules crée des réseaux 3D autour des particules actives, compensant les facteurs lors de cycle de charges

décharges. Leur structure permet un meilleur transfert ionique augmentant ainsi l'efficacité énergétique des dispositifs.

- **Effet quantique** permet aux électrons de traverser des barrières énergétiques sans perte pour les dispositifs à faible consommation.

#### 1.4.2 Impacts concrets sur les performances des batteries :

**Augmentation de la capacité et de la durée de vie** : Les nanomatériaux permettent de doubler voire tripler la capacité de stockage tout en prolongeant la durée de vie des batteries grâce à une meilleure gestion des contraintes mécaniques et à la préservation du réseau conducteur.

- **Réduction des temps de charge** : L'amélioration de la conductivité électrique et de la mobilité ionique permet des charges en quelques minutes, ce qui est crucial pour les applications automobiles et électroniques
- **Meilleure densité d'énergie et puissance** : La nanostructuration optimise l'utilisation du matériau actif et augmente la puissance délivrée par unité de volume, tout en maintenant une bonne compacité.

#### 1.4.3 Les nanomatériaux les plus efficaces pour améliorer la conductivité électrique des batteries sont principalement :

- **Nanotubes de carbone** : Ces structures cylindriques de carbone offrent une conductivité électrique exceptionnelle ainsi qu'une résistance mécanique élevée. Leur incorporation dans les électrodes crée des réseaux conducteurs tridimensionnels qui facilitent le transfert rapide des électrons, améliorant la puissance et la durabilité des batteries.
- **Graphène** : Ce matériau bidimensionnel composé d'une seule couche d'atomes de carbone en réseau hexagonal possède une conductivité électrique supérieure à celle du cuivre. Le graphène améliore la charge ultra-rapide, la capacité énergétique et la longévité des batteries. Il est souvent utilisé pour enrober les particules actives ou comme additif conducteur dans les électrodes.
- **L'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ )**: est un composé céramique très dur et isolant, largement utilisé comme revêtement protecteur dans les batteries lithium-ion. Sous forme nanométrique, il agit comme une barrière protectrice entre les électrodes et l'électrolyte.

- **Silicium nanostructuré** : le silicium sous forme nanostructurée est très prometteur pour les anodes grâce à sa capacité théorique très élevée (10 fois celle du graphite). Sa nanostructuration permet de limiter les problèmes liés à sa dilatation volumique lors des cycles, tout en améliorant la mobilité des porteurs de charge.
- Le **dioxyde de silicium (SiO<sub>2</sub>)** est un composé formé de silicium et d'oxygène. C'est un matériau abondant, chimiquement stable et électriquement isolant, souvent utilisé sous forme nanométrique (SiO<sub>2</sub> nanosphères) pour améliorer les performances des électrodes et des électrolytes dans les batteries lithium-ion.
- **Phosphore Noir** : C'est un allotrope du phosphore composé de couches atomiques faiblement liées entre elles par des forces de Van der Waals, à l'image du graphène. Chaque couche présente une structure bidimensionnelle plissée (puckered) qui lui confère une large surface spécifique, une mobilité électronique élevée et une bande interdite ajustable (de 0,3 à 2 eV) selon le nombre de couches. Grâce à cette combinaison unique de propriétés électriques et structurales, le phosphore noir est considéré comme un candidat de choix pour les électrodes de nouvelle génération, en particulier pour l'anode des batteries lithium-ion.

**Tableau 1.3 : comparatif des nanomatériaux les plus efficaces pour améliorer la conductivité électrique.**

<b>Nanotubes de carbone</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Excellente conductivité électrique</li> <li>- Résistance mécanique élevée</li> <li>- Formation de réseaux 3D conducteurs</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Coût de production encore élevé</li> <li>- Difficulté à disperser uniformément</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Additifs conducteurs dans électrodes, réseaux conducteurs</li> </ul>
<b>Graphène</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conductivité électrique supérieure au cuivre</li> <li>- Grande surface spécifique</li> <li>- Enrobage protecteur du silicium</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Production à grande échelle coûteuse</li> <li>- Sensibilité à l'agglomération</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Composites anodes (graphène + Si), électrodes flexibles</li> </ul>

<b>Silicium nanostructuré</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capacité théorique très élevée (3 600 mAh/g)</li> <li>- Amélioration de la capacité énergétique globale.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Expansion volumique importante (~300%)</li> <li>- Nécessite matrice composite pour stabilité</li> </ul>	-Anodes haute capacité (composites Si/C)
<b>Nano-oxydes métalliques (ex. TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Abondants et non toxiques</li> <li>- Amélioration du transfert ionique</li> <li>- Stabilité chimique</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Conductivité électrique intrinsèque faible</li> <li>- Nécessité de composites conducteurs</li> </ul>	-Matériaux d'électrode, revêtements protecteurs
<b>Oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Excellente résistance thermique et chimique</li> <li>-Isolant électrique, mais conducteur ionique en surface</li> <li>-Protège contre la corrosion et la décomposition de l'électrolyte</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Haute stabilité thermique (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),</li> <li>-Stabilise l'interface électrode/électrolyte,</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Améliore la sécurité et la longévité des batteries</li> <li>Améliore la performance cyclique et la sécurité globale de la batterie.</li> </ul>
<b>Phosphore noir</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Très haute densité énergétique.</li> <li>-Excellente conductivité électronique.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Structure lamellaire ouverte.</li> <li>- optimisation du comportement électrochimique.</li> </ul>	-Possibilité de miniaturisation.

### 1.5.1 Optimisation de la capacité de stockage et de la densité énergétique :

Dans le contexte actuel de transition énergétique et de mobilité durable, les batteries jouent un rôle crucial. L'amélioration de leurs performances, en particulier de leur capacité de stockage (mesurée en mAh/g) et de leur densité énergétique (mesurée en Wh/kg), est au cœur des préoccupations scientifiques. Les nanomatériaux sont aujourd'hui considérés comme des

candidats prometteurs pour repousser les limites des technologies actuelles, notamment grâce à leurs propriétés structurales, électriques et mécaniques exceptionnelles.

**Intérêt des nanomatériaux pour les batteries**

- Les nanomatériaux présentent plusieurs avantages par rapport aux matériaux conventionnels : Surface spécifique élevée
- Courtes distances de diffusion
- Comportement mécanique amélioré

Par exemple, le graphène offre une conductivité électrique exceptionnelle et une surface active importante, tandis que les nanotubes de carbone (CNT) forment des structures tridimensionnelles permettant un transport efficace des électrons. De même, les nanofils de silicium permettent une capacité théorique environ dix fois supérieure à celle du graphite.

**Optimisation de la capacité de stockage**

L'intégration des nanomatériaux dans les électrodes permet d'augmenter la quantité de charge stockée. Cette optimisation repose sur :

- L'intercalation efficace des ions
- Le dopage et les traitements de surface
- Les architectures composites (ex. :  $\text{MnO}_2$ -CNT, Si-Graphène) .[3][10]

**Amélioration de la densité énergétique**

- La densité énergétique dépend de la capacité mais aussi de la compacité du système. Les nanomatériaux contribuent à son amélioration de plusieurs manières :  
Matériaux légers à haute capacité spécifique
- Conception de structures nanométriques tridimensionnelles
- Nano architectures auto supportées. [13] [15]

**1.5.2 Réduction de la déperdition d'énergie :**

La déperdition d'énergie dans une batterie se manifeste principalement par des pertes sous forme de chaleur, une résistance interne élevée, ou encore une mauvaise réversibilité des réactions électrochimiques. L'intégration de nanomatériaux permet de réduire significativement ces pertes énergétiques en agissant à plusieurs niveaux.

**1.5.2.1 Réduction de la résistance interne :**

Les nanomatériaux comme les nanotubes de carbone, les nanofeuillets de graphène ou les oxydes métalliques nanostructurés offrent une excellente conductivité électrique. Cela diminue la résistance ohmique et donc les pertes Joule ( $P = R \cdot I^2$ ) pendant le fonctionnement.

**1.5.2.2 Amélioration de la cinétique électrochimique :**

À l'échelle nanométrique, la surface de contact accrue entre les électrodes et l'électrolyte facilite le transfert d'ions et d'électrons, réduisant ainsi la surtension (overpotential) et les pertes énergétiques associées.

**1.5.2.3 Diminution des phénomènes de polarisation :**

Les nanostructures permettent un meilleur accès aux sites actifs de l'électrode, ce qui limite la concentration inégale des charges (polarisation de concentration) et favorise une réactivité homogène sur toute la surface.

**1.5.2.4 Stabilité thermique accrue :**

Certains nanomatériaux peuvent également limiter la surchauffe en stabilisant les réactions électrochimiques, évitant ainsi des pertes thermiques excessives.

Ces améliorations cumulées contribuent non seulement à réduire les pertes d'énergie, mais aussi à accroître le rendement global des batteries, en particulier lors des cycles rapides de charge/décharge exigés dans les applications modernes (smartphones, véhicules électriques, etc.).

**1.5.3 Amélioration de la stabilité et de la durée de vie des batteries :****1.5.3.1 Optimisation des électrodes :**

- **Nanostructuration des matériaux :** La réduction des particules d'oxyde de fer ou de titane à l'échelle nanométrique permet une insertion réversible des ions lithium, augmentant la capacité (jusqu'à 240 mAh/g pour les nanofils d'oxyde de titane) et la puissance.

- **Nanocomposites conducteurs** : L'intégration de nanoparticules de silicium-graphite ou d'étain améliore la capacité de stockage tout en limitant l'expansion volumique, réduisant la dégradation structurelle.
- **Dispersion ultrasonique** : Le traitement sonochimique désagrège les agrégats de nanoparticules dans les boues d'électrodes, optimisant la surface active et la répartition homogène des matériaux pour une meilleure absorption d'énergie.

### 1.5.3.2 Électrolytes et interfaces

- **Nanoparticules stabilisatrices** : Des intercouches de carbone et d'argent nanométrique (50 nm) dans les batteries solides sans anode favorisent un dépôt homogène du lithium, évitant les dendrites et les courts-circuits.
- **Électrolytes concentrés nanostructures** : Ces formulations améliorent la stabilité des interfaces électrodes/électrolyte, permettant un cyclage stable sur plus de 450 cycles, même à basse température.

### 1.5.3.3 Innovations en conception

- **Nano fils et nano texturation** : Les nano fils d'oxyde de titane ou les électrodes nano texturées améliorent la réactivité chimique et la stabilité mécanique, cruciales pour les batteries lithium-soufre.
- **Nano couches protectrices** : Des revêtements à base de nanoparticules (argent, carbone) sur les collecteurs de courant améliorent la conductivité et la résistance à la corrosion.

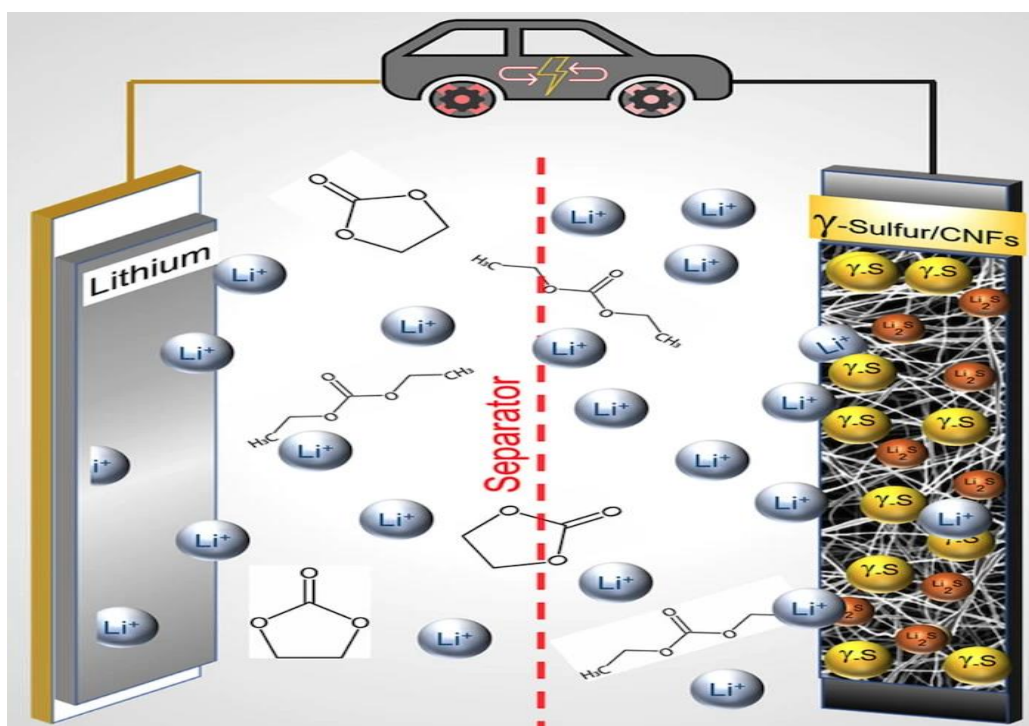
## 1.6 Présentation d'exemples concrets d'utilisation de nanomatériaux dans les batteries existantes (batteries Li-ion, batteries lithium-soufre) :

Les nanomatériaux jouent un rôle essentiel dans l'amélioration des performances des batteries lithium-ion (Li-ion) et lithium-soufre (Li-S).

Dans les **batteries Li-ion**, l'utilisation de nanofils de silicium permet d'augmenter considérablement la capacité de stockage en remplaçant le graphite traditionnel, tout en limitant les problèmes liés aux variations de volume grâce à leur flexibilité. Le graphène, utilisé pour les électrodes, améliore la conductivité électrique et réduit la résistance interne, favorisant des vitesses de charge plus rapides, tandis que les nanotubes de carbone renforcent la connectivité

entre les particules d'électrode, assurant une meilleure stabilité sur de nombreux cycles. Par ailleurs, les nano-oxydes métalliques comme les nanofils d'oxyde de titane contribuent à augmenter la capacité réversible et facilitent le transfert ionique.

Du côté **des batteries Li-S**, les nanoparticules de soufre encapsulées dans des matrices nanostructurées telles que le graphène poreux limitent la dissolution du soufre dans l'électrolyte, réduisant ainsi l'effet navette et prolongeant la durée de vie. Les nanocomposites soufre-carbone améliorent la conductivité électrique du soufre, naturellement isolant, tout en maintenant une capacité élevée. Enfin, les électrolytes solides nanostructurés renforcent la stabilité thermique et la sécurité en évitant les courts-circuits internes. L'intégration de ces nanomatériaux permet ainsi d'augmenter la densité d'énergie, la durabilité, la sécurité et la vitesse de charge des batteries, répondant aux besoins croissants en stockage d'énergie pour l'électronique, Le potentiel des batteries Li-soufre est énorme pour l'avenir de la mobilité électrique, sur nos routes comme dans les airs. Plusieurs compagnies fabriquent déjà des cellules avec une densité massique d'énergie entre 450 WH/kg et 500 WH/kg, ce qui est le double des batteries actuelles. Ça signifie des batteries deux fois plus légères.[10][11][12]



**Figure 1.10:** Schéma démonstratif d'une cellule Li-S.[10]

**Tableau 04 :** Impact des nanomatériaux sur la performance des batteries — amélioration de la capacité, de la sécurité, de la durée de vie et de la densité énergétique pour un stockage d'énergie optimisé.

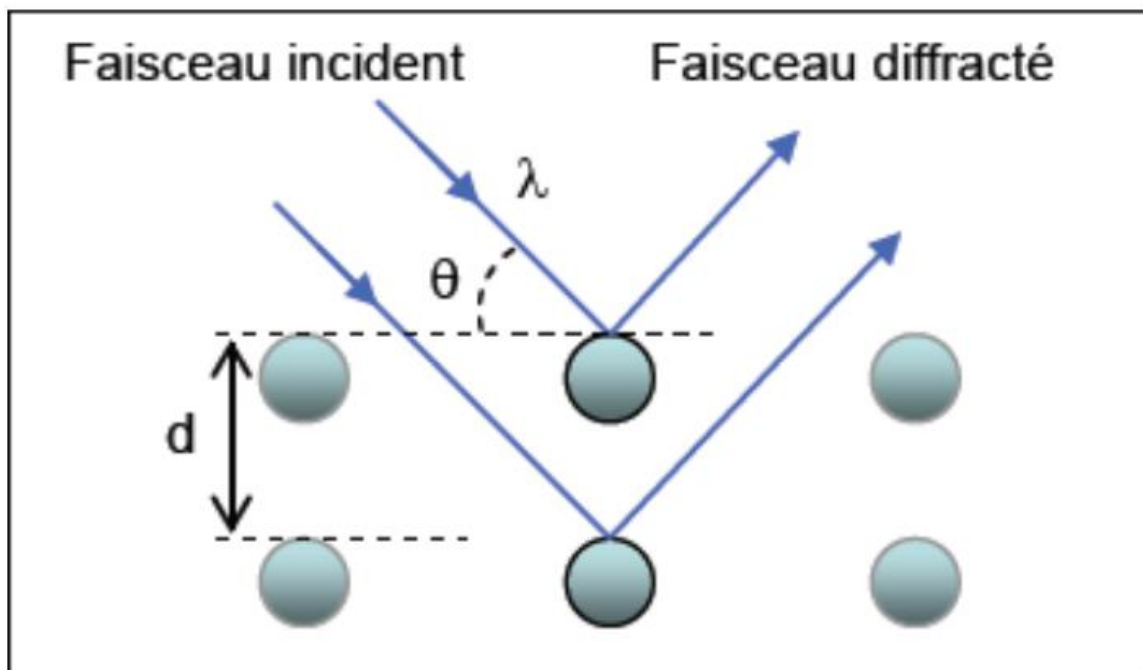
<b>type de batterie</b>	<b>Nanomatériaux clés</b>	<b>Bénéfices principaux</b>	<b>Performances notables</b>
Li-on	Graphène + nanotubes de carbone	Plus grande capacité, suppression des dendrites	10x capacité lithium, meilleure sécurité
Li-on	Nanoparticules de silicium	Capacité spécifique élevée, meilleure cyclabilité	Durée de vie prolongée
Li-on	Nanoparticules LiFePO <sub>4</sub> + noir de carbone	Conductivité améliorée, capacité accrue	Électrodes plus efficaces
Li-s	Graphène + nanotubes de carbone	Densité d'énergie triplée, longue durée de vie	752 Wh/kg, 500 cycles à 80 % capacité
Li-s	Nanoparticules MoB, Co <sub>2</sub> B + graphène	Catalyse et adsorption des polysulfures	Faible perte de capacité sur 1 000 cycles

## 1.7 Présentation des techniques de caractérisation des nanomatériaux (DRX, FTIR, Raman, BET, FESEM, UV-Visible, XPS) :

### 1.7.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

#### Principe :

Les rayons X frappent les plans atomiques du cristal et sont diffractés selon l'angle  $\theta$ . La position et l'intensité des pics de diffraction (loi de Bragg :  $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) permettent de déterminer la structure cristalline, la taille des cristallites et la présence des phases amorphes ou cristallines. [13]



**Figure 1.11** : Schéma explicatif de la méthode de caractérisation la diffraction des Rayons X (DRX) . [11]

#### Applications :

- Identification des phases cristallines et des impuretés.
- Détermination de la taille des cristallites (méthode de Scherrer).
- Caractérisation des empilements atomiques et des contraintes internes du réseau.

**Avantages :**

- Méthode rapide, non destructive, applicable à divers types d'échantillons (poudres, films, monocristaux).
- Très précise pour l'analyse structurale des nanomatériaux.

**1.7.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)****Principe :**

La FTIR mesure l'absorption des radiations infrarouges par les liaisons chimiques dans un matériau. Chaque type de liaison chimique absorbe à des fréquences spécifiques, ce qui permet d'identifier les groupes fonctionnels et les interactions chimiques dans les nanomatériaux.[14]

**Applications :**

- Identification des groupes fonctionnels présents à la surface des nanomatériaux.
- Contrôle de pureté chimique.
- Suivi des modifications chimiques après synthèse ou traitement.
- Analyse des interactions chimiques avec polymères ou molécules greffées.

**Avantages :**

- Technique rapide, non destructive, simple de mise en œuvre.
- Permet d'analyser des solides, liquides ou gaz.
- Très sensible aux liaisons chimiques des surfaces.

**Limites :**

- Difficultés pour analyser des traces très faibles (sensibilité typique ~0,5%).
- Influence possible de l'humidité ou de l'eau.

**1.7.3. Spectroscopie Raman**

**Principe :** Lorsque le laser éclaire le matériau, une partie de la lumière est diffusée avec un décalage de fréquence (effet Raman). Ce décalage correspond aux vibrations des liaisons moléculaires. [15]

**Applications :**

- Étude des vibrations moléculaires complémentaires à la FTIR.
- Caractérisation des défauts dans les nanomatériaux carbonés (graphène, nanotubes).
- Analyse des structures cristallines désordonnées.

**Avantages :**

- Très utile pour les matériaux carbonés et semi-conducteurs.
- Peu sensible à l'eau (contrairement à la FTIR).
- Permet une cartographie spatiale à l'échelle nanométrique.

**Limites :**

- Signal parfois faible, nécessite des lasers puissants.
- Sensible aux phénomènes de fluorescence parasite.

**1.7.4. Analyse BET (Brunauer-Emmett-Teller)****Principe** :

La méthode BET mesure la surface spécifique d'un matériau par adsorption physique d'un gaz (souvent de l'azote) à basse température. Le volume adsorbé est utilisé pour calculer la surface spécifique, importante pour évaluer la réactivité des nanomatériaux. [3]

**Applications :**

- Détermination de la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Caractérisation de la porosité (taille, volume des pores).
- Paramètre clé pour les performances des électrodes de batteries.

**Avantages :**

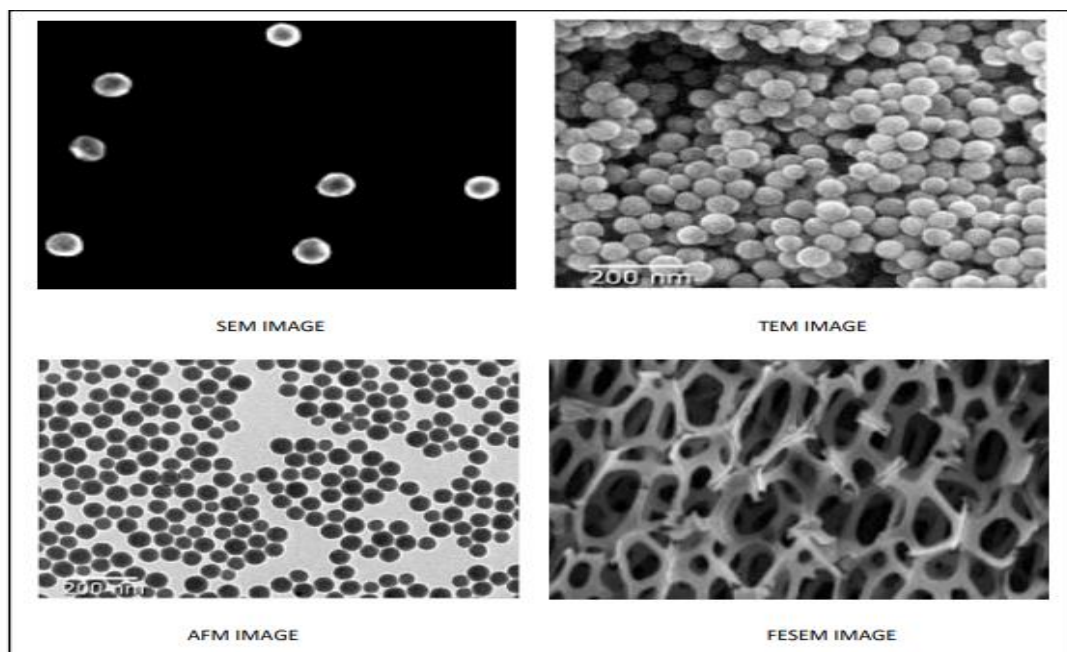
- Méthode très précise pour les matériaux poreux ou nanoparticulaires.
- Permet de comparer facilement différents lots de nanomatériaux.

**Limites :**

- Nécessite une préparation rigoureuse des échantillons (dégazage).

**1.7.5. Microscopie Électronique à Balayage à Effet de Champ (FESEM)****Principe**

Un faisceau d'électrons concentré balaie la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires émis sont détectés pour former une image de haute résolution.



**Figure 1.12:** Comparaison des images à haute résolution de nanoparticules obtenues par SEM, TEM, AFM et FESEM [1]

**Applications :**

- Observation de la morphologie des nanomatériaux.
- Mesure des tailles et distributions des particules.
- Étude de la texture de surface et de la qualité des dépôts.

**Avantages :**

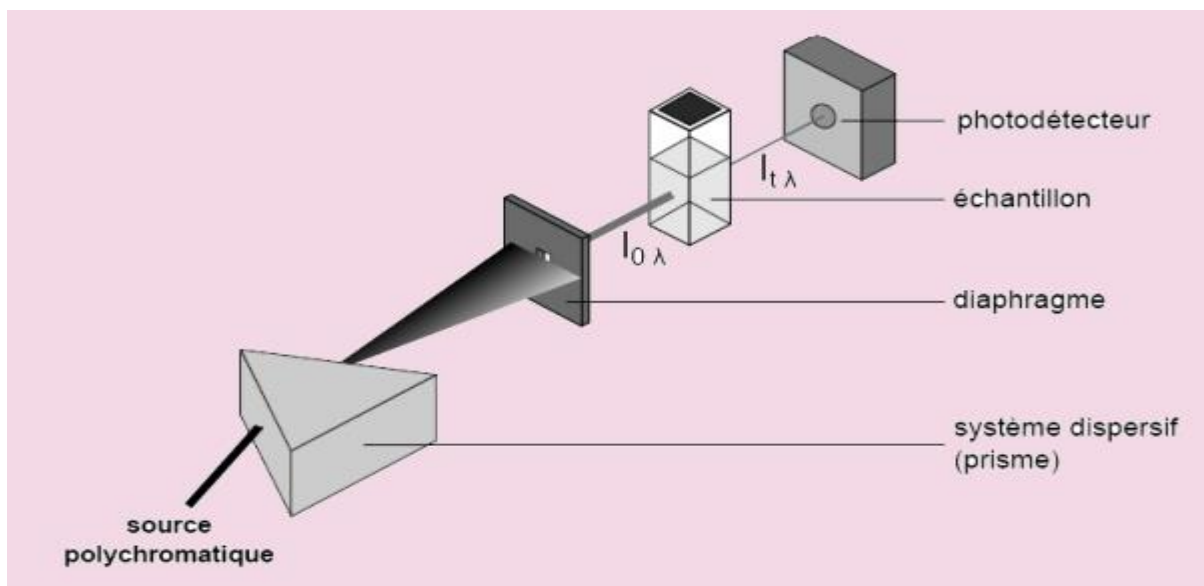
- Très haute résolution (jusqu'à quelques nm).
- Permet d'observer directement la structure des nanoparticules.

**Limites :**

- Nécessite souvent un dépôt conducteur pour les matériaux isolants.
- Coût élevé des équipements.

**1.7.6. Spectroscopie UV-Visible**

**Principe :** La spectrométrie UV-Visible (UV-Vis) est une méthode qui mesure comment un matériau absorbe la lumière dans une gamme de longueurs d'onde allant de l'ultraviolet (environ 180 à 400 nm) jusqu'à la lumière visible (400 à 800 nm), et parfois jusqu'au proche infrarouge.[3]



**Figure 1.13 :**Principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-visible[12]

**Applications :**

- Vérification de la formation de nanoparticules métalliques (effet plasmon).
- Suivi des réactions de synthèse.
- Étude des bandes interdites des semi-conducteurs.

**Avantages :**

- Méthode rapide et simple.
- Très utile pour les nanomatériaux plasmoniques (argent, or).

**Limites :**

- Moins adaptée pour les matériaux opaques ou fortement absorbants

**1.7.7. Spectroscopie Photo électronique à Rayons X (XPS):**

**Principe :** Sous l'impact des rayons X, les électrons des couches internes sont éjectés de la surface du matériau. Leur énergie est analysée pour déterminer la nature chimique et l'état d'oxydation des éléments présents. [16]

**Applications :**

- Détermination de la composition chimique de surface.
- Analyse de l'état d'oxydation des éléments.
- Étude des interactions surface/électrolyte dans les batteries.

**Avantages :**

- Très sensible aux éléments présents en surface (1-10 nm).
- Permet une analyse chimique quantitative et qualitative des surfaces.

**Conclusion :**

Dans ce premier chapitre, nous avons étudié les nanomatériaux et leurs principales applications dans les batteries. Nous avons montré que leurs propriétés particulières, comme la grande surface spécifique, la bonne conductivité et la stabilité mécanique, apportent des améliorations notables en termes de capacité, de densité énergétique, de durée de vie et de sécurité. Cette analyse a également mis en évidence les limites des batteries classiques, ce qui justifie l'intégration des nanomatériaux pour développer des systèmes de stockage plus performants et durables.

**Chapitre II :**  
*Mécanisme de stockage de  
l'énergie à l'échelle  
nanométrique*

### 2.1 Introduction :

Dans le contexte actuel de transition énergétique et d'essor de l'électromobilité, la quête de matériaux de stockage d'énergie plus performants constitue un enjeu stratégique, tant sur le plan scientifique qu'industriel. Grâce à leurs propriétés à l'échelle nanométrique, les nanomatériaux offrent des opportunités prometteuses pour améliorer les performances des dispositifs électrochimiques, notamment en termes de capacité, de vitesse de charge/décharge et de longévité. Les batteries lithium-ion, en particulier, bénéficient largement de ces avancées.

Ce chapitre examine en détail les mécanismes fondamentaux impliqués dans le stockage d'énergie au sein des nanomatériaux. Nous aborderons dans un premier temps les effets quantiques, tels que la tunnellation électronique et le confinement quantique, qui modifient profondément les propriétés électroniques des matériaux et facilitent un transport rapide des charges. Nous traiterons ensuite des réactions d'oxydoréduction à l'interface électrochimique, en mettant en évidence le rôle essentiel de la grande surface spécifique des nanomatériaux dans l'amélioration de la cinétique réactionnelle et de la capacité de stockage. Enfin, nous nous intéresserons aux processus d'insertion et de désinsertion des ions lithium au sein des réseaux cristallins nanostructurés, mécanisme central dans le fonctionnement des batteries actuelles.

Nous analyserons également l'influence de la morphologie et de la structure des nanomatériaux sur leurs performances électrochimiques, à travers des exemples concrets tels que les nanofeuillets, nanotubes, nanoursins ou nanorubans.

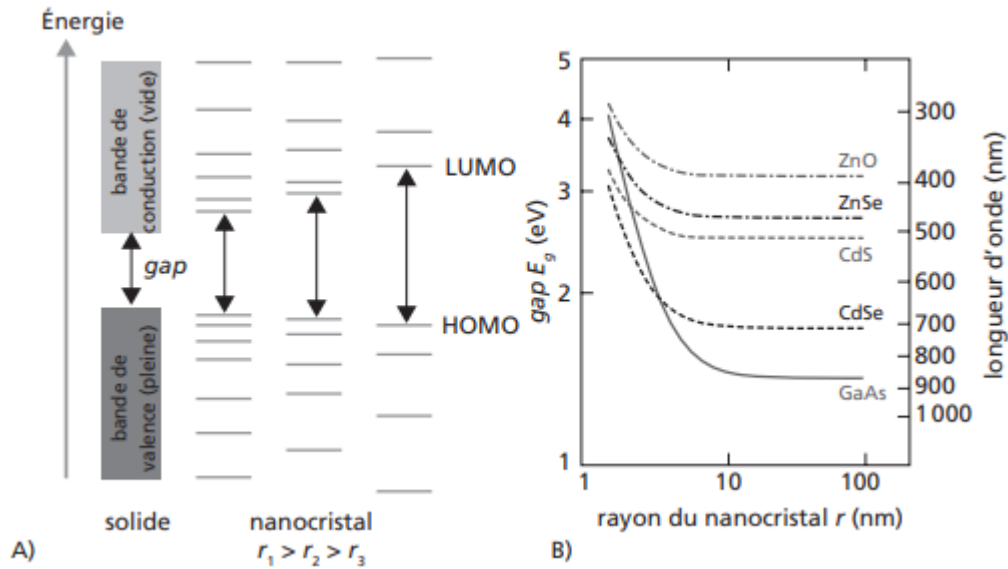
Enfin, pour comprendre et maîtriser ces phénomènes complexes, une caractérisation approfondie des nanomatériaux est indispensable. Ce chapitre présentera ainsi les principales techniques d'analyse utilisées dans ce domaine.[3][7]

### 2.2. Explication des mécanismes de stockage d'énergie dans les nanomatériaux :

#### 2.2.1. Effet quantique :

L'effet quantique est un phénomène physique qui est décrit par la mécanique quantique, et qui prend une importance particulière à l'échelle nanométrique. Parmi ces phénomènes, l'un des plus caractéristiques est l'effet tunnel. A cette échelle, un électron peut traverser une barrière énergétique même s'il n'a pas assez d'énergie pour la franchir selon la physique classique, comme s'il « passait à travers un mur ». Ce phénomène est central dans de nombreux dispositifs

nanotechnologiques et permet le fonctionnement du microscope à effet tunnel, qui visualise la matière atome par atome. La densité d'états électroniques devient discrète, et la largeur de la bande interdite des semi-conducteurs augmente avec la diminution de la taille, notamment avec un terme proportionnel à  $1/r^2$  pour une nanoparticule sphérique de rayon  $r$ . [3]



**Figure 2.1 :** Effet de la taille sur le comportement électronique de nanocristaux

A) Evolution schématique de la structure électronique, du solide massif aux nanocristaux ; B) variation théorique de la bande interdite en fonction de la taille.

### 2.2.1.1. Tunnelisation des électrons :

#### 1 Équation de Schrödinger et probabilité de tunnel :

La probabilité  $P$  qu'un électron traverse une barrière d'énergie  $V_0$  et de la largeur  $d$  donnée par:

$$P \propto e^{-2kd} \quad ; \text{ou} \quad K = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$$

- $d$  est la largeur de la barrière
- $k$  est un paramètre lié à la décroissance exponentielle de la fonction d'onde dans la barrière
- $m$  est la masse de la particule
- $V_0$  est la hauteur de la barrière de potentiel,

## Chapitre II Mécanisme de stockage de l'énergie à l'échelle nanométrique

---

- $E$  est l'énergie de la particule
- $\hbar$  est la constante de Planck réduite.
- $\hbar = h/(2\pi) = 1.05457 \cdot 10^{-34}$  Js,

Dans les nanomatériaux (ex. graphène, nanotubes de carbone), cette probabilité est accrue par la réduction de  $d$ , permettant un transfert de charges sans résistance dans les super condensateurs.[3][17][18]

### Application :

- Microscopie à effet tunnel (STM): Utilisée pour cartographier les orbitales électroniques des nanostructures et optimiser leur design.
- Dispositifs spintroniques : Exploitation du spin électronique pour le stockage magnétique à haute densité (ex. mémoires MRAM)

### 2.2.2 Réactions électrochimiques : Thermodynamique et cinétique

Dans une cellule électrochimique, les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes convertissent l'énergie chimique en énergie électrique lors de la décharge, et inversement lors de la charge. Ces réactions sont accompagnées du transport des espèces ioniques dans l'électrolyte et des électrons dans le circuit externe. La compréhension de la thermodynamique et de la cinétique de ces réactions est essentielle pour optimiser les performances des batteries.

Les nanomatériaux, par leur surface spécifique élevée, augmentent le nombre de sites actifs disponibles pour ces réactions, ce qui améliore la cinétique et la capacité de stockage. De plus, la nanostructuration permet d'optimiser la stabilité des interfaces et de limiter les phénomènes de dégradation, tels que la formation de couches passivantes non souhaitées.

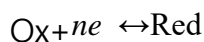
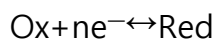
Par exemple, l'enrobage des matériaux actifs par des couches conductrices de carbone à l'échelle nanométrique améliore la conductivité électronique et contrôle la réactivité à l'interface, favorisant ainsi une meilleure cyclabilité et une durée de vie prolongée des batteries lithium-ion.[19][18]

## Chapitre II Mécanisme de stockage de l'énergie à l'échelle nanométrique

---

### 2.2.2.1 Principes fondamentaux :

Une réaction d'oxydoréduction (ou réaction rédox) est caractérisée par le transfert d'un ou plusieurs électrons entre un oxydant (qui capte les électrons) et un réducteur (qui les cède). Ce transfert s'écrit sous la forme d'une demi-équation électronique. [19][20]



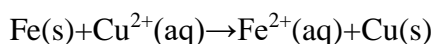
où :

Ox est l'espèce oxydante,

Red l'espèce réduite, et

$n$  le nombre d'électrons échangés.

Par exemple, la réaction entre le fer métallique et les ions cuivre(II) en solution s'écrit :



Ici, le fer est oxydé (perd des électrons) et le cuivre est réduit (gagne des électrons).

### 2.2.3 Interface électrochimique et transfert d'électrons :

Au niveau de l'interface électrode-électrolyte, les réactions rédox se produisent lorsque les électrons sont transférés entre l'électrode (un conducteur solide) et les espèces électroactives dissoutes dans l'électrolyte. Le potentiel électrique appliqué à l'électrode modifie l'énergie des électrons et influe sur la direction et la vitesse des réactions.

- Lorsque le potentiel de l'électrode est supérieur au potentiel d'équilibre (potentiel d'électrode standard ajusté par la loi de Nernst), une oxydation se produit : des électrons sont extraits de l'espèce chimique vers l'électrode (courant anodique).
- Lorsque le potentiel est inférieur au potentiel d'équilibre, une réduction a lieu : des électrons sont injectés de l'électrode vers l'espèce chimique (courant cathodique). [20]

Cette dynamique est gouvernée par l'équilibre électrochimique, où le potentiel d'électrode est relié à la concentration des espèces par la loi de Nernst :

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{red}}{a_{ox}}$$

avec:

$E^{\circ}$ : le potentiel standard,

$R$ : la constante des gaz parfaits,

$T$ : la température

$F$ : la constante de Faraday, et

$a$ : les activités des espèces

### 2.2.3.1 Cinétique des réactions rédox:

La vitesse des réactions d'oxydoréduction est décrite par l'intensité du courant électrique qui traverse l'interface, proportionnelle au nombre d'électrons transférés par unité de temps. Cette intensité dépend de la surtension appliquée (différence entre le potentiel réel et le potentiel d'équilibre) et est modélisée par l'équation de Butler-Volmer : [21][19]

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right]$$

Où:

$I_0$ : est le courant d'échange (vitesse intrinsèque de la réaction à l'équilibre)

$I$ : densité de courant.

$\alpha$ : le coefficient de transfert de charge,

$\eta$ : la surtension

$R$ : constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$ : température absolue (K).

Cette équation traduit que la réaction est composée de deux processus simultanés : l'oxydation et la réduction, dont les vitesses dépendent du potentiel appliqué.

## Chapitre II Mécanisme de stockage de l'énergie à l'échelle nanométrique

---

### 2.2.3.2. Rôle des nanomatériaux dans les réactions redox :

Les nanomatériaux, comme les nanotubes de carbone, nanofils de silicium, nano-oxydes métalliques (ex. TiO<sub>2</sub>), présentent plusieurs avantages :

- Surface spécifique élevée : augmente le nombre de sites actifs pour les réactions redox, améliorant la capacité de stockage.
- Meilleure conductivité électrique : facilite le transfert d'électrons à l'interface.
- Structure nanométrique : permet une diffusion rapide des ions dans le matériau, réduisant les temps de charge/décharge.
- Stabilité mécanique : certains nanomatériaux (ex. TiO<sub>2</sub>) présentent une faible variation de volume lors des cycles d'insertion/désinsertion d'ions, améliorant la durée de vie du dispositif.[3][19]

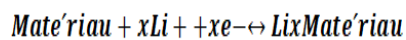
### Exemples de mécanismes

- **Insertion/désinsertion ionique** : ions lithium (Li<sup>+</sup>) s'insèrent dans la structure du nanomatériau (ex. TiO<sub>2</sub>, silicium) lors de la réduction, puis sont extraits lors de l'oxydation.
- **Réactions de conversion** : certains nanomatériaux subissent des transformations chimiques réversibles, par exemple la réduction d'oxydes métalliques en métal et oxyde lors de la charge, et l'inverse lors de la décharge, augmentant la capacité de stockage.
- **Stockage pseudocapacitif** : réactions redox rapides à la surface ou proche surface des nanomatériaux, combinant les avantages des batteries et supercondensateurs.

### 2.2.4. Insertion/désinsertion des ions lithium dans la structure cristalline des

#### Nanomatériaux :

L'insertion, ou intercalation, des ions lithium dans un matériau cristallin consiste en l'introduction réversible des ions Li<sup>+</sup> dans les sites interstitiels du réseau cristallin hôte, sans destruction significative de sa structure. Ce processus est accompagné d'un transfert d'électrons dans le circuit externe, assurant la neutralité électrique. La réaction globale peut s'écrire de manière simplifiée :



### Étapes du processus d'insertion/désinsertion

- Migration des ions lithium : les ions  $\text{Li}^+$  migrent dans l'électrolyte vers l'électrode où ils sont insérés.
- Adsorption et désolvation : les ions se fixent à la surface de l'électrode et perdent leur solvation avant d'entrer dans la structure.
- Insertion dans la structure cristalline : les ions  $\text{Li}^+$  occupent les sites interstitiels (octaédriques, tétraédriques, ou prismatiques selon la structure).
- Compensation électronique : les électrons circulent dans le circuit externe pour équilibrer la charge, modifiant l'état d'oxydation des métaux de transition.
- Désinsertion lors de la charge : le processus inverse libère les ions lithium dans l'électrolyte. [5] [22]

#### 2.2.4.1 Mécanisme d'intercalation :

L'intercalation désigne l'insertion réversible des ions lithium dans des matériaux à structure lamellaire ou en feuillets, tels que le graphite (anode) ou les oxydes métalliques de transition lamellaires (cathode), par exemple  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ . Ces matériaux présentent une structure organisée en couches maintenues par des liaisons fortes à l'intérieur des plans et des liaisons faibles (Van der Waals) entre les plans, permettant aux ions lithium de se glisser entre ces feuillets.

Lors de la décharge, les ions lithium migrent de l'anode vers la cathode à travers l'électrolyte, s'insérant dans la structure cristalline de la cathode en occupant les sites interstitiels, tandis que les électrons circulent dans le circuit externe. Ce mouvement est réversible lors de la charge, avec extraction des ions lithium et retour vers l'anode.

Ce mécanisme est qualifié de topotactique car la structure cristalline est préservée, avec un léger « effet de respiration » dû à l'expansion et contraction des plans cristallins. Cette réversibilité est essentielle pour la cyclabilité et la durée de vie des batteries. [3][22]

### 2.2.4.2 Matériaux nanostructurés typiques pour l'insertion lithium:

#### 1. Matériaux à structure lamellaire (ex. : graphite, $\text{LiCoO}_2$ )

Dans les structures en feuillets comme le graphite, les ions lithium s'insèrent entre les plans atomiques sans perturber la cohésion du réseau. L'insertion se fait généralement par étapes, formant des composés d'intercalation stœchiométriques comme  $\text{LiC}_6$ . Dans les cathodes comme  $\text{LiCoO}_2$ , la structure reste globalement intacte pendant les cycles, bien que des changements d'oxydation du cobalt ( $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$ ) accompagnent l'intercalation.

#### 2. Matériaux à structure tunnel (ex. : $\text{TiO}_2$ , $\text{MnO}_2$ )

Ces structures comportent des canaux unidimensionnels permettant une diffusion relativement rapide des ions lithium. Les nanostructures à base de  $\text{TiO}_2$  ont montré des performances intéressantes du fait de leur stabilité structurale et de leur cinétique d'insertion améliorée à l'échelle nanométrique.

#### 3. Matériaux à changement de phase (ex. : silicium, $\text{SnO}_2$ )

Contrairement aux intercalants classiques, certains matériaux comme le silicium forment des alliages avec le lithium ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ ). Ce mécanisme s'accompagne de très fortes variations de volume (jusqu'à 300 %), entraînant une dégradation rapide des électrodes. Les nanomatériaux (nanofils, nanoparticules) permettent de limiter ces effets destructeurs en rendant les électrodes plus flexibles.[23]

#### 4. Mécanismes complémentaires : conversion et alliage

Certains matériaux nanostructurés stockent le lithium via des réactions de conversion (formation et rupture de liaisons chimiques) ou d'alliage (formation de composés métalliques avec le lithium). Ces mécanismes offrent des capacités théoriques supérieures mais posent des défis en termes de stabilité cyclique et de gestion des contraintes.

### **2.3 Analyse de l'influence de la morphologie et de la structure des nanomatériaux sur les performances des batteries :**

#### **2.3.1. Surface spécifique et conductivité :**

Les nanomatériaux tels que les nanotubes de carbone et les nanofils métalliques possèdent une surface spécifique élevée et une conductivité électrique exceptionnelle. Cette combinaison améliore considérablement l'interaction électrode-électrolyte, facilitant le transfert des ions lithium et accélérant la cinétique électrochimique, ce qui se traduit par une capacité accrue et des temps de charge réduits.

#### **2.3.2. Diffusion ionique et structure cristalline :**

La morphologie influence la diffusion des ions lithium dans le matériau actif. Par exemple, des nanostructures comme les nanofils d'oxyde de titane montrent des capacités réversibles élevées (240 mAh/g) grâce à une meilleure utilisation du matériau d'électrode et à une puissance accrue. Cependant, la compacité des électrodes peut être réduite par la taille nanométrique des particules, ce qui impacte la densité énergétique volumique.

#### **2.3.3. Stabilité mécanique et cyclabilité:**

Les nanostructures à haute surface, comme les nanofeuillets ou les nanoursins, permettent une meilleure accommodation des contraintes mécaniques liées aux variations de volume lors des cycles de charge/décharge, améliorant ainsi la durabilité des batteries. Les nanotubes de carbone, grâce à leur résistance mécanique, renforcent la stabilité des électrodes tout en assurant une bonne conduction électrique.

#### **2.3.4. Morphologie et performances électrochimiques :**

La forme et l'orientation des nanomatériaux influencent les processus électrochimiques dominants. Par exemple, des cathodes nanoparticulaires peuvent présenter un plus fort déclin de capacité à haut taux de charge comparé à des cathodes nanofibreuses, soulignant l'importance de la morphologie pour la performance à haute puissance

### 2.3.5. Structures à haute surface et porosité :

Les nanofeuillets et nanoursins offrent une surface encore plus grande et souvent une structure poreuse, ce qui facilite l'accès des ions lithium aux sites actifs. Ces morphologies permettent une meilleure accommodation des contraintes mécaniques liées à l'expansion/déformation lors des cycles de charge/décharge, améliorant ainsi la durabilité et la stabilité des batteries.

### 2.3.6. Contrôle de l'orientation cristalline :

Les nanorubans, comme les particules  $\text{LiFePO}_4$  étudiées, permettent un contrôle précis de l'orientation cristalline, ce qui influence la diffusion ionique et la performance électrochimique. Leur morphologie anisotrope peut être optimisée pour maximiser la capacité et la vitesse de charge.

### Conclusion :

Le deuxième chapitre a permis de clarifier les mécanismes de stockage d'énergie qui gouvernent le comportement des nanomatériaux. Les effets quantiques (tunnelisation, confinement), les réactions électrochimiques aux interfaces, ainsi que les processus d'insertion/désinsertion des ions lithium dans les réseaux cristallins ont été analysés en profondeur. Nous avons montré que la morphologie, la surface spécifique et la structure cristalline jouent un rôle déterminant sur la cinétique électrochimique, la stabilité mécanique et la durabilité des batteries.

Ces résultats confirment que la maîtrise des propriétés nanostructurales est un facteur clé pour concevoir des batteries plus performantes. Le chapitre 3 s'appuiera sur ces bases théoriques pour introduire un modèle de simulation numérique via le logiciel PyBaMM, afin d'illustrer concrètement l'impact des nanomatériaux sur les performances des batteries.

## **Chapitre III**

### ***Etude de cas et Simulation***

## Introduction :

Le chapitre précédent a montré l'importance des nanomatériaux dans l'amélioration des performances des batteries lithium-ion, en mettant en évidence leurs effets sur la capacité, la durée de vie et la sécurité. Cependant, pour comprendre plus finement ces phénomènes et quantifier leur impact, il est nécessaire de recourir à des outils de modélisation et de simulation numérique. C'est dans cette perspective que s'inscrit le Chapitre 3, consacré à l'introduction du logiciel PyBaMM et à l'analyse des résultats qu'il permet de générer.

À travers l'utilisation de PyBaMM, nous avons pu représenter numériquement le comportement électrochimique des batteries et interpréter l'apport des nanomatériaux sur leurs performances. Ces résultats constituent une base solide pour approfondir l'étude des applications et des perspectives offertes par les nanobatteries.

### 3.1. Présentation du modèle de simulation :

Le modèle est développé sous Python/Pybamm ((Python Battery Mathematical Modelling) c'est une bibliothèque open source développée pour la modélisation rapide et flexible des batteries, en particulier les batteries lithium-ion. Elle permet de modéliser des systèmes complexes incluant des nanomatériaux grâce à son architecture modulaire et ses solveurs haute performance Son adoption croissante (BMW, Tesla) confirme sa pertinence pour l'étude des nano batteries.

Grâce à sa structure modulaire, PyBaMM permet de :

- Comparer différents modèles d'électrode et d'électrolyte.
- Simuler des comportements complexes (dégradation, effets thermiques).
- Intégrer de nouveaux matériaux et paramètres, comme ceux liés aux nanomatériaux.

#### 3.1.1. Intégration des effets des nanomatériaux dans PyBaMM :

Dans PyBaMM, on peut adapter les modèles en modifiant les :

- Valeurs du coefficient de diffusion (D).
- Conductivités (sigma pour les électrons, kappa pour les ions).
- Capacité spécifique.

- Surface spécifique active (surface d'échange électrochimique augmentée par les nanomatériaux).

### 3.1.2. Avantages de PyBaMM pour les recherches sur les nanomatériaux :

- Open source, évolutif et basé sur Python.
- Intégration facile de données expérimentales.
- Possibilité de modifier les équations de base.
- Visualisation intégrée (graphiques, profils de concentration, tension).

### 3.2. Analyse comparative :

Cette analyse présente une comparaison entre deux simulations de batteries Lithium Fer Phosphate (LFP) réalisées à l'aide de PyBaMM : l'une représentant une cellule standard, l'autre intégrant des nanomatériaux destinés à améliorer les performances électrochimiques. L'étude s'appuie sur les résultats de tension, de courant et de concentration obtenus lors d'une décharge sur une durée de 1 heures.

#### Signification des 8 sous-graphes :

##### a. Négative particule surface concentration [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ] :

Pendant la décharge, la surface du graphite s'appauvrit en lithium : les ions quittent l'anode, traversent l'électrolyte et vont se loger dans la cathode. Si cette baisse est très rapide, c'est qu'on tire fort sur la batterie ou que le lithium diffuse mal à l'intérieur de l'anode.

##### b. Electrolyte concentration [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ] :

Le long du trajet anode  $\rightarrow$  séparateur  $\rightarrow$  cathode, la concentration en  $\text{Li}^+$  dans l'électrolyte n'est pas uniforme : à mesure que les ions se déplacent, des gradients se dessinent et traduisent des pertes de transport. Si l'on observe un "creux" au milieu (vers le séparateur), c'est le signe d'une forte consommation locale d'ions et/ou d'une diffusion trop lente.

##### c. Positive particule surface concentration [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ] :

Concentration de Li à la surface des particules de la cathode (ex, LFP), augmente pendant la décharge car le  $\text{Li}^+$  s'insère dans la cathode. Une augmentation lente peut indiquer des cinétiques limitées ou une polarisation élevée.

**d. Courant [A] :**

Courant imposé, typique d'une décharge à courant constant. Les lignes verticales pointillées correspondent aux instants affichés dans les autres sous-graphes.

**e. Négative électrode potentiel [V] :**

Potentiel de l'anode vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , décroît avec l'appauvrissement en Li de l'anode. Son profil spatial renseigne sur les chutes ohmiques et la polarisation locale.

**f. Electrolyte potentiel [V] :**

Potentiel de l'électrolyte selon x. Ces variations reflètent les pertes ohmiques dans l'électrolyte et la contribution de la polarisation de concentration.

**g. Positive électrode potentiel [V] :**

Potentiel de la cathode vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Reste élevé (3.2–4.2 V selon le matériau) et varie avec l'état de (dé)lithiation et la polarisation.

**h. Voltage [V] :**

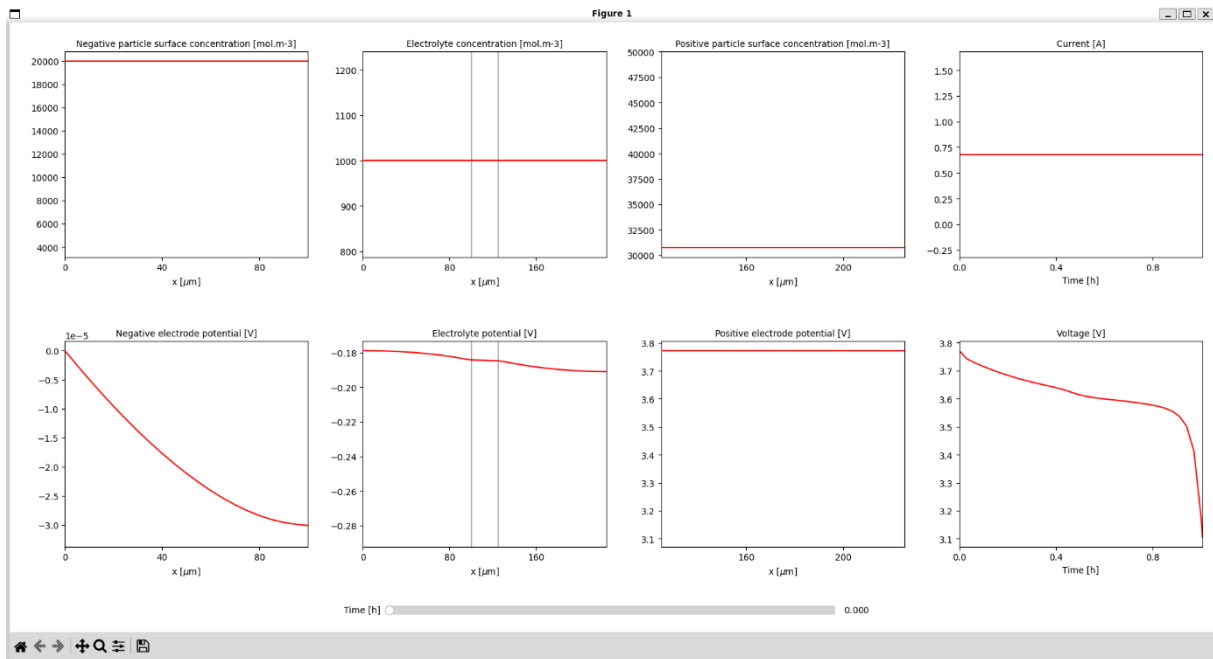
Ce tracé te montre à quel niveau la tension "vit" pendant la décharge (le plateau), la petite chute au début qui trahit la résistance interne, puis la durée utile avant le point où la courbe s'effondre (autonomie et seuil d'arrêt).

L'allure générale plus ou moins plate, puis le coude final parle des pertes internes et de l'état de santé : plus c'est stable et régulier, mieux se porte la cellule.

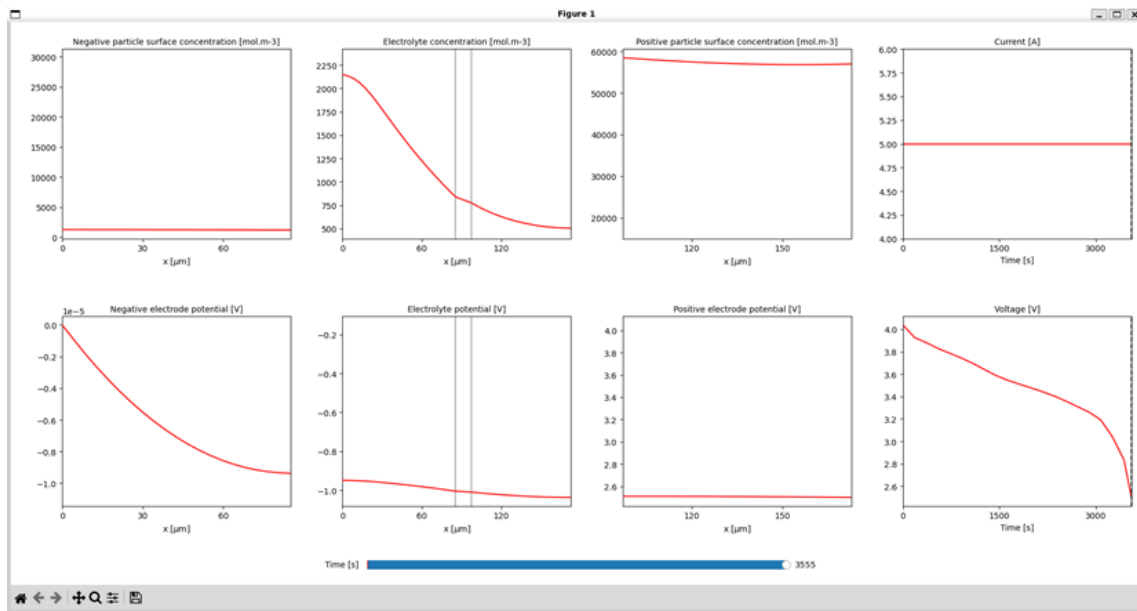
Enfin, tout l'espace sous la courbe correspond à l'énergie réellement délivrée.

**3.2.1. Simulation de la batterie LFP standard :**

Les deux figures suivantes présentent l'évolution de différents paramètres lors de la décharge d'une batterie LFP classique :



**Figure 3.1 :** Résultats de simulation d’une batterie LFP ( Lithium Fer Phosphate) à  $t = 0$  s (début de la décharge).



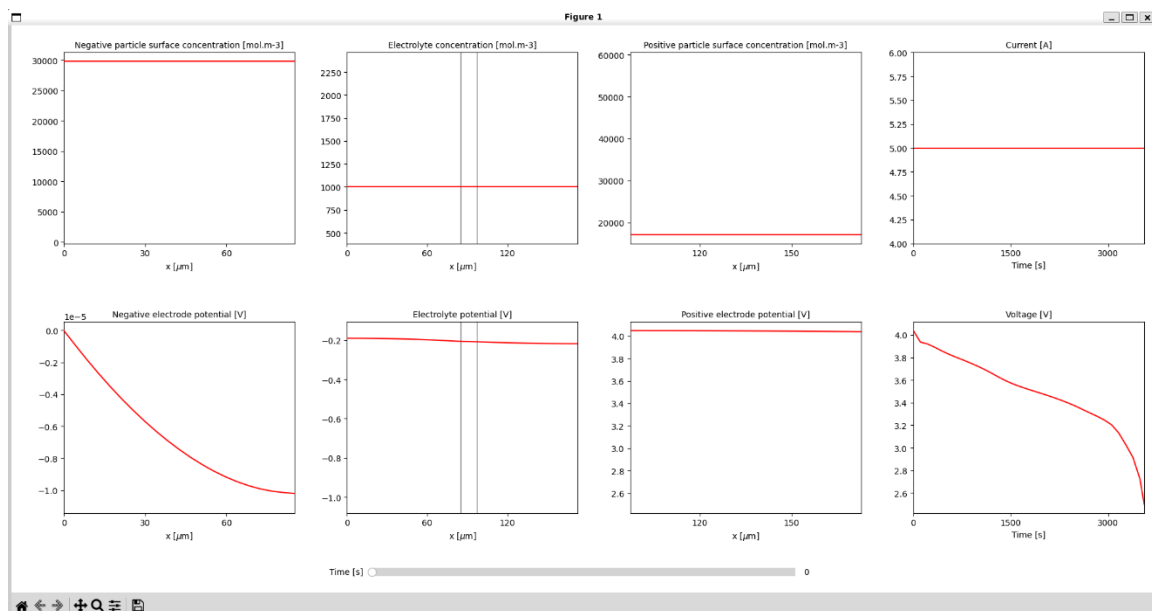
**Figure 3.2 :** Résultats de simulation d’une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) à  $t \approx 3600$  s (fin de la décharge).

### L'analyse de la simulation :

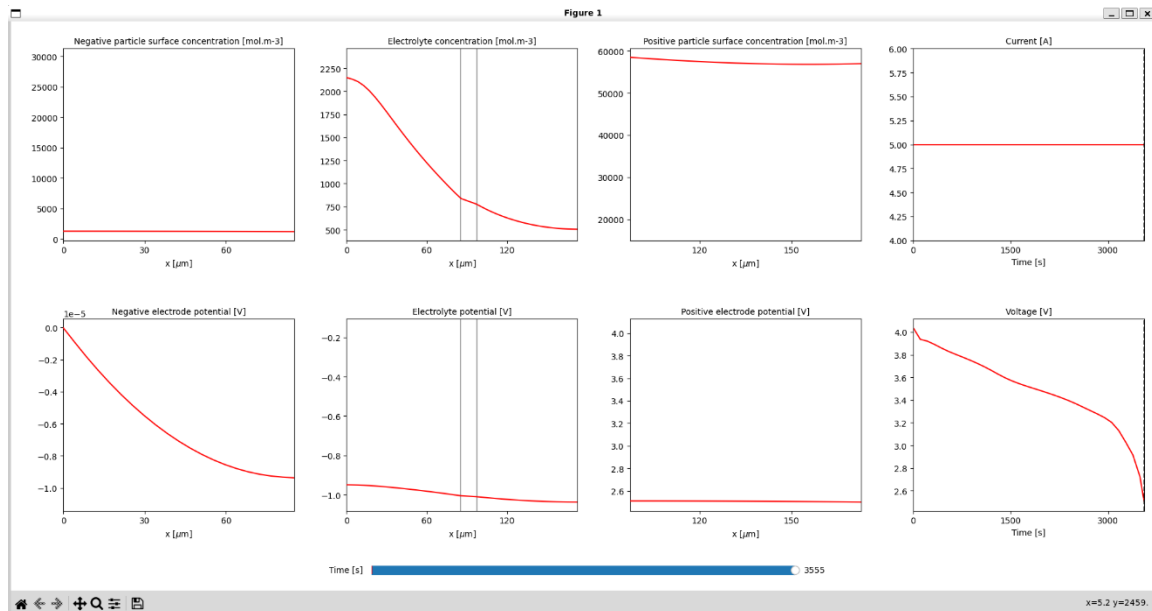
L'analyse montre que la tension de la cellule démarre aux alentours de 3,8 V et décroît progressivement jusqu'à environ 3,1 V après une heure de fonctionnement. Pendant cette période, le courant est maintenu constant à 0,7 A. La concentration de lithium en surface de l'électrode demeure relativement stable, tandis que des variations plus marquées apparaissent au sein de l'électrolyte, traduisant des phénomènes de diffusion ou de migration d'ions. Par ailleurs, on observe une diminution progressive du potentiel de l'électrode négative, signe d'un appauvrissement en lithium disponible dans cette zone active. Enfin, la chute brutale de la tension en fin de décharge reflète probablement une limitation du transport ionique dans l'électrode ou une résistance interne importante, qui empêche de maintenir la tension lorsque la capacité de la batterie arrive à sa limite.

### 3.2.2. Simulation de la batterie LFP avec nanomatériaux :

Les figures suivantes montrent la même décharge, mais cette fois avec une batterie enrichie de nanomatériaux :



**Figure 3.3 :** Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) avec nanomatériaux à  $t = 0$  s (début de la décharge).



**Figure 3.4 :** Résultats de simulation d'une batterie LFP (Lithium Fer Phosphate) avec nanomatériaux à  $t \approx 3555$  s (fin de la décharge).

#### Modifications apportées :

- Type de nanomatériaux : nanotubes de carbone (CNT) et nanoparticules de Graphene.
- Taille : entre 20 et 100 nanomètres.
- Ajout :
  - Dans la cathode ( $\text{LiFePO}_4$ ) : pour améliorer la conductivité électronique.
  - Dans l'électrolyte : pour augmenter la mobilité ionique.
- Paramètres modifiés :
  - Conductivité cathodique : de 1 à 10 S/m.
  - Conductivité électrolytique : de 1 à 5 S/m.
  - Diffusivité : multipliée par 10 dans l'électrode positive.

L'analyse montre que la tension reste plus stable et baisse plus lentement, ce qui indique moins de pertes électriques. La concentration de l'électrolyte varie de façon plus régulière, ce qui reflète un meilleur transport des ions. Le potentiel de l'électrode négative est aussi mieux maintenu. Globalement, ces résultats prouvent que l'ajout de nanomatériaux rend la batterie plus efficace, même avec un fort courant constant.

### 3.2.3. Comparaison entre les deux modèles :

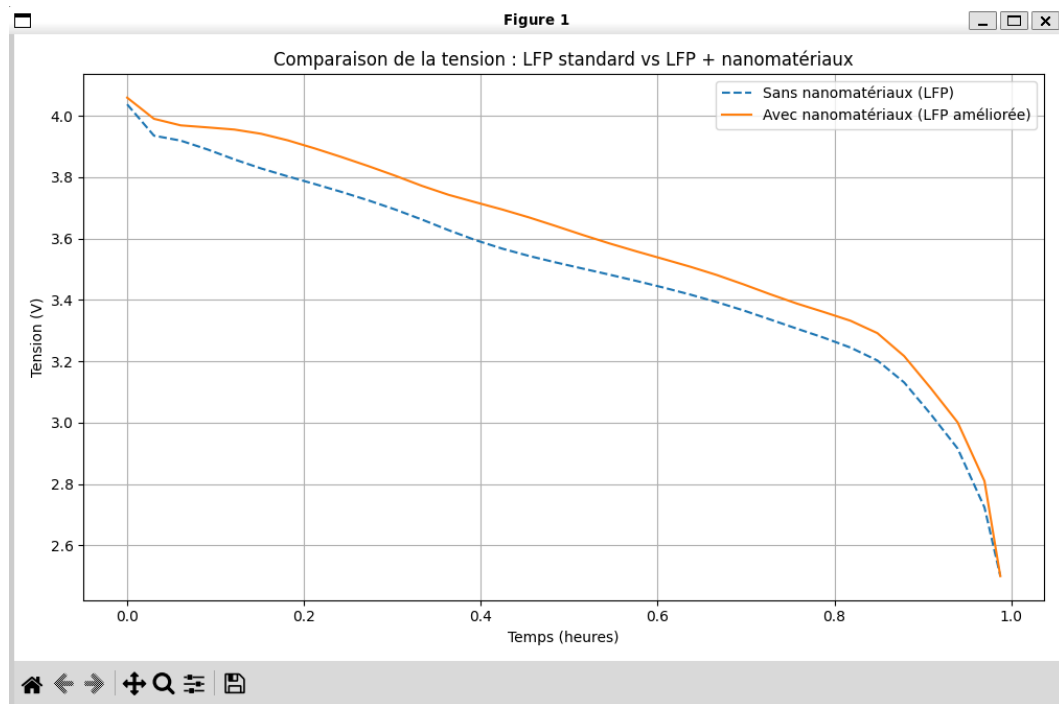


Figure 3.5 : Comparaison de la tension de LFP standard et LFP avec nanomatériaux.

#### Comparaison :

La comparaison montre que la batterie enrichie en nanomatériaux parvient à maintenir une tension plus élevée tout au long de la phase de décharge, ce qui traduit une meilleure stabilité de fonctionnement. Elle présente également une plus grande résistance aux phénomènes de polarisation, c'est-à-dire qu'elle subit moins de perte de tension due aux réactions internes ou aux limitations de transport ionique. Par conséquent, la durée de décharge utile s'allonge, ce qui permet de délivrer davantage d'énergie à courant constant, donc d'exploiter une capacité supérieure. Au final, l'intégration de nanomatériaux améliore nettement les performances globales de la batterie, en agissant à la fois sur les plans électrique (meilleure conduction), ionique (transport facilité des ions) et thermique (réduction des échauffements).

### 3.3. Simulation de la batterie Lithium-Ion classique :

#### 3.3.1. Résultats de la simulation de la batterie Lithium-Ion classique :

Les cinq figures ci-dessous montrent la progression de la décharge : apparition de gradients dans l'électrolyte, appauvrissement progressif de l'anode en Li, insertion croissante dans la cathode et chute monotone de la tension.

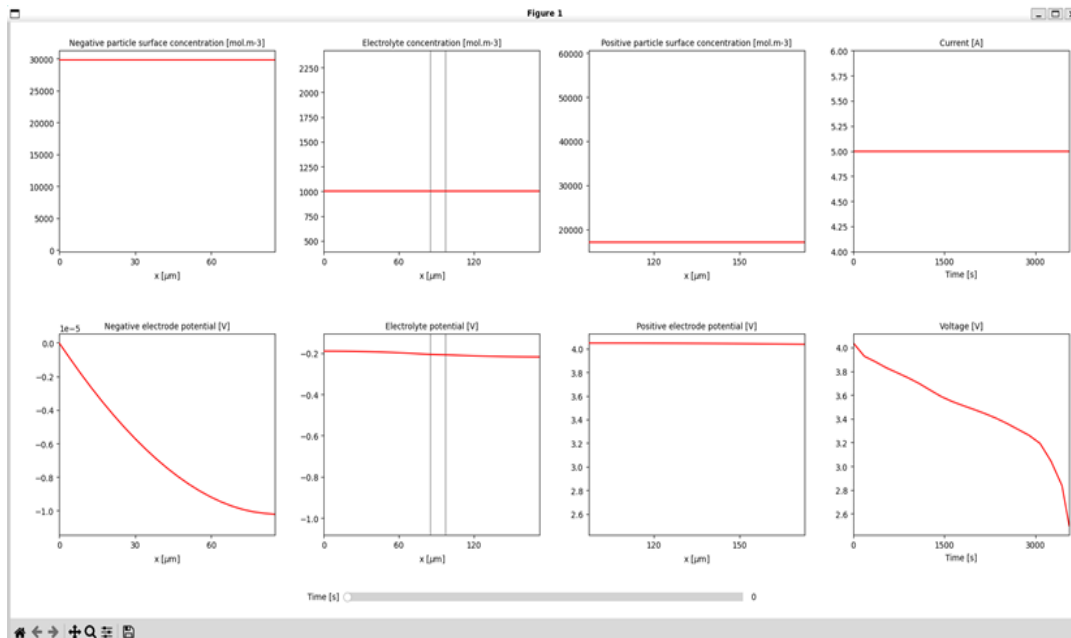


Figure 3.6 : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à  $t = 0$  s (début de la décharge).

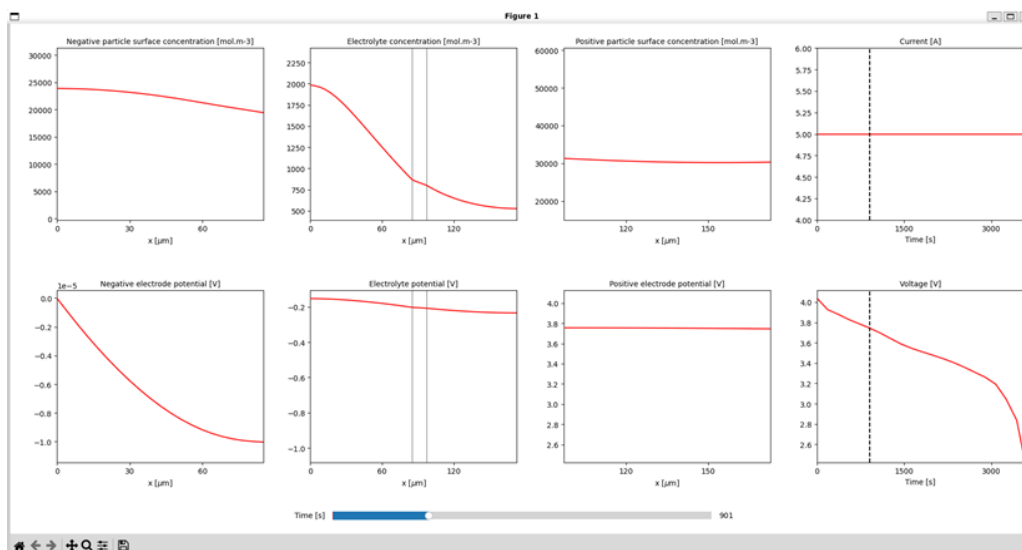


Figure 3.7 : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à  $t \approx 900$  s ( $\approx 25\%$  du temps de décharge).

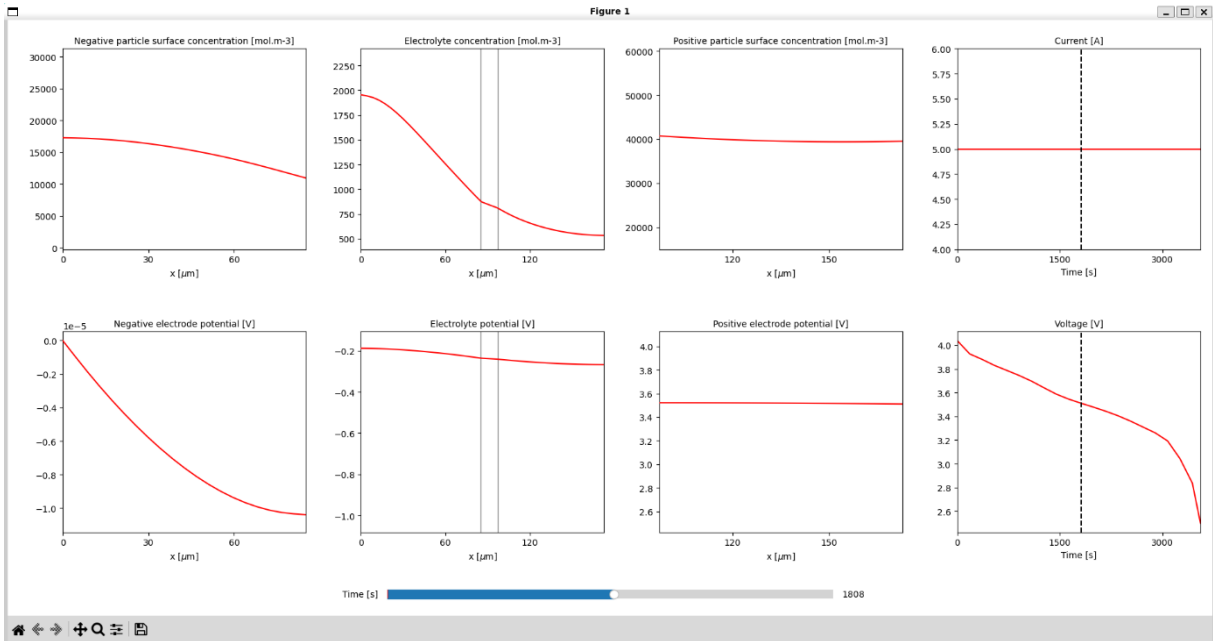


Figure 3.8 : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à  $t \approx 1800$  s ( $\approx 50$  % du temps de décharge).

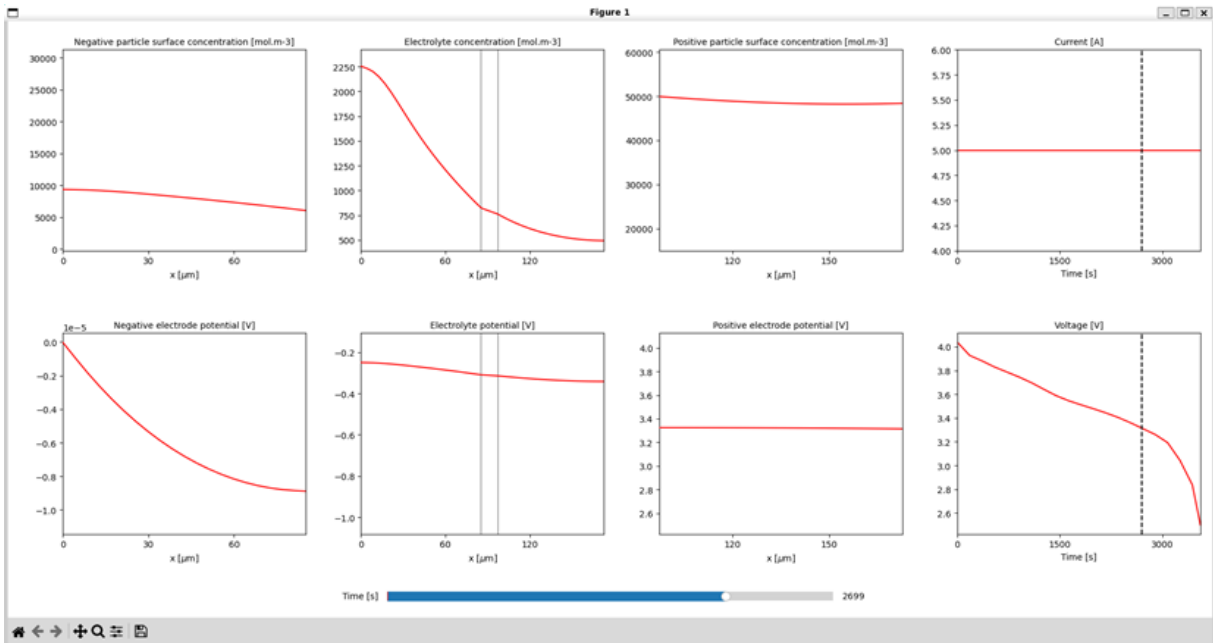
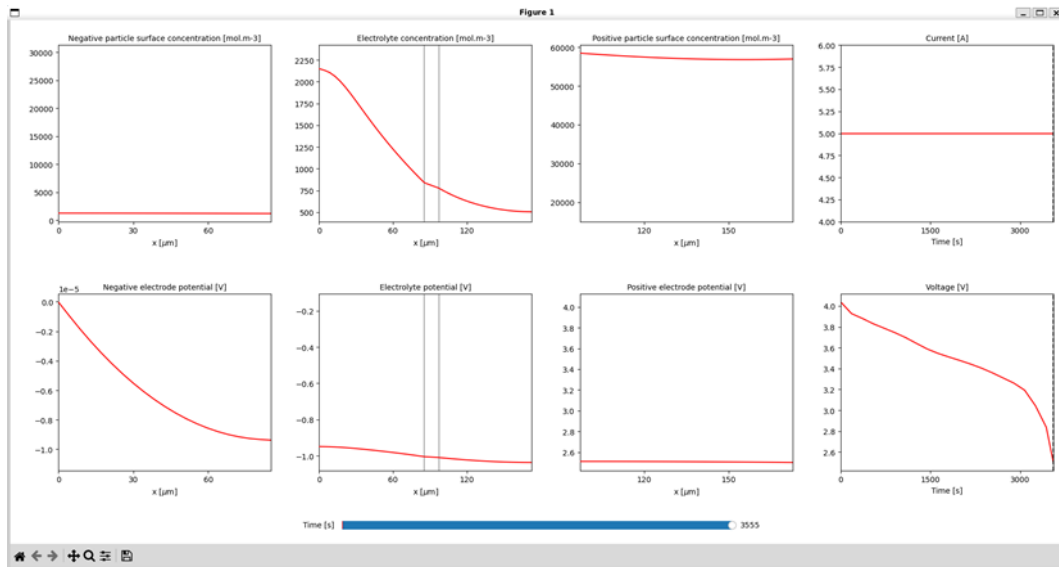


Figure 3.9 : Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à  $t \approx 2700$  s ( $\approx 75$  % du temps de décharge).



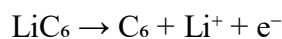
**Figure 3.10 :** Résultats de la batterie Lithium-Ion classique à  $t \approx 3555$  s (fin de la décharge).

### 3.3.2. Remarques :

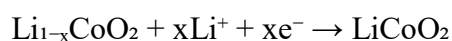
- Si la concentration d'ions change trop le long de la cellule, l'électrolyte n'arrive pas à suivre : on améliore sa conductivité/diffusivité ou on baisse le C-rate.
- Si la concentration à la surface du graphite s'effondre vite, le lithium diffuse mal dans le solide : on passe à des particules plus fines, des électrodes plus poreuses et mieux conductrices.
- Si la tension chute dès le départ, c'est surtout des pertes ohmiques : on optimise l'électrolyte, les collecteurs de courant et l'épaisseur des électrodes.
- Si le potentiel de la cathode reste presque plat mais que la tension totale baisse, c'est encore la résistance interne qui consomme le voltage.

### 3.3.3. Réactions chimiques au niveau des électrodes :

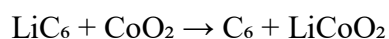
**Anode (graphite) :**



**Cathode (ex.  $\text{LiCoO}_2$ ) :**



**Bilan global:**



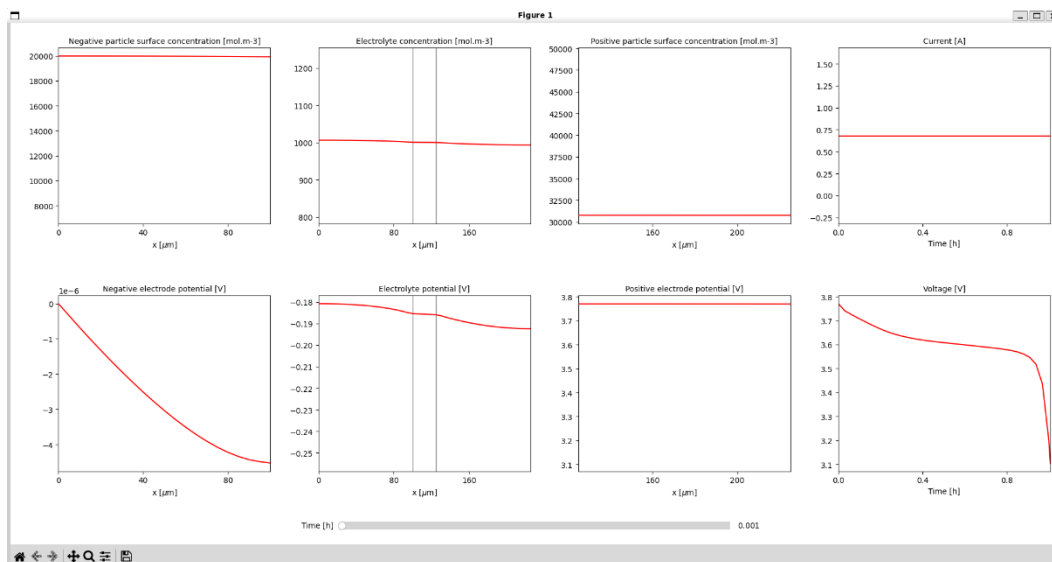
Pendant la charge, les équations s'inversent : le  $\text{Li}^+$  s'extrait de la cathode et se ré-insère dans l'anode. La couche SEI (Solid Electrolyte Interphase) sur l'anode reste stable si la tension reste dans la fenêtre d'opération, ce qui limite la perte irréversible de Li.

### 3.4. Simulation d'une batterie Lithium-Ion avec Anode en Phosphore Noir :

Le phosphore noir est une allotropie du phosphore possédant une excellente mobilité des porteurs de charge, une bonne conductivité électrique et une structure en couches favorisant la diffusion rapide des ions lithium. Dans cette simulation, il est incorporé sous forme de nanoparticules (taille typique  $\sim 50$  nm) dans la matrice de l'anode.

#### 3.4.1. Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir :

Les figures ci-dessous représentent les résultats de la batterie avec anode en phosphore noir :



**Figure 3.11 :** Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir au début ( $t \approx 0$  h).

Anode quasi uniforme ( $\sim 20\,000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ). Électrolyte  $\sim 1000\text{--}1020 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  sans gradient notable. Cathode  $\sim 30\,000 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ . Tension  $\sim 3,78$  V. État relaxé, pertes faibles

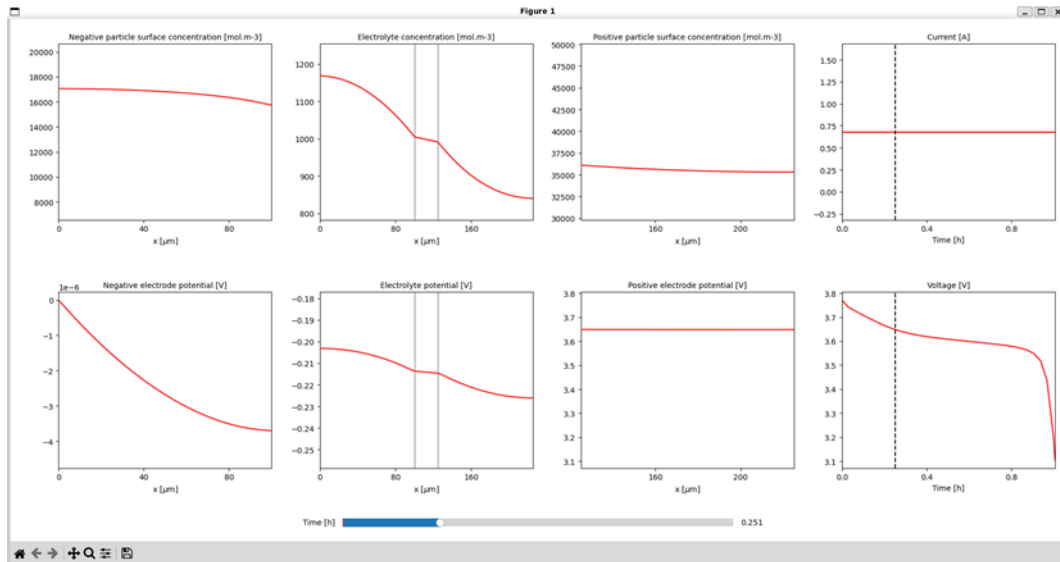


Figure 3.12 : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à ~25 % du temps.

Côté anode, la concentration diminue et on voit un gradient qui tire vers le séparateur. Dans l'électrolyte, le profil forme une petite "cuvette" au milieu. La cathode, elle, monte légèrement. Au global, la tension glisse doucement d'environ 3,65 à 3,60 V.

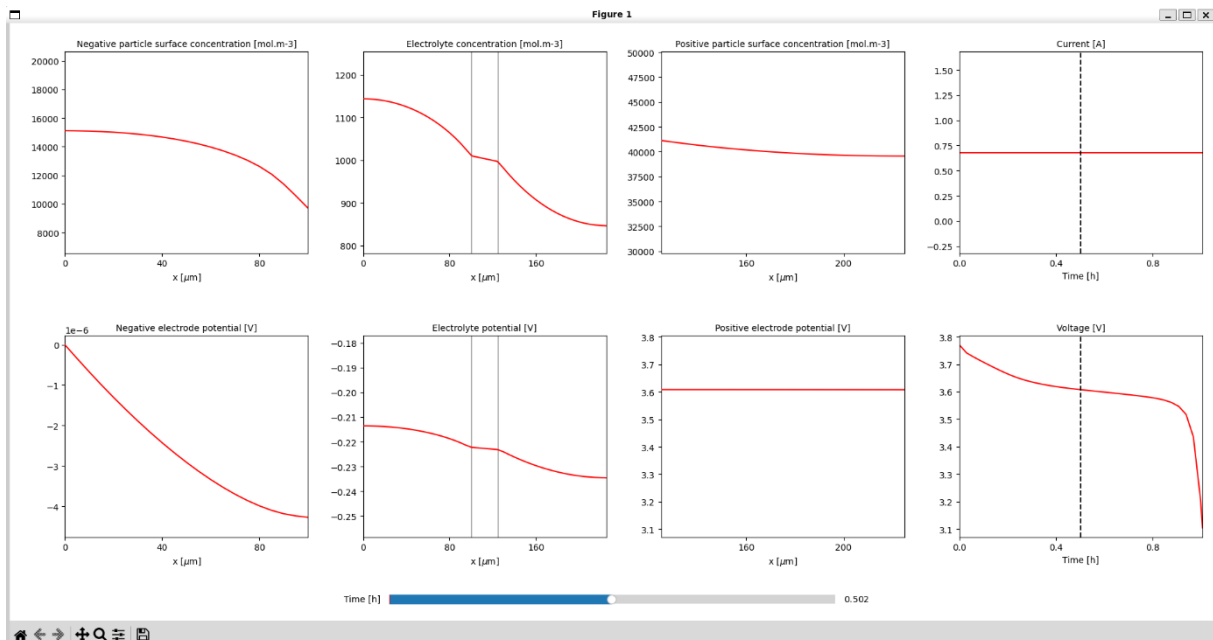
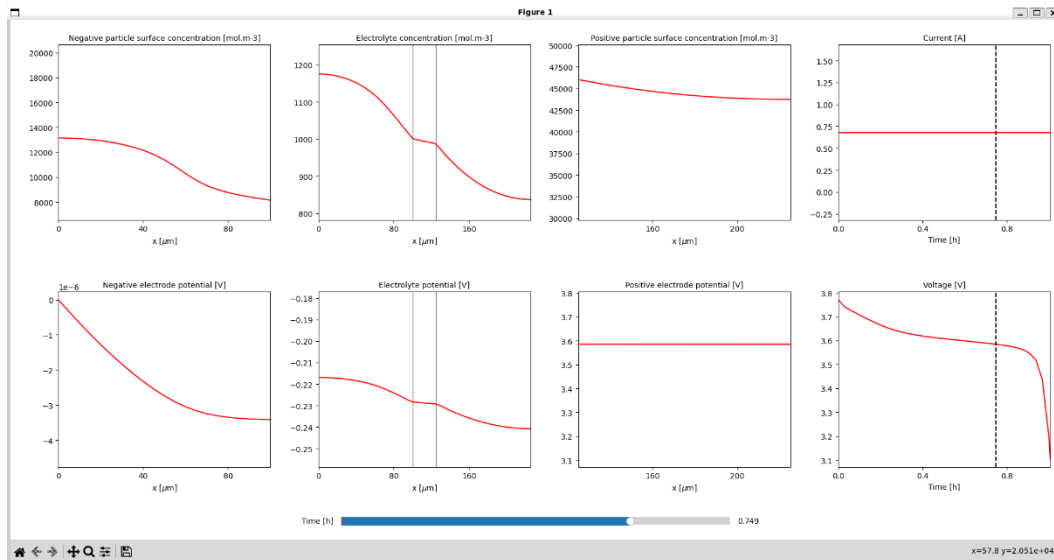


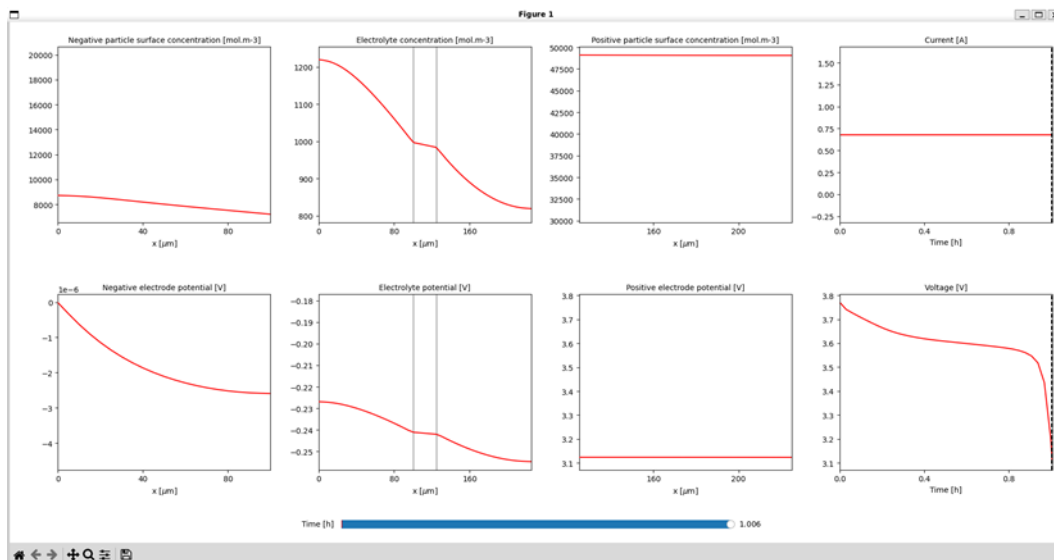
Figure 3.13 : Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à ~50 %.

Côté anode, on tourne autour de  $15\,000\text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  et la courbe est très incurvée — signe que la diffusion dans le solide devient le goulot d'étranglement. Dans l'électrolyte, le gradient est raide avec un creux vers 880–900. La tension glisse d'environ 3,60 à 3,55 V, ce qui trahit une polarisation bien présente.



**Figure 3.14 :** Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à ~75 %.

Côté anode, la concentration chute vers 9–10 000 mol·m<sup>-3</sup>, avec un appauvrissement net près du séparateur. Dans l'électrolyte, le creux se creuse et le potentiel  $\phi_e$  devient plus négatif ( $\approx -0,23$  V), signe de pertes de transport qui montent. La tension tourne autour de 3,55–3,60 V : on entre dans le début du « coude » de décharge.



**Figure 3.15 :** Résultats de la batterie avec anode en phosphore noir à la fin de décharge ( $t \approx 1,0$  h).

À ce stade, l'anode est nettement appauvrie ( $\approx 7-8 \times 10^3$  mol·m<sup>-3</sup>), surtout en surface. L'électrolyte montre son creux le plus marqué ( $\approx 780-820$ ), signe de fortes limites de transport. La tension touche le « coude » puis arrive au seuil de coupure ( $\approx 3,1$  V) : on est au bout de la décharge utile.

### 3.4.2. Spécificités de l'anode au phosphore noir (BP) :

- Mécanisme : alliage Li-P (et non insertion type graphite). Suites de phases  $\text{Li}_x\text{P}$  jusqu'à  $\text{Li}_3\text{P}$  : capacité théorique élevée ( $\sim 2596 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ).
- Potentiel d'anode plus élevé ( $\approx 0,4-0,8 \text{ V vs Li/Li}^+$ )  $\rightarrow$  tension cellule de départ plus basse qu'avec graphite.
- En pratique, comme l'électrode gonfle beaucoup, on passe à des nano-architectures et des composites à base de carbone.

Ça maintient une bonne conductivité, stabilise la SEI et facilite la diffusion des ions.

### 3.4.3. Réactions chimiques aux électrodes (décharge) :

- **Anode (alliage) :**  $\text{P} + x \text{Li}^+ + x \text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{P}$  (jusqu'à  $\text{Li}_3\text{P}$ )
- **Cathode (ex.  $\text{LiMO}_2$ ) :**  $\text{Li}_{1-y}\text{MO}_2 + y \text{Li}^+ + y \text{e}^- \rightarrow \text{LiMO}_2$
- **Bilan :** les  $\text{Li}^+$  traversent l'électrolyte ; les électrons circulent dans le circuit externe. En charge, les réactions s'inversent :  $\text{Li}_x\text{P} \rightarrow \text{P} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ .

### 3.4.4. Analyse et comparative :

La simulation montre que la batterie avec une anode en phosphore noir garde une tension plus stable et plus longtemps qu'une batterie lithium-ion classique. Cette stabilité indique un meilleur maintien de la charge au cours de la décharge, grâce à une gestion plus efficace des réactions électrochimiques et à moins de pertes de tension. La tension globale diminue progressivement de 3,8 V à 3,1 V, ce qui correspond à une décharge contrôlée.

La concentration en lithium sur la surface des particules diminue de façon régulière ce qui prouve un bon échange d'ions lithium entre l'électrolyte et l'anode. Dans le phosphore noir, cette variation est plus homogène, ce qui évite des zones de surcharge ou de dégradation. Par ailleurs, la concentration en lithium baisse au centre de l'électrolyte, traduisant une consommation progressive du lithium disponible.

Les potentiels des électrodes restent stables, avec moins de variations soudaines que dans une batterie classique, ce qui montre une meilleure cinétique électrochimique et une résistance interne plus faible. Ces résultats sont observés même avec un courant constant durant toute la simulation.

Au final, le phosphore noir offre plusieurs avantages : une capacité spécifique élevée (environ 2600 mAh/g), une bonne conductivité électronique, et une taille nanométrique qui augmente la surface active et accélère la diffusion des ions lithium. Cela permet d'améliorer la performance globale de la batterie, notamment en termes d'autonomie, de stabilité et de durée de vie. Seule limite : sa sensibilité à l'oxydation en milieu humide, qui nécessite des revêtements de protection adaptés.

### 3.5. Analyse de la batterie Li-ion modifiée $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ :

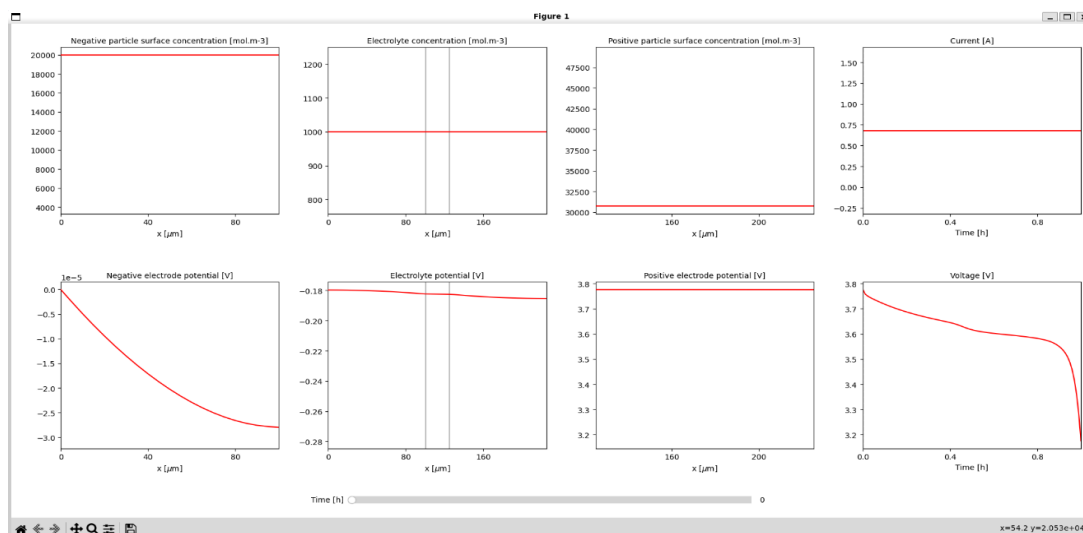
#### 3.5.1. Nanomatériaux ajoutés :

Les nanomatériaux utilisés sont :

- $\text{SiO}_2$  : taille  $\sim 10\text{-}20$  nm, améliore la stabilité thermique et la tenue aux hautes tensions.
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  : taille  $\sim 20\text{-}50$  nm, améliore la conductivité ionique et réduit la croissance de SEI.

#### 3.5.2. Analyse des Résultats :

Les figures ci après représentent le résultats de simulation d'une batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  dans l'électrolyte :



**Figure 3.16** : Résultats de la batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  au début de la décharge à  $t \approx 0$  h (début).

Tous les paramètres sont stables, tension initiale élevée (~3.8V).

Anode  $\sim 2,0 \times 10^4 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  uniforme ; électrolyte  $\sim 1,0 \times 10^3 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  sans gradient ; cathode  $\sim 3,05 \times 10^4$  ;  $U \approx 3,78 \text{ V}$ .

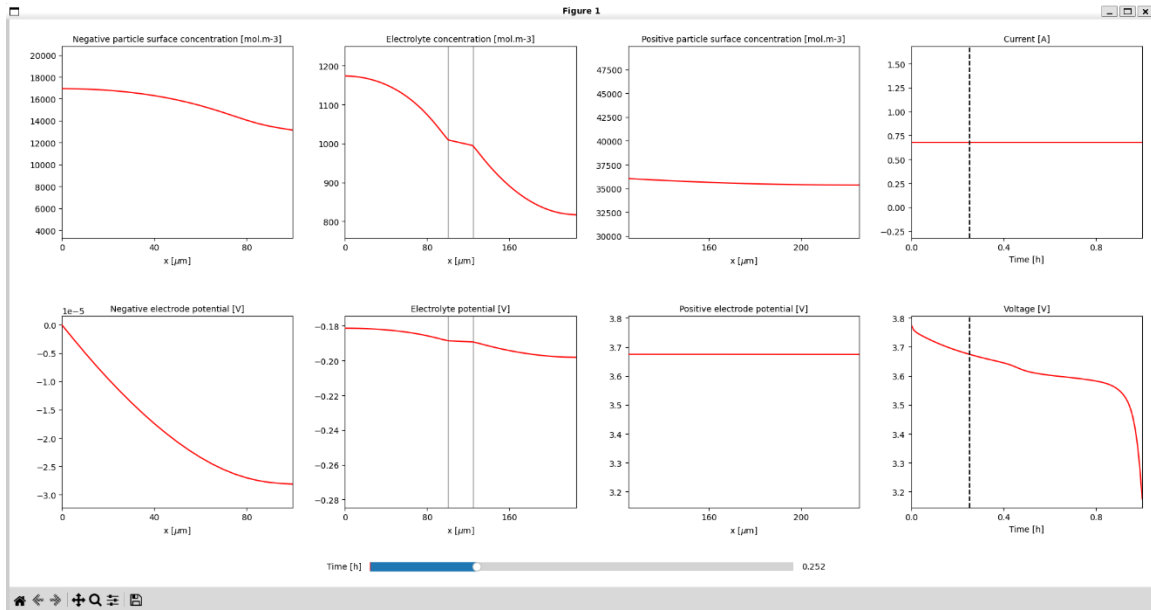


Figure 3.17 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  à  $t \approx 0,25 \text{ h}$ .

- Anode  $\approx 1,3-1,4 \times 10^4$  avec gradient côté séparateur.
- Electrolyte creuse  $\approx (1\,200 \rightarrow 820-900)$  ;=.
- Tension  $U \approx 3,65 \text{ V}$ .
- 25% de décharge : L'électrolyte commence à se polariser légèrement. Courant stable à 0.7 A.

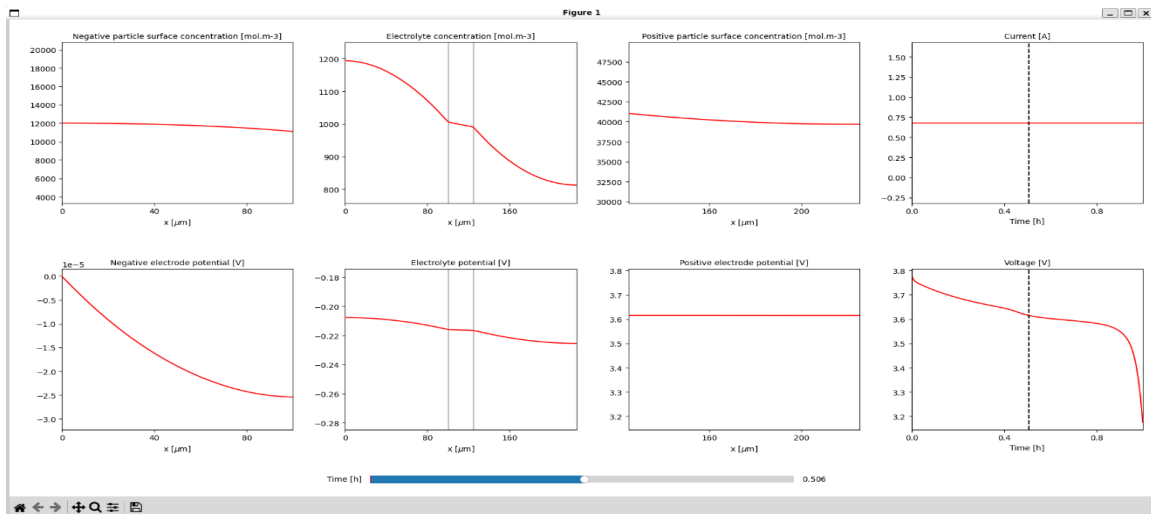


Figure 3.18 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  à  $t \approx 0,50 \text{ h}$ .

- **Anode**  $\approx 1,1-1,2 \times 10^4$  avec forte courbure (diffusion solide limitante).
- Gradient électrolyte raide.
- **50% de décharge** : Gradient de concentration visible dans l'électrolyte et les électrodes.

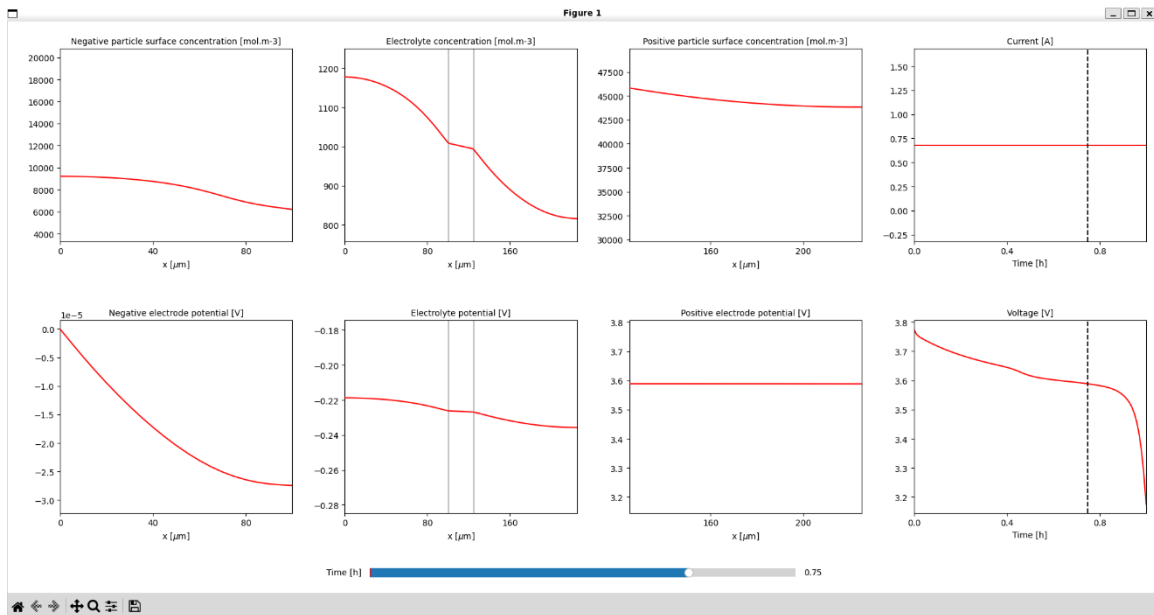


Figure 3.19 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  à  $t \approx 0,75$  h.

- **Anode**  $\approx 7-8 \times 10^3$  près du séparateur.
- $\phi_e$  plus négatif.
- $U \approx 3,58-3,60$  V.
- **75% de décharge** : Baisse progressive de la concentration en lithium, tension diminuée à  $\sim 3.5$  V.

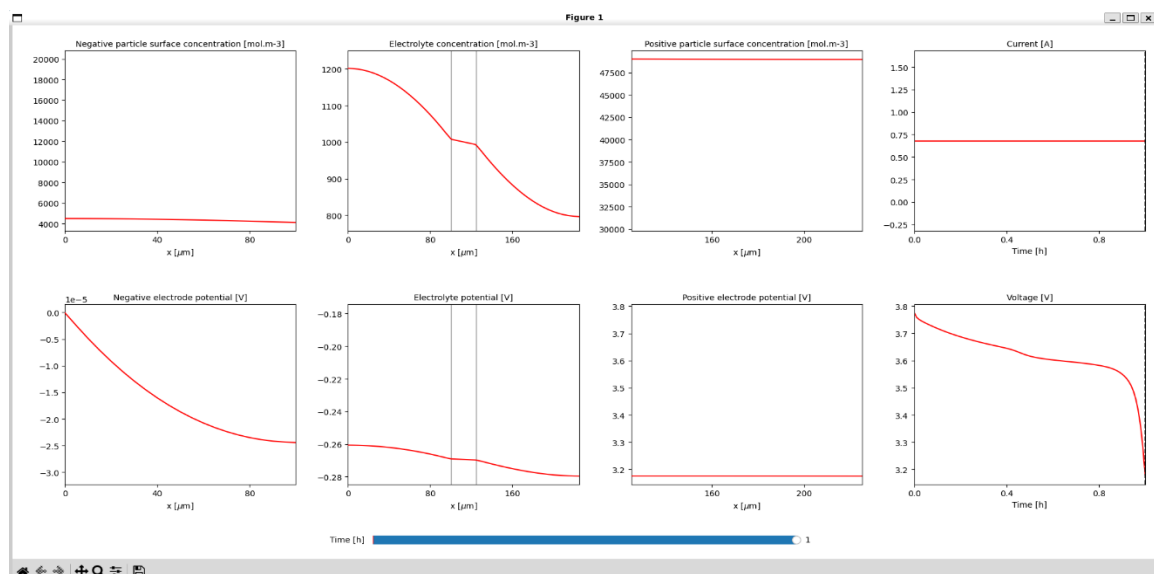


Figure 3.20 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  à  $t \approx 1,00$  h (fin).

- **Anode**  $\approx 4-5 \times 10^3$  (déplétion locale).
- **Electrolyte min**  $\approx 780-800$  ; U plonge vers le cut-off  $\approx 3,18$  V.
- **Fin de décharge** : Chute rapide de la tension vers  $\sim 3.2$ V. Indique la fin de capacité exploitable.

### 3.5.3. Rôle et effets attendus de $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ dans l'électrolyte :

En gros, en ajoutant des groupes  $-\text{OH}$  à la surface ( $\text{Si}-\text{OH}$ ,  $\text{Al}-\text{OH}$ ), on crée de vraies « autoroutes » pour les ions  $\text{Li}^+$ .

Ils circulent plus facilement : la conductivité ionique augmente et une plus grande part du courant est portée par  $\text{Li}^+$  ( $t^+(\text{Li}^+)$  plus élevé).

Piégeage d'espèces acides ( $\text{HF}$ ,  $\text{PF}_5$ )  $\rightarrow$  CEI/SEI plus stables, moins de dissolution des métaux de transition

Sites Lewis qui favorisent la dissociation du sel et la mouillabilité des pores ; attention néanmoins à la viscosité/tortuosité si la charge de NPs est trop élevée.

### 3.5.4. Améliorations observées :

Comparé à une batterie sans nanomatériaux dans l'électrolyte, on observe :

- Une meilleure tenue de tension pendant la décharge (ralentissement de la chute de tension).
- Une distribution plus homogène du potentiel dans l'électrolyte.
- Une diminution de la polarisation, favorisant une meilleure utilisation de la capacité.
- Une durée de décharge légèrement prolongée à courant constant ( $\sim 0.9$  h contre 0.8 h).

## 3.6. Analyse de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) :

### 3.6.1. Résultats de la simulation de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) :

Simulation d'une batterie lithium-ion modifiée grâce à l'ajout de nanomatériaux, plus précisément, deux nanoparticules ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ont été incorporées dans l'électrolyte pour

renforcer sa stabilité thermique et limiter la formation de dendrites, tandis que le phosphore noir a été utilisé comme matériau d’anode afin d’augmenter la capacité de la batterie.

L’objectif était de comparer les performances de cette batterie modifiée à celles d’une batterie lithium-ion classique. La simulation a permis de mesurer :

- Une capacité spécifique plus élevée, grâce à l’anode au phosphore noir.
- Une meilleure stabilité thermique grâce à l’électrolyte enrichi en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Une durée de vie plus longue, avec moins de dégradations après de nombreux cycles de charge-décharge.

Le tableau suivant regroupe le type de nanomatériaux ajoutée à une batterie lithium-ion et leur taille :

**Tableau 3.1** : Résultats de la simulation résultats de simulation d’une batterie Li-ion modifiée SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans l’électrolyte et une anode en phosphore noir.

Matériau	Taille moyenne	Quantité ajoutée		Effets attendus
Silice(SiO <sub>2</sub> )	20-50 nm	5% poids électrolyte		Améliore la conductivité ionique et la stabilité thermique .
Alumine(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	30-100 nm	5% poids électrolyte		Réduit le vieillissement et améliore la stabilité de l’interface.
Phosphore noir	10-50 nm	10% poids anode		Augmente la capacité spécifique et la mobilité des ions

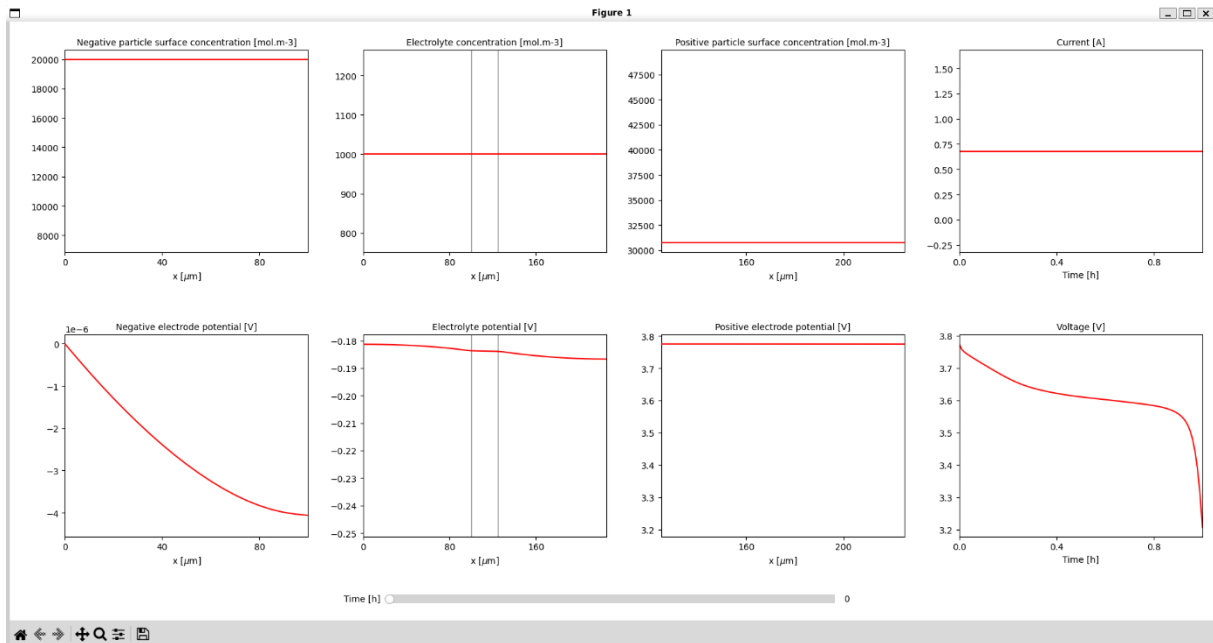


Figure 3.21 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à  $t \approx 0$  h (début).

Anode  $\sim 2,0 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  uniforme.

Electrolyte  $\sim 1,0 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$  homogène.

Cathode  $\sim 3,05 \times 10^4$ .

$U \approx 3,78 \text{ V}$ .

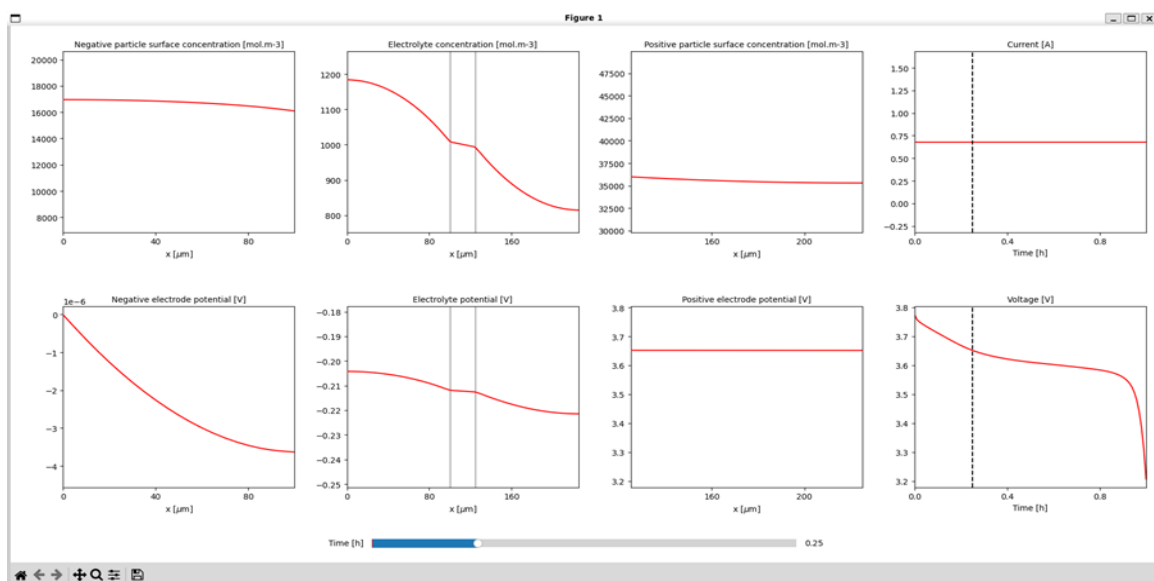


Figure 3.22 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à  $t \approx 0,25 \text{ h}$ .

- Anode  $\approx 1,6 \times 10^4$  avec gradient marqué.
- Electrolyte creuse  $\approx (1\ 200 \rightarrow 850-900)$ .
- $U \approx 3,65$  V.

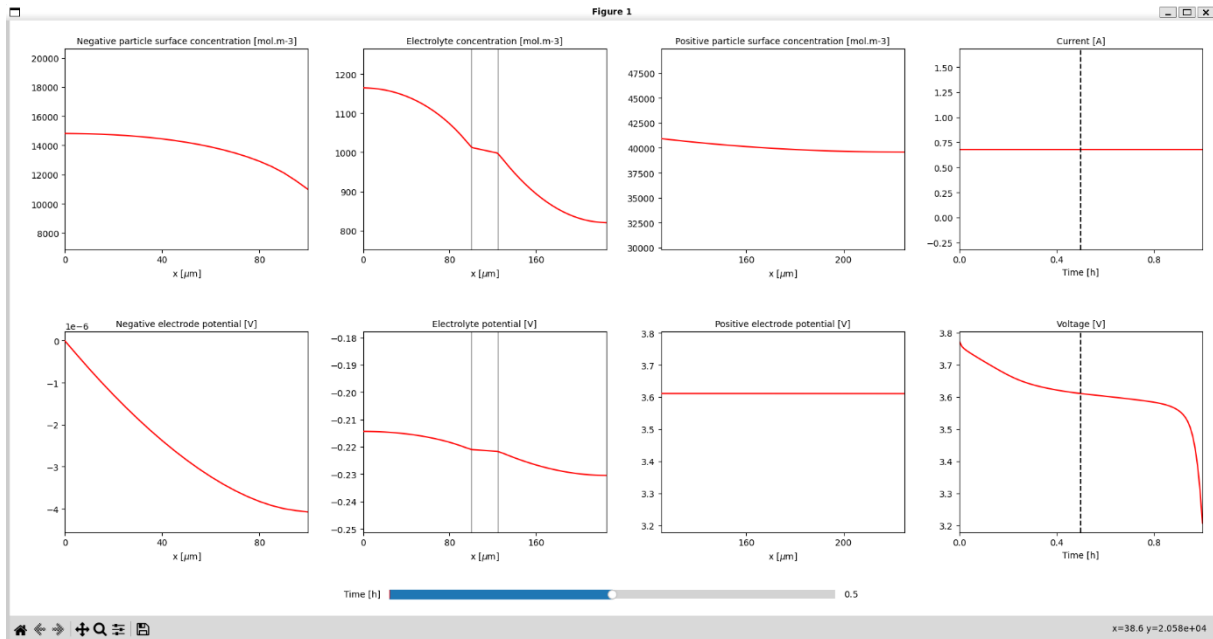


Figure 3.23 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à  $t \approx 0,50$  h.

- Anode  $\approx 1,1-1,2 \times 10^4$  avec forte courbure (diffusion solide limitante).
- Gradient électrolyte raide.
- $U \approx 3,60-3,62$  V.

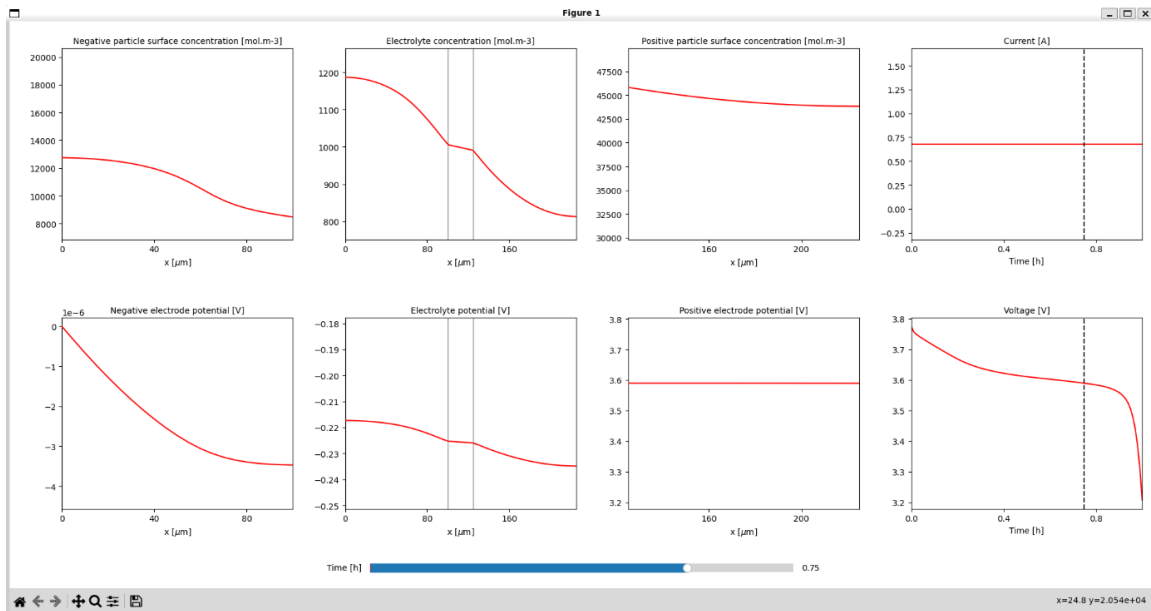


Figure 3.24 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à  $t \approx 0,75$  h.

- Anode  $\approx 0,9 \times 10^4$
- $\phi_e$  plus négatif
- $U \approx 3,58-3,60$  V.

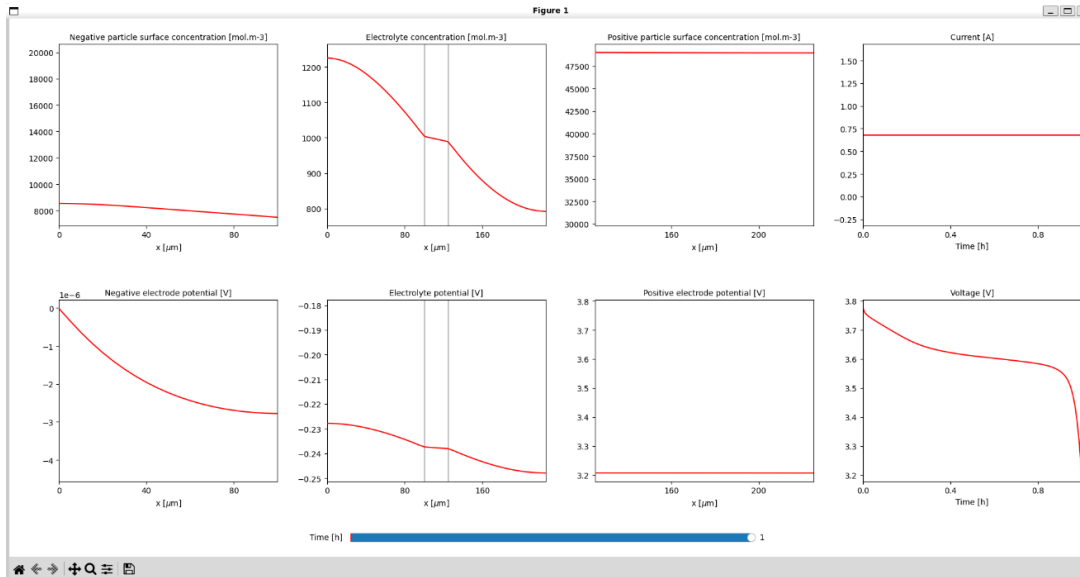


Figure 3.25 : Résultats de la batterie Li-ion modifiée ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Phosphore Noir}$ ) à  $t \approx 1,00$  h (fin).

- Anode  $\approx 0,7-0,8 \times 10^4$  (déplétion locale).
- Electrolyte min  $\approx 780-800$ .
- $U$  plonge vers le cut-off  $\approx 3,18$  V.

### 3.6.2. Réactions chimiques (décharge) :

- **Anode (alliage BP) :**  $P + x Li^+ + x e^- \rightarrow Li_xP$  (jusqu'à  $Li_3P$ ).
- **Cathode (type  $LiMO_2$ ) :**  $Li_{1-y}MO_2 + y Li^+ + y e^- \rightarrow LiMO_2$
- **Électrolyte ( $LiPF_6$ ) :**  $LiPF_6 \rightleftharpoons LiF + PF_5$  ;  $PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + 2 HF$
- **Piégeage HF par NPs :**  $SiO_2 + 6 HF \rightarrow H_2SiF_6 + 2 H_2O$  ;  $Al_2O_3 + 6 HF \rightarrow 2 AlF_3 + 3 H_2O \rightarrow$  interphases (SEI/CEI) plus inorganiques (LiF/AlF<sub>3</sub>/silicates).

L'ajout de  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$  à l'électrolyte a permis d'obtenir une diffusion plus homogène des ions  $Li^+$ , ainsi qu'une meilleure stabilité de la concentration au cours du temps. Cette homogénéité contribue à réduire les phénomènes de concentration locale excessive et à limiter la formation de dendrites. Par ailleurs, le **phosphore noir** intégré à l'anode a montré une excellente stabilité électrochimique, avec un potentiel d'électrode négative mieux contrôlé. La tension de fonctionnement est restée plus élevée pendant une durée prolongée (environ 3,6 V),

Alors qu'une batterie lithium-ion classique subit généralement une chute de tension plus rapide. L'analyse des courbes de concentration électrolytique a également révélé que l'ionisation est mieux maintenue dans le système modifié, ce qui réduit les pertes de potentiel et améliore l'efficacité énergétique globale de la batterie.

### 3.7. Comparaison des performances des batteries Li-ion :

La comparaison entre la batterie lithium-ion standard et la batterie modifiée par l'ajout de nanomatériaux met en évidence plusieurs améliorations majeures. Tout d'abord, la capacité spécifique passe d'environ 150–170 mAh/g à 250–300 mAh/g, grâce à l'anode au phosphore noir qui offre une plus grande capacité de stockage des ions lithium. La tension moyenne de fonctionnement est également rehaussée, atteignant environ 3,6 V au lieu de 3,4 V, ce qui permet à la batterie modifiée de maintenir une tension plus stable sur une durée plus longue. Cette amélioration se traduit par une durée de décharge plus importante (1 h contre 0,85 h), synonyme d'une meilleure autonomie.

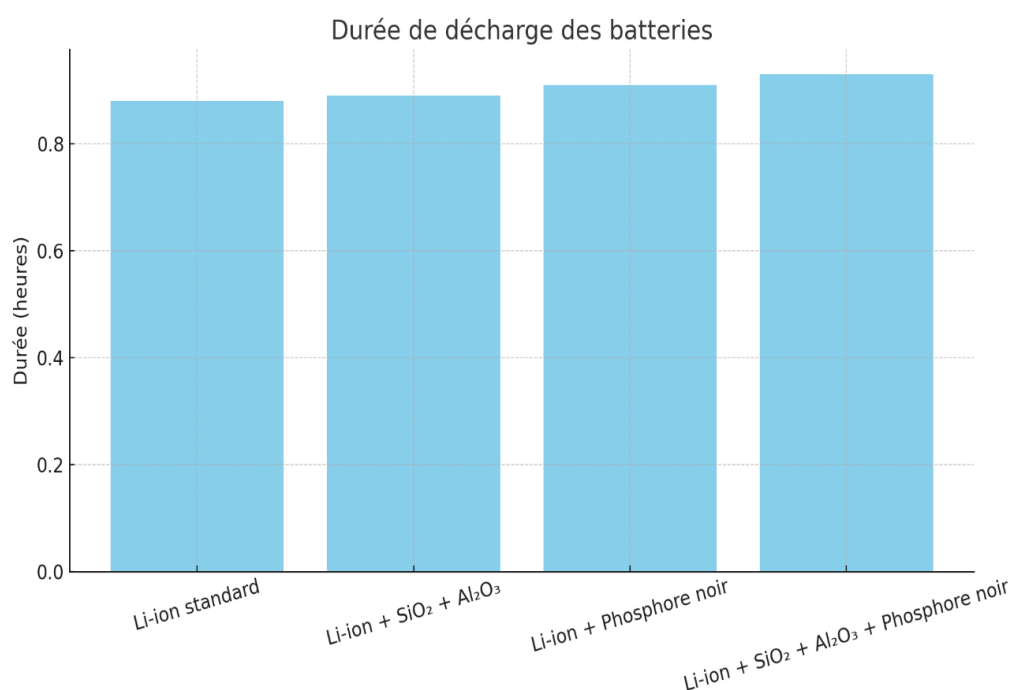
La stabilité thermique est renforcée grâce à l'incorporation de nanoparticules de  $SiO_2$  et d' $Al_2O_3$  dans l'électrolyte. Ces additifs favorisent une diffusion plus homogène des ions  $Li^+$ , réduisent le risque de formation de dendrites et protègent contre les élévations excessives de température, améliorant ainsi la sécurité de la batterie. Enfin, le vieillissement de la cellule est ralenti : l'alumine agit comme un stabilisateur, limitant la dégradation des matériaux au fil

des cycles et prolongeant ainsi la durée de vie de la batterie. Dans l'ensemble, l'intégration de ces nanomatériaux contribue à obtenir une batterie plus performante, plus sûre et plus durable.

### 3.7.1. Résultat comparatifs :

Type de batterie	Durée (h)	Capacité relative(%)
Li-ion	0.88	100
Li-ion + Phosphore noir	0.91	105
Li-ion + SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Phosphore noir	0.93	108

### 3.7.2. Graphique - Durée de décharge :



**Figure 3.26 :** Durée de décharge des batteries, effet des nanomatériaux (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, phosphore noir).

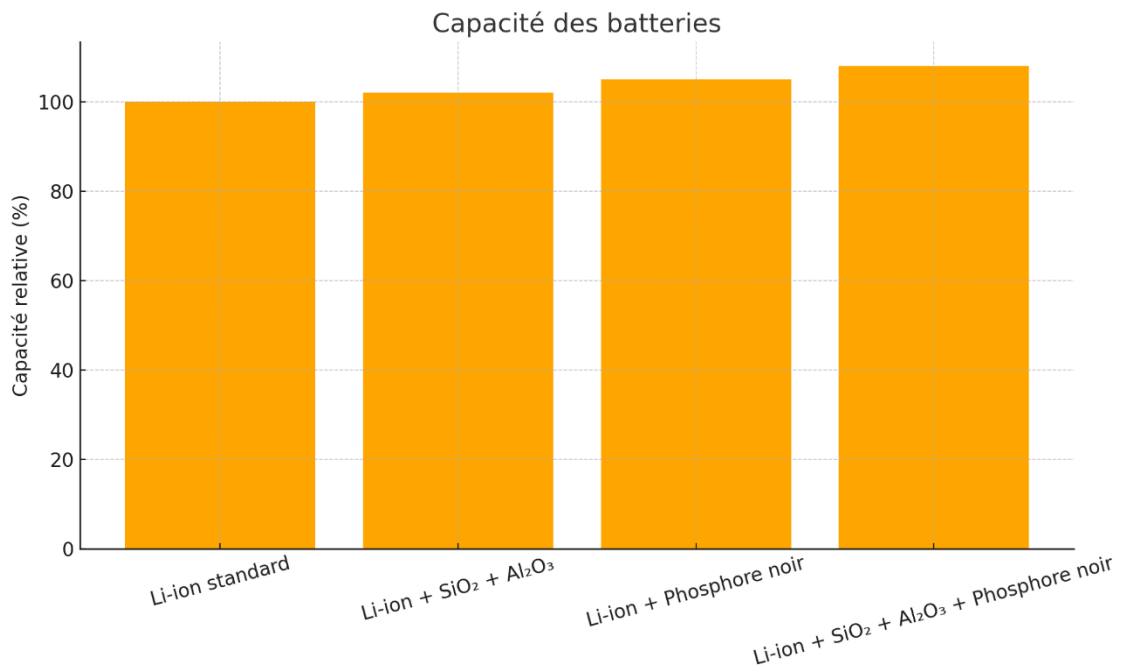
Le revêtement SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prolonge légèrement l'autonomie (surface plus stable, meilleurs chemins Li<sup>+</sup>).

Le phosphore noir apporte un gain plus net grâce à sa haute capacité.

Synergie quand on combine revêtement + phosphore noir : la durée est la plus longue.

Pour comparer proprement : garder le même C-rate, le même seuil de coupure et la même température.

### 3.7.3. Graphique - Capacité relative :



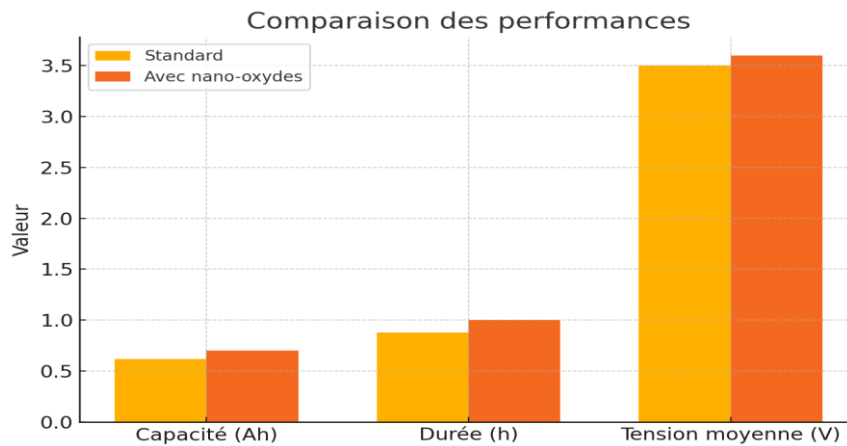
**Figure 3.27** : Capacité relative des batteries, contributions de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et du phosphore noir.

Même hiérarchie que pour l'autonomie : standard < SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < phosphore noir < combinaison.

Le revêtement SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> limite les pertes (SEI plus stable), ce qui soutient la capacité.

Le phosphore noir augmente la capacité active, la combinaison maximise le bénéfice.

## 3.7.4. Comparaison des performances :



**Figure 3.28** : Comparaison des performances entre le standard et avec nano-oxydes.

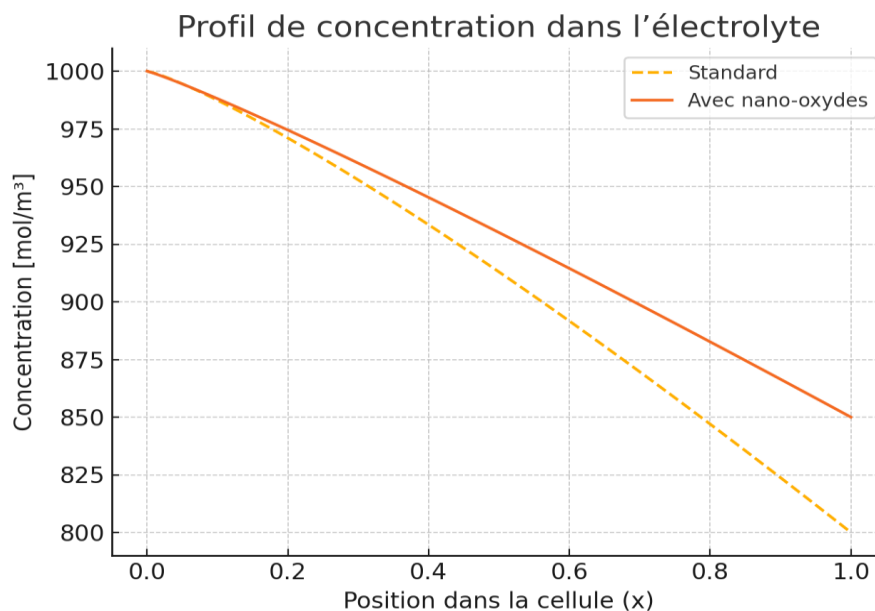
Le tableau ci-dessous représente et interprète la figure des comparaisons des performances :

**Tableau 3.2** : Interprétation des résultats de la figure de la comparaison des performances.

Indicateur	Standard	Avec nano-oxydes	Unité	Gain (abs.)	Gain (%)
Capacité (Ah)	0.60	0.70	Ah	0.10	16.7 %
Durée (h)	0.85	1.00	H	0.15	17.6 %
Tension moyenne (V)	3.50	3.60	V	0.10	2.9 %
Énergie délivrée (Wh)	2.10	2.52	Wh	0.42	20.0 %

- La hausse de la tension moyenne (+3 %) suggère une polarisation interne plus faible (meilleur transport ionique/électronique).
- La capacité utile (+16 %) et la durée (+18 %) s'accroissent, indiquant une utilisation plus complète de la matière active et/ou moins de pertes faradiques.
- Globalement, l'énergie délivrée augmente d'environ 20 %, ce qui explique l'autonomie supérieure au même courant.

### 3.7.5. Profil de concentration dans l'électrolyte :

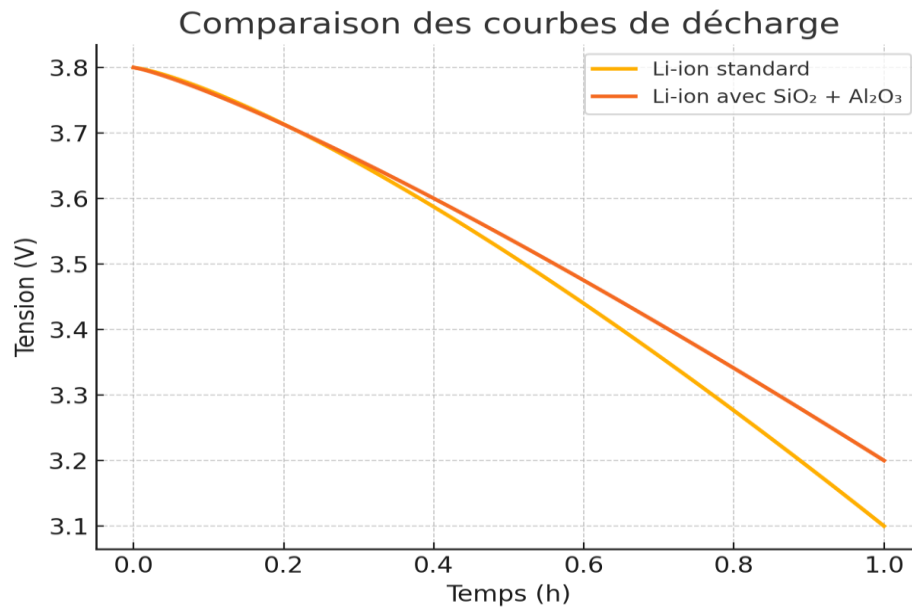


**Figure 3.29** : Profil de concentration dans l'électrolyte.

### Résumé exécutif :

- Le profil « avec nano-oxydes » est plus plat : la déplétion en bout de cellule est réduite ( $\approx 850$  contre  $800 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ).
- Le gradient moyen  $|\partial c/\partial x|$  diminue d'environ 25 % ( $200 \rightarrow 150 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$  par épaisseur normalisée).
- Conséquence directe : une polarisation de concentration plus faible et une tension moyenne plus élevée à courant identique.

## 3.7.6. Comparaison des courbes de décharge :



**Figure 3.30 :** Comparaison des courbes de décharge.

- Les deux cellules démarrent à  $\sim 3,80$  V.
- La courbe « SiO<sub>2</sub> + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> » reste systématiquement au-dessus de la courbe standard.
- L'écart de tension s'accroît avec le temps et atteint  $\sim 0,10$  V vers  $t = 1$  h.
- Le bénéfice est faible au début (faibles pertes ohmiques) puis devient plus visible en fin de décharge (limitations de transport).
- À courant identique, une tension plus élevée signifie une polarisation interne plus faible : meilleure conduction ionique/électronique et moindre chute ohmique.
- L'aire sous  $V(t)$  (énergie délivrée) est donc plus grande pour la cellule dopée ; à seuil de coupure identique (ex. 3,2 V), elle atteindra ce seuil plus tard  $\rightarrow$  autonomie accrue.
- Le différentiel s'amplifie en fin de décharge, cohérent avec des gradients de concentration mieux contrôlés par l'électrolyte dopé.
- Attention à la teneur en nanoparticules : un excès peut augmenter viscosité/tortuosité et diminuer le gain à fort courant.

**Interprétation des résultats :**

L'ajout de nanomatériaux permet d'améliorer à la fois la capacité de stockage et la durée de fonctionnement des batteries. L'amélioration est progressive :

- Phosphore noir : meilleure diffusion dans l'anode et meilleure stabilité.
- La combinaison de  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  maximise la performance avec une capacité relative de 108% et une durée de 0.93h contre 0.88h pour une batterie standard.

Ces résultats démontrent l'intérêt des nanomatériaux dans l'optimisation des batteries lithium-ion.

**Conclusion :**

À travers les différentes interprétations, ce chapitre a montré que les nanomatériaux améliorent considérablement les performances des batteries lithium-ion, notamment en termes de capacité spécifique, de stabilité cyclique et de densité énergétique. Les résultats confirment que leur intégration constitue une voie prometteuse pour dépasser les limites des batteries classiques et répondre aux besoins croissants en stockage d'énergie. Cette analyse prépare ainsi le terrain pour aborder, dans le chapitre suivant, les principaux défis et perspectives liés au développement des nano batteries.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale :

L'essor des nanotechnologies a profondément transformé le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, ouvrant la voie à une nouvelle génération de batteries plus performantes, durables et sûres. Les nanomatériaux, grâce à leurs propriétés uniques (grande surface spécifique, conductivité améliorée, stabilité mécanique), permettent d'optimiser les performances des batteries lithium-ion tout en explorant de nouvelles alternatives comme les batteries au lithium-soufre, au sodium ou tout-solide.

Ce travail a mis en évidence le rôle central des nanomatériaux dans l'amélioration des performances électrochimiques des batteries lithium-ion. En effet, la capacité spécifique passe d'environ  $372 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le graphite à près de  $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le silicium nanostructuré et  $2596 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le phosphore noir, traduisant un gain considérable en stockage de charges. De même, la densité énergétique atteint aujourd'hui près de  $250\text{--}300 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  pour les cellules commerciales classiques, tandis que les nouvelles générations à base de nanomatériaux visent des valeurs supérieures à  $450 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (cas des anodes au silicium). Enfin, la durée de vie, limitée en moyenne à  $500\text{--}1000$  cycles pour les batteries conventionnelles, peut dépasser les  $2000$  cycles grâce à l'intégration de nanostructures améliorant la stabilité mécanique et chimique des électrodes.

Cependant, malgré ces avancées prometteuses, plusieurs défis demeurent. La production à grande échelle des nanomatériaux reste complexe et coûteuse, tandis que leur impact environnemental et leur recyclabilité posent des questions cruciales de durabilité. L'avenir des nanobatteries dépendra donc de la capacité des chercheurs et des industriels à concilier performance, sécurité et respect de l'environnement.

En perspective, les pistes de recherche telles que les nanobatteries flexibles, les batteries tout-solide et l'intégration de nouveaux nanomatériaux laissent entrevoir des solutions innovantes capables de révolutionner le stockage d'énergie. Ces développements ouvrent la voie à une transition énergétique plus efficace, durable et adaptée aux besoins sociétaux de demain.

En somme, les nanobatteries ne représentent pas seulement une évolution technologique, mais bien une étape clé vers un futur énergétique plus responsable et intelligent.

## Références bibliographie :

1. Khalla M. A. T., Chimie Physique, Université de Guelma.
2. Nanotech-Insiders, « Nanotechnologies : un avenir prometteur pour les batteries » : <https://www.nanotech-insiders.com/blog/nanotechnologies-un-avenir-prometteur-pour-les-batteries>
3. ScienceDirect, « Recent advances on nanomaterials for batteries », <https://www.sciencedirect.com>
4. Jungheinrich Profishop, « Fonctionnement batterie lithium », <https://www.jungheinrich-profishop.fr/fr/guide-pro/stockage-batterie-lithium/?srsltid=AfmBOoqJA4E3q2fjVzB44sfCkd2F6HIHZNREIDaqMYNe5SqkIBmM4V7A>
5. EVOLIS, « Fonctionnement des batteries Li-ion », 2020. [https://www.evolis.org/medias/files/4403\\_FICHER\\_0.pdf](https://www.evolis.org/medias/files/4403_FICHER_0.pdf)
6. Jade-Technologie, « Tout savoir sur la batterie NiMH », <https://www.jade-technologie.com/tout-savoir-sur-la-batterie-nimh/>
7. Université de Montpellier, « Thermodynamique des interfaces électrochimiques ».
8. La Recherche, « Batteries au lithium dopées par les nanomatériaux », <https://www.larecherche.fr/les-batteries-au-lithium-dop%C3%A9es-par-les-nanomat%C3%A9riaux>
9. France Renouvelables, « Stockage d'énergie et nanotechnologies ». <https://www.france-renouvelables.fr/guide-stockage-energie/stockage-energie-avancees-nano-technologies-impact/>
10. Roulez Électrique, « Batterie Li-S avec graphène et CNTs ». <https://rouzelectrique.com/une-batterie-lithium-soufre-avec-du-graphene-et-des-nanotubes-de-carbone-stocke-3-fois-plus-denergie/>
11. TOB Machine, « Boron-based materials in Li-S battery ». <https://www.amoytob.com/news/boron-based-material-in-lithium-sulfur-battery-72725661.html>
12. Chaudret P., « DRX et caractérisation structurale », SCF, 2014. [https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2014-387-389-juil.-aout-sept.-oct.-p153-chaudret\\_hd.pdf](https://new.societechimiquedefrance.fr/wp-content/uploads/2019/12/2014-387-389-juil.-aout-sept.-oct.-p153-chaudret_hd.pdf)
13. Hakem & Allou, « FTIR », Université de Saïda.

14. METTLER TOLEDO, « Raman vs IR ». [https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1\\_AutoChem\\_Applications/Raman-Spectroscopy/raman-vs-ir-spectroscopy.html](https://www.mt.com/us/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/Raman-Spectroscopy/raman-vs-ir-spectroscopy.html)
15. Platypus Technologies, « Introduction à la XPS ».
16. Wikipédia, « Équation de Schrödinger ». [https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation\\_de\\_Schrödinger](https://fr.wikipedia.org/wiki/Équation_de_Schrödinger)
17. C. Negulescu, « Cours sur l'équation de Schrödinger », Université Toulouse. <https://www.math.univ-toulouse.fr/~cnegules/Article/CoursSchroedinger.pdf>
18. PlatypusTech, « Électrochimie et bases des réactions d'oxydoréduction », 2024.
19. Dr. Maghchiche, « Réactions d'oxydoréduction », Université de Batna 2.
20. ENS Chimie, « De la loi de Nernst aux courbes I–E ».
21. Lucas I., Gajan A., « Le stockage de l'énergie électrochimique en technologie lithium-ion », 2021. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/sites/default/files/2021-04/Dossier%20Li-ion%20complet.pdf>
22. Chabane F., « Anodes  $\text{Sn}(1-X)(M)_x\text{O}_2$  », ENP, 2022. <https://repository.enp.edu.dz/jspui/bitstream/123456789/10559/1/CHABANE.Fatma.pdf>
- [23] M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, "Alloy negative electrodes for Li-ion batteries," *Chemical Reviews*, vol. 114, no. 23, pp. 11444–11502, 2014, doi: 10.1021/cr500207g.
- [24] J. Sun, G. Zheng, H. W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, and Y. Cui, "Formation of stable phosphorus–carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle–graphite composite battery anodes," *Nano Letters*, vol. 14, no. 8, pp. 4573–4580, 2014, doi: 10.1021/nl501731y.
- [25] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3243–3262, 2011, doi: 10.1039/C1EE01598B.
- [26] [https://www.librairiejle.com/contents/jle/import/Noel\\_Nanomateriaux\\_Chap\\_1.pdf](https://www.librairiejle.com/contents/jle/import/Noel_Nanomateriaux_Chap_1.pdf)
- [27] <https://books.openedition.org/cdf/408?lang=en>
- [28] Les nanobatteries expliquées : structure, avantages, applications et tendances futures
- [29] Xu, R., Sun, H., He, Y., & Cui, Y. (2021). Nano-engineered silicon anodes for next-generation lithium-ion batteries. *Nature Reviews Materials*, 6(6), 574–596.

- [30] ] Lee, J. H., Kim, H., & Cho, J. (2020). Graphene-based materials for fast-charging lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 10(12), 1903771.
- [31] Janek, J., & Zeier, W. G. (2016). A solid future for battery development. *Nature Energy*, 1(9), 16141.
- [32] ] NASA Glenn Research Center. *Graphene-Based and Lithium-Sulfur Batteries for Extreme Environment Applications*. NASA Technical Reports, 2020.
- [33] Amprius Technologies. *Amprius Delivers 450 Wh/kg Batteries for Next-Generation Aviation and Drones*. Amprius Press Release, 2022.
- [34] Zhou, G., et al. (2012). Flexible graphene-based lithium ion batteries with ultrafast charge and discharge rates. *PNAS*, 109(43), 16744–16749.
- [35] Yim, C.-H., et al. (2013). Porous silicon nanowires for lithium rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*, 107, 448–454.
- [36] Zhou, W., et al. (2017). *Graphene–nanotube 3D framework for lithium metal anode*. *ACS Nano*, 11(8), 8829–8837.
- [37] Banerjee, A., et al. (2020). Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes. *Chemical Reviews*, 120(14), 6878–6933.

## Reference des figures :

- [1] [https://rouleur-electrique.fr/batteries-pour-voitures-electriques-pourquoi-leur-prix-va-chuter-drastiquement-dici-2030/#google\\_vignette](https://rouleur-electrique.fr/batteries-pour-voitures-electriques-pourquoi-leur-prix-va-chuter-drastiquement-dici-2030/#google_vignette)
- [2] [https://theses.hal.science/tel-01153259/file/CHHOR\\_2014\\_archivage.pdf](https://theses.hal.science/tel-01153259/file/CHHOR_2014_archivage.pdf)
- [3] <https://exlbattery.com/technology/>
- [4] [https://wiki.lowtechlab.org/wiki/Fonctionnement,\\_entretien\\_et\\_r%C3%A9g%C3%A9n%C3%A9ration\\_de\\_batteries\\_au\\_plomb](https://wiki.lowtechlab.org/wiki/Fonctionnement,_entretien_et_r%C3%A9g%C3%A9n%C3%A9ration_de_batteries_au_plomb)
- [5] <https://fr.vecteezy.com/png-gratuit/power-bank>
- [6] <https://www.planete-energies.com/fr/media/article/batterie-lithium-ion-comment-ca-marche>
- [7] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Nanoparticule>
- [8] [https://www.researchgate.net/figure/mages-de-MEB-realisees-sur-des-nanofils-de-nickel-encore-relies-a-la-couche-dargent\\_fig7\\_277986027](https://www.researchgate.net/figure/mages-de-MEB-realisees-sur-des-nanofils-de-nickel-encore-relies-a-la-couche-dargent_fig7_277986027)
- [9] <https://www.polymedia.ch/fr/les-nanorubans-de-graphene-tout-depend-des-bords/>
- [10] [https://theses.hal.science/tel-04204591v1/file/SOLER\\_2023\\_archivage.pdf](https://theses.hal.science/tel-04204591v1/file/SOLER_2023_archivage.pdf)
- [11] [http://dspace.univtiaret.dz/bitstream/123456789/11478/4/chapitre3%20finale\\_corrige%C3%A9.pdf](http://dspace.univtiaret.dz/bitstream/123456789/11478/4/chapitre3%20finale_corrige%C3%A9.pdf)
- [12] <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/spectroscopies/introduction-a-la-spectroscopie-uv-visible>