

Bulletin de l'Union des Physiciens

Association de professeurs de Physique et de Chimie

Le stockage de l'énergie solaire

ASPECTS PHYSICO-CHIMIQUES

par **Gérald POURCELLY** et **Joseph CASANOVA**,
Université de Corse, Ajaccio.

RESUMÉ.

Le développement significatif de l'utilisation de l'énergie solaire ne se réalisera que lorsque seront résolus les problèmes d'adaptation de cette source d'énergie diluée, aléatoire et intermittente à une consommation énergétique permanente, mais variable. Le problème fondamental de son utilisation est donc de parvenir à la stocker. Cet article se propose de faire le point sur les différents types de stockage physico-chimique tant dans le domaine des réalisations concrètes quand elles existent que dans celui des orientations actuelles des recherches scientifiques.

I. LE STOCKAGE DE L'ÉNERGIE SOLAIRE.

Il est maintenant, communément admis que l'utilisation des énergies fossiles conventionnelles doit être réduite autant que possible et ce, non seulement pour des raisons économiques et politiques évidentes (indépendance énergétique, balance des paiements...) mais également pour d'autres raisons. Ainsi, par exemple, certains climatologues pensent que l'élévation alarmante du taux de gaz carbonique dans l'atmosphère depuis le début de ce que l'on a appelé l'ère industrielle, n'est pas étrangère à certains changements climatiques.

Une moindre utilisation des énergies fossiles ou nucléaire peut être réalisée, bien entendu, par une politique d'économie d'énergie, mais celle-ci doit être menée simultanément avec un emploi judicieux des énergies renouvelables : énergies éolienne, marémotrice, géothermique,... et bien entendu l'énergie solaire qui sera amenée à jouer un rôle plus important dans l'avenir.

L'énergie solaire se caractérise par deux particularités :

- sa dilution, ce qui nécessite d'avoir recours d'une part à diverses méthodes de captation en fonction de la nature de l'énergie désirée (thermique, électrique...) et d'autre part à la concentration pour atteindre des températures élevées (1) ;
- son caractère aléatoire et intermittent (aléas climatiques, périodicité journalière, saisonnière, etc.).

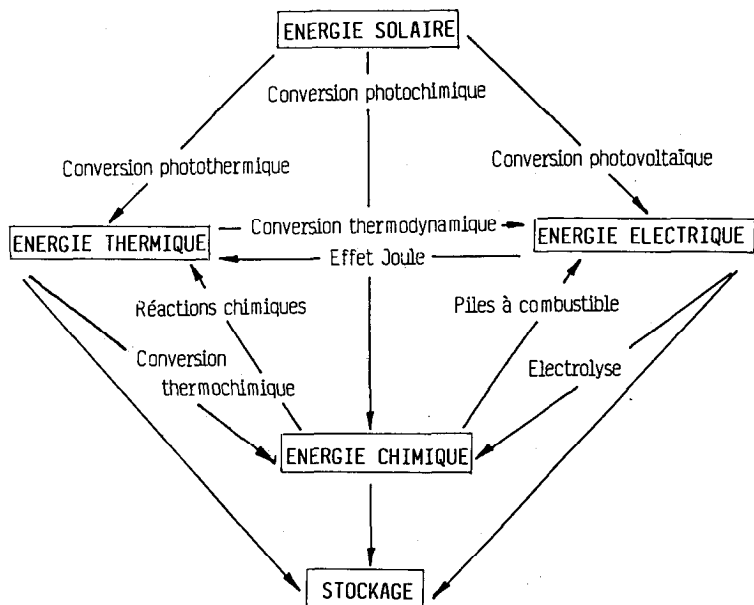
Ceci implique que l'énergie solaire, une fois captée, devra être non seulement utilisée de façon aussi rationnelle que possible mais devra également être stockée. Un stockage efficace permettrait ainsi d'adapter la fourniture d'énergie solaire par nature aléatoire et intermittente aux besoins qui sont permanents mais variables. L'énergie solaire ne pourra probablement être utilisée de façon significative que lorsque sera résolu le difficile problème du stockage. Il est d'ailleurs fort possible que dans un proche avenir la puissance des centrales électrosolaires soit limitée par la capacité du stockage. A titre d'exemple, la centrale THEMIS utilise 600 tonnes de sel fondu qui lui assurent une autonomie de 5 heures pour une puissance approximative de 1 MW.

Bien plus, il est à peu près certain, dès à présent, que le problème du stockage de l'énergie ne pourra se satisfaire d'une solution universelle mais nécessitera un ensemble de solutions spécifiques qui répondront à des besoins particuliers. Des approches très diverses ont été proposées ; elles seront vraisemblablement complémentaires et le choix final dépendra de nombreux facteurs (2, 3).

L'énergie solaire sera captée, soit sous forme d'énergie thermique, soit sous forme d'énergie photochimique ou photovoltaïque. Elle sera restituée sous forme de chaleur ou d'énergie électrique, éventuellement sous forme d'énergie chimique. Ces différentes formes d'énergies peuvent être interconverties et transformées de façon tout à fait classique comme le montre le schéma ci-après.

Le choix du mode de stockage dépendra de critères divers tels que la taille de l'unité auquel il est destiné, la durée du stockage ou encore la température de restitution de la chaleur (2).

En ce qui concerne la taille de l'unité de stockage, il faudra retenir que la rentabilité n'est atteinte qu'au-delà d'un seuil qui peut être extrêmement variable selon le type de stockage envisagé. Il faudra donc tenir compte à la fois de la taille de la centrale solaire comparativement à la taille de l'unité de stockage correspondante, et de l'investissement de ce dernier par rapport à l'investissement total.



La durée de stockage aura également une répercussion importante sur le type de solution retenue. Il est commode de répertorier, de façon empirique, quatre types de stockage :

- le stockage dit « nébulaire », correspondant à une durée approximative de deux heures et qui s'apparente à une régulation ;
- le stockage « heures de pointe » d'une durée de 6 à 8 heures considéré comme étant plus régulier, prévisible et pouvant éventuellement être programmé ;
- le stockage quotidien d'une durée de 16 à 48 heures ;
- le stockage hebdomadaire ou saisonnier mettant en jeu des quantités importantes de matériau avec une restitution échelonnée dans le temps.

En schématisant, on peut dire que le stockage nébulaire et heures de pointe est nécessaire aux centrales électrosolaires. En effet, la mise en œuvre pour ces unités d'un stockage longue durée, à une température relativement élevée demanderait un investissement extrêmement important. Par contre, le stockage quotidien, hebdomadaire voire saisonnier est intéressant pour le chauffage des locaux.

Dans cet article, nous nous proposons de répertorier les différents types de stockage de l'énergie qui présentent un aspect chimique ou physicochimique. L'étude sera à la fois critique et comparative. Nous n'aborderons pas les stockages de type physique tels que le pompage hydraulique, les accumulateurs de vapeur sous pression, l'air comprimé, le stockage inertiel, le stockage électromagnétique, etc. (1). Nous ne prendrons pas en compte non plus les solutions de type biochimique, microbiologique, la photosynthèse naturelle, l'utilisation de la biomasse sauf éventuellement sous un aspect « solaire ».

Nous aborderons successivement :

- les accumulateurs de chaleur,
- le stockage par réaction chimique,
- la conversion de l'énergie en vecteurs chimiques,
- le stockage électrochimique.

II. STOCKAGE PAR ACCUMULATEUR DE CHALEUR.

Il s'agit de capter l'énergie sous forme thermique et de la restituer sous forme thermique avec un décalage plus ou moins long dans le temps. La solution la plus rationnelle consiste à choisir un système travaillant à un niveau thermique d'entrée voisin du niveau d'utilisation. Le choix du matériau de stockage dépendra de nombreux paramètres dont celui du niveau de température de fonctionnement.

Pour caractériser les différents domaines de température dans la production d'énergie thermique d'origine solaire, une température sera considérée comme basse quand elle sera inférieure à 100 °C, moyenne entre 100 et 300 °C, haute au-delà (4).

Les matériaux susceptibles d'être utilisés dans ce type de stockage devront posséder un ensemble de caractéristiques thermiques optimales telles que : chaleur massique ou chaleur de changement d'état la plus élevée possible, bonne conductibilité thermique pour faciliter les échanges de chaleur, grande stabilité chimique pour éviter toute décomposition, faible variation de volume ainsi qu'une faible tension de vapeur permettant de réduire le volume des containers. De plus les produits utilisés ne devront être ni corrosifs ni toxiques et présenter des garanties suffisantes vis-à-vis des risques d'incendie ou d'explosion.

Pour illustrer ce chapitre, nous envisagerons successivement le stockage par chaleur sensible qui n'utilise que les chaleurs spécifiques des composés puis le stockage par chaleur latente qui fait intervenir la chaleur de changement d'état.

A) Stockage par chaleur sensible.

Un composé dont la température augmente emmagasine de la chaleur qui peut être restituée quand ce composé se refroidit. Si cette variation de température n'entraîne aucun changement d'état ni transformation chimique de ce matériau, on peut dire que ce composé a suivi un cycle de stockage par chaleur sensible. La quantité de chaleur qui peut être restituée est donnée par la relation :

$$W = \int_{T_1}^{T_2} m \cdot C_p \cdot dT$$

avec m : masse du composé,

C_p : chaleur massique,

T_1 : température minimale d'utilisation,

T_2 : température moyenne du stock à l'instant t .

La valeur $T_2 - T_1$ de l'écart de température utilisable sera un critère de choix important entre différents composés (5).

Il faut noter que le stockage par chaleur sensible est réalisé naturellement au niveau de la planète qui emmagasine une quantité considérable d'énergie par réchauffement du sol. Dans la pratique, le stockage mettant en jeu la chaleur sensible de l'eau est couramment utilisé pour la production d'eau chaude sanitaire dans les chauffe-eau électriques ou électro-solaires. Cependant, d'autres matériaux pourront être utilisés. A cet effet, la densité de stockage, définie par la quantité de chaleur emmagasinable par unité de masse ou de volume, sera un critère de comparaison. Ainsi, l'eau possède une chaleur massique de $4,2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et une chaleur volumique de $4\,200 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$. Malheureusement, sa température maximale d'utilisation est inférieure à 100°C sous la pression atmosphérique. Dans le domaine des moyennes températures, il faut envisager l'utilisation de fluides organiques (entre 100 et 330°C environ). A plus haute température, les métaux liquides sont envisageables comme caloporteurs (sodium, étain) ou comme accumulateurs de chaleur (aluminium, magnésium).

Le tableau 1 permet de comparer les caractéristiques thermiques de quelques composés les plus courants.

A titre de comparaison la combustion (procédé non renouvelable !) d'un g de combustible fossile libère une quantité d'énergie beaucoup plus importante : respectivement $15\,000$, $30\,000$ et $40\,000 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ pour le bois, le charbon ou le pétrole.

TABLEAU 1 :

**Température d'utilisation,
chaleur massique et volumique de quelques matériaux
(stockage par chaleur sensible) (2)**

	Température d'utilisation en °C	chaleur massique moyenne J. g ⁻¹ . K ⁻¹	chaleur volumique moy. kJ. m ⁻³ . K ⁻¹
eau	20 - 90 °C	4,2	4 200
gilotherm (fluide organique)	80 - 340	2,5	1 750
aluminium	660 - 1 000	0,9	2 500
réfractaires (briques)	au-dessus de 1 000	0,8	1 700

Dans le domaine des basses et moyennes températures, le stockage de l'énergie thermique sous forme de chaleur sensible a fait l'objet de nombreux travaux. L'utilisation de l'énergie solaire avec stockage journalier de la chaleur dans des ballons d'eau chaude connaît un développement pour des unités plus importantes que la maison individuelle (campings, hôtels, immeubles). A l'heure actuelle, les recherches s'orientent vers des stockages intersaisonniers de grande capacité (bassins spécialement aménagés, d'un volume pouvant atteindre 100 000 m³, ou stockage dans des nappes aquifères de grande capacité). Comme réalisations concrètes, on peut citer les installations de Groningue aux Pays-Bas où la chaleur fournie par des capteurs plans est stockée dans 100 m³ d'eau pour le court terme et dans 25 000 m³ de terre pour le stockage longue durée, et d'Uppsala en Suède où 5 500 MWh sont stockés dans 100 000 m³ d'eau.

Dans le domaine des moyennes températures, l'eau sous pression peut être utilisée (300 °C sous 80 bars), mais cela nécessite des installations coûteuses. Les fluides organiques, utilisables jusqu'à 340 °C, sont de bons caloporteurs mais de mauvais accumulateurs de chaleur en raison de leur faible chaleur massique. Néanmoins, ils peuvent être envisagés pour un stockage de type nébulaire, convenant à la régulation des centrales électrosolaires de moyenne puissance. C'est ainsi que la Centrale électrosolaire à capteurs segmentés d'Ajaccio-Vignola utilise 40 tonnes de gilotherm pouvant stocker environ 200 kWh à 250 °C lui assurant une autonomie de 2 heures.

Le stockage de l'énergie solaire par chaleur sensible est donc une réalité à l'heure actuelle surtout dans le cas de tempéra-

tures inférieures à 100 °C qui permettent l'utilisation de l'eau. Néanmoins la quantité du matériau nécessaire pour constituer le stock d'une part, la nécessité d'avoir une isolation efficace des containers d'autre part, augmentent d'autant le montant de l'investissement pour des températures plus élevées.

B) Stockage par chaleur latente.

Le changement d'état physique de tout composé s'accompagne d'un échange d'énergie calorifique ; c'est la chaleur latente dans le cas d'une transformation solide-liquide, liquide-vapeur ou la chaleur de transformation dans le cas d'une transformation allotropique. La quantité de chaleur qui peut être restituée lors de la transformation inverse est donnée par la relation :

$$W = \int_0^1 m \cdot \Delta H_t \cdot dx$$

avec m : masse de composé,

ΔH_t : chaleur de transformation,

dx : fraction de la masse totale transformée.

Par rapport au stockage par chaleur sensible, le stockage par chaleur latente présente certains avantages :

- l'introduction et l'extraction de chaleur s'effectuent au même niveau de température ;
- la capacité de stockage par unité de masse ou de volume est beaucoup plus importante.

Cependant, dans le cas d'une transformation liquide-solide il est nécessaire d'utiliser un fluide caloporteur à cause de la faible viscosité de la phase liquide à une température proche de la solidification. Enfin, le composé peut être utilisé dans une plage de température encadrant la température de fusion, ce qui permet de bénéficier simultanément de la chaleur de transformation et de la chaleur sensible des deux phases.

En ce qui concerne les critères permettant de choisir un composé susceptible d'être utilisé dans un stockage par chaleur latente, on peut citer :

- une chaleur de transformation aussi élevée que possible ;
- une bonne conductibilité thermique des deux phases ;
- une grande stabilité chimique permettant d'envisager un nombre élevé de cycles sans décomposition ;
- une vitesse de croissance des cristaux élevée ;
- aucune toxicité ni agressivité vis-à-vis des récipients qui le contiennent ;
- un faible prix de revient.

Il est à noter que les phénomènes de surfusion peuvent être évités par l'addition d'agents nucléants. Les caractéristiques thermiques de quelques composés chimiques sont répertoriées dans le tableau 2.

TABLEAU 2 :
Températures de fusion
et capacités de stockage de quelques matériaux
utilisables pour stocker l'énergie solaire
sous forme de chaleur latente [7, 8]

BASSES TEMPÉRATURES

<i>Sels hydratés</i>	Température de fusion en °C	Capacité de stockage	
		en MJ. tonne ⁻¹	MJ. m ⁻³
CaCl ₂ , 6 H ₂ O	29,5	174	254
Na ₂ SO ₄ , 10 H ₂ O (sel de Glauber)	32	251	355
Na ₂ S ₂ O ₃ , 5 H ₂ O	42	209	333
Ba (OH) ₂ , 8 H ₂ O	78	259	565
<i>Composés organiques</i>			
Hexadécane	17,5	238	309
Octadécane	28	242	312
Paraffine 50-52	50-52	188	245
Polyéthylèneglycol 4000	54-58	242	220
Naphtalène	80	147	150

MOYENNES ET HAUTES TEMPERATURES

<i>Sels minéraux anhydres</i>			
NaNO ₃	309	171	386
Na ₂ CO ₃	854	360	910
NaCl	801	405	875
NaF	995	773	1 979
Na ₂ SO ₄	900	146	391
<i>Hydroxydes</i>			
NaOH	312	159	338
KOH	404	117	239
LiOH	450	874	1 276

Dans le domaine du stockage de l'énergie à basse température, les sels hydratés présentent de nombreux avantages. C'est ainsi que leurs points de fusion souvent inférieurs à 50°C leur permettent d'être utilisables dans le cadre du chauffage des locaux d'habitation dans les régions de faible ensoleillement. Comme réalisations concrètes, on peut citer la maison « Solar One » conçue par l'Université de Delaware où 325 kWh sont stockés dans 4 tonnes de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 5 H_2O et 41 kWh dans 0,7 tonne de Na_2SO_4 , 10 H_2O , ou les maisons expérimentales de Grimaud et Cogolin pour lesquelles la chiarolite (CaCl_2 , 6 H_2O) additionnée de diatomites stocke 56 kWh.m^{-3} et restitue la chaleur aux environs de 30°C .

Dans des domaines de températures plus élevées, les sels minéraux offrent un éventail de possibilités intéressantes bien que la technologie de l'utilisation de ces sels soit encore un peu avancée (6). Dans ces gammes de température, deux hydroxydes la soude et la potasse, occupent une position particulière dans la mesure où à la chaleur latente de fusion peut s'ajouter la chaleur de transformation allotropique. Pour la soude, cette transformation $\alpha \rightarrow \beta$ intervient à 297°C alors que le point de fusion se situe à 312°C . En pratique, la soude peut stocker 750 MJ.m^{-3} entre 290 et 325°C . Sa mise en œuvre suppose qu'elle soit parfaitement déshydratée et que lui soient ajoutés des nitrates pour pallier en partie les phénomènes de corrosion.

L'utilisation de la chaleur latente à la place de la chaleur sensible peut apporter des avantages indéniables tels que la diminution des quantités de produit et la restitution de la chaleur à une température uniforme. En ce qui concerne les basses températures plusieurs réalisations concrètes ont été effectuées, concernant le chauffage des locaux. Dans le cas de températures plus élevées, les principaux axes de recherche actuels, relatifs au stockage de l'énergie thermique par chaleur latente s'orientent vers l'encapsulation des sels dans des films plastiques de faible épaisseur, l'étude d'échangeurs à contacts directs sur des mélanges polyphasés tels que Gilotherm-Hitec ou eau-dichlorobenzène, les modélisations mathématiques des processus de charge et de décharge du stock thermique.

III. STOCKAGE PAR RÉACTION CHIMIQUE.

Toute réaction chimique qui n'est pas athermique peut être déplacée dans un sens ou dans l'autre sous l'effet d'une variation d'un apport thermique extérieur. La chaleur disponible servira à déplacer l'équilibre chimique dans le sens endothermique. Une fois refroidis, les produits pourront être stockés séparément et la réalisation de la réaction exothermique inverse permettra

En supposant une grande partie de ces critères respectés, il va s'agir dans un deuxième temps de choisir un système en fonction du niveau de température souhaité. Dans tous les cas, la température de dissociation devra être inférieure à 1 000 °C pour pouvoir être accessible avec un capteur solaire à concentration (4). Si l'on veut produire de l'électricité par la voie thermodynamique avec un bon rendement, la température de restitution devra être voisine de 500 °C. Par contre, une température moins élevée sera suffisante pour un grand nombre d'utilisations industrielles et *a fortiori* pour le chauffage des locaux.

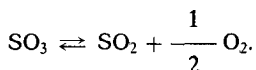
Sur le plan thermodynamique, il existe un repère théorique permettant de situer la plage de température dans laquelle se situera la réversibilité d'une réaction. Il s'agit de la température d'inversion T^* , pour laquelle la variation d'enthalpie libre standard ΔG° de la réaction est nulle :

$$T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} \quad \text{avec } T^* \text{ en K (9).}$$

Il faut cependant noter que parmi les systèmes étudiés, nombreux sont ceux dont les données expérimentales sont assez éloignées des possibilités théoriques.

Pour illustrer ce mode de stockage, nous examinerons quelques réactions étudiées en laboratoire et pouvant faire l'objet de perspectives intéressantes.

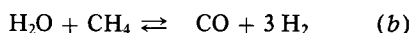
1. DÉCOMPOSITION DU TRIOXYDE DE SOUFRE (10, 11).



La réaction de décomposition (phase de stockage) est réalisée à partir de 800 °C alors que la recombinaison (phase de restitution) se fait à partir de 400 °C. Ces deux réactions nécessitent la présence de catalyseurs tels que le platine (Pt) et le pentoxyde de vanadium (V_2O_5). L'enthalpie et l'entropie de la réaction, respectivement égales à 98,2 kJ. mol⁻¹, et - 95,0 J. mol⁻¹. K⁻¹, déterminent une température d'inversion égale à 767 °C. Sur un plan pratique, le dioxyde de soufre et le trioxyde de soufre doivent être stockés à l'état liquide tandis que l'oxygène est comprimé à 150 atm. De plus tout l'appareillage doit être étanche étant donné que SO_3 est toxique et que toute trace d'humidité entraîne la formation d'acide sulfurique corrosif.

2. RÉACTIONS METTANT EN JEU L'OXYDE DE CARBONE ET L'HYDROGÈNE (12, 13).

Trois réactions de ce type ont été étudiées :



Dans la réaction (a), le gaz carbonique et le méthane réagissent à 700 °C alors que la réaction inverse a lieu au-dessous de 600 °C en présence de catalyseur au nickel, ce qui permet de s'affranchir de la séparation des produits. Néanmoins des réactions parasites de type $2 \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ viennent compliquer le déroulement du cycle. Une réaction analogue (b), connue sous le nom de cycle « EVA ADAM » est obtenue en remplaçant le gaz carbonique par de la vapeur d'eau. La variation d'enthalpie de la réaction inverse (phase de restitution) est de 205 kJ par mole de méthane obtenue alors qu'elle atteint 260 kJ par mole de méthane pour la réaction (a).

Ces deux réactions sont susceptibles d'être utilisées pour le transport de l'énergie sous la forme de transfert de produits chimiques gazeux.

En ce qui concerne la décomposition du méthanol (c), la variation d'enthalpie de la réaction n'est que de 105 kJ.mol⁻¹. De plus, la séparation des produits gazeux doit être effectuée au fur et à mesure de leur production.

3. DÉCOMPOSITION DES SELS D'AMMONIUM (9).

Différentes réactions sont envisageables à partir des halogénures, des carbonates ou des sulfates d'ammonium. Les enthalpies de réaction, les températures d'inversion et les capacités de stockage de quelques-uns de ces produits figurent dans le tableau 3.

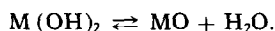
TABLEAU 3 :
Caractéristiques des sels d'ammonium

Nature	ΔH (kJ.mol ⁻¹)	T* °C	$\Delta H/V$ (MJ.m ⁻³) capacité de stockage, les produits étant stockés à l'état liquide
NH ₄ F	149,2	226	90,3
NH ₄ Cl	175,9	345	125,4
NH ₄ Br	188,1	404	137,9
NH ₄ I	181,8	376	129,6
(NH ₄) HSO ₄	334,4	467	250,8

Il ressort du tableau 3 que le bromure d'ammonium semble être le plus intéressant des halogénures d'ammonium. La décomposition de l'hydrogénosulfate $(\text{NH}_4) \text{HSO}_4$ semble la mieux adaptée pour un stockage chimique en raison de la forte chaleur de réaction susceptible d'être récupérée. De plus, son point de fusion relativement bas (144°C) facilite son transfert à l'état liquide par simple pompage. La difficulté consiste à séparer les produits de la réaction pour éviter qu'ils ne se recombinent. A l'heure actuelle, des recherches sont effectuées pour réaliser cette séparation par l'intermédiaire d'autres réactions chimiques.

4. DÉCOMPOSITION DES HYDROXYDES (14).

Les hydroxydes de métaux alcalino-terreux peuvent être utilisés pour le stockage de l'énergie solaire. En se décomposant thermiquement, ils donnent l'oxyde correspondant et de l'eau suivant :



Les enthalpies de ces réactions ainsi que les températures d'inversion figurent dans le tableau 4.

TABEAU 4 :
Caractéristiques thermodynamiques
de réactions de décomposition de certains hydroxydes

Nature $\text{M}(\text{OH})_2$ $\text{M} =$	ΔH° (kJ. mol ⁻¹) (H_2O stockée à l'état gazeux)	ΔH° (kJ. mol ⁻¹) (H_2O stockée à l'état liquide)	T* en °C
Mg	81,1	40,1	258
Ca	109,1	68,5	479
Sr	126,6	86,1	579
Ba	149,2	108,7	727

Bien que l'hydroxyde de baryum semble le plus intéressant à première vue, la chaux présente des caractéristiques thermodynamiques tout à fait acceptables et a fait l'objet de nombreuses études étant donné son faible prix de revient.

5. RÉACTIONS METTANT EN JEU DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

De nombreuses recherches sont orientées dans cette voie dans le but de travailler en phase liquide afin d'améliorer les transferts thermiques. Les réactions de stockage sont en majorité des cycloadditions photochimiques qui conduisent à des molécules contraintes riches en énergie. L'étape de restitution de la chaleur se fait avec ou sans catalyseur (15).

B) Les pompes à chaleur chimiques.

Les avantages du stockage thermique sous forme d'énergie chimique ont été décrits précédemment. De plus, quand la réaction chimique étudiée produit une phase condensable, il sera intéressant de pouvoir récupérer tout ou partie de la chaleur de condensation en plus de la chaleur de réaction proprement dite. Le moyen utilisé sera alors la mise en œuvre d'un équilibre de décomposition thermique suivant un cycle intermittent de pompe à chaleur.

1. PRINCIPE DU POMPAGE CHIMIQUE.

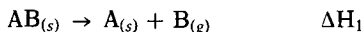
Il est basé sur la distillation d'un composé entre deux réservoirs comme le montre la fig. 1. Les équilibres mis en œuvre doivent être monovariants, les valeurs des pressions de fonctionnement étant alors déterminées par celles des températures choisies. Ce système fonctionne entre trois températures :

T_c la source chaude (capteur solaire par exemple),

T_u la température d'utilisation (maison d'habitation),

T_f la source froide (l'atmosphère, le sol ou l'eau d'une rivière).

Le solide AB, contenu dans le réservoir I, va se décomposer sous l'effet de l'apport thermique de la source chaude suivant la réaction :



Le gaz B ainsi libéré, va distiller vers le réservoir II. C'est l'étape de stockage, le composé AB empruntant à l'extérieur sa chaleur de dissociation. Dans cette étape, la chaleur de condensation de B peut être récupérée.



Ainsi, lors de la phase de restitution de l'énergie thermique stockée, le système de la pompe à chaleur chimique permet de récupérer la chaleur de condensation du gaz B en plus de la chaleur de formation de AB. Dans ces conditions, le coefficient de

performance $COP = \frac{\Delta H_1 + \Delta H_2}{\Delta H_1}$ peut parfois s'approcher de la valeur 2.

La réaction de restitution peut être déclenchée ou stoppée par simple ouverture ou fermeture de la vanne de communication séparant les deux réservoirs. En conséquence, la pompe à chaleur chimique peut être utilisée pour le stockage à long terme. Par ailleurs, l'équilibre de changement d'état du composé B (réservoir II) peut être remplacé par un deuxième équilibre chimique.

2. CHOIX DES SYSTÈMES CHIMIQUES.

Les systèmes chimiques susceptibles d'être utilisés sont composés généralement d'un chlorure métallique, alcalin ou alcalino-terreux, d'un sulfate ou d'un sulfure alcalin pour la phase solide et d'une phase condensable à fort moment dipolaire (eau, méthanol, ammoniac, méthylamine). La liaison ion-dipôle du réactif décomposable thermiquement devra être aussi élevée que possible.

Outre la valeur de la chaleur de décomposition du composé AB, les températures de décomposition ou d'utilisation devront être aussi prises en compte. Ainsi, dans l'optique d'une utilisation d'une pompe à chaleur chimique pour le chauffage de l'habitat, la température de décomposition ne devra pas dépasser 80 à 120 °C pour pouvoir être atteinte par un capteur solaire sans concentration. De plus, les niveaux de pression auxquels s'effectuent les réactions ne devront pas nécessiter de précautions particulières. C'est le cas des systèmes Na_2S , $5 \text{H}_2\text{O}$; CaCl_2 , 4NH_3 ou CaCl_2 , $2 \text{CH}_3\text{OH}$. Le tableau n° 5 indique les caractéristiques thermiques de quelques systèmes étudiés à l'heure actuelle. La fig. 2 représente le schéma de fonctionnement du système chlorure de calcium-méthanol qui peut être adapté à la climatisation des locaux d'habitation.

3. PROBLÈMES LIÉS A LA MISE EN ŒUVRE DE CES SYSTÈMES.

Ils sont liés principalement aux pressions de fonctionnement et aux transferts thermiques.

Dans le cas de l'utilisation de l'eau ou du méthanol, le fonctionnement de la pompe à chaleur chimique se fait à basse pression (0,02 atm pour l'eau, 0,12 atm environ pour le méthanol). Des problèmes de pertes de charge peuvent apparaître et entraîner une diminution de la vitesse des réactions chimiques. Les systèmes utilisant l'ammoniac fonctionnant sous une pression de 10 atm, les pertes de charge deviennent négligeables mais apparaissent des problèmes liés à la corrosion et à la résistance des matériaux.

Les systèmes étudiés sont généralement hétérogènes. Pour surmonter les problèmes liés aux échanges de chaleur, le composé solide est mis en solution dans une phase liquide inerte vis-à-vis des réactifs. Dans ce cas, la limite de solubilité du solide diminue la capacité massique de stockage. A titre d'exemple, l'heptanol semble être un bon solvant pour le système chlorure de calcium-ammoniac (16).

En conclusion, la mise en œuvre de systèmes chimiques fonctionnant en cycles intermittents de pompe à chaleur constitue une valorisation d'énergie thermique à bas niveau. Comme pour

le cas du stockage chimique, les densités de stockage sont supérieures à celles des accumulateurs de chaleur. C'est pourquoi, d'une façon générale, le stockage de la chaleur par l'intermédiaire des réactions chimiques, constitue vraisemblablement une des voies de l'avenir. Néanmoins, ces projets nécessitent encore pour être opérationnels, de nombreuses études en laboratoire.

TABLEAU 5 :

**Les pompes à chaleur chimiques (17).
Caractéristiques thermiques de quelques systèmes chimiques**

<i>Système</i>	Température de la source chaude en °C	Enthalpie de dissociation en kJ
Ammoniac		
$\text{CaCl}_2, 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_3$	90	96,1
$\text{ZnCl}_2, 6 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{NH}_3 + 2 \text{NH}_3$	100	93,6
$\text{MgCl}_2, 4 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + 4 \text{NH}_3$	315	183,9
Eau		
$\text{Na}_2\text{S}, 5 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{S} + 5 \text{H}_2\text{O}$	90	312
Méthanol		
$\text{CaCl}_2, 2 \text{CH}_3\text{OH} \rightleftharpoons \text{CaCl}_2 + 2 \text{CH}_3\text{OH}$	105-120	100,2
Méthylamine		
$\text{MX}, n \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{MX}, m \text{CH}_3\text{NH}_2 + (n-m) \text{CH}_3\text{NH}_2$	115-165	$(n-m) \times 40$ ou 60
MX = LiCl ; MgCl ₂ ; CaCl ₂ ; MnCl ₂		

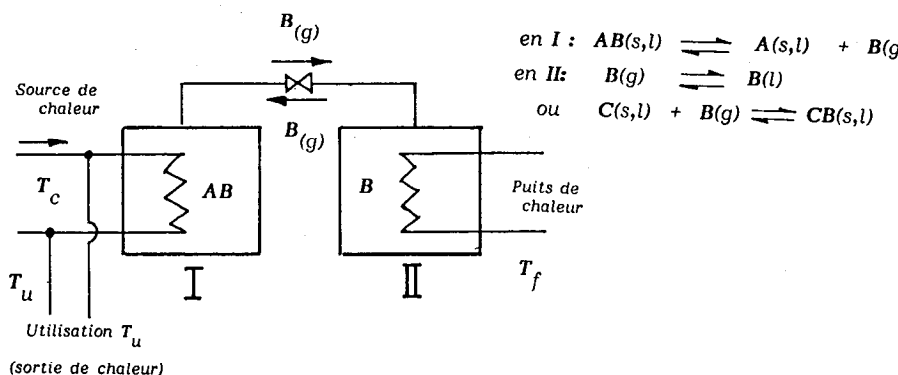


Fig. 1. — Schéma de principe du pompage chimique.

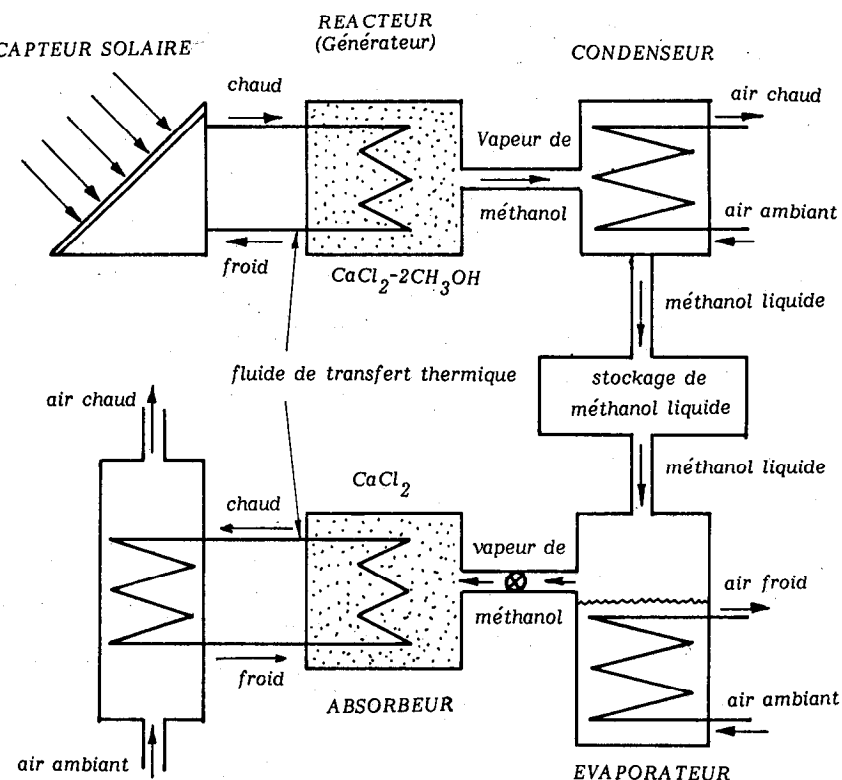


Fig. 2. — Schéma de fonctionnement d'une pompe à chaleur chimique : chlorure de calcium-méthanol utilisable pour le chauffage des locaux d'habitation (27).

IV. CONVERSION DE L'ÉNERGIE EN VECTEURS CHIMIQUES.

Comme nous venons de le voir à plusieurs reprises, l'utilisation rationnelle d'une énergie passe par une meilleure adaptation de sa production aux besoins de la consommation. Ceci est relativement simple avec les hydrocarbures car la production d'énergie peut être adaptée rapidement à la demande. Il en est tout autrement avec les sources d'énergie dites renouvelables ou avec des modes de production moins souples (centrales nucléaires). La conversion de l'énergie sous forme de carburants ou de combustibles chimiques apparaît être la meilleure solution à ce problème (utilisation différée, stockage facilement transportable, densité de stockage élevée...).

Deux critères importants doivent être considérés dans la mise au point des procédés transformant des matières premières ou une forme d'énergie en carburant :

- la matière première utilisée doit être abondante et bon marché ;
- la combustion du carburant permettant de libérer l'énergie doit être écologiquement acceptable.

Deux matières premières semblent satisfaire ces exigences : l'eau et le gaz carbonique. L'eau peut être décomposée en hydrogène et oxygène, le gaz carbonique transformé en carburants organiques tels que le méthanol ou le formaldéhyde par des réactions photochimiques.

Dans ce chapitre, l'accent sera mis sur la production et le stockage de l'hydrogène. Ainsi, après avoir envisagé les différents processus aboutissant à la production d'hydrogène en utilisant principalement une source solaire, nous nous intéresserons aux différents modes de stockage de ce vecteur énergétique dont l'énergie massique libérée par combustion est quatre fois plus élevée que celle de l'essence.

A) Production d'hydrogène. Utilisation d'une source solaire.

La solution la plus naturelle pour produire de l'hydrogène est la décomposition de l'eau. Ce procédé nécessite un important apport d'énergie : 285,5 kJ pour dissocier complètement une mole d'eau liquide. L'apport de la source solaire pourra être thermique, électrique ou photochimique, les températures requises pouvant être atteintes par les différents types de capteurs, avec ou sans concentration.

Cette production peut alors être envisagée de plusieurs manières :

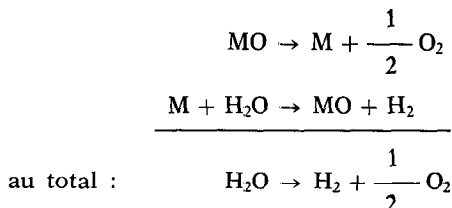
- par la voie thermique : c'est la thermolyse directe de l'eau à haute température ou les cycles thermochimiques à température moins élevée ;
- par la voie électrochimique : c'est l'électrolyse à moyenne ou haute température ;
- par la voie photochimique : c'est la photoélectrolyse et la photodécomposition de l'eau ;
- par la combinaison de certains apports précédents : ce sont les cycles thermoélectrochimiques.

1. LA VOIE THERMIQUE.

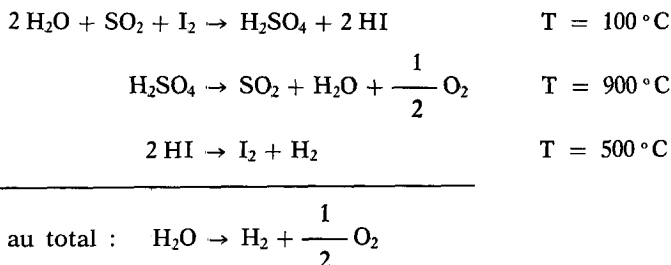
La thermolyse directe de l'eau s'effectue à température élevée. Elle présente des difficultés liées à l'utilisation des maté-

riaux et de plus, les rendements obtenus sont très faibles : 0,7 % de taux de conversion à 1 700 °C, 10 % à 2 400 °C, 20 % à 2 700 °C. Enfin, l'hydrogène et l'oxygène ont tendance à se recombiner lors du refroidissement. Les recherches actuelles sont centrées sur ce dernier point. Ainsi, certaines membranes céramiques semi-perméables composées de différents oxydes (ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3) laissent passer sélectivement l'oxygène entre 1 200 et 1 700 °C et par voie de conséquence favorisent la réaction de dissociation. Par ailleurs, le gel de l'équilibre par trempe du gaz partiellement dissocié permet de limiter la recombinaison des produits (18).

Pour éviter de recourir à ces températures élevées, qui ne peuvent être atteintes que dans des fours solaires très perfectionnés, on peut utiliser une chaîne de réactions intermédiaires dont la somme aboutit à la décomposition d'une mole d'eau. Par exemple, on dissocie un oxyde métallique dans un four solaire à 1 500 °C environ puis on fait réagir le métal sur l'eau suivant le cycle :



En augmentant le nombre des étapes intermédiaires, on arrive à baisser le niveau de température. C'est le cas du cycle étudié par GENERAL ATOMIC, en cours de développement pour le programme américain « hydrogène solaire » :



Pour ces cycles thermochimiques, les inconvénients découlent du trop grand nombre de réactions chimiques mises en œuvre qui entraîne des difficultés pour recycler parfaitement les produits, des réactions secondaires et par conséquent un mauvais rendement global.

La conversion solaire de la biomasse par voie thermique conduit également à la production d'hydrogène mélangé à d'autres gaz (monoxyde de carbone, méthane...) et fait l'objet d'études en laboratoire (18).

2. LA VOIE ÉLECTROCHIMIQUE.

L'électrolyse de solutions aqueuses est la voie la plus étudiée et la plus prometteuse à l'heure actuelle. La tension à appliquer aux bornes d'un électrolyseur dépend de plusieurs facteurs dont : l'enthalpie libre de dissociation de l'eau, la chute ohmique due à la résistance de l'électrolyte, les différentes surtensions électrochimiques. Ainsi, à 25 °C, la tension réversible de décomposition de l'eau est de 1,23 V. En réalité, une tension d'au moins 2 V est nécessaire pour obtenir un dégagement gazeux d'hydrogène cathodique et d'oxygène anodique.

Les recherches actuelles portent sur la diminution de la tension d'électrolyse. Les différentes surtensions peuvent être diminuées par l'optimisation de la géométrie de l'électrolyseur, par la mise au point de nouveaux matériaux (électrodes et électrolytes) et par l'augmentation de la pression (19).

Le tableau n° 6 illustre l'influence de ces paramètres sur la dépense énergétique. L'obtention d'hydrogène par électrolyse n'est sans doute pas la meilleure façon d'utiliser l'électricité d'origine solaire.

TABLEAU 6 :
Production d'hydrogène par électrolyse.
Influence des paramètres sur la dépense énergétique

Température °C	Caractéristiques de l'électrolyseur	Tension	Energie pour produire 1 m ³ H ₂ en kWh électriques
ambiante	H ₂ O (KOH) Cellule multipolaire basse pression	2 V	4,5 - 5,5
ambiante	H ₂ O (KOH) Cellule multipolaire 30 bars	1,9 V	4,3 - 4,6
100 °C	H ₂ O (KOH) Electrodes de nickel poreux	1,8 V	4,3
100 °C	H ₂ O Electrolyte solide céramique de ZrO ₂	1,55 V	3,7
1 000 °C	Electrolyte solide Y ₂ O ₃ ou YbO ₃ dopé par ZrO ₂	1 V	3

3. LA VOIE PHOTOCHEMIQUE.

L'utilisation d'une source solaire peut remplacer l'apport en énergie électrique comme source d'alimentation. Bien qu'à l'heure

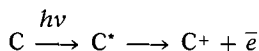
actuelle, seules les voies thermiques et électrochimiques permettent d'envisager des possibilités industrielles, la voie photochimique fait l'objet de nombreuses recherches.

Le principe de cette voie est l'induction photochimique d'un flux d'électrons qui conduit à la réduction des protons en hydrogène et à l'oxydation de l'eau en oxygène de manière analogue au fonctionnement des électrodes dans une cellule d'électrolyse.

Nous envisageons ici le cas des deux procédés suivants :

- la photoélectrolyse mettant en jeu des phénomènes photoélectrochimiques ;
- la photodécomposition de l'eau par des composés dissous.

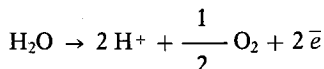
Quel que soit le procédé envisagé, l'étape fondamentale est la modification de la configuration électronique d'un composé par la lumière. Ce composé « C » se trouve alors dans un état excité et chimiquement actif. Il peut se décomposer en donnant une espèce chargée positivement et en émettant un électron suivant :



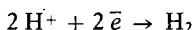
Ainsi, l'expulsion d'un électron conduit à un site positif et à un site négatif qui peuvent se comporter comme des électrodes locales.

Dans le cas d'une cellule de photoélectrolyse, l'électrode photosensible est constituée par un semi-conducteur. L'illumination de cette électrode photosensible entraîne l'excitation d'électrons qui passent de la bande de valence à la bande de conduction. Il y a donc apparition de « trous » positifs et oxydants dans la bande de valence. Si on relie électriquement cette électrode photoconductrice à une contre-électrode, les électrons supplémentaires de la bande de conduction vont migrer sur cette contre-électrode. Ainsi apparaissent les pôles positifs et négatifs d'une cellule d'électrolyse. Dans le cas de la photoélectrolyse de l'eau, le semi-conducteur doit satisfaire aux paramètres électrochimiques suivants :

- le potentiel d'oxydation des trous de la bande de valence doit permettre l'oxydation de l'eau en oxygène suivant :



- le potentiel de réduction des électrons de la bande de conduction doit permettre la réduction des protons en hydrogène suivant :



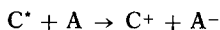
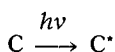
La fig. 3 illustre ce mécanisme de décomposition photoélectrolyse.

A l'heure actuelle des électrodes d'oxydes métalliques tels que SrTiO_3 ; KTaO_3 ou Nb_2O_5 ont été étudiées (20, 21) les rendements de ces cellules demeurent faibles pour plusieurs raisons :

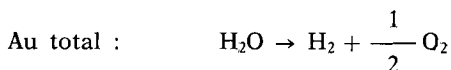
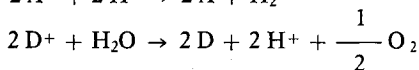
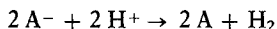
- l'écart important entre les bandes de valence et de conduction de ces oxydes entraîne de fait l'utilisation d'une faible partie du spectre solaire ;
- les semi-conducteurs pour lesquels une large partie du spectre solaire est utilisée s'inhibent par des phénomènes de photocorrosion ;
- certains semi-conducteurs constituent des interfaces oxydantes efficaces mais n'ont pas un potentiel négatif suffisant pour réduire les protons en hydrogène ;
- le processus est limité par la photodégradation du semi-conducteur. Toutefois, un taux de conversion de l'énergie de 5 à 10 % a été réalisée ces dernières années.

Dans le cas de la photodécomposition de l'eau, le composé « C » dissous et photochimiquement actif remplace l'électrode de métal semi-conducteur. En outre, ce procédé nécessite la présence d'un accepteur d'électrons A et d'un donneur d'électrons D.

Le mécanisme réactionnel est le suivant :

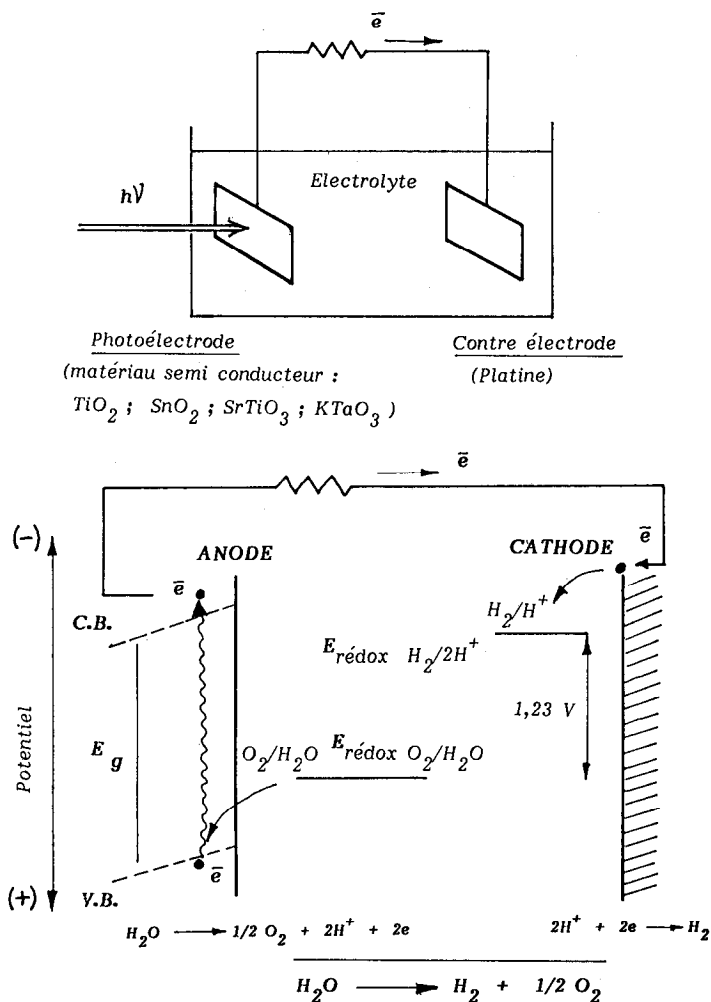


Ensuite, A^- et D^+ réagissent suivant :



Le principal problème rencontré dans ces réactions de photodécomposition est la recombinaison des photoproduits intermédiaires.

Pour améliorer les rendements de la photodécomposition, deux directions doivent être explorées :



E_g : énergie correspondant à l'écart de bande (Bande Gap)

C.B. : bande de conduction

V.B. : bande de valence

Les surtensions anodiques et cathodiques ne sont pas représentées

Fig. 3. — Schéma et principe de fonctionnement d'une cellule de photo-électrolyse de l'eau.

- l'étude des colorants couvrant la plus grande partie du spectre solaire et de catalyseurs de dégagement d'hydrogène et d'oxygène ;
- la mise au point de méthodes permettant de retarder les phénomènes de recombinaisons des photoproduits intermédiaires (21).

A l'heure actuelle, aucune des deux voies précédentes ne semble constituer une solution satisfaisante au problème de la synthèse de l'hydrogène à cause des faibles rendements obtenus. Néanmoins, les progrès importants réalisés ces dernières années dans le domaine de la recherche, semblent montrer que cette voie est prometteuse pour l'avenir (22).

4. LES SYSTÈMES HYBRIDES :

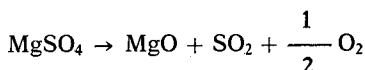
LES CYCLES THERMO-ÉLECTROCHIMIQUES.

Les cycles électrochimiques sont caractérisés par l'association d'une étape électrochimique où la production d'hydrogène cathodique se fait conjointement à l'oxydation d'une espèce chimique donnée, et d'une étape thermochimique où la dissociation de cette espèce permet la libération d'oxygène. La dépense d'enthalpie libre au niveau de l'électrolyse est dans ce cas inférieure à celle nécessitée par l'électrolyse directe de l'eau ($\Delta G^\circ_{298} = 237 \text{ kJ. mol}^{-1}$ pour l'eau liquide). Ainsi, l'entrée thermochimique permet d'abaisser la tension d'électrolyse d'au moins 1 V.

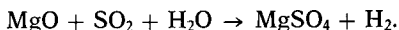
Par ailleurs, en comparaison avec les cycles purement thermochimiques, l'apport énergétique sous forme d'un accroissement de potentiel chimique par l'intermédiaire de l'électrolyse permet d'éviter plusieurs réactions chimiques endothermiques successives.

A titre d'exemple, le laboratoire de l'Institut de Génie Chimique de Toulouse a étudié le cycle au sulfate de magnésium (23) :

- la partie thermochimique est la décomposition thermique à $1\,200^\circ\text{C}$ du MgSO_4 dans un four solaire :



- la partie électrochimique est la décomposition électrolytique du sulfite de magnésium à 100°C et sous une tension de 0,5 à 0,7 V :

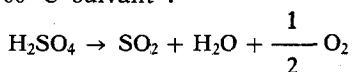


Ce cycle hybride n'a un rendement supérieur à celui de l'électrolyse classique que si le taux de conversion du four solaire

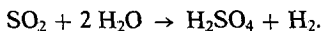
est satisfaisant et si la tension d'électrolyse est inférieure à 0,7 V. Dans ce cas, l'apport thermique permet d'économiser 50 % de l'énergie électrique par rapport à l'électrolyse classique.

Un deuxième exemple est constitué par le cycle à l'acide sulfurique, développé par WESTINGHOUSE :

— la partie thermochimique est la décomposition de l'acide sulfurique à 900 °C suivant :



— la partie électrochimique est l'électrolyse de la solution de SO_2 sous une tension de 0,7 V environ :



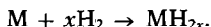
Ce dernier cycle pose de nombreux problèmes de corrosion et nécessite de plus la distillation de la solution acide sulfurique.

A l'heure actuelle, les limitations à la mise en œuvre de tels processus résident dans la complexité des systèmes (génie chimique) et dans les surtensions rencontrées sur la cathode lors de l'électrolyse.

B) Stockage de l'hydrogène.

Le stockage de l'hydrogène peut être envisagé de deux façons, suivant la quantité de gaz à stocker et selon la souplesse d'utilisation désirée. En grandes quantités et pour une utilisation différée, des cavités souterraines du type de celles utilisées pour le gaz naturel peuvent convenir. Par contre, le stockage de type mobile est assuré principalement par des bouteilles d'acier contenant de l'hydrogène comprimé à 200 bars. Dans ce cas, le poids du container représente 98 % de l'ensemble et de plus, la fragilisation des aciers par l'hydrogène nécessite des contrôles fréquents. En conséquence, ce mode de stockage apparaît mal adapté pour une utilisation mobile.

Une des solutions les plus étudiées à l'heure actuelle est l'utilisation d'hydrures métalliques permettant de stocker de l'hydrogène sous un faible volume et à pression modérée. Les hydrures métalliques sont des composés solides formés par action de l'hydrogène gazeux sur un métal ou sur un alliage suivant la réaction :



La restitution du gaz ou phase de déstockage se fait à température modérée. L'équilibre chimique mis en œuvre étant monovariant, la quasi totalité de l'absorption ou de la désorption de l'hydrogène se fait à pression constante pour une température

donnée. La réaction de désorption est endothermique mais la quantité de chaleur nécessaire est peu élevée. Ainsi, ce type de réaction chimique monovariante peut être utilisée dans une pompe à chaleur chimique comprenant deux réservoirs contenant deux hydrures de stabilités différentes. Les faibles niveaux thermiques requis en font des systèmes chimiques utilisables pour le chauffage domestique.

Les hydrures peuvent emmagasiner de grandes quantités d'hydrogène. A volume égal, on peut stocker plus d'hydrogène dans certains hydrures métalliques, que dans un réservoir d'hydrogène sous pression de 200 bars (24).

Le tableau 7 permet de comparer les propriétés de quelques hydrures métalliques (25).

TABLEAU 7 (d'après référence 25).
Propriétés de quelques hydrures métalliques réversibles

Composés	LaNi ₅ H _{6,7}	FeTiH _{1,8}	MgH ₂	Mg ₂ NiH ₄
Capacité massique en % poids d'H ₂	1,5	1,8	7,6	3,8
Capacité volumique gH ₂ /dm ³	140	95	115	96
Conditions d'équilibre T °C pour pH ₂ = 1 atm	10	0	287	253
Enthalpie de réaction kJ/mol	— 31,7	— 24,6	— 77,3	— 64,4
Cinétique	rapide	lente	très lente	lente
Coût du support métallique	élevé	faible	faible	moyen

En ce qui concerne les inconvénients de l'utilisation des hydrures métalliques pour le stockage de l'hydrogène, on peut signaler l'empoisonnement de la masse absorbante après quelques centaines de cycles, la nécessité d'utiliser de l'hydrogène très pur et le coût du support métallique absorbant. Enfin, le principal danger de ce type de stockage réside dans les risques d'incendie en cas de rupture du réservoir. Toutefois, des tests de sécurité ont montré que ces risques sont cependant inférieurs à ceux d'un stockage de gaz sous pression ou d'un stockage d'hydrogène liquéfié.

Il résulte de toutes ces considérations que la synthèse de carburants par la voie solaire est probablement le mode de

stockage qui aura le moins de difficultés pour s'insérer dans le contexte socio-économique actuel. Néanmoins la production industrielle d'hydrogène à bas prix par la voie solaire nécessite encore des travaux en laboratoire. Il en est de même pour le transport et le stockage de quantités importantes de cet élément.

V. LE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE.

Les accumulateurs présentent un grand intérêt pour le stockage de l'énergie électrique, ils sont modulaires, restituent instantanément l'électricité stockée et ont de très bons rendements.

Ils sont utilisés principalement dans le réseau de distribution de l'électricité et particulièrement adaptés au stockage mobile (traction des véhicules). En ce qui nous concerne, ils constituent le complément indispensable de l'électricité d'origine photovoltaïque.

Cependant les capacités et durées de stockage demeurent limitées à l'heure actuelle. Le tableau 8 résume quelques caractéristiques d'accumulateurs (26).

TABLEAU 8

Nature	Température d'utilisation °C	Energie spécifique W. h/kg	Puissance spécifique W/kg
Pb/PbO ₂	20	20-30	6-30
Ni/Fe	20	30-35	8-40
Ni/Cd	20	35-45	20-45
Ag/Zn	20	80-100	25-150
Na/S	300	110-150	200-350
Li/Cl ₂	600	300-400	200-400
Li/S	350	250-360	550-700
LiAl/FeS	400-450	120-140	100-300

Les batteries Pb/PbO₂ et Ni/Fe sont utilisées depuis longtemps surtout pour la traction des véhicules. Elles ne présentent pas de problèmes fondamentaux pouvant s'opposer à leur développement. La mise au point de nouvelles formes d'électrodes et des grilles supports permettraient d'abaisser le poids pour la batterie du plomb. L'amélioration du rendement de l'électrode de fer et la diminution du poids de nickel diminueraient les coûts de production des batteries Ni/Fe.

A titre d'exemple, la centrale photovoltaïque de Paomia, au nord d'Ajaccio, a une puissance nominale de 45 kW électriques et utilise un stockage d'une capacité de 2 500 A.h. constitué par 84 éléments Pb/PbO₂.

En ce qui concerne l'accumulateur sodium soufre, la faible durée de vie ainsi que le coût de l'électrolyte solide (alumine β) constituent un handicap pour son développement en dépit de performances élevées. Les accumulateurs LiAl/FeS, bien que performants, présentent de nombreux problèmes de corrosion dus aux électrolytes alcalins utilisés (LiCl-KCl ou LiCl-LiF ou encore LiF-LiCl-LiI).

En conclusion, s'il est clair qu'à l'heure actuelle les batteries classiques au plomb ou fer nickel connaissent un développement, les accumulateurs opérant à des températures plus élevées constituent une solution d'avenir à condition que les problèmes fondamentaux cités précédemment soient résolus.

VI. CONCLUSION.

Un développement significatif de l'utilisation de l'énergie solaire ne pourra être envisagé que lorsque seront résolus les problèmes d'adaptation d'une source d'énergie diluée, aléatoire et intermittente à une consommation énergétique permanente mais variable. L'adaptation instantanée de la demande à l'énergie reçue « au fil du soleil » demeure très délicate. En conséquence, le problème fondamental de l'utilisation de l'énergie solaire ou d'une autre énergie renouvelable est donc de parvenir à la stocker en vue d'une utilisation différée. Les différents types de stockage que nous venons de passer en revue, associés à une utilisation rationnelle de l'énergie solaire semblent être le moyen d'y parvenir. Il est manifeste que l'utilisation de diverses méthodes de stockage sera indispensable non seulement en fonction du type d'énergie envisagé mais également en fonction de critères plus spécifiques tels que par exemple la durée de stockage ou encore le niveau de température.

En ce qui concerne le stockage de l'énergie thermique, il apparaît que le plus grand nombre de réalisations concrètes se situe dans le domaine des basses températures avec une utilisation au niveau du chauffage ou éventuellement de la climatisation des locaux d'habitation. C'est le domaine du stockage par chaleur sensible (eau en général) ou par chaleur latente (sels hydratés). Les accumulateurs de chaleur sont aussi utilisés dans la gamme des moyennes et hautes températures; c'est le cas des fluides organiques ou des sels fondus dans les centrales électrosolaires. Dans le cas du stockage chimique, de nombreuses études sont en cours dans les laboratoires de recherche, sans

pour autant en être au stade de la réalisation concrète. Néanmoins, ce mode de stockage libre de tout délai de restitution et envisageable pour le transport de l'énergie (caloduc) constitue sans doute une solution d'avenir. Les pompes à chaleur chimiques présentent une solution de valorisation d'énergie thermique à bas niveau et peuvent être utilisés pour le chauffage ou la climatisation des locaux d'habitation. La voie des vecteurs chimiques ou combustibles chimiques présente des avantages indéniables quand il faut envisager un stockage de type mobile en raison d'une densité de stockage particulièrement élevée.

En ce qui concerne le stockage de l'énergie électrique obtenue par la voie solaire, on utilisera les méthodes mises au point pour le cas où cette énergie est obtenue à partir de voies plus conventionnelles. De nombreuses études sont menées dans le but d'augmenter la capacité de stockage des accumulateurs tout en abaissant leur poids. Pour l'heure ce stockage est le complément indispensable des centrales photovoltaïques d'autant plus qu'il ne concerne que les courtes durées. En effet, il semblerait que dans le cas des centrales héliothermodynamiques, il soit préférable de stocker la chaleur plutôt que l'électricité produite.

A la lumière de ce qui précède, il apparaît que le stockage indispensable de l'énergie solaire nécessitera un ensemble de solutions complémentaires. Les différentes approches que nous venons de décrire montrent que les problèmes posés par les différents modes de stockage sont étudiés activement. Dans certains cas, des réalisations concrètes à très grande échelle sont en cours d'élaboration. D'autres voies prometteuses pour l'avenir sont explorées dans les laboratoires.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. DUMON. — *Energie solaire et stockage d'énergie*. Masson (1979).
2. G. WETTERMARK, B. CARLSSON et H. STYMNE. — *Storage of heat. A survey of efforts and possibilities*. Swedish Council for Building Research (1979).
3. R.-R. HAUTALA, R.-B. KING et C. KUTAL. — *Solar energy. Chemical conversion and storage*. The Humana Press (1979).
4. G. PERI. — *Les domaines de température dans la production de chaleur solaire*. Stockage chimique de l'énergie. Colloque E.S. C.M. Marseille (novembre 1980).
5. G. HOSTACHE. — *Aspects physiques du stockage de l'énergie thermique*. Stockage de l'énergie solaire appliquée au bâtiment. Colloque I.N.S.A. de Lyon (janvier 1981).

6. J.-P. BROS et M. GAUNE-ESCARD. — *Rev. Phys. Appl.* 14, pp. 107, 112 (1979).
 7. S. FURBO. — *Heat storage with an incongruently melting salt hydrate as storage medium based on the extra water principle*. Thermal storage of solar energy. C. Den Ouden Editor. Martinus Nijhoff Publishers (1981).
 8. J. PATRY. — *Stockage par chaleur latente*. Pyc Editions (1981).
 9. W.-E. WENTWORTH et E. CHEN. — *Solar Energy*. 18, pp. 205, 214 (1976).
 10. T.-A. CHUBB. — *Solar Energy*. 17, pp. 129, 136 (1975).
 11. T.-A. CHUBB, J.-J. NEMECEK et D.-E. SIMMONS. — *Solar Energy*. 20, pp. 219, 224 (1978).
 12. H.-W. PRENGLE (Jr) et CHI-HUA-SUN. — *Solar Energy*. 18, pp. 561, 567 (1976).
 13. T.-A. CHUBB. — *Solar Energy*. 24, pp. 341, 345 (1980).
 14. G. ERVIN. — *J. Solid State Chem.* 22, pp. 51, 61 (1977).
 15. R.-R. HAUTALA, R.-B. KING et C. KUTAL. — *The norbornadiene-quadracyclene energy storage system*. Solar Energy. Chemical conversion and storage. The Humana Press (1979).
 16. R. BUGAREL, J.-L. MAYORGA VERA, M. PREVOST et R.-S. BES. — *Contribution à l'étude des pompes à chaleur chimiques : système $\text{CaCl}_2\text{-NH}_3\text{-Heptanol}$* . Colloque A.T.P. Thermochimie et Génie Chimique Solaires. Toulouse. (Novembre 1982).
 17. D. BODIOT, G. CROZAT, N. EL GHANDOUR et S. MAURAN. — *Development of a chemical heat pump for solar heating*. Proc. Solar World Forum. I.S.E.S. Brighton (Engl.) (Août 1981).
 18. J. VILLERMAUX et J. LEDE. — *La Recherche*. 14, pp. 1346, 1357 (1983).
 19. P. BRENNECKE, H. EWE et E. JUSTI. — *Revue Internationale d'Héliotechnique*, pp. 38, 43 (2^e semestre 1979).
 20. M.-S. WRIGHTON. — *Accounts of Chemical Research*. 12-9, pp. 303, 310 (1979).
 21. I. WILLNER. — *Rev. Gen. Therm. Fr.* 269, pp. 361, 369 (1984).
 22. J.-M. LEHN. — *Photoinduced generation of hydrogen and oxygen from water*. Solar energy. Photochemical conversion and storage. Connolly Editor. Academic Press (1981).
 23. D. STEINMETZ, R. ROUTIE et A.-C. VIALARON. — *Rev. Phys. Appl.* 14, pp. 153, 158 (1979).
 24. P. HAGENMULLER. — *Stockage chimique et électrochimique de l'énergie*. 1. Stockage Chimique de l'Energie. Colloque E.S.C.M. Marseille (Novembre 1980).
 25. A. PERCHERON-GUEGAN. — *L'actualité chimique*, pp. 11, 18 (février 1982).
 26. P. CRISTEA et R. TUDUCE. — *Revue Internationale d'Héliotechnique*, pp. 44, 47 (2^e semestre 1979).
 27. R. DAGANI. — *Chemical and Engineering News*, pp. 36, 37 (1980).
-