

Le stockage de l'électricité d'origine photovoltaïque

Pour un usage en site isolé, le photovoltaïque, comme pour toute autre énergie intermittente, nécessite un système de stockage électrique permettant de restituer l'énergie à la demande. Les batteries au plomb, en raison de leur faible coût et de leur simplicité de mise en œuvre, sont pour l'instant les plus utilisées. Prolonger leur durée de vie, en étudiant les mécanismes de corrosion et de vieillissement, rechercher des voies nouvelles de stockage font partie des principaux axes de recherche.



Roland Bourguet/Ademe

Tour de guet à alimentation photovoltaïque pour la prévention des incendies dans les Bouches-du-Rhône. Un des objectifs de la recherche sur le stockage de l'électricité d'origine photovoltaïque est d'atteindre pour les batteries des durées de vie égales à celles des modules eux-mêmes.

Les générateurs **photovoltaïques** autonomes ont besoin d'un stockage électrique pour assurer une fourniture d'énergie quasi permanente quelles que soient les séquences d'ensoleillement. Suivant les applications, cette fourniture d'énergie sera assurée, par exemple, pendant deux à trois jours pour certains petits systèmes domestiques à une quinzaine de jours pour les applications professionnelles, comme les phares maritimes. Les différentes applications font appel à des **batteries** de technologie différente afin de garantir le service rendu. Parmi ces technologies, la batterie au plomb, bien que connue depuis plus de cent ans, offre actuellement la meilleure réponse en termes de prix et de durée de vie. Certains sites, où les contraintes d'exploitation et d'environnement climatique sont particulièrement sévères, peuvent être équipés de batteries au nickel-cadmium, mais leur coût prohibitif ne permet pas la généralisation de leur emploi.

Des expériences sont menées dans certains pays du nord (Allemagne, Finlande) pour utiliser la pile à combustible comme générateur associé à un stockage conventionnel. Dans ce cas, le stockage est assuré par des réserves d'**hydrogène** produit par des **hydrolyseurs**

alimentés à partir de générateurs photovoltaïques. Cette forme de stockage intersaisonnier ne présente pas d'autodécharge. Si les prix étaient suffisamment compétitifs pour compenser le faible rendement actuel de cette technologie, celle-ci donnerait les moyens de résoudre sous nos latitudes les problèmes liés à la variation de production électrique entre été et hiver.

Les batteries au plomb, actuellement les mieux adaptées

Les systèmes autonomes utiliseront des batteries au plomb à plaques planes de type démarrage pour les installations d'une **puissance** crête installée proche de la centaine de **watts**. Les installations plus importantes seront pourvues de batteries à plaques tubulaires plus adaptées au **cyclage** journalier mais d'un coût du **kilowattheure** stocké de 1,5 à 2 fois plus élevé. Ce type de batterie équipe les installations de plusieurs centaines de watts à plusieurs **kilowatts-crêtes** et toutes les applications professionnelles pour des raisons de fiabilité et de sécurité (relais hertziens de télévision et de télécommunications, phares maritimes). La batterie au



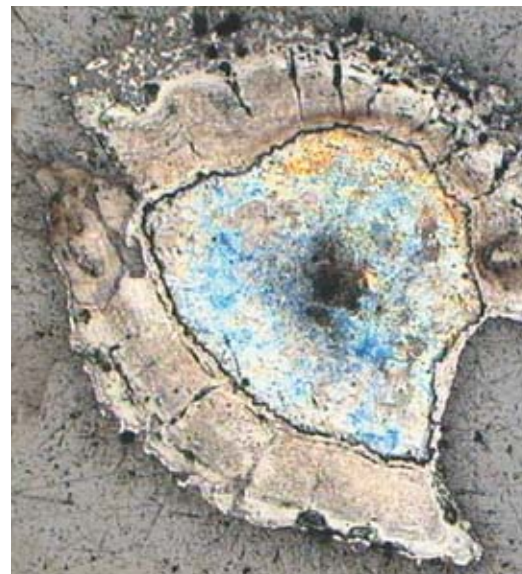
plomb "étanche" est employée essentiellement dans des environnements contraignants n'autorisant qu'une maintenance très espacée, comme l'équipement de balises maritimes, ou dans des installations confinées.

Prolonger leur durée de vie

Le stockage dans un système photovoltaïque contribue pour une part non négligeable au coût total d'exploitation par ses remplacements successifs durant la durée de vie d'un système. En effet, suivant la technologie et l'utilisation des batteries au plomb, leur durée de vie peut varier entre deux et douze ans. En outre, le coût total du stockage ne suit pas la même baisse que celle obtenue sur les autres composants d'un système photovoltaïque. Un des objectifs actuels est de doubler la durée de vie des batteries bon marché jusqu'à six ans et de prolonger à quinze ans celle des batteries industrielles de type **stationnaire** à plaques positives tubulaires. Pour ce faire, les axes de recherche menés en collaboration avec les industriels (notamment Exide) portent sur la conception de nouveaux produits mieux adaptés aux contraintes des applications photovoltaïques.

Étudier les mécanismes de dégradation

Un deuxième axe de travail concerne l'amélioration des systèmes de gestion de la batterie. Il s'agit de préserver celle-ci en la faisant travailler dans les domaines d'état de charge les moins contraignants ou, lorsque les conditions météorologiques l'autorisent, d'appliquer des charges forcées pour réhabiliter les dégradations engendrées. Ces améliorations nécessitent ainsi une meilleure connaissance de ces dégradations observées sur site. Les travaux conduits actuellement au CEA/Genec, dans le cadre de contrats avec l'Ademe, EDF, l'Union européenne et les industriels (Total Énergie, BP Solar), permettent d'identifier et d'étudier les paramètres influents qui sont à l'origine des mécanismes de dégradation.



Les moyens de caractérisation du CEA à Cadarache permettent d'étudier le vieillissement des batteries, en particulier la corrosion mise ici en évidence sur une coupe transversale d'une **électrode** positive de batterie au plomb.

Les dommages observés sur des batteries de retour de terrain sont essentiellement la sulfatation dure, la décohésion de la matière active et, dans une moindre mesure, la corrosion des grilles. Pour mener à bien ces travaux, le laboratoire dispose de moyens en cyclage charge-décharge, en étude électrochimique, en caractérisations optique et chimique. Les connaissances acquises ont rendu possible la **modélisation** de ces mécanismes et le développement d'algorithmes de gestion fondés sur le comportement physico-chimique des batteries, permettant l'amélioration du service rendu et, à terme, une augmentation de la durée de vie du stockage d'un facteur deux.

La technologie lithium-ion semble prometteuse

Quels sont les enjeux futurs pour le stockage de ces systèmes photovoltaïques? Les récentes améliorations de la technologie lithium-ion (*voir [Nouvelles voies dans les accumulateurs lithium et les électrolytes de batteries](#), p. 130*) ainsi que les résultats du réseau thématique européen INVESTIRE (*Investigation on Storage Technologies for Intermittent Renewable Energies*), coordonné par le Genec, ont confirmé l'intérêt de la technologie Li-ion pour cette application, compte tenu de ses caractéristiques spécifiques: fort rendement énergétique, durée de vie élevée, absence de maintenance, fiabilité, prédictibilité du comportement. Le coût de ces accumulateurs, principal facteur limitant, étant actuellement en forte décroissance (gain d'un facteur quatre au cours de ces dernières années), cette technologie jouera un rôle grandissant dans les prochaines années. La technologie Li-ion sera peut-être le moyen d'atteindre des durées de vie du stockage égales à celles des **modules photovoltaïques**, soit vingt à vingt-cinq ans.



Hall d'essais, à Cadarache, où le CEA étudie le comportement et l'optimisation des batteries couplées avec les modules photovoltaïques.

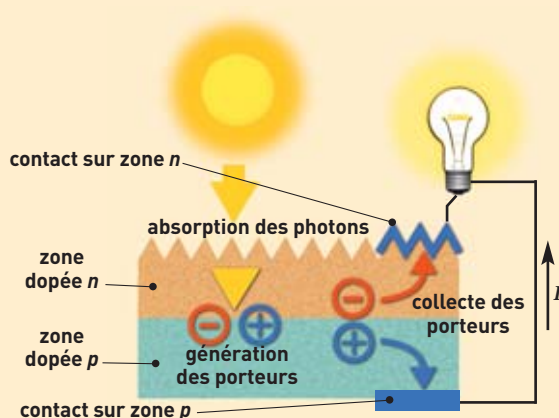
➤ Florence Mattera

Direction de la recherche technologique
CEA centre de Cadarache

D Comment fonctionne une cellule solaire photovoltaïque ?

L'effet photovoltaïque utilisé dans les cellules solaires permet de convertir directement l'énergie lumineuse des rayons solaires en électricité par le biais de la production et du transport dans un matériau semi-conducteur de charges électriques positives et négatives sous l'effet de la lumière. Ce matériau comporte deux parties, l'une présentant un excès d'électrons et l'autre un déficit en électrons, dites

respectivement *dopée de type n* et *dopée de type p*. Lorsque la première est mise en contact avec la seconde, les électrons en excès dans le matériau *n* diffusent dans le matériau *p*. La zone initialement dopée *n* devient chargée positivement, et la zone initialement dopée *p* chargée négativement. Il se crée donc entre elles un champ électrique qui tend à repousser les électrons dans la zone *n* et les trous vers la zone *p*. Une **jonction** (dite *p-n*) a été formée. En ajoutant des contacts métalliques sur les zones *n* et *p*, une **diode** est obtenue. Lorsque la jonction est éclairée, les **photons** d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la **bande interdite** communiquent leur énergie aux atomes, chacun fait passer un électron de la **bande de valence** dans la **bande de conduction** et laisse aussi



un trou capable de se mouvoir, engendrant ainsi une **paire électron-trou**. Si une charge est placée aux bornes de la cellule, les électrons de la zone *n* rejoignent les trous de la zone *p* via la connexion extérieure, donnant naissance à une différence de potentiel : le courant électrique circule (figure). L'effet repose donc à la base sur les propriétés semi-conductrices du matériau et son dopage afin d'en améliorer la **conductivité**. Le **silicium** employé aujourd'hui dans la plupart des cellules a été choisi pour la présence de quatre électrons de **valence** sur sa couche périphérique [colonne IV du tableau de Mendeleïev]. Dans le silicium solide, chaque atome – dit tétravalent – est lié à quatre voisins, et tous les électrons de la couche périphérique participent aux liaisons. Si un atome de silicium est

remplacé par un atome de la colonne V (phosphore par exemple), un de ses cinq électrons de valence ne participe pas aux liaisons ; par agitation thermique, il va très vite passer dans la bande de conduction et ainsi devenir libre de se déplacer dans le cristal, laissant derrière lui un trou fixe lié à l'atome de dopant. Il y a conduction par un électron, et le semi-conducteur dit *dopé de type n*. Si au contraire un atome de silicium est remplacé par

un atome de la colonne III (bore par exemple) à trois électrons de valence, il en manque un pour réaliser toutes les liaisons, et un électron peut rapidement venir combler ce manque et occuper l'orbitale vacante par agitation thermique. Il en résulte un trou dans la bande de valence, qui va contribuer à la conduction, et le semi-conducteur est dit *dopé de type p*. Les atomes tels que le bore ou le phosphore sont donc des dopants du silicium. Les cellules photovoltaïques sont assemblées pour former des **modules**.

N.B. Voir dans *Les cellules photovoltaïques organiques : vers le tout polymère...* le principe des cellules photovoltaïques organiques (encadré, p. 122).

Le principe de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque organique

Après absorption des **photons** par le **polymère**, des **paires électron-trou** liées (excitons) sont générées, puis dissociées. Compte tenu des limitations propres aux matériaux organiques (durée de vie des excitons, faible mobilité des charges), seule une faible fraction des paires électron-trou générées par les photons contribue effectivement au photocourant. L'une des idées majeures est de distribuer en volume les sites de photogénération pour améliorer la dissociation des excitons. Cette démarche est basée sur l'augmentation de la surface de la **jonction**, grâce à la mise en œuvre d'un réseau interpénétré de type donneur/accepteur (D/A) assurant le transport des trous (P^+) vers l'**anode** (ITO) et le transport des électrons (e^-) vers la **cathode** métallique (en aluminium Al, par exemple). Si le rendement quantique de séparation des charges photo-induites des systèmes associant un polymère **semi-conducteur** (de type PPV ou polythiophène) à un dérivé du fullerène (PCBM) est ainsi proche de l'unité, l'enjeu est désormais de limiter les phénomènes de recombinaison et de piégeage qui limitent le transport et la collection des charges aux électrodes, afin d'augmenter l'efficacité globale des dispositifs qui demeure encore aujourd'hui faible (inférieure à 5%). L'essor de la filière est également très fortement conditionné par la maîtrise et la compréhension des mécanismes de vieillissement des cellules mais aussi par la maîtrise des technologies en couches minces pour la protection des dispositifs vis-à-vis de l'oxygène et de la vapeur d'eau atmosphériques.

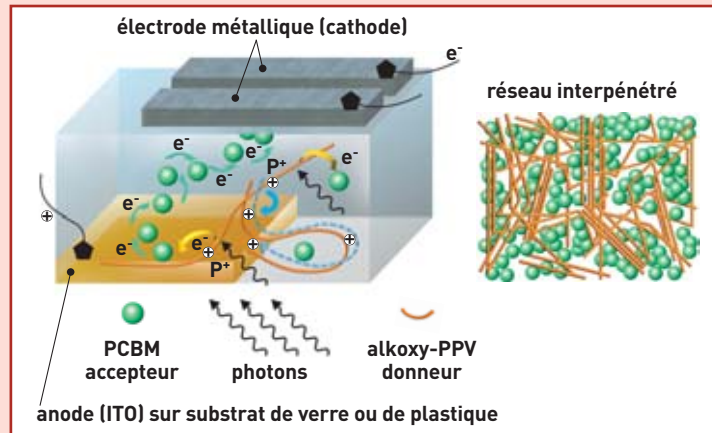


Figure tirée d'une présentation de S. Sariciffici (www.ios.at)

La ligne bleue en pointillés correspond au parcours des trous dans le matériau.

E Accumulateurs, piles et batteries: des performances en constante amélioration

Les **accumulateurs** et les **piles** sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ceux-ci restituent sous forme d'énergie électrique, exprimée en wattheure (**Wh**), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux **électrodes** baignant dans un **électrolyte** lorsqu'une charge, un moteur électrique par exemple, est branchée à ses bornes. L'accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible. Il est rechargeable par opposition à une pile qui ne l'est pas. Le terme **batterie** est alors utilisé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires (en général rechargeables).

Un accumulateur, quelle que soit la technologie utilisée, est pour l'essentiel défini par trois grandeurs. Sa **densité d'énergie massique** (ou **volumique**), en wattheure par kilogramme, Wh/kg (ou en wattheure par litre, Wh/l), correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) d'accumulateur. Sa **densité de puissance massique**, en watt par kilogramme (W/kg), représente la puissance (énergie électrique fournie par unité de temps) que peut délivrer l'unité de masse d'accumulateur. Sa **cyclabilité**, exprimée en nombre de cycles⁽¹⁾, caractérise la durée de vie de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer un niveau d'énergie supérieur à 80 % de son énergie nominale, cette valeur étant la valeur la plus souvent demandée pour les applications portables.

Jusqu'à la fin des années quatre-vingt, les deux principales technologies répandues sur le marché étaient les accumulateurs au **plomb** (pour le démarrage de véhicules, l'alimentation de secours de centraux téléphoniques...) et les accumulateurs **nickel-cadmium** (outillage portable, jouets, éclairage de secours...). La technologie au plomb, connue plus communément sous

le nom de batterie au plomb, est également qualifiée de système au plomb-acide. En effet, les réactions chimiques mises en jeu impliquent l'oxyde de plomb constituant l'électrode positive (improprement appelée cathode) et le plomb de l'électrode négative (anode), toutes deux plongées dans une solution d'acide sulfurique qui constitue l'électrolyte. Ces réactions tendent à convertir le plomb et l'oxyde de plomb en sulfate de plomb, avec formation d'eau. Pour recharger la batterie, ces réactions doivent être inversées par la circulation d'un courant électrique imposé. Les inconvénients relevés sur la technologie au plomb (poids, fragilité, utilisation d'un liquide corrosif) ont conduit au développement d'accumulateurs alcalins, de plus grande capacité (quantité d'électricité restituée à la décharge) mais développant une force électromotrice moindre (différence de potentiel aux bornes du système en circuit ouvert). Leurs électrodes sont soit à base de nickel et de cadmium (accumulateur nickel-cadmium), soit à base d'oxyde de nickel et de zinc (accumulateur zinc-nickel), soit à base d'oxyde d'argent couplé à du zinc, du cadmium ou du fer (accumulateurs à l'oxyde d'argent). Toutes ces technologies utilisent une solution de potasse comme électrolyte. Les technologies au plomb, comme les accumulateurs alcalins, se caractérisent par une grande fiabilité, mais leurs densités d'énergie massiques restent relativement faibles (30 Wh/kg pour le plomb, 50 Wh/kg pour le nickel-cadmium).

Au début des années quatre-vingt-dix, avec la croissance du marché des équipements portables, deux filières technologiques nouvelles ont émergé: les accumulateurs **nickel-métal hydrure** et les accumulateurs au **lithium** (voir l'[encadré Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium](#), p. 131). La première filière, mettant en jeu une électrode positive à base de nickel et une électrode négative – constituée d'un alliage absorbant l'hydrogène – plongeant dans une

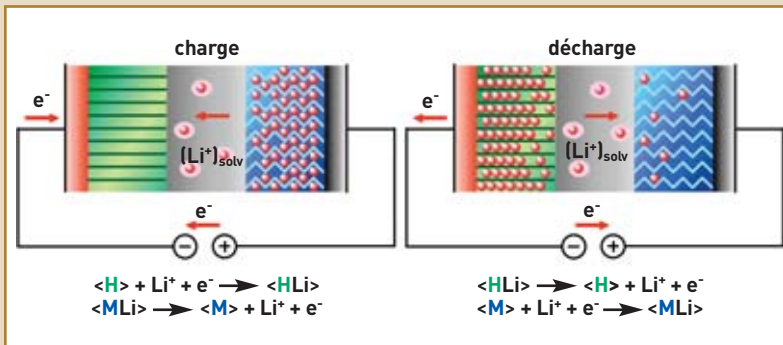
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs au plomb ou au nickel-cadmium employés jusque-là. Les premiers modèles ont ainsi été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (filiale **lithium-métal**). Cependant, cette technologie s'est heurtée à des problèmes liés à une mauvaise reconstitution de l'électrode négative de lithium au cours des charges successives. C'est pourquoi, vers le début des années quatre-vingt, des recherches ont été entreprises sur un nouveau type d'électrode négative à base de carbone, utilisé comme composé d'insertion du lithium. La filière **lithium-ion** était née. Les industriels japonais se sont rapidement imposés en tant que *leaders* dans le domaine. Déjà fabricants d'équipements portables, ils ont considéré la source d'énergie comme faisant partie des composants stratégiques de ces équipements. C'est ainsi que Sony, qui n'était pas à l'origine fabricant d'accumulateurs, a décidé de mobiliser au cours des années quatre-vingt des ressources considérables afin de faire progresser la technologie et de la rendre industrialisable. En février 1992, Sony annonçait à la surprise générale le lancement immédiat de la fabrication industrielle d'accumulateurs lithium-ion. Ces premiers accumulateurs offraient des performances limitées (90 Wh/kg). Depuis, celles-ci se sont notablement améliorées (de 160 à plus de 180 Wh/kg en 2004), grâce d'une part aux progrès technologiques réalisés (diminution de la part inutile dans le poids et le volume des accumulateurs) et d'autre part à l'optimisation des performances des matériaux. Des densités d'énergie massiques de plus de 200 Wh/kg sont escomptées vers 2005.

(1) Un cycle correspond à une charge et une décharge.

Principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium

1

En cours d'utilisation, donc lors de la décharge de l'**accumulateur**, le lithium relâché par l'**électrode négative** (matériau d'intercalation hôte <H>) sous forme **ionique** Li^+ migre à travers l'**électrolyte** conducteur ionique et vient s'intercaler dans le réseau cristallin du matériau actif de l'**électrode positive** (composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique <Mli>). Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un **électron** dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique. La **densité d'énergie massique** libérée par ces réactions est à la fois proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et à la quantité de lithium qui se sera intercalé dans le matériau d'insertion. Elle est également inversement proportionnelle à la masse totale du système. Or le lithium est en même temps le plus léger (avec une masse molaire atomique de 6,94 g) et le plus **réducteur** des métaux : les systèmes électrochimiques qui l'emploient peuvent atteindre des tensions de 4 V, contre 1,5 V pour les autres systèmes. Il permet ainsi aux batteries au lithium d'offrir les plus importantes densités d'énergie massique et volumique (typiquement plus de



160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au lithium est le même selon qu'est utilisée une électrode négative de lithium métallique ou à base de carbone. Dans ce deuxième cas, la filière technologique est appelée *lithium-ion*, car le lithium n'est jamais sous forme métallique dans l'accumulateur, et fait "yo-yo" entre les deux composés d'insertion du lithium contenus dans les électrodes positive et négative à chaque charge ou décharge de l'accumulateur.