



INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY  
UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION



INTERNATIONAL CENTRE FOR THEORETICAL PHYSICS  
34100 TRIESTE (ITALY) - P.O. B. 586 - MIRAMARE - STRADA COSTIERA 11 - TELEPHONES: 224281/2 3 4 5 6  
CABLE: CENTRATOM - TELEX 460392-I

SMR/112 -15

IV<sup>o</sup> SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(10 - 21 septembre 1984)

LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE  
LE PRESENT ET LE FUTUR

P. CHARTIER  
Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique  
du Corps Solide  
U.A. au C.N.R.S. No 405  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal  
67000 Strasbourg  
France

IV<sup>o</sup> SEMINAIRE SUR L'ENERGIE SOLAIRE

(Trieste, 10 - 21 septembre 1984)

LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE

Le présent et le futur

par

P. CHARTIER  
Laboratoire d'Electrochimie et Chimie Physique du Corps Solide,  
U.A. au C.N.R.S. n° 405  
Université Louis Pasteur  
4 rue Blaise Pascal, 67000 STRASBOURG (France)

- § -

Ce sont des "lecture notes" préliminaires, qui ne sont entendues que pour  
la distribution aux participants.

Ces notes sont préliminaires. Vous trouverez les copies qui vous manquent et des  
supplémentaires au Bureau 231.

Les techniques électrochimiques interviennent dès à présent dans le stockage de l'énergie solaire photovoltaïque grâce aux accumulateurs électrochimiques classiques, mais elles interviendront dans l'avenir grâce à de nouveaux systèmes de conversion/stockage de nature photoélectrochimique. Parmi ces derniers on peut distinguer deux types : un système mixte original, à jonctions à la fois solide-solide et solide-liquide en cours de développement, connu sous le nom de "projet Texas Instrument", et, à plus long terme, les nombreux systèmes à jonctions uniquement solide-liquide appelés cellules photo-électrochimiques.

Les travaux de Recherche et Développement sont très actifs dans chacun de ces trois domaines, que nous allons rapidement parcourir au cours de cette conférence en insistant tout particulièrement sur les concepts essentiels qui leur sont liés.

Nous suivrons le plan suivant :

1. stockage électrochimique par batteries d'accumulateurs (en série avec le générateur photovoltaïque) ; état actuel de la question.
2. conversion/stockage par un système mixte photovoltaïque-électrochimique : le projet Texas Instrument, en développement.
3. conversion/stockage photoélectrochimique par des systèmes à jonctions photovoltaïques solide-liquide : état actuel des recherches.

#### 1. Stockage électrochimique par batteries d'accumulateurs : état actuel de la question

a) Les batteries au plomb développées jusqu'à ces dernières années étaient uniquement destinées à trois usages :

- démarrage des véhicules : fournir pendant un temps court la puissance nécessaire, en recharge continue entre temps.
- usages industriels : traction des chariots électriques : décharge à 80 % dans la journée, recharge la nuit (régularité d'utilisation).
- alarmes et secours : l'accumulateur est constamment sous tension de charge, décharge uniquement occasionnellement en cas de panne ou d'alerte.

Il en ressort que l'accumulateur au plomb qui a été conçu pour une de ces trois utilisations n'est pas parfaitement adapté au stockage photovoltaïque, qui se caractérise par :

- des cycles de durées aléatoires liés à l'ensoleillement
- des décharges de profondeurs aléatoires (la batterie est rarement complètement chargée)
- une exigence d'entretien minimum en site isolé.

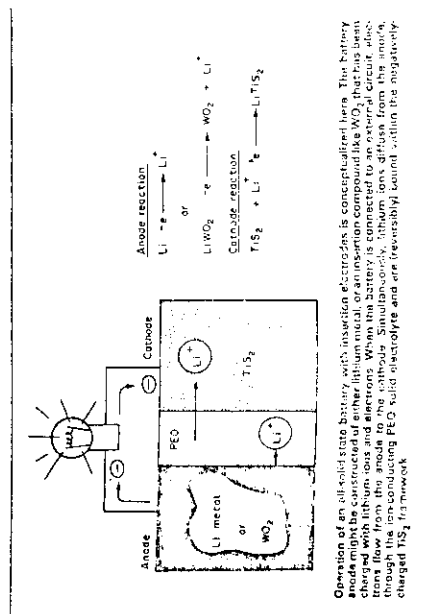
Entre 1975 et 1980 premières améliorations : batteries "stationnaires" à faible taux d'auto-décharge et à faible entretien (grilles de plomb sans antimoine). Les batteries de démarrage ont été aussi utilisées à cause de leur prix de revient.

## Most important storage systems

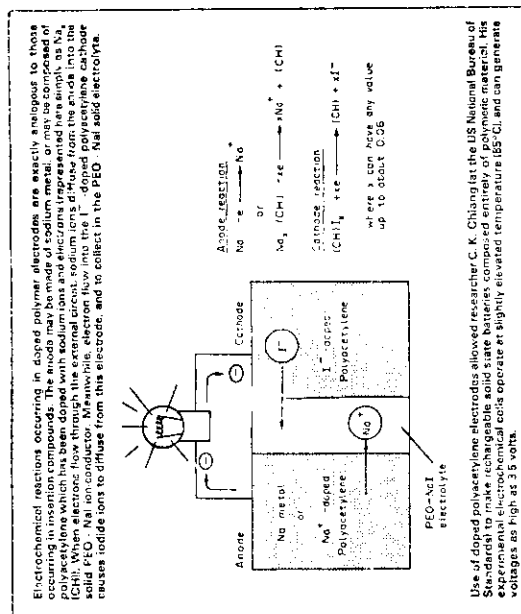
	PbO <sub>2</sub> /Pb	Ni/Cd	Ni/Fe	Zn/Cl <sub>2</sub>	Al/Cl <sub>2</sub>	Zn/air	Na/S	Li/CH <sub>3</sub>
Electrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	KOH	KOH	aqueux	sel fondu	KOH	solide	sel fondu
Etat actuel de développement	Largement développé : charge/décharge stockage jusqu'à 1-2 MW	Large-ment développé : charge/décharge stockage jusqu'à 1-2 MW	En développement : pont de traction	Proto-type	Labora-toire	Proto-type	Proto-type	Labora-toire
Température	25°C	25°C	25°C	50°C	180°C	40-70°C	300-350°C	350°C 120°C
Tension en circuit ouvert	2,1V	1,3V	1,4V	2,1V	2,0V	1,6V	2,1V	2-3 V
Energie massique moyenne (Wh/kg)	30	30	50	90		100	180-200	150
Coût des matières actives par kWh Base 1 : PbO <sub>2</sub> /Pb	1	10	3	0,3	0,2	0,3	0,2	2,4 env.

# ACCUMULATEURS ETUDES EN LABORATOIRE A ELECTROLYTE SOLIDE POLYMERE POLYOXYDE D'ETHYLENE PEO

## ELECTRODES DE COMPOSES D'INSERTION LITHIUM - COMPOSE D'INSERTION



## ELECTRODES DE POLYMERES CONDUCTEURS POLYACETYLENES DOPES



Les travaux de R. et D. visent à mettre au point des batteries pour le stockage de l'électricité photovoltaïque solaire ayant les caractéristiques suivantes :

- durée de vie : 10 - 15 ans (cycles aléatoires)
- rendement énergétique : 80 %
- taux d'autodécharge : 2 - 3 % par mois
- période sans entretien : 12 - 15 mois
- prix de revient minimum.

Ce type nouveau d'accumulateurs pourrait apparaître en 1987. Toutefois l'accumulateur au plomb est actuellement le plus apte au stockage photovoltaïque à cause de son prix de revient et de l'état avancé de sa technologie.

b) L'accumulateur nickel-cadmium dont la technologie est également avancée, n'a d'avantages qu'en raison de sa faible baisse de caractéristique avec la température. Autrement, son coût, son faible rendement en énergie et son taux important d'auto-décharge ne le qualifie pas vraiment pour cet usage.

c) Les accumulateurs du futur, dont les plus importants sont regroupés dans le tableau 1 à côté des deux précédents, sont à un stade plus ou moins avancé de développement.

En consultant le tableau, on se rend compte que le type d'accumulateur qui allie à une tension aussi élevée que celle de l'élément de batterie au plomb (2,1 V) une énergie massique importante (180 - 200 Wh/kg) et un coût des matières actives (sodium et soufre) particulièrement faible (cinq fois moins que pour l'élément au plomb) est l'accumulateur Na/S. Son développement est retardé par des problèmes liés à la sécurité au niveau de la fiabilité du séparateur en alumine des compartiments anodique (Na liquide) et cathodique (S liquide), la batterie opérant à haute température. Le développement de ce type de batteries est plus avancé pour l'utilisation en traction qu'en batteries stationnaires, mais elles pourraient servir au stockage dans un avenir assez lointain.

Les autres types d'accumulateurs souffrent de difficultés de développement diverses, dues à une trop forte auto-décharge (Ni/Fe, mais excellente endurance en cyclage pour la traction), à la corrosivité des matières actives ( $\text{Cl}_2$  dans  $\text{Zn}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}/\text{Cl}_2$ ), à des courts-circuits par les dendrites du zinc ( $\text{Zn}/\text{Cl}_2$ ,  $\text{Zn}/\text{Air}$ ). Le dernier type  $\text{Li}/\langle \text{H} \rangle$  dans lequel  $\langle \text{H} \rangle$  est un composé d'insertion tel que  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , polyacétylène  $(\text{CH})_x$ , ont des tensions pouvant, en pleine charge, atteindre 3 V par élément. Ils n'existent qu'au stade du laboratoire.

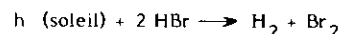
## 2. Conversion/stockage par un système mixte photovoltaïque - électrochimique : le projet Texas Instrument

Dans le cas du stockage par des batteries d'accumulateurs classiques l'énergie électrique fournie par l'installation photovoltaïque est stockée sous forme d'enthalpie libre chimique, les deux systèmes étant en série : panneau solaire + batteries électrochimiques.

Texas Instrument développe une approche originale pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire en énergie électrique, thermique et chimique dans un système intégré dont le principe est décrit dans la Figure jointe.

Les sous-systèmes sont :

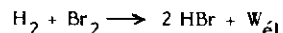
- le **convertisseur solaire électrochimique** via l'électrolyse de l'acide bromhydrique :



- le **stockage de H<sub>2</sub>** sous forme d'hydruide solide

- l'**échangeur de chaleur**

- la **pile à combustible**, qui restitue l'énergie stockée sous forme d'électricité en utilisant la réaction :



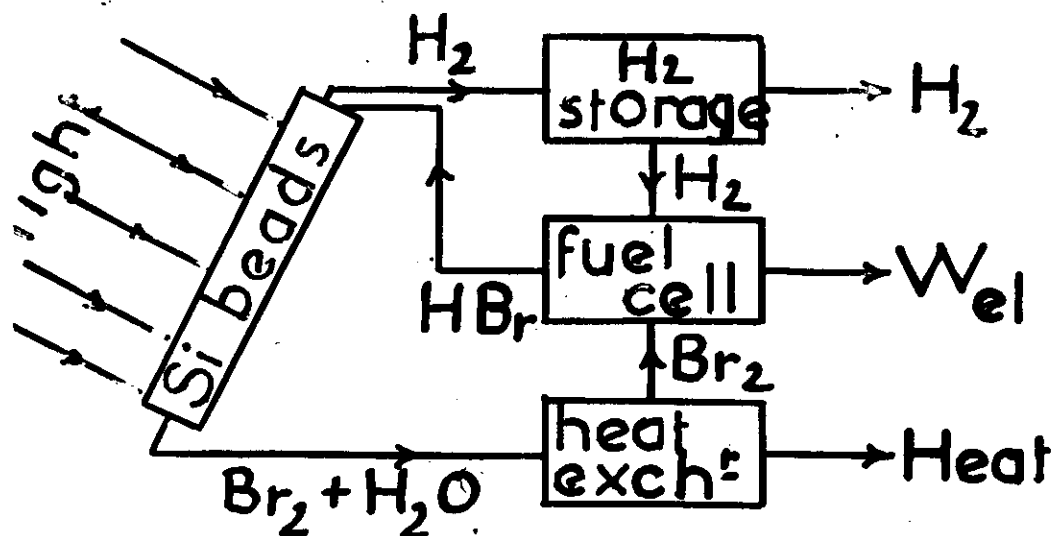
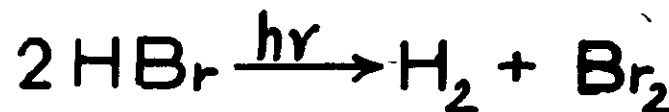
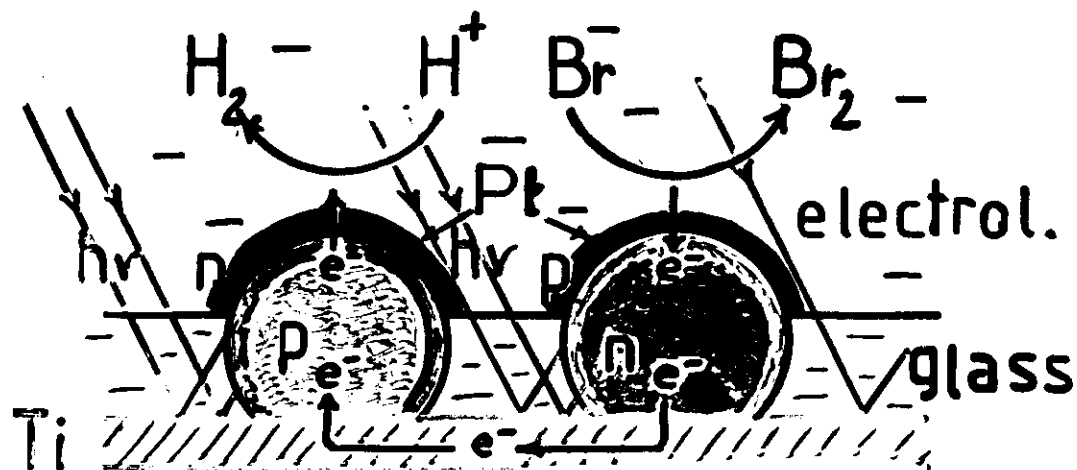
et en reproduisant HBr qui est recyclé dans le convertisseur.

Le sous-système principal est évidemment le convertisseur. Il est constitué de panneaux plans en verre dans lequel sont incrustés des rangées de billes de silicium n et p dopées au bore ou au phosphore pour former des jonctions p/n et n/p. Les sphères sont court-circuitées entre elles par un revêtement métallique (Ta, par exemple) réalisant un contact chimique avec le sein de chaque sphère au dos du panneau. La face avant est au contact d'une solution de HBr à 48 %, et illuminée par la lumière solaire à travers le liquide. Un dépôt mince de platine à la surface des sphères joue un rôle uniquement électrocatalytique.

En opération, les photons sont absorbés par le silicium soit directement soit par réflexion et diffusion depuis la matrice de verre environnante, produisant des paires électrons-trous. Les électrons se dirigent vers les cathodes (billes à peau n), où ils réduisent les ions H<sup>+</sup> en H<sub>2</sub>. Aux anodes (billes à peau p), Br<sup>-</sup> transfère au silicium un électron et s'oxyde en Br<sub>2</sub>.

Un séparateur, non représenté, favorise le transport de H<sup>+</sup> et Br<sup>-</sup>, tout en empêchant Br<sub>2</sub> d'atteindre les cathodes. Le brome reste en solution pour être drainé vers la pile à combustible à la demande. L'hydrogène étant gazeux, se sépare de la solution, et va vers le dispositif de stockage. Celui-ci est constitué de certains alliages métalliques pouvant absorber de grandes quantités d'hydrogène en formant un hydruide solide.

# TEXAS INST. PROJECT



$\eta \sim 13\%$

La firme fait état d'un système de démonstration récemment testé trois jours consécutifs. Ce système contenait 2,5 m<sup>2</sup> de rangées de billes alimentant une pile à combustible de 300 W. Les rendements de conversion étaient de solaire à électrique 2,2 %, et thermique 4,8 %, soit au total 7,0 %. Les prévisions sont, respectivement, 7,5 %, 7,0 % et 14,5 %.

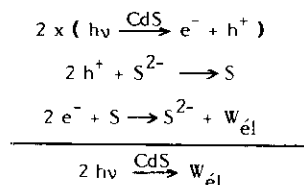
Le principal problème technologique semble être celui dû à la forte corrosivité de HBr et de Br<sub>2</sub>. La pile à combustible H<sub>2</sub>/Br<sub>2</sub>, quant à elle, atteint un rendement de 85 - 88 % suivant la puissance. Le système, quand il sera au point, est sensé pouvoir fonctionner 20 ans (?) sur un toit fournissant 90 % de l'énergie nécessaire à une habitation type pour un prix de revient en-dessous de ce qui existera probablement en matière d'énergie solaire.

### 3. Conversion/stockage photoélectrochimique par des systèmes à jonctions photovoltaïques solide-liquide : état actuel des recherches

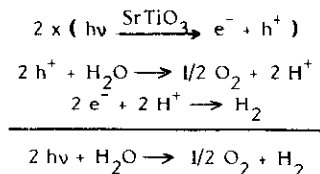
La jonction semiconducteur/électrolyte se comporte comme une jonction SCHOTTKY dans laquelle l'électrolyte joue un rôle analogue à celui d'un métal. Sous illumination, la jonction peut être le siège d'un effet photovoltaïque permettant la conversion directe de l'énergie lumineuse (solaire) soit en électricité soit en un combustible.

Une cellule (ou pile) photoélectrochimique est composée de l'électrode semiconductrice sensible (anode si le semiconducteur est n, cathode si il est p) associée à une contre électrode métallique ou de graphite. On peut aussi concevoir des cellules photoélectrochimiques à deux électrodes semiconductrices sensibles, n et p. L'électrolyte doit contenir un couple rédox capable d'échanger des charges aux électrodes.

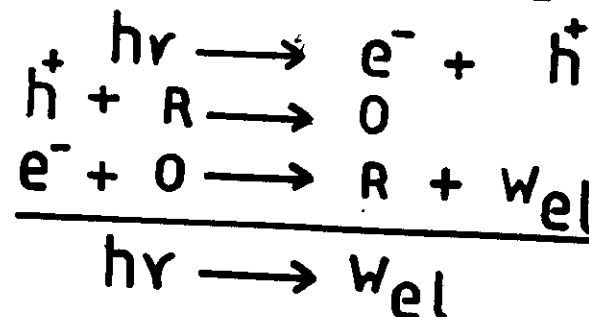
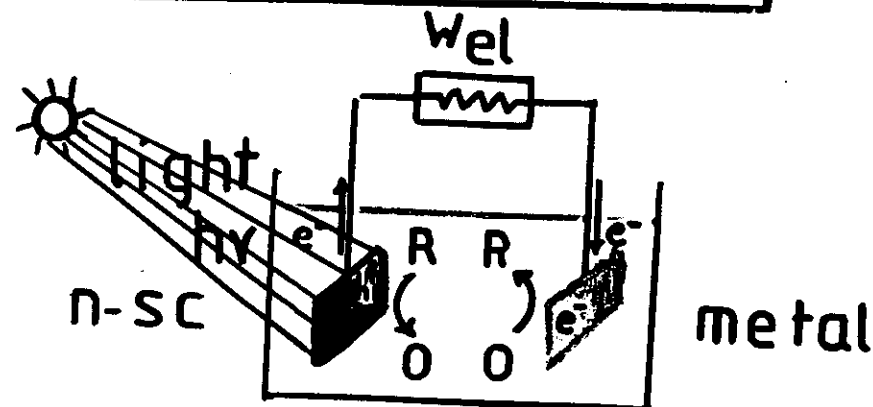
A titre d'exemple, citons la pile photoélectrochimique CdS/Na<sub>2</sub>S, S, NaOH/C. Le couple rédox est le couple soufre/ion sulfure S/S<sup>2-</sup>, et le mécanisme est le suivant :



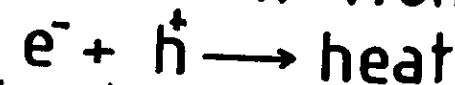
Les composants du couple rédox étant régénérés, le bilan net est la conversion de l'énergie photonique en énergie électrique. On peut aussi faire en sorte que une au moins des réactions d'électrodes produise un combustible qu'on recueille. A titre d'exemple, citons la cellule de photoélectrolyse de H<sub>2</sub>O : SrTiO<sub>3</sub>/NaOH/Pt. Les couples rédox mis en jeu sont ici ceux de l'eau (NaOH n'assurant que la conductibilité et fixant le pH) : O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O à l'anode (SrTiO<sub>3</sub>) et H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> à la cathode (Pt) :



## ADVANCED PECs



For higher efficiencies prevent  
surface + grain boundaries  
recombinations



- electrolyte

- etching

- surface modif!

# EXEMPLES

$\text{CdS}/\text{Na}_2\text{S}, \text{S}, \text{NaOH}/\text{C}$   
 $\text{CdSe}/\text{Na}_2\text{S}, \text{S}, \text{NaOH}/\text{C}$

crystal 7.5% ceramic 5.3-7%  
 chem. etching + Cd surf doping

$\text{-GaAs}/\text{K}_2\text{Se}, \text{Se}, \text{KOH}/\text{C}$   
 crystal 12% film 7.8%  
 surface modified:  $\text{Ru}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$  ads.

$\text{-InP}/\text{VCl}_3, \text{VCl}_2, \text{HCl}/\text{C}$   
 crystal 11.5% surface oxide

Surface Physical Chemistry  
 key for stable efficient  
 Solar Cells

Ref: Heller (Bell Tel) 1981

On voit que le bilan net est la photoélectrolyse de  $\text{H}_2\text{O}$ ; c'est à dire la conversion de l'énergie photonique en hydrogène.

Les avantages inhérents à ces systèmes sont leur simplicité (la jonction est obtenue par simple immersion), la possibilité d'utiliser des semiconducteurs polycristallins (avec lesquels la jonction solide/liquide est parfaite) sous forme de films minces obtenus par évaporation thermique, sputtering, pulvérisation réactive (spray) et même peinture. On peut aussi utiliser non pas des cellules à électrodes macroscopiques mais des poudres semiconductrices métallisées: chaque grain fonctionne comme une microcellule sur lequel se dégagent les produits de la photoélectrolyse qu'il faut ensuite séparer.

Les difficultés de mise au point de ces systèmes résident dans leur manque de stabilité et dans les pertes de rendement dues aux piégeages des porteurs et aux recombinaisons dans les états de surface ou près de la surface. Pour des raisons thermodynamiques, les semiconducteurs à petits gaps les mieux adaptés à l'utilisation efficace du spectre solaire sont instables parce qu'ils se photocorrodent. On tente de palier à cette instabilité par des modifications de surface (telle que le greffage de films polymères). D'autres voies consistent soit à sensibiliser par des colorants les semiconducteurs à large gap (mais on se heurte alors au manque de stabilité du colorant), soit à rechercher de nouveaux matériaux intrinsèquement stables (lamellaires, oxydes mixtes). En ce qui concerne les pertes de rendements on tente de réduire le taux de recombinaisons par des traitements de surface (attaques chimiques, adsorptions d'adatoms, films d'oxydes).

Ces généralités étant posées, nous allons décrire brièvement les systèmes publiés par la littérature scientifique récente qui paraissent représenter l'état le plus avancé de l'art en la matière, étant entendu qu'aucun d'eux n'a encore franchi le seuil du laboratoire.

## 1. Systèmes autorégénérants de conversion directe en électricité

Il semble que les résultats les plus prometteurs aient été obtenus aux Bell Laboratories (HELLER):

- $\text{CdSe}/\text{Na}_2\text{S}, \text{S}, \text{NaOH}/\text{C}$ : cristal 7,5 %, céramique 5,3 - 7 %; attaque chimique + enrichissement de la surface en Cd.
- $\text{n-GaAs}/\text{K}_2\text{Se}, \text{Se}, \text{KOH}/\text{C}$ : cristal 12 %, film 7,8 %; surface modifiée par  $\text{Ru}^{3+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  adsorbés.
- $\text{p-InP}/\text{VCl}_3, \text{VCl}_2, \text{HCl}/\text{C}$ : cristal 11,5 %; oxyde en surface.

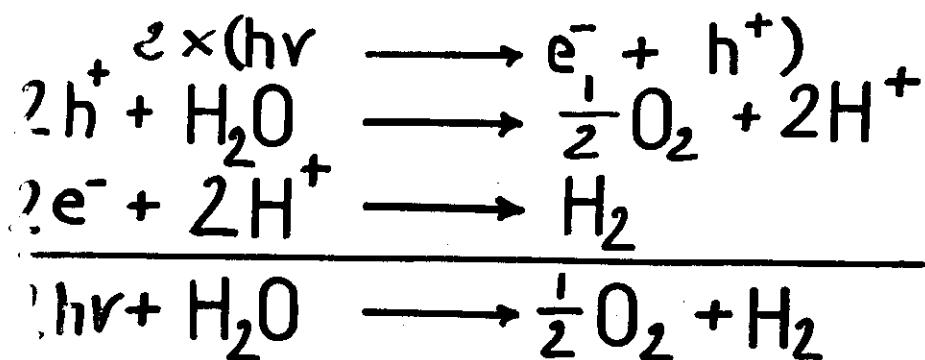
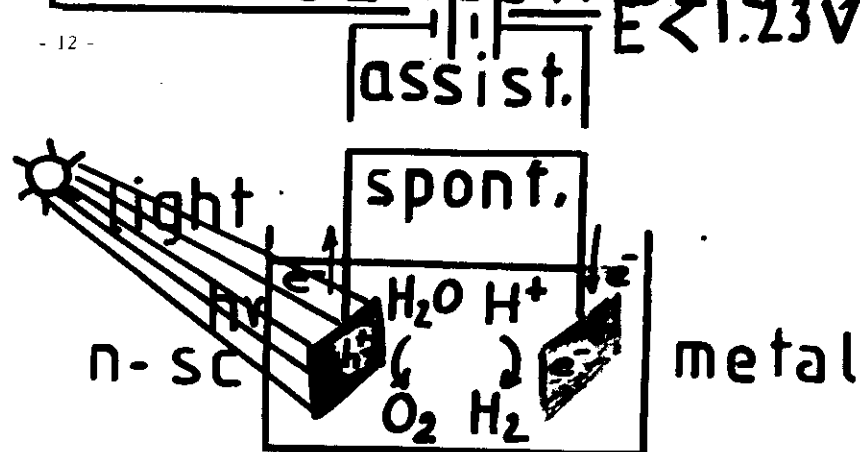
## 2. Systèmes de photoélectrolyse de $\text{H}_2\text{O}$

- $\text{p-InP}/\text{HCl}, \text{KCl}/\text{Pt}$ : cristal 12 %; recouvrement de la surface par Ru, Rh ou Pt; tension d'assistance 0,64 V (minimum 1,23 V en électrolyse ordinaire).

Ces résultats ne sont pas exhaustifs et des systèmes à base de peinture  $\text{CdSe}, \text{Te}_{(1-x)}$  atteignant 8 % de rendement ont été décrits. En ce qui concerne des matériaux nouveaux citons certains oxydes mixtes tels que par exemple  $\text{SrTiO}_3$  fortement dopé à Zr pour donner  $\text{SrTi}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_3$ , et les lamellaires type  $\text{MoS}_2$ .

# PHOTOELECTROLYSIS

- 12 -



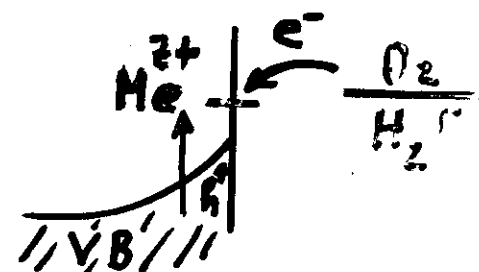
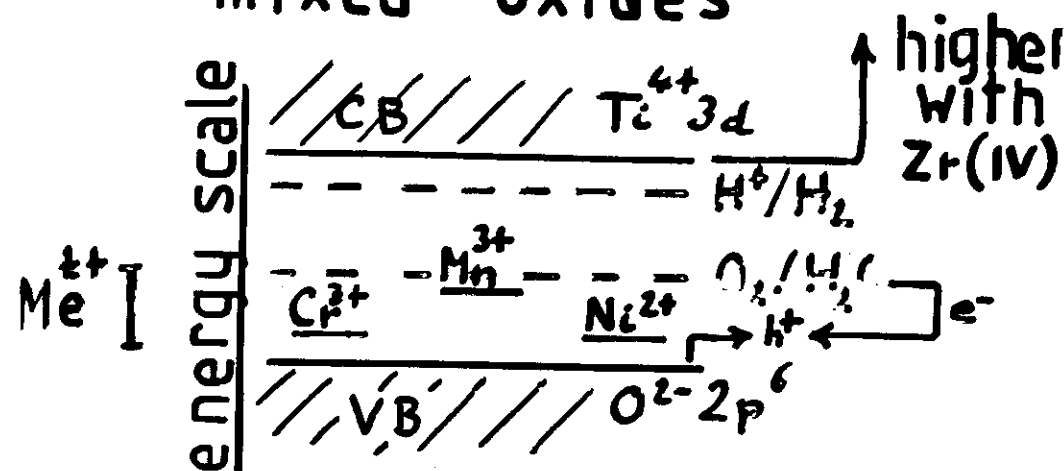
P-Inp(Ru)/HCl KCl/Pt

12% assist. 0.64 V

# NEW MATERIALS

for water photoelectrolysis

mixed oxides



Tested :  $SrTi_{0.75}Zr_{0.25}O_3$   
 $MnTiO_3$   
 $NaCeTi_2O_6$

Ref. Goodenough (Oxford)

# PHOTOINTERCALATION

conversion and storage



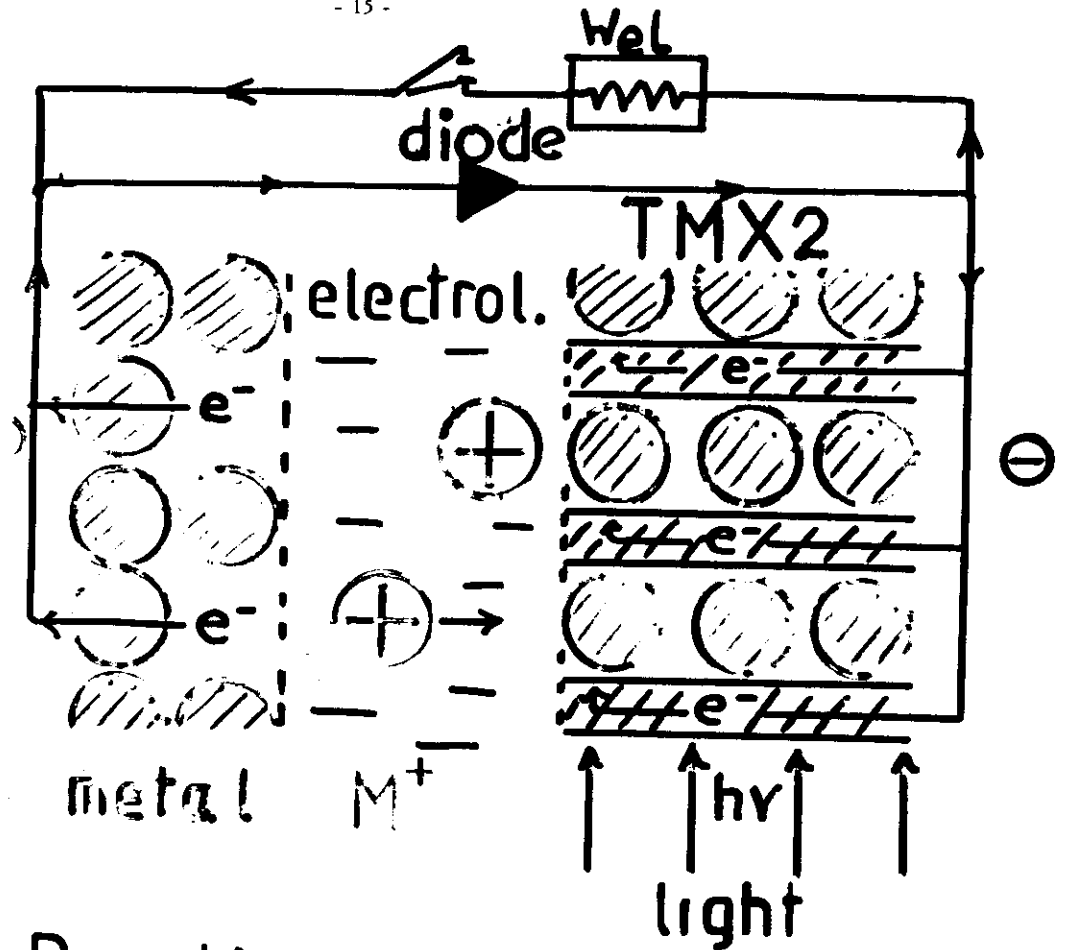
Layer compounds like  
TiS<sub>2</sub>, ZrSe<sub>2</sub>

intercalate metals like  
Li, trans., Cu Fe ....

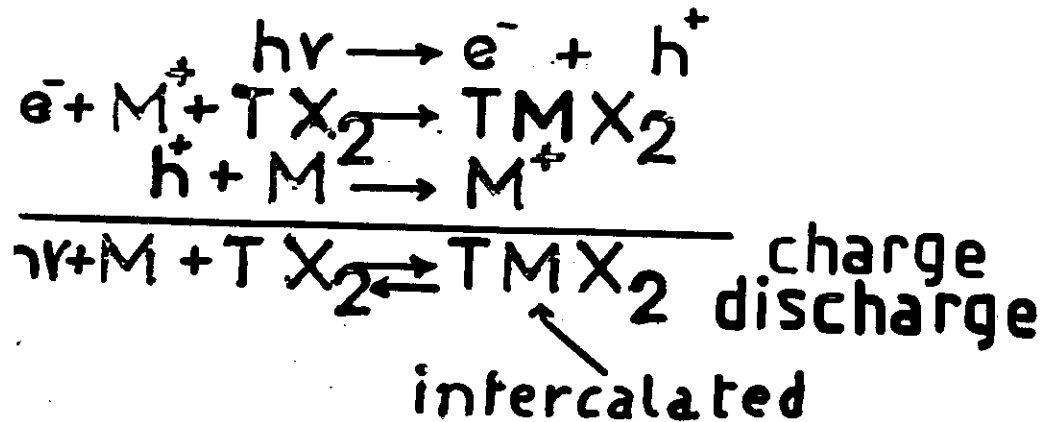
Prospective:

simplicity  
electrolyte wet or  
solid

Ref: TRIBUTSCH (Berlin)



Reactions:



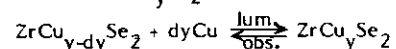


### 3. Systèmes de conversion/stockage

Une approche intéressante, qui retient l'attention de la communauté scientifique, est celle de la conversion et du stockage simultanés de l'énergie solaire au moyen de réactions électrochimiques induites par la lumière et produisant des composés d'intercalation de matériaux semiconducteurs lamellaires. Ces systèmes, aussi simples que les précédents, seraient mieux adaptés à l'utilisation sous éclairage irrégulier, puisque l'énergie solaire non utilisée serait stockée en leur sein.

Les semiconducteurs lamellaires qui conviendraient sont des dichalcogénures de métaux de transition  $TX_2$  ( $T = Zr, Hf$  et  $X = S, Se$ ), pouvant intercaler entre leurs feuillets un métal  $M = Li, Cu, Fe, \dots$  pour former le composé d'intercalation  $TM_xX_2$ , avec  $0 < x < 1$ . La cellule photoélectrochimique complète serait simplement l'association :  $M/M^+/TM_xX_2$ , où  $M^+$  est un ion en solution du métal ( $M^+ = Li^+, Cu^+, Fe^{2+} \dots$ ).

La transformation globale au sein de la cellule serait alors, en prenant l'exemple d'une cellule  $Cu/Cu^+/ZrCu_ySe_2$  :



La réaction de gauche à droite constitue le processus de stockage (charge sous lumière), et la réaction spontanée de droite à gauche le processus de conversion (décharge à l'obscurité, comme dans une batterie classique). Si la faisabilité de tels systèmes semble avoir été démontrée, il y a encore loin d'ici à leur application.

### Conclusion

Nous venons de survoler rapidement l'ensemble des domaines où l'électrochimie intervient dans la conversion et le stockage de l'énergie solaire. L'engouement manifesté il y a quelques années pour les systèmes électrochimiques a fait place à la reconnaissance de la nécessité d'un vaste effort de recherches fondamentales portant sur les matériaux et les mécanismes aux électrodes, tant en ce qui concerne les batteries d'accumulateurs électrochimiques classiques que les systèmes photoélectrochimiques.

### BIBLIOGRAPHIE

#### Articles spécialisés :

- P. CHARTIER, "Energie solaire : l'alternative électrochimique", IIe Séminaire sur l'énergie solaire, Trieste, septembre 1980, page 541.
- P. CHARTIER, "Le stockage électrochimique de l'électricité et son application au stockage de l'énergie photovoltaïque solaire", IIIe Séminaire sur l'énergie solaire, Trieste, septembre 1982, page 381.
- G. DALIBARD, "L'accumulateur au plomb de l'industrie photovoltaïque", ibid., page 399.
- A.J. APPLEBY, "The energy crisis : an electrochemical viewpoint", J. Electroanal. Chem., 118, 90, 1981 (décrit le Projet Texas Instrument).
- I. TRACHTENBERG, "The Texas Instrument Solar Energy System", 35e Congrès de la Société Internationale d'Electrochimie, Berkeley, août 1984.
- A. HELLER "Conversion of sunlight into electrical power and photoassisted electrolysis of water in photoelectrochemical cells", Acc. Chem. Res., 14, 154, 1981.

- G. BIN-DAAR, M.P. DARE-EDWARDS, J.B. GOODENOUGH et A. HAMNET, "New anode materials for photoelectrolysis", J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 79, 1199, 1983.

- H. TRIBUTSCH, "Photointercalation : possible application in solar energy devices", Appl. Phys., 23, 61, 1980.

#### Ouvrages de synthèse récents :

- sur les batteries électrochimiques : "Modern batteries", C.A. VINCENT, B. SCROSATI, M. LAZZARI et F. BONINO, Edward Arnold, Baltimore, 1984.

- sur la photoélectrochimie : "Energy resources through photochemistry and catalysis", M. GRÄTZEL, Academic Press, New York, 1983.

