

# Stockage de l'électricité : élément clé pour le déploiement des énergies renouvelables et du véhicule électrique

*Marion Perrin est directrice de laboratoire à l'Institut national de l'énergie solaire (CEA, Bourget-du-Lac). Elle travaille en particulier sur le stockage de l'énergie en développant de l'intelligence pour les batteries, comme présenté dans ce chapitre.*

Comme il est montré tout au long de cet ouvrage, l'évolution de la consommation de l'énergie, notamment avec l'introduction des énergies intermittentes et le développement du véhicule électrique (voir le **Chapitre de J.-P. West**) entraîne obli-

gatoirement l'utilisation du stockage électrique, le besoin de lisser la production et la nécessité de modifier les réseaux de transport de l'électricité, d'où le développement des réseaux intelligents, comme le développe le **Chapitre de S. Henry**.

On dispose actuellement de nombreuses technologies pour stocker l'électricité, mais aucune ne résout complètement tous les problèmes, et il sera nécessaire d'utiliser ce qu'on appelle un « mix », dans lequel la chimie a de nombreux apports.

## 1 Le stockage dans le contexte énergétique

### 1.1. La répartition de la consommation d'énergie

Rappelons que les énergies fossiles représentent encore 85 % de l'énergie commerciale finale consommée, les 15 % restants venant de la biomasse, de l'hydroélectricité et « autres sources », incluant les nouvelles énergies renouvelables comme l'éolien et le photovoltaïque (*Figure 1*).

En France (*Figure 2A*), 50 % de l'énergie consommée est électrique ; 43 % de l'énergie est consommée dans le résidentiel tertiaire, le second poste de consommation étant le transport pour 32 %, tandis

que l'industrie ne représente que 23 % (*Figure 2B*).

Même si la désindustrialisation peut expliquer ce dernier chiffre, il apparaît clairement que de nombreux efforts peuvent et doivent être fournis du côté de la consommation des ménages. Si l'on examine dans ce cas comment se répartissent les postes de consommation, on constate que le chauffage représente 44 % et la voiture 32 %<sup>1</sup> (*Figure 2C*).

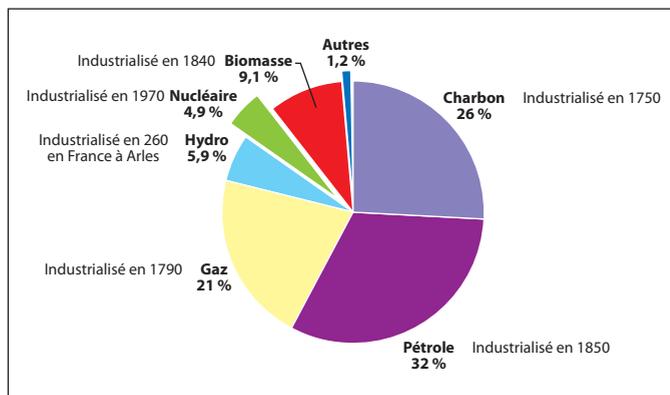
L'énergie électrique représente quasiment la moitié de l'énergie primaire consommée dans les pays développés et cette consommation électrique est en croissance régulière, si l'on exclut les aléas de PIB dont on souffre depuis quelque temps.

Le second poste de consommation énergétique est lié au transport, mais il faut

1. Au sujet de la consommation des ménages français, voir aussi l'ouvrage : *La chimie et l'habitat*, Chapitre de D. Quénard. Coordonné par Minh-Thu Dinh-Audouin, Danièle Olivier et Paul Rigny, EDP Sciences, 2011.

Figure 1

Répartition par nature de l'énergie commerciale consommée dans le monde en 2008.



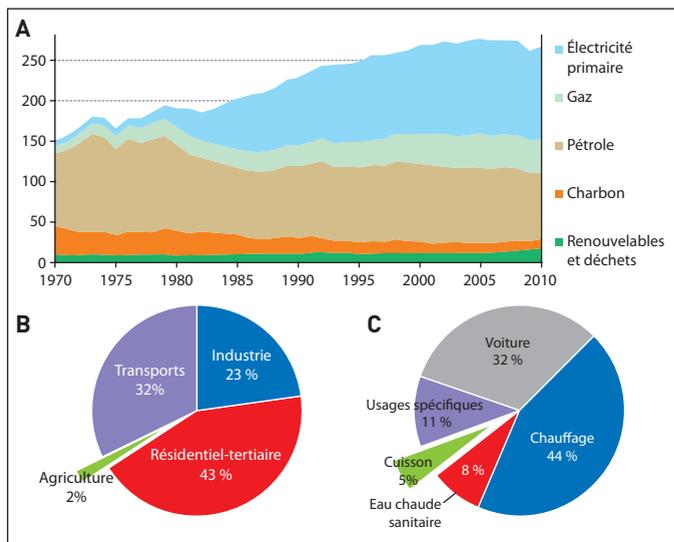


Figure 2

Consommation d'énergie en France.

A. Consommation d'énergie primaire (Mtep). B. Consommation d'énergie finale. C. Consommation d'énergie par poste d'un ménage.

Source : Le bilan énergétique de la France pour 2007, Direction générale de l'énergie et des matières premières/ Observatoire de l'énergie (DGEMP/OE).

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/fileadmin/documents/>

diminuer ce poste, d'une part pour limiter les émissions de gaz à effet de serre, d'autre part pour limiter la dépendance énergétique aux énergies fossiles. Le passage partiel au véhicule électrique est donc nécessaire, au moins *a minima* avec une certaine quantité d'hybridation.

Enfin, l'envolée des prix du pétrole accentuera certainement les proportions de l'énergie électrique consommée, ce qui justifie le développement d'une production renouvelable d'électricité.

S. Henry). La **Figure 3** montre les proportions au niveau européen et confirme une pénétration accrue des énergies renouvelables (entre 60 et 80 GW en Allemagne) qui n'ira pas sans quelques petites difficultés potentielles qu'il faudra résoudre, inhérentes à leur caractère non contrôlable et insuffisamment prévisible.

Un premier exemple en est donné par la production (en

Figure 3

Nouvelles capacités de production d'énergie installées en 2011, en Union européenne.

Source : EPIA/EWEA. Bruxelles, 21 mars 2012, 7<sup>e</sup> Séminaire EPIA Market.

## 1.2. Le stockage, conséquence du développement des énergies renouvelables

En 2011, les nouvelles capacités de production d'énergies renouvelables installées en France se situent principalement dans le photovoltaïque, puis à un degré moindre dans l'éolien, et au même niveau dans le gaz (voir Chapitre de

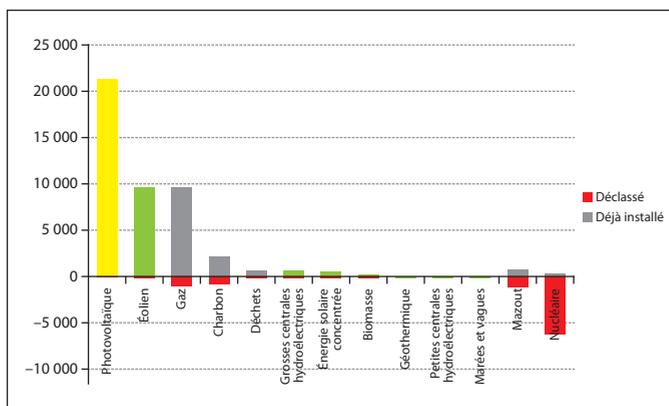
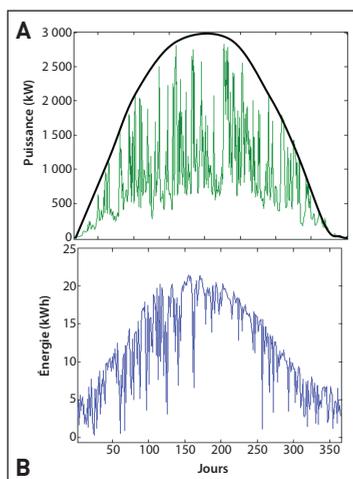


Figure 4

L'énergie photovoltaïque, exemple d'énergie renouvelable intermittente.

**A.** Production sur une journée (nuageuse) d'un système de 3 kWc en Corse. **B.** Production quotidienne sur une année du même système.



kilowattheures) sur une journée nuageuse d'une centrale de 3 kilowatts-crête<sup>2</sup> en Corse (kWc) (Figure 4A, courbe verte), constituée par la couverture d'une toiture. On constate déjà qu'on est loin de la courbe en cloche idéale que l'on est en droit d'attendre d'une production photovoltaïque...

Sur une année, ce même système a une productivité représentée par la courbe bleue (Figure 4B), l'abscisse représentant chaque jour de l'année, depuis le 1<sup>er</sup> janvier jusqu'au 31 décembre. Cette courbe montre une forte saisonnalité de la production photovoltaïque, en opposition avec la saisonnalité de consommation française, plus forte en hiver qu'en été. De plus, la courbe verte de la production quotidienne est à mettre en regard de la courbe de consommation

2. kWc = kilowatt-crête : puissance maximale pouvant être fournie dans les conditions standard [ensoleillement, température, répartition spectrale du rayonnement].

quotidienne montrée dans la Figure 4C du Chapitre de S. Henry (avec un pic le midi et un pic encore plus fort le soir).

En matière de production éolienne, les problèmes sont semblables (Figure 5). La consommation sur un mois est en bleu et la production éolienne en rose sur ce même mois. On observe par ailleurs les inflexions quotidiennes, avec le pic du midi, le pic du soir plus élevé que le pic du midi, et donc la non-adéquation entre la production éolienne et la consommation sur le réseau.

Le développement de la pénétration des énergies renouvelables impliquerait donc une meilleure adéquation entre la production et la consommation (Figure 6). Or, les énergies renouvelables sont peu prédictibles, non contrôlables par essence et intermittentes. La limite possible de leur introduction dans le réseau en France est fixée à 30 % en puissance instantanée de la capacité d'un réseau, donc de ses moyens de production. Cette limite a été déjà atteinte à Mayotte et à la Réunion, pour la production photovoltaïque et éolienne. Il faut savoir qu'en Allemagne, plus en avance que la France dans ce domaine, il y a même eu en mai 2012 une heure de la journée où 50 % de la puissance appelée sur le réseau a été couverte par de la production photovoltaïque – mais il faut noter que cette journée était un dimanche, que la demande était faible et qu'au même moment, il n'y avait pas de production éolienne.

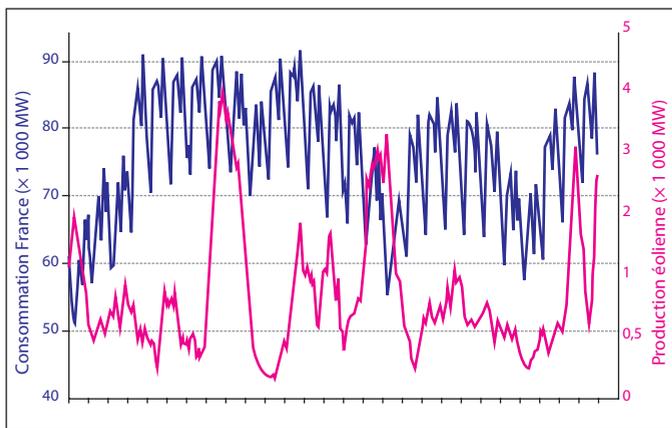


Figure 5

Consommation (bleu) et production éolienne (rose) sur un mois.

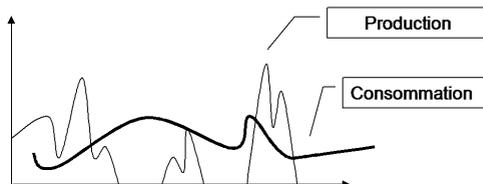
Source : RTE



Figure 6

Pour augmenter la pénétration des énergies renouvelables, on doit chercher une adéquation entre la production et la consommation.

Source : CEA



Le stockage électrique apparaît donc nécessaire pour disposer d'une fourniture continue dans un système autonome. C'est notamment le cas de l'électrification rurale, où il y a nécessairement besoin d'avoir un stockage pour faire l'adéquation entre la demande et la production, ou pour disposer d'une fourniture prédictible, *a minima*. Le stockage permettra d'accroître la pénétration des énergies renouvelables dans les réseaux.

La **Figure 7** montre cependant que le stockage des énergies renouvelables n'est pas la

seule solution pour améliorer la gestion de la consommation d'énergie.

La première chose à faire est évidemment de ne pas consommer l'énergie dont on n'aurait pas besoin potentiellement. Les économies d'énergie sont donc le premier vecteur d'adéquation entre l'offre et la demande.

La deuxième solution est d'améliorer la gestion de la demande. Par exemple, avec des panneaux photovoltaïques sur le toit pour auto-consommer l'énergie photovoltaïque, le plus efficace énergétiquement

Figure 7

Les solutions et leurs coûts pour réduire la consommation de l'énergie.

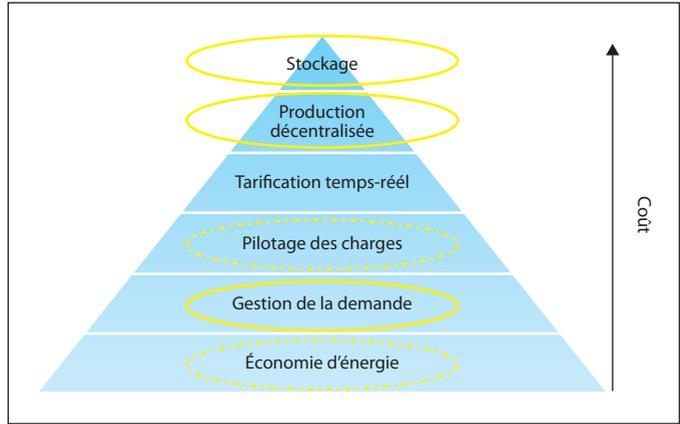


Figure 8

Le véhicule électrique, un siècle d'histoire ! De la Jamais Contente (A, B), construite juste avant les années 1900, avec sa batterie au plomb Fulmen® (C) inventée par Gaston Planté (D), aux véhicules électriques du XXI<sup>e</sup> siècle. Entre 2 et 4 millions de véhicules électriques devraient être mis en circulation en France d'ici 2020, soit environ 5-10 % du parc national.

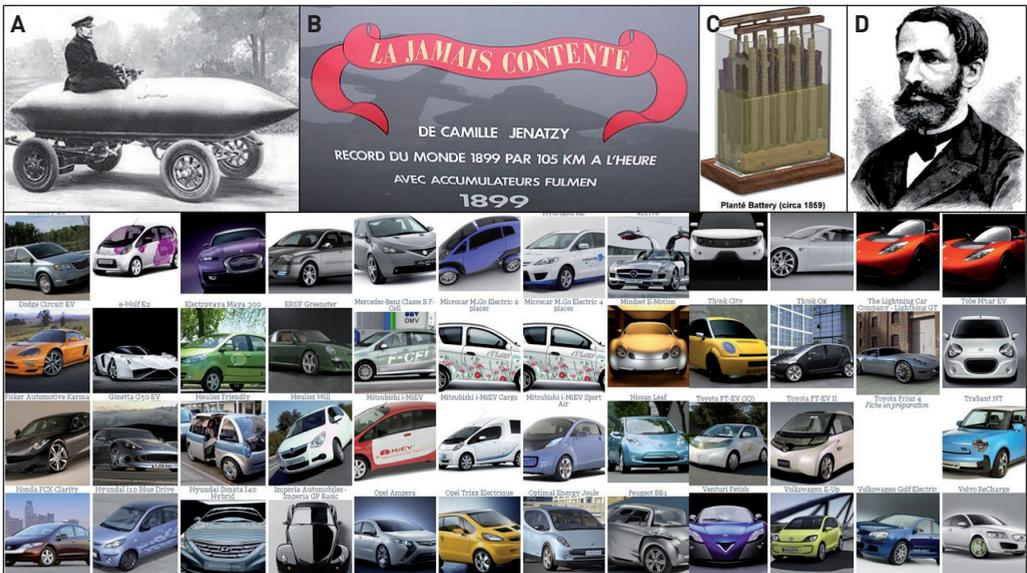
Source : <http://greenunivers.com/>

est d'essayer de décaler les usages à un moment synchrone avec la production. Au-delà, on peut piloter les charges et obtenir une tarification en temps réel.

Le stockage ne vient qu'en dernier ressort et reste encore ce qui est le plus coûteux. De plus, il faut pouvoir stocker une quantité d'énergie suffisante afin de garder la flexibilité (Figure 7).

### 1.3. Le stockage et l'autonomie du véhicule électrique

Le véhicule électrique n'est pas une invention qui date d'aujourd'hui : la Figure 8 montre la Jamais Contente, qui a été construite juste avant les années 1900 ; elle a été conduite par Camille Jenatzy, et son record du monde de 1899 était de 105 km/h, en utilisant des batteries Fulmen®.



Il s'agissait de batteries au plomb, illustrées sur la **Figure 8** par la cellule du français Gaston Planté, mise au point en 1859. Les batteries au plomb présentent encore un potentiel non négligeable aujourd'hui.

La **Figure 8** illustre aussi la gamme des prototypes de véhicules électriques qui sortent sur le marché. Les prévisions, optimistes, sont la sortie d'ici 2020 d'une moyenne de 3 millions de véhicules, soit entre 5 et 10 % du parc national. Un calcul simple montre que si la recharge d'un véhicule électrique demande une puissance de 3 kW, la recharge de 3 millions de véhicules en circulation nécessitera 9 GW si tous les utilisateurs se rechargent au même moment, ce qui représente à peu près 10 % de la puissance installée du parc de génération français. En recharge lente, 3 kW est la recharge conventionnelle, mais les recharges rapides seront de 42 kW, et même jusqu'à 70 kW et au-delà si les autonomies augmentent et que l'on vise une recharge en 5 minutes. Au niveau de la puissance souscrite pour l'abonnement du particulier actuellement, avec

un véhicule du type Toyota® hybride rechargeable, il est difficile, en rentant chez soi, de pouvoir à la fois cuisiner (avec des plaques et four électriques) et recharger le véhicule, compte tenu des abonnements existants, ce qui oblige à s'adapter. Il faudra dans tous les cas prendre conscience de ces nombreux petits problèmes auxquels l'utilisateur sera confronté.

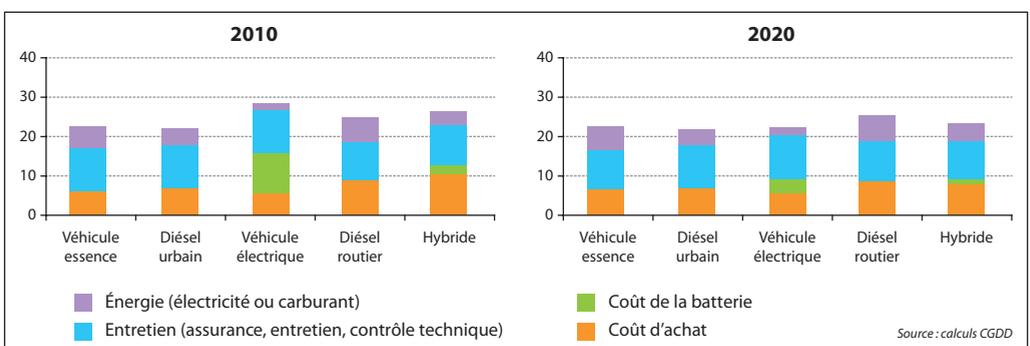
Mais le principal frein à l'adoption du véhicule électrique est l'autonomie jugée encore insuffisante. Nous sommes habitués à avoir 800 km d'autonomie avec un plein, alors que les véhicules électriques n'ont qu'entre 80 et 250 km d'autonomie dans le meilleur des cas, ce qui est jugé trop faible par la moyenne des conducteurs. Pourtant, comme le déplacement moyen quotidien pour 80 % des personnes est de 16-17 km, cette autonomie devrait être suffisante pour ce type d'usage.

Le deuxième frein majeur est le coût, en particulier celui de la batterie. La **Figure 9** représente la répartition selon les postes du coût des différents véhicules en 2010, ainsi que les prévisions pour 2020. En 2010, la partie verte, qui

**Figure 9**

Répartition du coût en centimes d'euros par kilomètre des véhicules électriques, en 2010 et prévus en 2020.

Source : Calculs CGDD



représente le coût de la batterie, est prédominante dans le véhicule électrique ; on espère qu'elle diminuera en 2020.

L'**Encadré « Coût moyen d'une batterie lithium-ion »** permet de faire une évaluation rapide du coût moyen d'une batterie lithium-ion pour un véhicule électrique. Le coût actuel des batteries est de l'ordre de 500 € par kWh. Un véhicule électrique consomme de l'ordre 100 Wh par kilomètre ; pour une autonomie de 200 km, en prenant un rendement de 80 %, il faudrait prévoir une énergie embarquée de 25 kWh, donc un coût de 12 500 €, ce qui est énorme par rapport à la valeur du véhicule. On espère cependant une réduction de ce coût d'un facteur deux dans les cinq prochaines années, ce qui permet d'imaginer un « pack » batterie autour de 5 000 à 7 500 €, ce qui est encore beaucoup, mais à comparer avec l'investissement de la totalité des pleins que l'on ferait avec un véhicule thermique.

## 2 Le stockage électrique

Le développement des énergies renouvelable passe donc

par le stockage de l'électricité, avec dans le cas du véhicule électrique, le problème du coût encore prohibitif.

Stocker de l'électricité, c'est stocker de l'énergie et cela peut paraître facile : il suffit d'avoir une réserve de fioul, un réservoir d'essence, du charbon, ou encore éventuellement une pile électrique qu'on peut percuter à l'instant où l'on en a besoin. Mais pour l'électricité, les choses sont plus compliquées.

### 2.1. Les technologies de stockage existantes

Le schéma supérieur de la **Figure 10** donne les technologies de stockage existantes, avec sur la première ligne, le nombre de transformations que l'énergie électrique doit subir pour être stockée dans la technologie en question.

La première illustration correspond aux condensateurs qui stockent l'électricité par force électrostatique, donc sans transformation de l'énergie électrique en quelque autre forme d'énergie que ce soit.

De la même façon, dans les supraconducteurs, les électrons entrent, tournent en continu dans une boucle supraconductrice et peuvent ensuite ressortir à l'instant où ils sont sollicités.

Ce sont les deux moyens de stockage de l'électricité qui ne nécessitent pas de transformation.

Ensuite, sont illustrés les moyens de type mécanique dans lesquels l'électricité est transformée en énergie mécanique, puis retransformée en électricité : c'est typiquement

#### COÛT MOYEN D'UNE BATTERIE LITHIUM-ION POUR UN VÉHICULE ÉLECTRIQUE

Consommation : 100 Wh/km sortie batteries

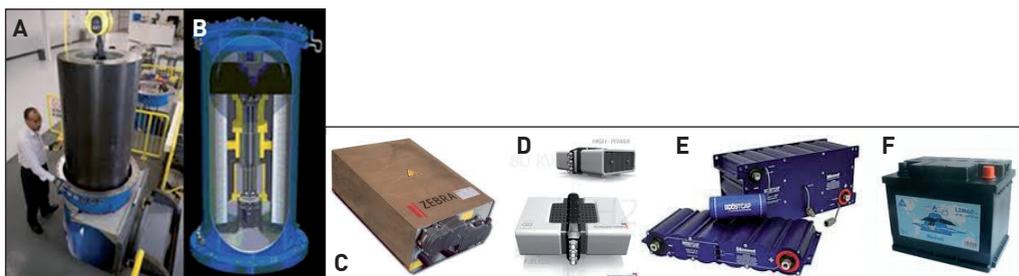
Pour une autonomie de 200 km : 25 kWh (rendement 80 %)

Masse actuelle : 250 kg

Coût actuel batterie : 500 €/kWh  $\rightarrow 25 \times 500 = 12\,500$  €

Réduction attendue d'un facteur 2 sous cinq ans  $\rightarrow$  grâce à la chimie

0		2		2		2		3		4
Direct		Mécanique		Électrochimique			Thermique		Électrochimique	
		Statique	Dynamique							
condensateur	Supra-conducteur à anneau de stockage	Pompage-turbinage : pompe alimentée par centrale électrique	Volant d'inertie	Batterie basse tension	Batterie haute tension	Pile à combustible H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	Eau chaude	Périphérique PCM	Moteur H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>	
		 Pression atmosphérique						 a) Vapeur d'eau (100 bars) b) LiF/NaF fondus		



le cas du pompage-turbinage. L'exemple en est : un lac en haut, avec une retenue d'eau en bas ; on turbine quand on a besoin d'électricité et l'on pompe pour remonter l'eau dans le barrage quand on en a trop. C'est la référence en matière de stockage, car le moyen le moins coûteux et le plus utilisé à l'heure actuelle. Cela manque cependant de flexibilité car les sites d'implantation disponibles ne sont plus très nombreux, mais cette technologie représente une importante variable d'ajustement à l'heure actuelle, sur notre réseau existant.

Un deuxième type de stockage est celui sous forme d'énergie cinétique : le volant d'inertie. Une masse est mise en rotation, puis freinée afin de soutirer l'énergie quand on a besoin d'électricité. L'illustration représente ici un volant développé par Beacon Power®. Trois PME en France se lancent dans le

développement des volants d'inertie.

Les trois autres technologies sont des technologies électrochimiques, où l'électricité est transformée en énergie chimique, puis retransformée en électricité au moment où cela est nécessaire. La première illustration représente la batterie au plomb Steco®, qui est le dernier fabricant de batteries au plomb indépendant en France.

Viennent ensuite les batteries haute température de type sodium-chlorure de nickel ou sodium-soufre, qui fonctionnent entre 280 et 320 °C. On peut trouver un fabricant de sodium-soufre au Japon, et deux fabricants de sodium-chlorure de nickel, l'un en Italie et l'autre aux États-Unis.

Viennent enfin les piles à combustible, illustration de la chaîne hydrogène : l'hydrogène est produit par électrolyse de l'eau, puis transformé

**Figure 10**

*Les technologies de stockage existantes. Schémas des technologies de stockage d'énergie en haut figurent les nombres de transformations.*  
Source : CEA

de nouveau en énergie électrique avec l'oxygène de l'air au sein d'une pile à combustible.

Citons aussi le stockage de l'électricité par voie thermique, qui présente un gros potentiel, que ce soit avec les matériaux à changements de phase ou avec d'autres cycles thermochimiques (non représenté dans la *Figure 10*).

## 2.2. Le stockage électrochimique : les batteries

### 2.2.1. Rappel du fonctionnement d'une batterie

Une batterie convertit l'énergie d'une réaction chimique d'oxydo-réduction en énergie électrique (*Figure 11*). Dans le cas d'un système rechargeable (accumulateur électrochimique ou pile), à la recharge, on réalise la réaction inverse.

Pour qu'elle se produise, la réaction chimique nécessite le transfert d'électrons par un

circuit externe à la batterie, c'est ce qui alimente le réseau de consommation.

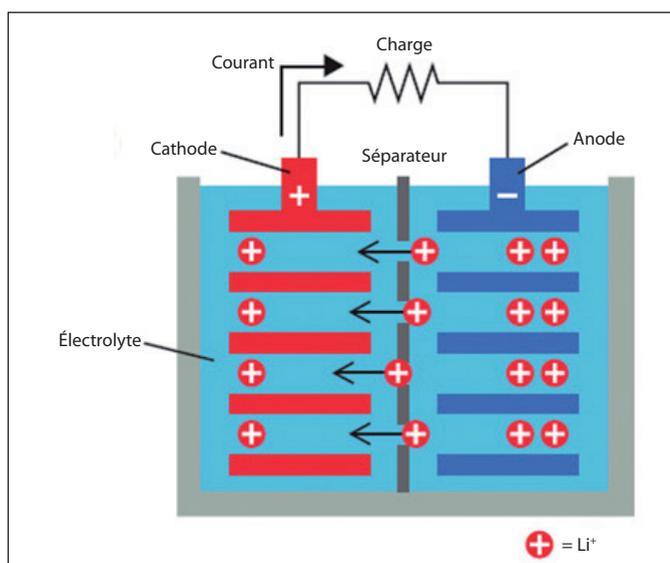
Dans le cas d'un système rechargeable, la batterie est rechargée par le processus inverse. Un oxydant d'un couple redox 2 réagit avec un réducteur du couple redox 1, dans la mesure où ils ont une différence de potentiel. Le pouvoir oxydant du couple  $Ox_2/Red_2$  devant être supérieur à celui du couple  $Ox_1/Red_1$  (*Figure 12*).

Dans une batterie, l'élément unitaire est la cellule (*Figure 13*). Une batterie est une association en série ou en parallèle de plusieurs cellules. Par exemple, la batterie que l'on trouve dans les voitures thermiques est une batterie au plomb ; elle fait 12 volts (V), et l'élément unitaire fait 2 V. Une batterie au plomb de voiture est donc la mise en série de six cellules de 2 V.

Dans une cellule de batterie (*Figure 14*), pendant la décharge, l'anode est l'électrode

Figure 11

Schéma de fonctionnement d'une batterie. Une batterie est un appareil qui convertit directement l'énergie chimique contenue dans ses matériaux actifs en énergie électrique au moyen d'une réaction électrochimique d'oxydo-réduction.



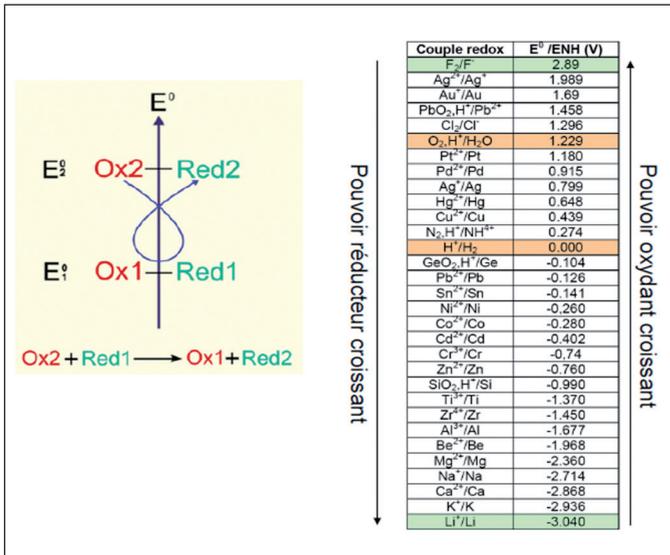


Figure 12

Réaction d'oxydo-réduction (redox) entre un oxydant et un réducteur. Le tableau classe les couples oxydant/réducteur en fonction de leurs pouvoirs oxydant et réducteur.

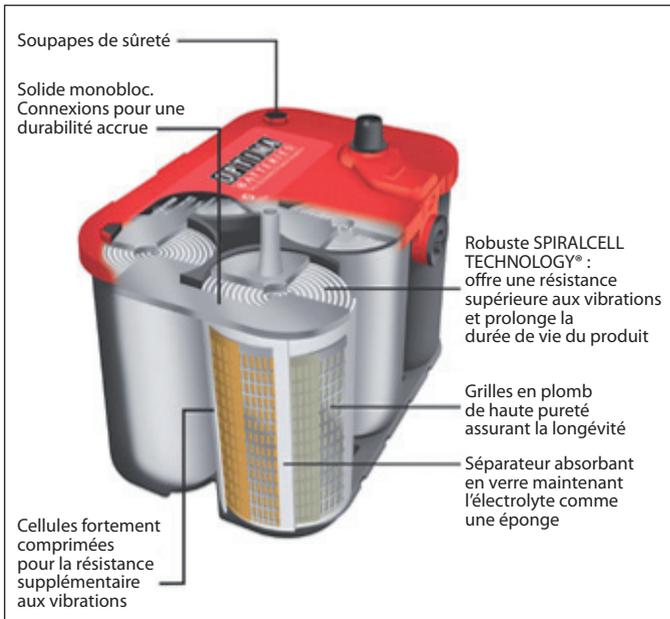


Figure 13

Schéma d'une batterie. Même si le terme « batterie » est communément employé, l'élément électrochimique de base est la cellule. Une batterie consiste en une ou plus de ces cellules connectées en série, en parallèle, ou les deux, selon la tension et la capacité désirées. D'une manière générale, on considère la « batterie » et non la « cellule » comme le produit qui est vendu ou fourni à l'utilisateur.

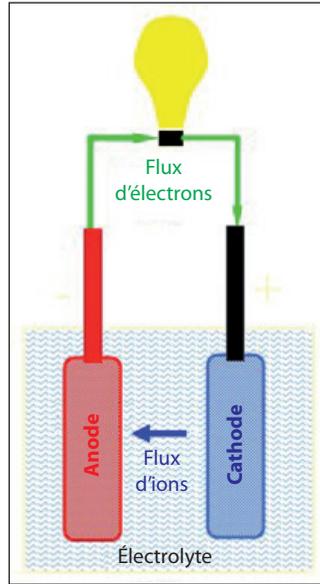
Source : [www.adnauto.fr](http://www.adnauto.fr)

où le réducteur 1 fournit les électrons au circuit extérieur, et la cathode est l'électrode où l'oxydant 2 capte les électrons du circuit extérieur. La différence de potentiel est toujours dans le même sens. Dans la cellule entre les deux électrodes, se trouve un électro-

lyte qui assure la conduction ionique. Afin d'illustrer le fonctionnement d'une batterie, examinons une courbe de décharge sur la Figure 15 (partie supérieure). Pendant la décharge, on soutire un courant constant (courbe rouge) ; la tension

Figure 14

Schéma d'une cellule. L'anode (en décharge) ou électrode négative – le réducteur – fournit les électrons au circuit extérieur et est oxydée durant la réaction électrochimique. La cathode (en décharge) ou électrode positive – l'oxydant – reçoit les électrons du circuit extérieur et est réduite durant la réaction électrochimique. L'électrolyte (un conducteur ionique) permet le transfert de charge (ions) à l'intérieur de la cellule entre l'anode et la cathode.



### 2.2.2. L'optimisation des batteries

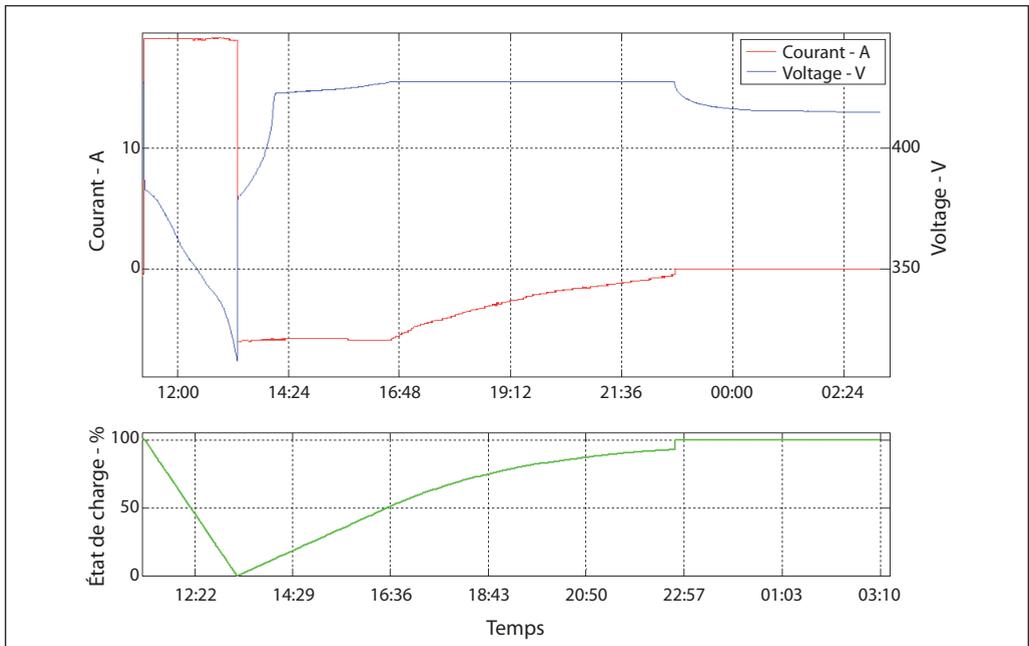
Les combinaisons les plus avantageuses des matériaux d'anode et de cathode sont celles qui donneront à la fois de la légèreté et une différence de potentiel élevée, donc une grande densité d'énergie, ainsi qu'une grande capacité de stockage. L'optimisation est cependant toujours difficile, car il faut aussi prendre en compte des problèmes de réactivité avec les autres composants, des problèmes potentiels de sécurité et le coût.

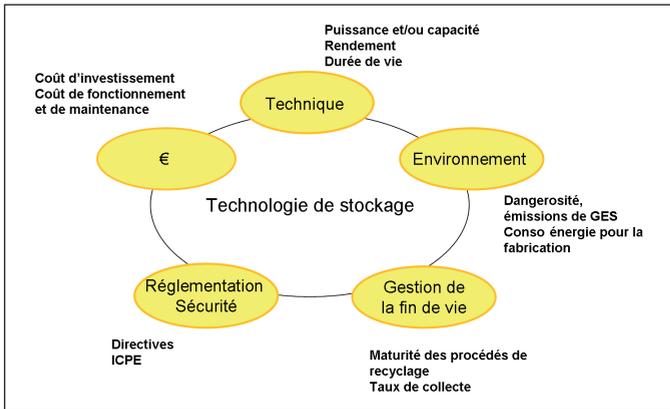
Le choix de la technologie pour une application donnée est basé sur des critères techniques (de puissance, de capacité, de rendement), des critères de coût, de calcul du rapport entre le coût d'investissement et la durée de vie pour avoir un coût de

Figure 15

Une courbe de charge et de décharge classique d'une batterie.

(courbe bleue) s'effondre pendant le soutirage du courant. Puis quand on passe en charge, on remonte progressivement la tension.





**Figure 16**

Les critères de choix de la technologie de stockage d'énergie.

possession, puis un coût au kWh déchargé (Figure 16).

Les réglementations en matière de sécurité doivent être respectées ; celle relative au stockage de l'électricité en France est drastique. Il existe une réglementation ICPE (Installations classées pour l'environnement) qui traite spécifiquement des installations d'accumulateurs, notamment des stations de charge d'accumulateurs de plus de 50 kW (ce qui représente des installations de relativement faible puissance).

Enfin, la gestion de la fin de vie et du recyclage doit également être prise en compte ; à chaque fois qu'un nouveau produit est développé, il faut analyser le cycle de vie qui y est associé, et donc prévoir et prévenir la dangerosité ainsi que les impacts environnementaux.

**2.2.3. Quelques exemples des apports de la chimie à l'amélioration des performances des batteries**

Les recherches menées portent sur l'utilisation de matériaux de faibles coûts et abondants dans la mesure du

possible, ainsi que sur l'augmentation des performances par le choix judicieux de matériaux spécifiques et sur la sécurisation intrinsèque. Par exemple, si l'on compare une batterie lithium-ion contenant des oxydes de cobalt telle que celle d'un téléphone portable, avec une batterie lithium-ion possédant une électrode positive en phosphate de fer, le second modèle présente une sécurité intrinsèque plus élevée que l'autre.

Le procédé de fabrication joue aussi un rôle important.

L'utilisation et la gestion électrique des batteries peuvent permettre d'améliorer grandement la durée de vie en la protégeant contre les dégradations et en assurant une sécurisation extrinsèque de la technologie.

En dernier lieu, la chimie interviendra beaucoup dans tout le recyclage.

**• Les batteries au plomb**

La Figure 17 représente en « éclaté » les composants d'une batterie au plomb. L'électrode positive est en dioxyde de plomb et l'électrode négative en plomb.

Figure 17

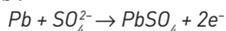
Schéma éclaté d'une batterie au plomb.

En décharge, nous observons :

- à l'électrode positive une réduction du dioxyde de plomb  $PbO_2$ , qui se transforme en sulfate de plomb :

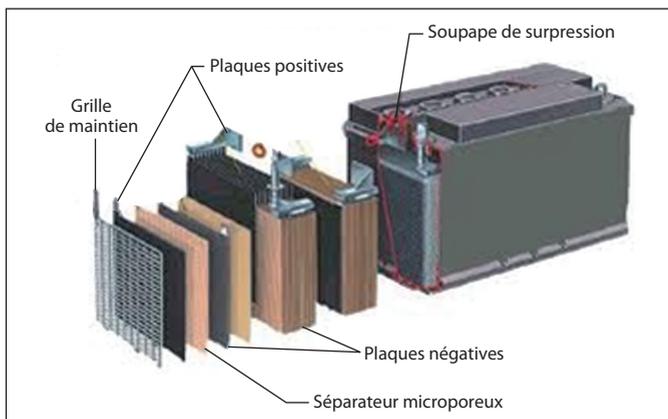


- à l'électrode négative une oxydation du plomb, qui se transforme aussi en sulfate de plomb :



Source :

<http://www.seatronic.fr/conseil/batterie-theorie.php>



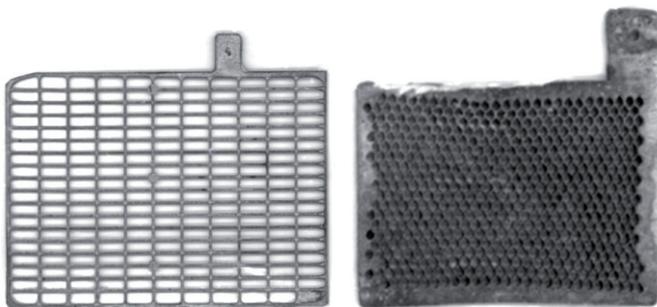
En décharge, ces deux composants réagissent avec de l'acide sulfurique utilisé comme électrolyte, pour former des sulfates de plomb. La batterie au plomb pourrait théoriquement permettre une autonomie du véhicule de plus de 300 km pour une batterie de 250 kg car elle possède une densité énergétique théorique de 167 Wh/kg. Toutefois, cette densité énergétique est dégradée par le fait que, pour obtenir une batterie fonctionnelle de durée de vie acceptable, de nombreux autres matériaux ont été ajoutés, et l'on cherche à réduire en particulier les composants passifs tels que les grilles, les pôles et le contenant. La densité énergétique est en

pratique de l'ordre de 35 à 40 Wh/kg.

Une des orientations de ce type de recherche consiste par exemple à remplacer la grille de plomb, qui sert de collecteur, par une grille en carbone vitreux très léger (Figure 18) mais fragile, que l'on protège par un revêtement électro-déposé de plomb. Le carbone est un conducteur relativement bon ; par rapport au plomb, on perd peu en conductivité, mais, grâce à la structure en nid d'abeille, on obtient une meilleure tenue mécanique qu'avec une grille en plomb. Ce dispositif permet d'augmenter la densité énergétique d'un facteur deux, en passant de 30-40 Wh/kg pour les batteries avec grilles de plomb

Figure 18

Grilles en carbone vitreux : des performantes accrues par rapport aux batteries au plomb.



conventionnelles, à 60-80 Wh/kg avec cette nouvelle technologie de collecteur.

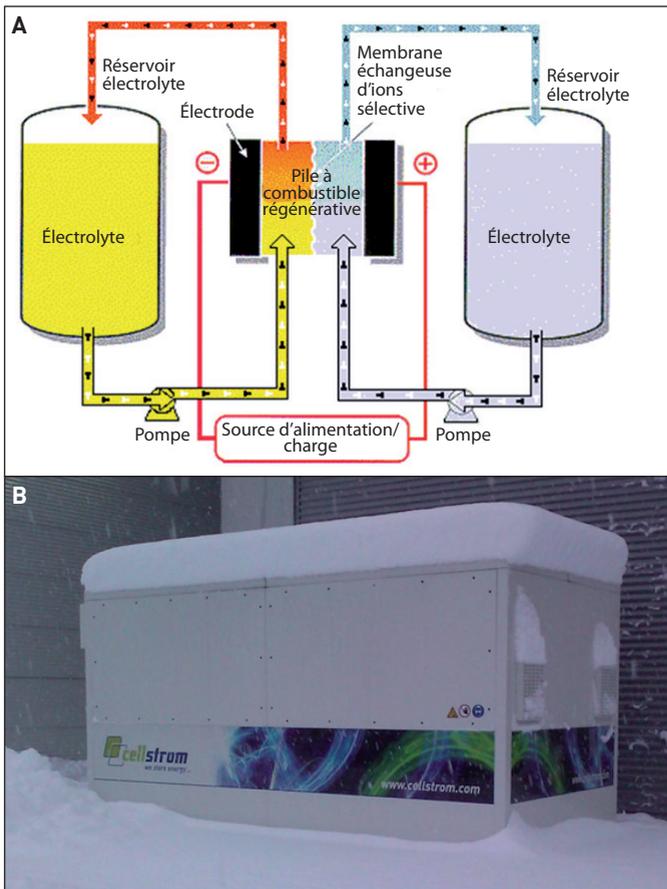
Enfin, cette structure d'électrode augmente le rapport matière active/grille et améliore l'utilisation des matières actives plomb (Pb) et oxyde de plomb ( $PbO_2$ ). La plus grande surface de contact entre la matière active de l'électrode positive  $PbO_2$  et la grille améliore aussi la durée de vie de ces plaques.

• **Les batteries à circulation d'oxydo-réducteur (redox)**

Les batteries à circulation d'oxydo-réducteur sont un deuxième axe de travail pu-

rement chimique pour améliorer les performances du stockage (*Figure 19*), en particulier pour en réduire le coût. L'ensemble fonctionne comme une pile à combustible. La réaction électrochimique se déroule dans un réacteur, et deux réservoirs d'électrolytes dimensionnent la quantité d'énergie qui est disponible. Ces électrolytes sont pompés et mis en circulation dans le réacteur.

L'avantage de ce dispositif est de pouvoir ainsi découpler l'énergie récupérable et la puissance, ce qui est impossible dans les autres technologies. L'autre



**Figure 19**

Schéma de principe du fonctionnement d'une batterie à circulation d'oxydo-réducteur (A). Ce type de batterie est appliqué dans la distribution de l'énergie électrique (lissage réseau, alimentation de secours, site isolé). B. Batterie redox installée à l'INES.

avantage est le faible coût de cette technologie : sous réserve d'un important ratio énergie sur puissance, ce coût est limité à celui de l'électrolyte dans le réservoir, lesquels sont généralement des oxydes en solution dans un acide, ce qui est peu onéreux.

L'inconvénient réside néanmoins dans le pompage, qui conduit à une chute de la densité d'énergie, ou une puissance, qui est limitée. Pour l'instant, ce type de batterie reste encore onéreux ; la promesse des 150 € par kWh n'a pas été tenue, et l'on observe en outre une autodécharge élevée.

Afin de résoudre ces problèmes, un axe de recherche envisagé est la batterie redox à circulation à base de plomb, avec comme électrolyte de l'acide méthane sulfonique (Figure 20). L'acide méthane sulfonique est considéré comme un « acide vert » qui remplace l'acide sulfurique avec l'avantage de permettre une mise en solution des ions  $Pb^{2+}$ , c'est-à-dire de remplacer les sulfates de plomb ( $PbSO_4$ ) formés dans les batteries au plomb standard par des ions  $Pb^{2+}$  en solution. Ces derniers sont

communs à l'électrode positive et à l'électrode négative, et un seul réservoir électrolytique est nécessaire dans ce cas. Il n'y a donc qu'un seul système de pompage, et pas besoin de membrane. Cela conduit à un système considérablement simplifié et à plus bas coût.

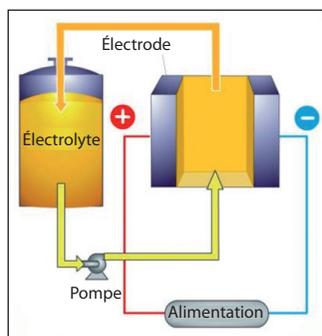
#### • Les accumulateurs lithium-ion

Les accumulateurs lithium-ion sont ceux qui répondent potentiellement le mieux à tous les besoins, aussi bien pour leur capacité à subir des cycles de charge et décharge nombreux (cyclabilité) que pour la densité énergétique, sur les véhicules électriques comme en stationnaire. Leur inconvénient demeure leur prix très élevé.

Le principe de fonctionnement (Figure 21) repose sur l'intercalation et la désintercalation d'ions lithium dans l'électrode négative en graphite, et sur la désintercalation et l'intercalation d'un ion lithium dans un oxyde de cobalt ou de manganèse lithié à l'électrode positive. Depuis leur commercialisation en 1991, des progrès notables en matière de densité énergétique ont été réalisés. On obtient maintenant 140 Wh/kg à l'heure sur des batteries standard et il existe déjà des prototypes à 300 Wh/kg à l'échelle élément. Ces batteries ont révolutionné le paysage du stockage et, actuellement, des véhicules électriques en sont déjà équipés, en remplacement des batteries nickel-cadmium d'autant d'une quinzaine d'années. Les recherches menées actuellement pour améliorer les

Figure 20

Batterie redox à circulation PB/AMS : électrolyte d'acide méthane-sulfonique (AMS) ; sans membrane ; un seul pompage ; un seul réservoir électrolytique ; système « bas coût » (Pb) ; rendement énergétique 60-70 % ; tension d'une cellule 1,6 V.



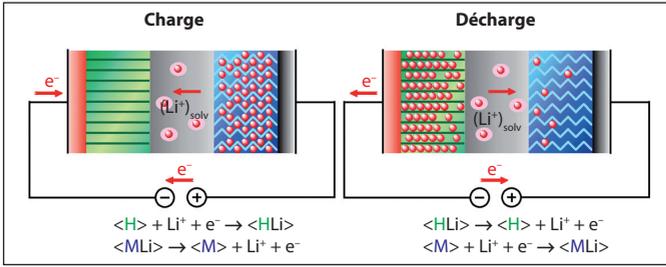
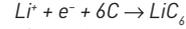


Figure 21

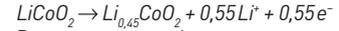
Accumulateurs Li-Ion (premier système commercialisé graphite/ $\text{LiCoO}_2$ , par Sony en 1991).

Principe : rocking-chair :

– électrode négative :



– électrode positive :



De nouveaux couples

électrochimiques en cours de

développement :  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  et  $\text{LiFePO}_4/\text{LiC}_6$ .

performances des batteries au lithium ont pour objectifs :

- d'augmenter la durée de vie : l'un des moyens est d'utiliser des électrodes négatives en titanate, en remplacement du graphite, les titanates apportant une cyclabilité très importante ;
- de minimiser les coûts en utilisant des électrodes positives de phosphate de fer ;
- d'augmenter la densité d'énergie ;
- de rechercher de nouveaux couples redox : on remplace le couple lithium-graphite par le couple lithium-air. Or, comme on n'embarque pas l'air mais

seulement un catalyseur de la réaction, ce sont autant de volume et de masse économisés. On utilise aussi des couples lithium-soufre ou des électrodes négatives hautes densités comme le silicium.

#### 2.2.4. Le recyclage des batteries lithium-ion

Le recyclage des batteries lithium-ion est aussi un problème important dans lequel la chimie a un apport majeur comme on peut le voir sur la **Figure 22**, qui représente les différentes étapes d'un recyclage d'une batterie phosphate de fer faisant partie d'un

Figure 22

Étapes du recyclage d'une batterie phosphate de fer.

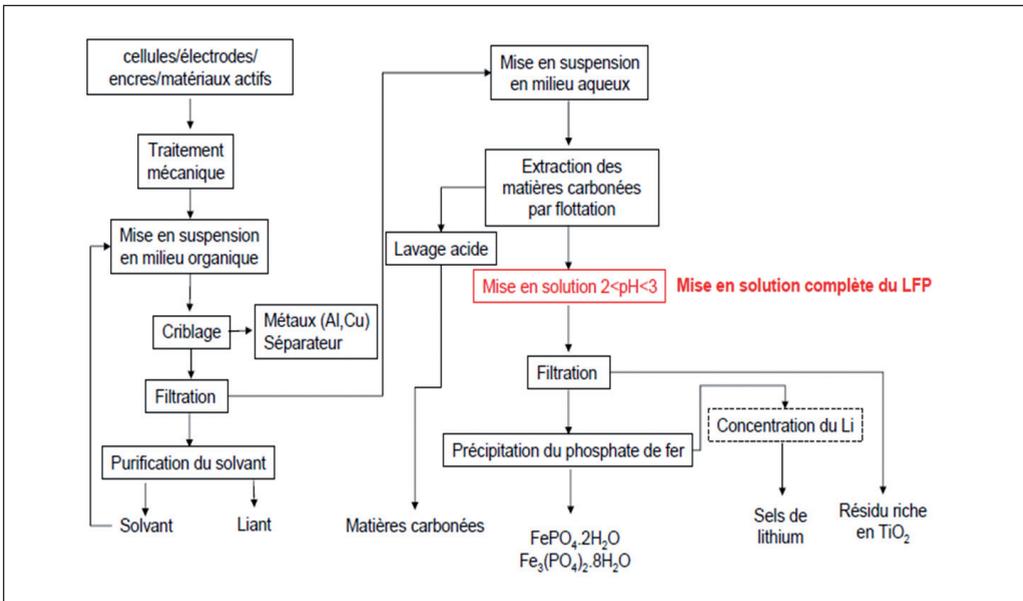




Figure 23

Composants chimiques d'une batterie phosphate de fer : liant d'électrodes (A) ; collecteur d'aluminium nettoyé (B) ; lithium-ion phosphate de fer ( $\text{LiFePO}_4$ ) et carbone (C) ; solution de poly(fluorure de vinyldène) (D).

Source : CEA

brevet déposé par une équipe du CEA de Grenoble.

Examinons la chimie de ce recyclage. La **Figure 23** représente les composants chimiques d'une batterie au phosphate de fer : on doit mettre en solution le liant d'électrode par voie organique dans des produits non dangereux pour la santé humaine, puis séparer les matières en suspension par centrifugation ou par filtration, évaporer et condenser le solvant.

Par exemple, on part d'une électrode (**Figure 25A**) enduite de matières actives ; on récupère les collecteurs, qui sont en aluminium sur l'électrode positive ou en cuivre sur l'électrode négative. Et sur l'électrode positive en aluminium, on récupère la poudre de phosphate de fer, ainsi que du carbone.

### 3 Améliorer l'ensemble du système de stockage

Un système de stockage de l'électricité ne se limite pas à la technologie de stockage utilisée : non seulement il faut intégrer intelligemment l'ensemble des éléments (pack batteries), mais cet ensemble doit être intégré en système de stockage incluant potentiellement un convertisseur pour l'interaction avec le réseau électrique (**Figure 24**).

En fait, chacun des composants contribue à la performance du système de stockage, et, à chaque moment, peut en dégrader son utilisation. En ce qui concerne la batterie, dans la plupart des cas, c'est une mauvaise utilisation qui conduit à sa dégradation.

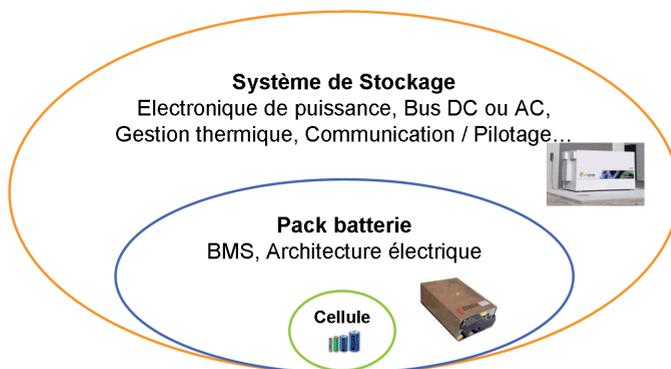


Figure 24

Le système de stockage.

### 3.1. La prévention des emballements thermiques

Dans un véhicule électrique, il faut détecter largement en amont tout risque de départ de feu ou d'éjection d'électrolyte de la batterie qui génère des réactions exothermiques et entraîne un emballement thermique qui dégraderait la batterie. Si l'on se contente de mesurer la température de surface de la batterie, l'emballement thermique n'est détecté qu'au-delà de 113 °C, alors que des études ont montré que lorsqu'un emballement thermique se déclenche, la batterie « crie », c'est-à-dire émet des signaux acous-

tiques ont été mis au point qui permettent de détecter un signal dès 93 °C (Figure 25) largement en avance d'une détection par mesure de la température de surface de l'élément.

### 3.2. L'organisation commerciale du stockage stationnaire

L'électricité stockée peut être utilisée à différents niveaux d'un réseau électrique (Figure 26) : au niveau de la production d'électricité, de la transmission et au niveau de la distribution dans un réseau. Le stockage a une fonction transversale, c'est-à-dire que

Figure 25

Étude de l'emballement thermique d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un capteur acoustique (A). Utilisation de l'émission acoustique pour le diagnostic avancé d'événement (B). Les événements se produisant à l'intérieur de l'accumulateur sont suivis en temps réel. On détecte un emballement thermique à 93 °C par l'émission acoustique contre 113 °C par mesure de la température de surface.

Source : CEA

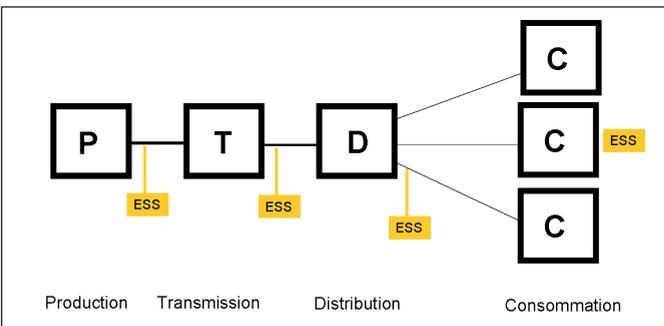
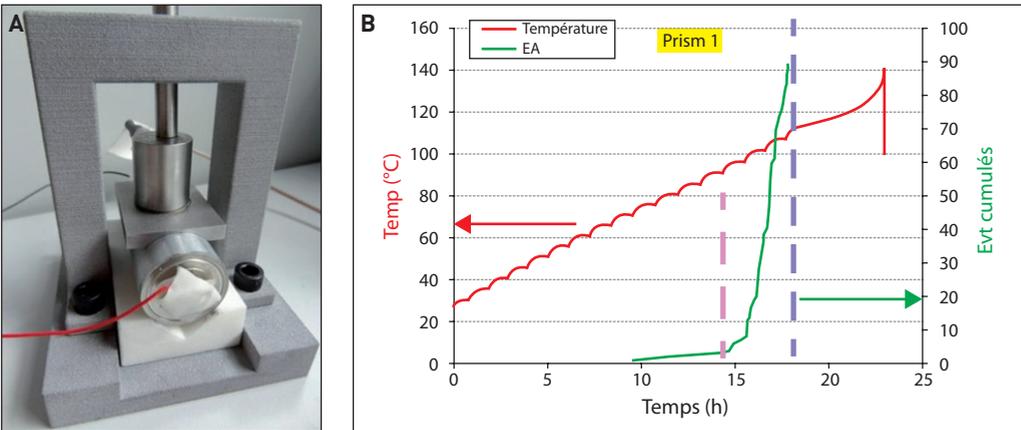


Figure 26

Le stockage peut être envisagé à chaque niveau de la production, mais des difficultés sont rencontrées dans l'insertion et la récolte de la totalité des bénéfices.

si tous les possesseurs d'une centrale photovoltaïque sur leur toit possèdent une petite batterie lithium-ion de 10 kWh et consomment localement l'énergie qu'ils ont produite, ils vont délester d'autant les moyens de production qui sont en amont, mais le producteur ne va pas nécessairement avoir envie de les rétribuer. Il y aura donc une difficulté à récolter

les bénéfices du stockage, qui a un impact transversal sur la chaîne électrique, laquelle est en cours de libéralisation. Par conséquent, la multiplication des acteurs rend très difficile l'organisation commerciale du stockage pour lequel un cadre réglementaire est nécessaire pour pouvoir mieux l'utiliser et surtout le rentabiliser économiquement.

## **La chimie joue un rôle clé dans le stockage électrique**

Le stockage électrique est nécessaire à l'intégration des énergies renouvelables et au développement des véhicules électriques. La chimie y joue un rôle prépondérant, notamment dans le développement des batteries, avec un enjeu principal qui est le coût.

Ce coût peut être diminué en travaillant sur la conception des batteries (en utilisant des matériaux performants et abondants), mais aussi en agissant sur l'utilisation des batteries dans de bonnes conditions pour augmenter leurs durées de vie.

Le rôle de la chimie est fondamental pour assurer un cycle de vie vertueux, c'est-à-dire une éco-conception ainsi qu'un recyclage des systèmes de stockage. Cependant, le développement du stockage est aussi limité par les aspects réglementaires, qui sont un frein non technologique, mais tout à fait existant à l'heure actuelle, et heureusement en cours de résolution.