



# Le stockage des énergies intermittentes

**Le développement des énergies renouvelables, en particulier leur intégration au réseau de distribution, conduit à des besoins nouveaux en matière de stockage d'énergie.** Les technologies les mieux adaptées varient selon les applications.



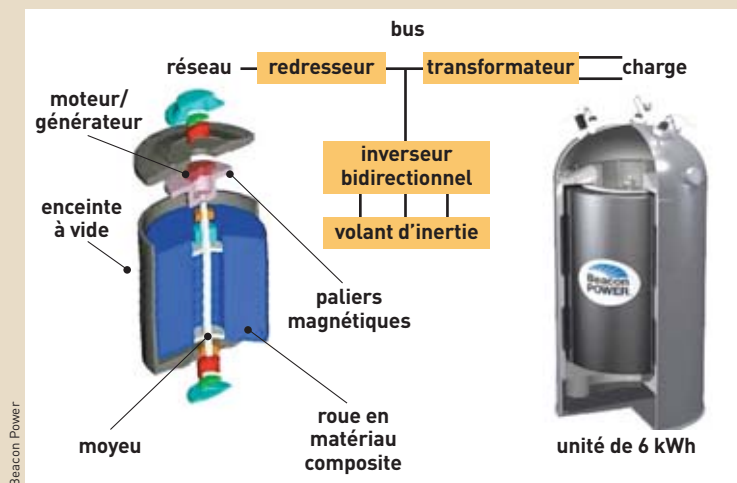
Des salariés du Genec, au CEA/Cadarache, font subir à des batteries des cycles de charge et de décharge, simulant ainsi des utilisations variées, vérifiant leur efficacité et étudiant le vieillissement de leurs composants.

F. Vigouroux/CEA

## Le stockage par volant d'inertie

1

Les systèmes modernes de stockage d'énergie par volant d'inertie sont constitués d'un cylindre rotatif massif, supporté par lévitation magnétique, couplé à un moteur/générateur. La maintenance de tels systèmes est légère et leur durée de vie importante (> 20 ans). Un dispositif comme celui illustré ici (2 kW/6 kWh) est un système à bas coût pour des applications en télécommunication. De grosses installations composées de 40 systèmes 25 kW/25 kWh sont par exemple capables de stocker 1 MW restituable en une heure.



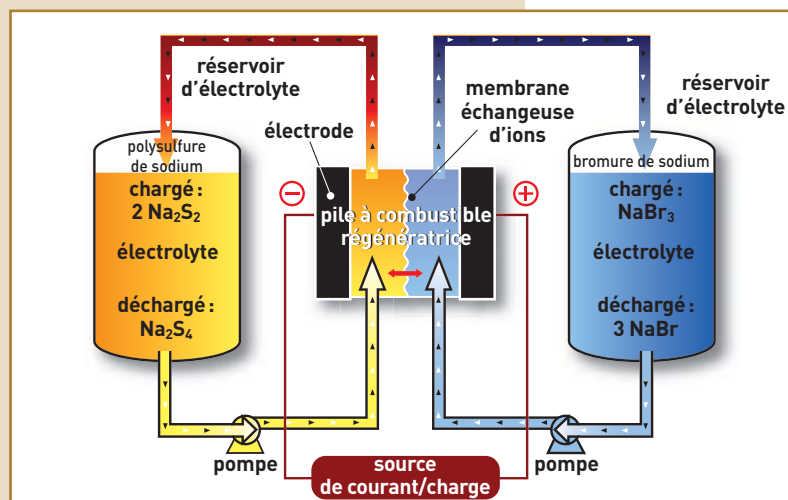
Beacon Power

Le stockage, point faible du domaine énergétique, est pourtant un point clé pour l'essor des **énergies renouvelables**. Quand la source d'énergie est intermittente et que son utilisation se trouve dans un site isolé qui ne peut être raccordé à un réseau de distribution, le stockage est bien entendu indispensable. Cette nécessité n'est pas aussi évidente quand la source est reliée au réseau – cas de l'éolien ou du **photovoltaïque** dans les pays industrialisés – mais le stockage va s'avérer indispensable dans l'avenir. En effet, avec la libéralisation du marché de l'énergie, de nombreuses sources délocalisées, le plus souvent d'origine renouvelable intermittente, seront raccordées au réseau et pourront être source de déséquilibre pour ce dernier. Pour pallier cet inconvénient, le stockage et la gestion intelligente de ces différentes sources sont la meilleure des solutions. Actuellement, la production d'électricité est très centralisée. L'équilibre entre consommation et production est d'abord assuré par une gestion prédictive journalière et saisonnière des besoins mais aussi, quand la production de base s'avère insuffisante, par l'utilisation de moyens supplémentaires comme les centrales hydrauliques et thermiques. Ces centrales utilisent en fait elles aussi une énergie stockée : l'eau pour les centrales de pompage-turbinage ou des **énergies fossiles** pour les centrales thermiques.

## Les grandes possibilités des batteries redox

2

Les batteries redox sont des batteries à circulation d'électrolytes dans lesquels les composés chimiques sont en solution (figure). Plusieurs associations autour du brome ont été envisagées : avec le zinc, le sodium, et, plus récemment, le polysulfure de sodium. La réaction électrochimique à travers une membrane dans la cellule est réversible (charge et décharge). Par l'utilisation de grands réservoirs et le couplage de nombreuses cellules, de grandes quantités d'énergie peuvent être stockées et restituées. À titre d'exemple, Regenesys Technologies avait construit un système de stockage selon ce procédé en Angleterre de 15 MW-120 MWh en 2003 mais cette technologie est maintenant dominée par une électrochimie basée entièrement sur le vanadium. Le rendement électrique global du stockage est d'environ 75 %.



Le type de stockage optimal est intimement lié à la nature de l'application et au type de production : un petit système dans un site isolé nécessitera de stocker une énergie de quelques dizaines de Wh et une grande centrale nécessitera un stockage de plusieurs MWh. Par conséquent, les technologies de stockage répondant aux critères techniques et économiques seront nécessairement de types différents. Il existe de nombreuses technologies, mais la comparaison entre elles est rendue difficile, entre autres raisons, par la variété de leur degré de maturité.

À ce titre, le CEA a coordonné un réseau thématique européen, Investire, ayant pour but de comparer différentes technologies de stockage en fonction de leur utilisation avec le souci d'évaluer les performances, les coûts et l'impact sur l'environnement. Ce réseau, constitué de centres de recherche, d'industriels, de petites et moyennes entreprises et d'associations, a réuni trente-trois partenaires.

Neuf technologies ont été retenues pour cette étude : batteries plomb, batteries lithium, super-condensateurs, batteries à base de nickel (NiCd, NiMH), association électrolyseur/stockage d'hydrogène/piles à combustible, volant d'inertie (encadré 1), batteries redox (encadré 2), air comprimé, batteries métal-air.

Les applications ont été classées en quatre catégories : (1) application de faible puissance en sites isolés, essentiellement pour des alimentations de capteurs ou de bornes d'urgence ; (2) application de moyenne puissance en site isolé (systèmes d'électrification individuels, centrales de village) ; (3) application pour la connexion au réseau avec lissage de pointes et (4) contrôle de la qualité de la puissance (tableau).

Afin de pouvoir comparer les performances des différentes technologies dans les catégories choisies, une liste de 22 critères a été retenue comme par

catégorie	1	2		3	4	
autonomie	10 à 30 jours	1 à 10 jours		0,25 à 10 heures	2 secondes à 10 minutes	
courant de décharge type	$< 0,01 * C_{10}^{(1)}$	$0,02 * C_{10}$ à $0,1 * C_{10}$		$0,25 * C_{10}$ à $2 * C_{10}$	$100 * C_{10}$	
courant de charge type	$0,05 * C_{10}$	$0,05 * C_{10}$ à $0,2 * C_{10}$		$0,2 * C_{10}$ à $0,5 * C_{10}$	$100 * C_{10}$	
gamme de puissance	1 Wh à 100 kWh	10 Wh à 1 MWh		10 kWh à 1 MWh	1 Wh à 1 MWh	
nombre type d'équivalent cycles pleins par an	20	50 à 100	100 à 400	300 à 1 000	3 000	100 000
par cycle	5 %	10 à 30 %		50 à 80 %	50 à 80 %	
génération électrique	photovoltaïque	hybrides avec générateur diesel	photovoltaïque	photovoltaïque éolien		
applications types	capteurs, enregistreurs de données, télécommunications	forte demande de puissance : électrification rurale de type villageois	faible demande de puissance type SEI (système d'électrification individuel)	lissage de charge	démarrage de pompes	unités pour le contrôle de la qualité du courant réseau

(1)  $*C_{10}$  indique la quantité maximale d'énergie que l'on peut extraire d'une unité de stockage en 10 heures à un courant de décharge constant.

Tableau. Spécifications des quatre catégories regroupant les technologies de stockage en fonction des applications.

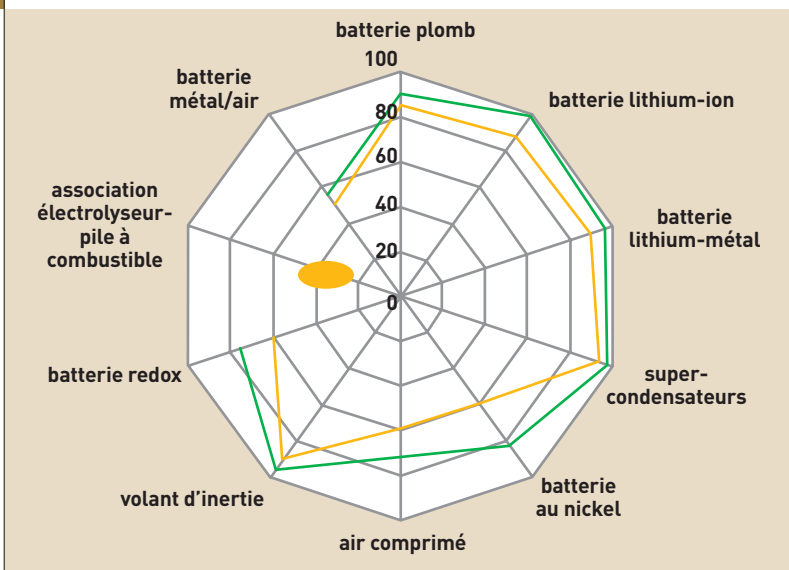


Figure 1. Exemple de diagramme illustrant le rendement énergétique de chaque technologie dans une catégorie d'applications donnée.

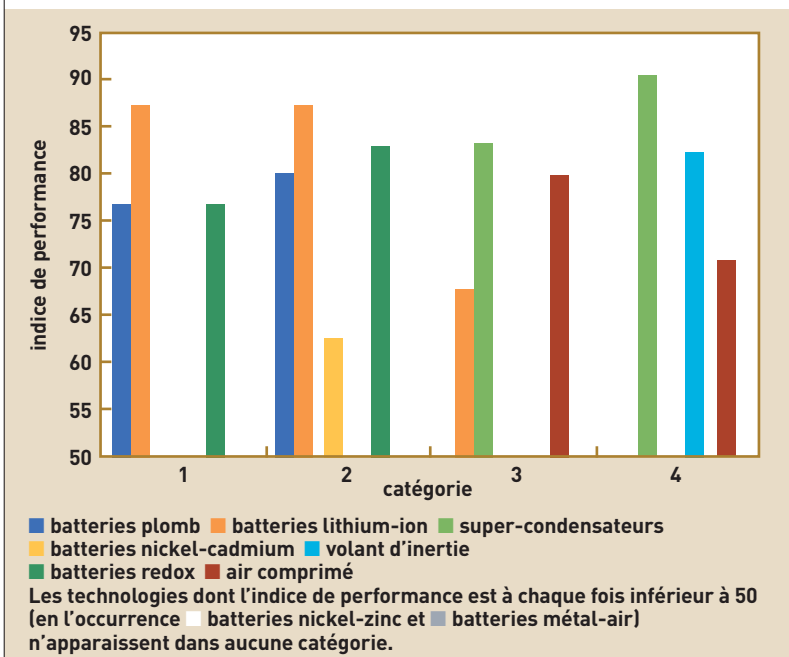


Figure 2. Indices de performances des neuf technologies de stockage suivant les quatre catégories d'applications.

exemple le coût, le rendement énergétique, la densité d'énergie, la puissance spécifique, le nombre de cycles, la recyclabilité ou la facilité de détermination de l'état de santé. Le rendement énergétique de chaque technologie peut ainsi être comparé (figure 1). L'ensemble des critères permet d'évaluer un *indice de performance* suivant les quatre catégories décrites (figure 2).

Il est possible de dégager de cette étude des tendances générales<sup>(1)</sup>.

Dans la catégorie des applications stationnaires de faible puissance, le point essentiel est une autodécharge<sup>(2)</sup> la plus petite possible. En se basant sur les seuls critères

(1) Une grande partie des résultats est disponible sur le site [www-drt.cea.fr/genec](http://www-drt.cea.fr/genec).  
 (2) L'autodécharge est la proportion de l'énergie initialement contenue dans l'unité de stockage qui s'est dissipée en un temps donné en dehors de toute utilisation.

techniques, le lithium-ion est alors le meilleur candidat. Dans la catégorie des petits systèmes (quelques kWh) en site isolé et faisant appel aux énergies renouvelables intermittentes, le critère essentiel est l'autonomie; la batterie plomb reste le meilleur compromis entre performances et coût. Le lithium-ion est plus performant mais d'un coût encore trop élevé. Pour des besoins plus importants (quelques centaines de kWh), le plomb reste devant le lithium et les solutions alternatives sont soit moins performantes, soit d'un coût trop élevé: air comprimé (trop d'autodécharge), piles à combustible (coût très élevé et mauvais rendement énergétique), batteries redox (coût de maintenance).

Dans la catégorie n° 3, pour le lissage de pointes faisant appel à un stockage d'énergie élevé (plusieurs MWh), l'air comprimé et les batteries redox sont les plus appropriés avec un avantage important pour le premier en termes de coût. Mais ces technologies restent encore à démontrer sur le terrain.

Dans la catégorie n° 4, pour la qualité de puissance, les critères essentiels sont la capacité de restitution de l'énergie et le **cyclage**. Les volants d'inertie et les super-condensateurs sont les plus adaptés ainsi que les batteries lithium-ion.

Parmi les neuf technologies prises en compte, les batteries au plomb satisfont aux critères techniques de toutes les catégories mais sont pénalisées par leur durée de vie limitée et leur manque de fiabilité. Les batteries à base de nickel et les piles métal-air ne sont jamais en tête de classement suivant les critères retenus (performances plus faibles, coût légèrement supérieur). Les piles à combustible/hydrogène sont pénalisées par leur manque de maturité. Enfin, certaines technologies non envisagées dans le cadre de cette étude sont aptes à apporter des solutions pour le stockage des énergies intermittentes: le stockage hydraulique, le stockage thermique pour des applications à grande échelle, les inductances supraconductrices (SMES) pour de faibles échelles.

Pour répondre aux besoins futurs d'une production de plus en plus délocalisée, le stockage va demander à court et moyen terme des améliorations technologiques. Les batteries lithium-ion ont d'excellentes performances mais le coût est actuellement rédhibitoire pour une application de systèmes isolés dans les pays en développement. Le recyclage et l'élimination en fin de vie de ces batteries nécessitent des actions de R&D. Les batteries plomb restent le meilleur compromis coût/performances mais demeurent le point faible du système isolé; des performances accrues en terme de durée de vie doivent être développées pour répondre plus efficacement aux besoins des populations qui n'ont pas encore accès à l'électricité. Plusieurs actions sont menées au CEA par le Genec dans ces domaines avec l'appui de l'Ademe et d'industriels français et étrangers.

Pour les applications connectées au réseau, les besoins à moyen terme seront de plus en plus importants; les technologies les plus appropriées (batteries redox, air comprimé, super-condensateurs, volant d'inertie) sont plus ou moins matures et peuvent être optimisées en terme de coût, de fiabilité et de rendement.

**> Pascal Couffin et Marion Perrin**  
 Direction de la recherche technologique  
 CEA centres de Fontenay-aux-Roses  
 et de Cadarache

# A L'énergie dans tous ses états

« Rien ne se perd, rien ne se crée », écrivait en son temps Lavoisier, père de la chimie moderne. Cet adage vrai pour les espèces chimiques l'est tout aussi pour l'énergie. En effet, l'énergie est une entité multiforme qui peut se transformer sous de très divers aspects. Toutefois, les **énergies primaires** directement accessibles dans la nature sont en nombre limité : ce sont les **énergies fossiles** (charbon, pétrole, gaz), l'**énergie nucléaire** et les **énergies renouvelables** (hydraulique, **biomasse**, solaire, éolien, géothermie, énergie des marées). Ces énergies primaires constituent ce que l'on appelle le **mix** ou le **bouquet énergétique** (figure 1).

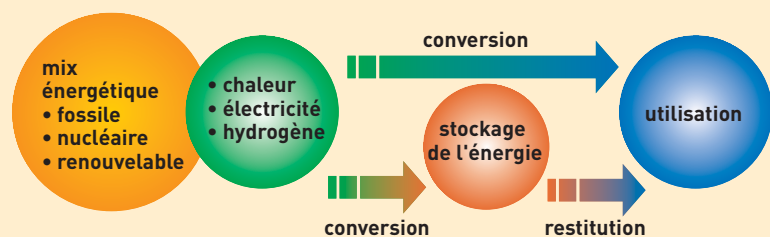


Figure 1. Le schéma énergétique.

Pour la plupart des applications, il est nécessaire de **convertir** l'énergie afin de la rendre compatible avec l'usage envisagé. Bien évidemment la nature, très ingénieuse, a mis au point les tout premiers **convertisseurs énergétiques** que sont les êtres vivants. Les plantes, par la **photosynthèse**, assurent la conversion de l'énergie rayonnante de la lumière en énergie chimique. Le corps humain lui-même permet, en particulier, de convertir l'énergie chimique en énergie mécanique *via* le système musculaire. Par la suite, l'homme a inventé de très nombreux convertisseurs (figure 2). Le premier en date est tout simplement le feu qui convertit de l'énergie chimique (combustion) en lumière et chaleur. Plus récemment un poste de télévision assure la conversion de l'électricité en énergies lumineuse (images) et mécanique (sons). En fait, de nombreux systèmes énergétiques sont l'association de plusieurs convertisseurs, comme par exemple une centrale nucléaire qui réalise la conversion de l'énergie nucléaire en énergie thermique (réacteur) puis en énergie mécanique (turbine) et enfin en énergie électrique (alternateur). Malheureusement, le **second principe de la thermodynamique** nous enseigne que toute transformation de l'énergie a

un coût : une partie plus ou moins importante de l'énergie est dissipée sous forme de chaleur inutilisable (le frottement dans un système mécanique par exemple). Dans le cas d'une centrale nucléaire de la génération actuelle, l'énergie électrique produite ne représente qu'environ un tiers de l'énergie nucléaire initiale contenue au sein du combustible. Mais il serait bien évidemment trop simple que l'énergie puisse être consommée au fur et à mesure sur le lieu même de sa production. Dans de très nombreux cas, les sites de consommation de l'énergie peuvent être très éloignés du site de production, cette dernière et la demande correspondante n'étant

pas de plus toujours concomitantes (électricité photovoltaïque la nuit, par exemple). Une bonne gestion de l'énergie demande donc la mise en place à la fois d'un **réseau de distribution** et de capacités de **stockage de l'énergie**. Le **transport de l'énergie** est assuré par l'intermédiaire d'un **vecteur éner-**

**gétique**. À l'heure actuelle, les deux principaux vecteurs sont l'**électricité** et la **chaleur**. Mais demain un nouveau vecteur pourrait devenir prépondérant : l'**hydrogène** qui serait converti en électricité et chaleur grâce aux **piles à combustible**.

Enfin, pour que l'énergie puisse être disponible à tout moment il est indispensable de pouvoir la stocker : la "mettre en conserve" pourrait-on dire. Ce **stockage** peut se décliner sous diverses formes. L'énergie peut être stockée sous forme **mécanique** (*énergie potentielle* dans le cas d'une retenue d'eau d'un barrage hydroélectrique ou *énergie cinétique* dans un volant d'inertie), **thermique** (ballon d'eau chaude), **chimique** (réservoir d'essence, piles et **accumulateurs**), voire **magnétique** (bobine **supraconductrice**).

La gestion de l'énergie est donc un art subtil qui associe production, transformation, transport et stockage. Dans le contexte actuel du débat énergétique, il apparaît de plus en plus évident que demain les réseaux énergétiques vont se développer et se multiplier selon une approche multimodale (gestion simultanée de plusieurs réseaux associant des sources d'énergies diversifiées). Les **nouvelles technologies de l'énergie** sont donc appelées à y jouer un rôle essentiel.

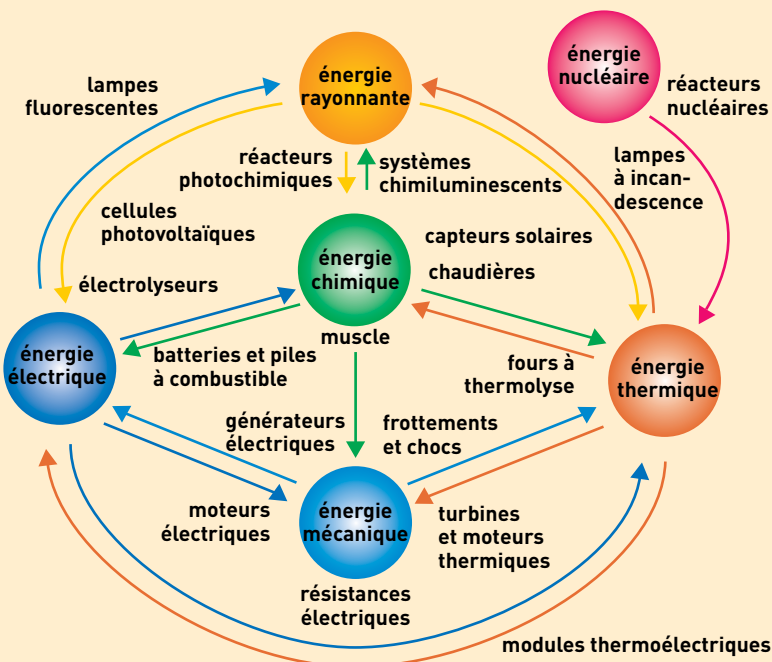
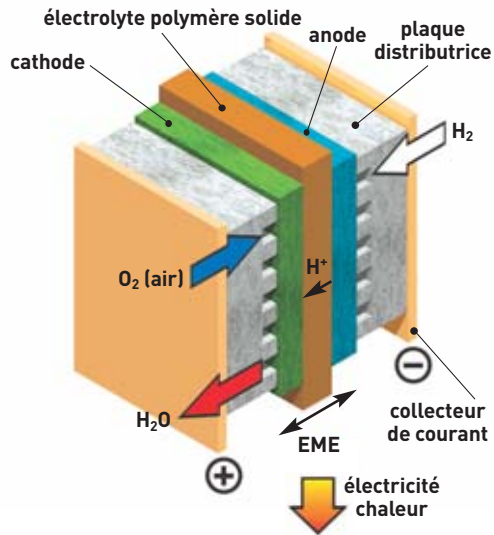


Figure 2. Conversions des six principales formes d'énergie et quelques exemples de convertisseurs d'énergie.

C

# Comment fonctionne une pile à combustible ?



Principe de fonctionnement de la pile à combustible. Exemple de la pile à membrane échangeuse de protons. EME représente l'ensemble électrodes-membrane.

La pile à combustible repose sur un principe fort ancien, puisque c'est en 1839 que Sir William Grove construisit la première cellule électrochimique fonctionnant avec de l'**hydrogène** comme carburant, mettant ainsi en évidence la possibilité de produire du courant électrique par conversion directe de l'énergie chimique du **combustible**. La pile à combustible ayant la particularité d'utiliser deux gaz – l'hydrogène  $H_2$  et l'oxygène  $O_2$  – comme couple électrochimique, les réactions d'**oxydo-réduction** qui s'opèrent dans la pile sont donc particulièrement simples. La réaction se produit au sein d'une structure (la **cellule électrochimique élémentaire**) essentiellement composée de deux **électrodes** (l'**anode** et la **cathode**) séparées par un **électrolyte**, matériau permettant le passage des **ions**. Les électrodes mettent en jeu des **catalyseurs** pour activer d'un côté, la

réaction d'**oxydation** de l'hydrogène, et de l'autre côté, la réaction de **réduction** de l'oxygène.

Dans le cas d'une pile à électrolyte acide (ou pile à membrane échangeuse de **protons**), l'hydrogène de l'anode est dissocié en protons (ou ions hydrogène  $H^+$ ) et en **électrons**, suivant la réaction d'oxydation :  $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$ . À la cathode, l'oxygène, les électrons et les protons se recombinent pour former de l'eau :  $2 H^+ + 1/2 O_2 + 2 e^- \rightarrow H_2O$ . Le principe de la pile à combustible est donc inverse à celui de l'**électrolyse** de l'eau. La tension thermodynamique d'une telle cellule électrochimique est de 1,23 volt (V). Toutefois, en pratique, la pile présente une différence de potentiel de l'ordre de 0,6 V pour des **densités de courant** de 0,6 à 0,8 A/cm<sup>2</sup>. Le rendement d'une telle cellule est donc d'environ 50%, l'énergie dissipée l'étant bien évidemment sous forme de chaleur.

# 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<sup>(1)</sup>, 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

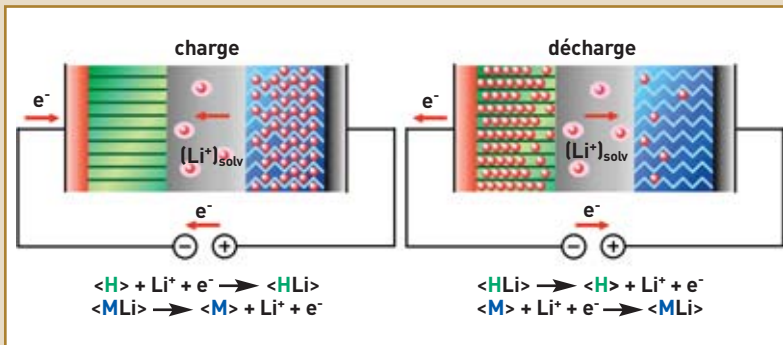
solution de potasse concentrée, a permis d'atteindre une densité d'énergie massique de 70 à 80 Wh/kg. La seconde filière avait déjà fait l'objet de travaux vers la fin des années soixante-dix, dans la perspective de trouver des couples électrochimiques présentant de meilleures performances que les accumulateurs 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**  $\text{Li}^+$  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  $\text{Li}^+$  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



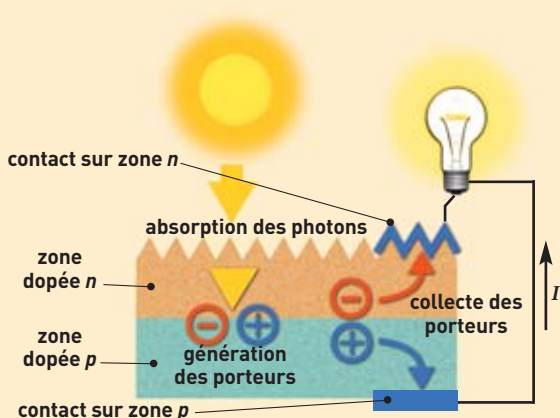
160 Wh/kg et 400 Wh/l), supérieures en moyenne de plus de 50 % à celles des batteries conventionnelles.

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.

# 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.

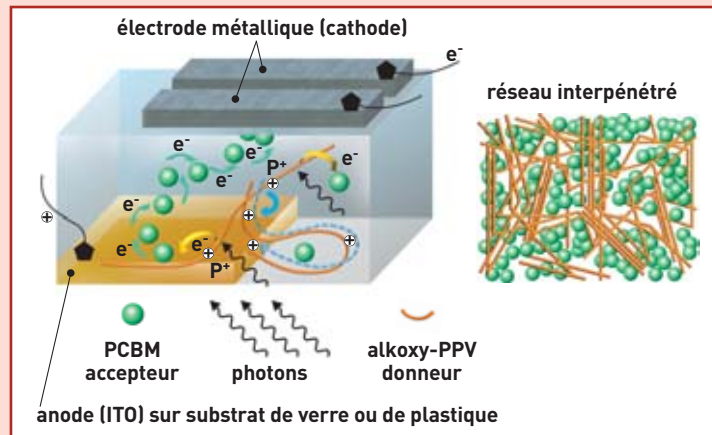


Figure tirée d'une présentation de S. Sariciffici ([www.ito.s.u.t.ac.jp](http://www.ito.s.u.t.ac.jp))

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