



**MISSION  
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

---

**POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**

**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia**

## **Processo per la realizzazione di dispositivi ibridi di benchmark**

Stefano Rampino, Edmondo Gilioli, Francesco Pattini



### **D4.39, Processo per la realizzazione di dispositivi ibridi di benchmark**

Stefano Rampino (CNR IMEM), Edmondo Gilioli (CNR IMEM), Francesco Pattini (CNR IMEM)

Maggio 2023

#### **Report MISSION INNOVATION**

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA  
Mission Innovation 2021-2024 - II annualità  
Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia  
Work package: WP4 – Materiali per il Fotovoltaico  
Linea di attività: LA4.17  
Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)  
Responsabile della LA: Stefano Rampino (CNR IMEM)

## Indice

|   |    |
|---|----|
| SOMMARIO .....  | 4  |
| 1 INTRODUZIONE .....  | 5  |
| 2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI .....                                     | 7  |
| 2.1 ANALISI DEI LIMITI DEI DISPOSITIVI PV+ACCUMULO .....                                  | 7  |
| 2.1.1 <i>Integrazione PV + Accumulo: limitazioni elettrotecniche</i> .....                | 8  |
| 2.1.2 <i>Integrazione PV + Accumulo: limitazioni prestazionali</i> .....                  | 10 |
| 2.1.3 <i>Integrazione PV + Accumulo: limitazioni prestazionali</i> .....                  | 12 |
| 2.1.4 <i>Criteri di selezione per la realizzazione dei dispositivi di benchmark</i> ..... | 13 |
| 2.2 REALIZZAZIONE DI UN DISPOSITIVO DI BENCHMARK PV + BATTERIA (B1) .....                 | 14 |
| 2.3 REALIZZAZIONE DI UN DISPOSITIVO DI BENCHMARK PV + SUPERCAP (B2) .....                 | 23 |
| 2.4 REALIZZAZIONE DI UN DISPOSITIVO DI BENCHMARK PV + SUPERCAP IBRIDO (B3) .....          | 26 |
| 3 CONCLUSIONI .....   | 30 |
| 4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....   | 31 |

## Sommario

Questo report descrive i criteri tecnici alla base della scelta dei dispositivi di benchmark (PV + Accumulo) realizzati nel corso dell'attività. Vengono presentate 3 tipologie di dispositivi differenti in base ai device di accumulo disponibili. I test elettrici ed ottici dei dispositivi sono riportati.

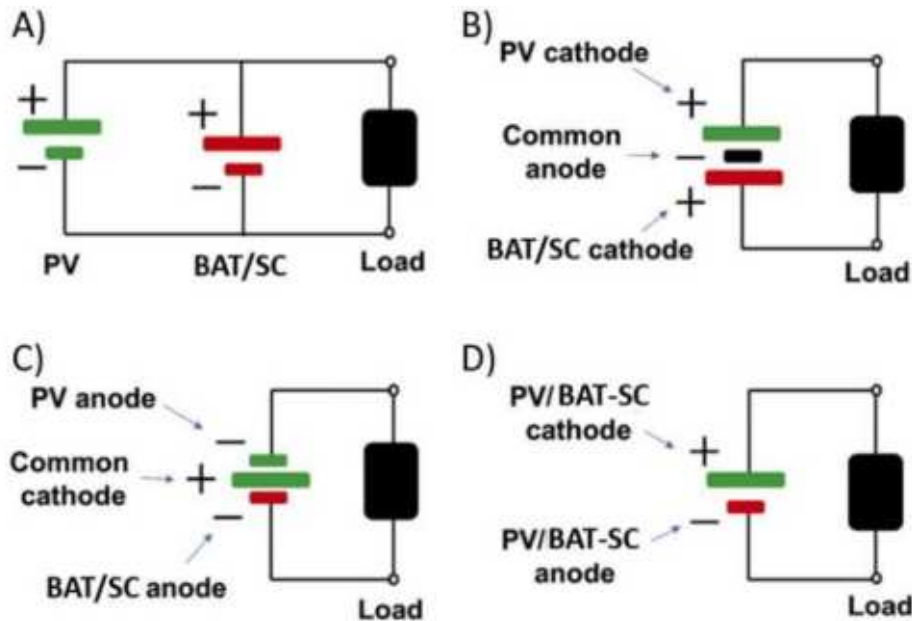
## 1 Introduzione

L'energia solare è attualmente la più diffusa tra le fonti rinnovabili, e per ridurre i problemi e i costi associati alla costruzione e al riciclo/smaltimento di questi dispositivi, molti gruppi di ricerca stanno lavorando per produrre tecnologie fotovoltaiche (PV) più ecologiche e sostenibili. La sostituzione di elementi nobili, insieme alla ricerca di un processo di produzione efficiente dal punto di vista energetico, è uno degli obiettivi principali in questo campo. Negli ultimi anni, il settore fotovoltaico ha fatto importanti progressi, proponendo nuove tecnologie (come le celle basate sulla perovskite o le celle organiche) realizzando architetture per applicazioni integrate negli edifici e ideando geometrie per l'elettronica portatile autoalimentata, infine, ma non meno importante, i ricercatori hanno iniziato a concentrarsi anche sull'uso di solventi acquosi (come elettroliti o per la lavorazione dei componenti) e sui materiali di partenza provenienti da sistemi biologici di scarto.

Insieme al problema della produzione di energia, l'intermittenza delle fonti di energia è un'altra questione da considerare, da cui emerge la necessità di accumulare e immagazzinare parte dell'energia prodotta. I sistemi di accumulo di energia possono essere concepiti in diversi modi e portano con sé anche diverse problematiche. Questi problemi possono essere legati agli aspetti di sicurezza di questi prodotti, ai loro costi e agli scenari di smaltimento, alla tossicità dei loro componenti o alla loro durata di vita. A parte questo, la società moderna sta ora consolidando con successo tecnologie di stoccaggio dell'energia elettrochimica, in particolare le batterie secondarie (o ricaricabili) e i supercondensatori (SuperCap, noti anche come condensatori elettrochimici o ultracapacitori). In queste aree sono stati compiuti importanti sviluppi e l'imminente transizione verso un'elettrificazione mondiale è un fatto ormai consolidato.

Una delle principali attività di ricerca nel campo dell'energia è l'integrazione del fotovoltaico di nuova generazione con sistemi di accumulo elettrochimico ad alta densità energetica. Il metodo tradizionale di ricarica degli accumulatori, utilizzando l'energia prodotta dagli impianti FV, è chiamato "discreto" o "isolato". Si tratta di un metodo che prevede la vita indipendente dei due componenti principali, ossia l'unità FV e l'unità di accumulo dell'energia, collegate elettricamente da cavi. Tali sistemi sono solitamente costosi, ingombranti e poco flessibili (sia in termini di forma che di architettura), oltre a subire una perdita di energia attraverso i cavi di collegamento e la perdita di energia attraverso i cavi di collegamento e l'elettronica di controllo. Combinando il sistema di generazione con quello di accumulo si ottiene un progetto integrato. Questo progetto ha il potenziale per funzionare come una fonte di energia sufficiente e con accumulo interno per l'energia in eccesso. I sistemi integrati di accumulo fotovoltaico (noti anche come dispositivi di accumulo-generazione) sono in grado di offrire un'alternativa compatta ed efficiente dal punto di vista energetico ai sistemi convenzionali. La flessibilità di questo design è offerta dall'assenza di cablaggio, mentre l'ingombro ridotto è molto importante soprattutto per l'elettronica di consumo su piccola scala. Nonostante i vantaggi di questo approccio integrato innovativo, esistono sfide significative da affrontare in termini di efficienza, capacità e stabilità. Questi obiettivi non sono ancora stati raggiunti a sufficienza per rendere questo approccio di successo su scala commerciale, ma gli sforzi stanno iniziando a dare i loro frutti. Infatti, i ricercatori si stanno concentrando su quei materiali che saranno necessari per superare le sfide sopra elencate. Allo stato dell'arte, i sistemi integrati di accumulatori fotovoltaici possono essere classificati in due diverse configurazioni, ovvero a tre e a due elettrodi. Nella configurazione a tre elettrodi, quello centrale è utilizzato in comune tra i due sistemi, fungendo da catodo o anodo sia per il FV che per i dispositivi di accumulo di energia. Nella seconda configurazione, l'elettrodo positivo è utilizzato per l'unità fotovoltaica, mentre l'elettrodo

negativo è collegato al sistema di accumulo. Queste due tipologie sono schematizzate nella figura sottostante.



**Figura 1 - Schemi di connessioni possibili tra PV e sistemi di accumulo. a) Sistema discreto; b) sistema integrato ad anodo comune; c) Sistema Integrato a catodo comune; d) Sistema integrato a due terminali**

Mentre nel caso dei dispositivi integrati diventa fondamentale progettare la tipologia di connessione, che può ricadere in uno tra i casi B) C) e D) della Figura 1, nella realizzazione dei benchmark ci si riferisce sempre al caso A), ossia al caso di dispositivi collegati tra di loro in maniera discreta, nei quali la configurazione di connessione tra PV e accumulo è sostanzialmente in parallelo, quando si analizza il funzionamento in modalità di circuito chiuso. In questa attività, si è provveduto ad analizzare in particolare i limiti dei sistemi ibridi, cercando soluzioni che riescano a dare un futuro reale a questi sistemi fuori dai laboratori di ricerca e sempre più orientati verso il mercato, dove una tipologia di modulo solare “smart”, che sappia anche mettere da parte l’energia prodotta per consumi differiti, è sempre più richiesta.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati



Figura 2 – Esempio di dispositivo di benchmark costituito da un minimodulo homemade di 7 celle di Si cristallino SunPower e da una batteria agli ioni di Litio Samsung 18650 da 2600mAh.

### 2.1 *Analisi dei limiti dei dispositivi PV+Accumulo*

Prima di procedere con la progettazione di sistemi ibridi PV + Accumulo, è stato necessario chiarire quali siano i limiti e le criticità corrispondenti a questo tipo di sistemi. L'idea di un dispositivo di generazione di energia green abbinato ad un dispositivo che l'accumula "a km zero", è sia promettente che soprattutto dirompente in un mercato, come quello fotovoltaico, che si è sempre troppo appiattito verso prodotti indirizzati all'utility scale e meno verso necessità tipiche dell'utente finale, come la facilità di installazione, la

portabilità, il consumo differito rispetto alla generazione. D'altra parte, parliamo di due categorie di dispositivi complementari al livello di applicazioni, ma non progettate per essere interfacciate insieme, a meno di uno o più "mediatori", ossia dispositivi elettronici in grado di far parlare tra di loro PV e accumulo senza che uno dei due limiti l'utilizzo dell'altro. Questi mediatori sono i cosiddetti trasformatori DC-DC, che aumentano o diminuiscono il voltaggio in uscita dalla cella solare, adeguandolo al voltaggio di lavoro del dispositivo di accumulo.

Per semplicità possiamo dividere le limitazioni in due categorie: limitazioni elettrotecniche e limitazioni prestazionali.

Le limitazioni elettrotecniche sono connesse alle differenze anche importanti tra le correnti e i voltaggi di lavoro di celle solari e ai dispositivi di accumulo. La connessione in parallelo tra PV e Accumulo presuppone che i due lavorino allo stesso voltaggio, ma il voltaggio comune inevitabilmente porta ad una diminuzione dell'efficienza del sistema ibrido, poiché il punto di massima potenza di una cella quasi mai coincide con il voltaggio di carica della batteria.

Le limitazioni prestazionali sono dovute al mismatch tra la quantità di energia generata da una cella e quella accumulata da una batteria/SuperCap a parità di superficie (se parliamo di integrazione tout court). Comunemente le tecnologie di accumulo a film sottile non riescono a garantire delle quantità di energia per cm<sup>2</sup> dello stesso ordine di grandezza dell'energia generata da una cella solare esposta un intero giorno al sole. Può anche capitare il contrario: tecnologie di conversione fotovoltaica che non riescono a generare abbastanza potenza o energia per soddisfare o per lo meno per giustificare la presenza di un dispositivo di accumulo integrato.

### 2.1.1 Integrazione PV + Accumulo: limitazioni elettrotecniche

I dispositivi fotovoltaici si basano fondamentalmente sulla presenza di una giunzione p-n, in cui uno o più dei componenti della giunzione è in grado di assorbire la luce solare, e di generare coppie elettrone-lacuna che in presenza della giunzione p-n si separano e contribuiscono alla generazione della corrente della cella. La separazione delle cariche sulla giunzione avviene ad una tensione che dipende principalmente dalla bandgap del materiale assorbitore. Poiché questi materiali sono progettati per assorbire la luce solare visibile, compresa tra 400-700 nm, i valori di bandgap di questi materiali saranno centrati tra 1 e 2 eV. Per questo motivo, tutte le celle solari con alte efficienze esibiscono valori di tensione a circuito aperto (Voc), solitamente pari ad una frazione della bandgap del materiale, che vanno dai 0.55 V di una cella di Si policristallino fino a 1.21 V, Voc della cella record basata su perovskite. Le performance delle celle record di varie tecnologie fotovoltaiche sono riportate in figura 3.

È importante anche sottolineare i valori della corrente di cortocircuito delle varie tecnologie, che possono variare dai 16 mA/cm<sup>2</sup> delle celle in Silicio amorfo, fino a quasi 43 mA/cm<sup>2</sup> generata da celle a Si monocristallino. Questo range di corrente (circa 20-40 mA/cm<sup>2</sup>) determinerà la massima corrente di carica in un sistema PV + Accumulo integrato, e a seconda del dispositivo di accumulo, questa corrente potrebbe essere sufficiente, insufficiente o addirittura dannosa.



| Classification                    | Efficiency (%)            | $V_{oc}$ (V)        | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | Classification                                 | Efficiency (%)                  | Area (cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V)  | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) |
|-----------------------------------|---------------------------|---------------------|--------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|
| <b>Silicon</b>                    |                           |                     |                                | <b>III-V multijunctions</b>                    |                                 |                         |               |                                |
| Si (crystalline cell)             | 26.7 ± 0.5                | 0.738               | 42.65 <sup>a</sup>             | Five-junction cell (bonded)                    | 38.8 ± 1.2                      | 1.021 (ap)              | 4.767         | 9.564                          |
| Si (crystalline cell)             | 26.3 ± 0.4 <sup>b</sup>   | 0.7502              | 40.49 <sup>c</sup>             | (2.17/1.68/1.40/1.06/.73 eV)                   |                                 |                         |               |                                |
| Si (DS wafer cell)                | 24.4 ± 0.3 <sup>b</sup>   | 0.7132              | 41.47 <sup>c</sup>             | InGaP/GaAs/InGaAs                              | 37.9 ± 1.2                      | 1.047 (ap)              | 3.065         | 14.27 <sup>c</sup>             |
| Si (thin transfer submodule)      | 21.2 ± 0.4                | 0.687 <sup>a</sup>  | 38.50 <sup>c</sup>             | GaN/P/GaAs (monolithic)                        | 32.8 ± 1.4                      | 1.000 (ap)              | 2.568         | 14.56 <sup>b</sup>             |
| Si (thin film minimodule)         | 10.5 ± 0.3                | 0.492 <sup>c</sup>  | 29.7 <sup>a,c</sup>            | <b>Multijunctions with c-Si</b>                |                                 |                         |               |                                |
| <b>III-V cells</b>                |                           |                     |                                | GaN/P/GaN/AsP/Si (wafer bonded)                | 35.9 ± 1.3 <sup>c</sup>         | 3.987 (ap)              | 3.248         | 13.11 <sup>d</sup>             |
| GaAs (thin film cell)             | 29.1 ± 0.6                | 1.1272              | 29.78 <sup>b</sup>             | GaN/P/GaAs/Si (mech. stack)                    | 35.9 ± 0.5 <sup>c</sup>         | 1.002 (da)              | 2.52/0.681    | 13.6/11.0                      |
| GaAs (multicrystalline)           | 18.4 ± 0.5                | 0.994               | 23.2                           | GaN/P/GaAs/Si (monolithic)                     | 25.9 ± 0.9 <sup>c</sup>         | 3.987 (ap)              | 2.647         | 12.21 <sup>c</sup>             |
| InP (crystalline cell)            | 24.2 ± 0.5 <sup>d</sup>   | 0.939               | 31.15 <sup>c</sup>             | GaAsP/Si (monolithic)                          | 23.4 ± 0.3                      | 1.026 (ap)              | 1.732         | 17.34 <sup>f</sup>             |
| <b>Thin film chalcogenide</b>     |                           |                     |                                | GaAs/Si (mech. stack)                          | 32.8 ± 0.5 <sup>c</sup>         | 1.003 (da)              | 1.09/0.683    | 28.9/11.1 <sup>e</sup>         |
| CIGS (cell) (Cd-free)             | 23.35 ± 0.5               | 0.734               | 39.58 <sup>f</sup>             | <b>Perovskite/Si (2-terminal)</b>              | <b>29.8 ± 0.8<sup>b</sup></b>   | <b>1.016 (da)</b>       | <b>1.9193</b> | <b>19.45<sup>f</sup></b>       |
| CIGS <sub>Se</sub> (submodule)    | 19.8 ± 0.3                | 0.688               | 37.96 <sup>b</sup>             | GaN/P/GaN/As/Ge/Si (spectral split minimodule) | 34.5 ± 2.0                      | 27.83 (ap)              | 2.66/0.65     | 13.1/9.3                       |
| CdTe (cell)                       | 21.0 ± 0.4                | 0.8759              | 30.25 <sup>f</sup>             | <b>Other multijunctions</b>                    |                                 |                         |               |                                |
| CZTSSe (cell)                     | 11.3 ± 0.3                | 0.5333              | 33.57 <sup>b</sup>             | Perovskite/CIGS                                | 24.2 ± 0.7 <sup>b</sup>         | 1.045 (da)              | 1.768         | 19.24 <sup>f</sup>             |
| CZTS (cell)                       | 10.0 ± 0.2                | 0.7083              | 21.77 <sup>c</sup>             | <b>Perovskite/perovskite</b>                   | <b>26.4 ± 0.7<sup>b,c</sup></b> | <b>1.044 (da)</b>       | <b>2.118</b>  | <b>15.22<sup>f</sup></b>       |
| <b>Amorphous/microcrystalline</b> |                           |                     |                                | Perovskite/perovskite (minimodule)             | 21.7 ± 0.6 <sup>b</sup>         | 20.25 (da)              | 2.009         | 14.22                          |
| Si (amorphous cell)               | 10.2 ± 0.3 <sup>d</sup>   | 0.896               | 16.36 <sup>f</sup>             | a-Si/nc-Si/nc-Si (thin-film)                   | 14.0 ± 0.4 <sup>d,c</sup>       | 1.045 (da)              | 1.922         | 9.94 <sup>b</sup>              |
| Si (microcrystalline cell)        | 11.9 ± 0.3 <sup>f</sup>   | 0.550               | 29.72 <sup>c</sup>             | a-Si/nc-Si (thin-film cell)                    | 12.7 ± 0.4 <sup>d,c</sup>       | 1.000 (da)              | 1.342         | 13.45 <sup>f</sup>             |
| <b>Perovskite</b>                 |                           |                     |                                |  |                                 |                         |               |                                |
| Perovskite (cell)                 | 23.7 ± 0.5 <sup>b,c</sup> | 1.213               | 24.99 <sup>b</sup>             |  |                                 |                         |               |                                |
| Perovskite (minimodule)           | 21.4 ± 0.4 <sup>b,c</sup> | 1.149 <sup>c</sup>  | 23.41 <sup>b,c</sup>           |  |                                 |                         |               |                                |
| <b>Dye sensitized</b>             |                           |                     |                                |  |                                 |                         |               |                                |
| Dye (cell)                        | 11.9 ± 0.4 <sup>a</sup>   | 0.744               | 22.47 <sup>a</sup>             |  |                                 |                         |               |                                |
| Dye (minimodule)                  | 10.7 ± 0.4 <sup>a</sup>   | 0.754 <sup>a</sup>  | 20.19 <sup>a,c</sup>           |  |                                 |                         |               |                                |
| Dye (submodule)                   | 8.8 ± 0.3 <sup>a</sup>    | 0.697 <sup>a</sup>  | 18.42 <sup>a,c</sup>           |  |                                 |                         |               |                                |
| <b>Organic</b>                    |                           |                     |                                |  |                                 |                         |               |                                |
| Organic (cell)                    | 15.2 ± 0.2 <sup>d</sup>   | 0.8467              | 24.24 <sup>c</sup>             |  |                                 |                         |               |                                |
| Organic (minimodule)              | 14.5 ± 0.3 <sup>f</sup>   | 0.8518 <sup>a</sup> | 23.51 <sup>b,c</sup>           |  |                                 |                         |               |                                |
| Organic (submodule)               | 11.7 ± 0.2 <sup>c</sup>   | 0.8177 <sup>a</sup> | 20.68 <sup>a,c</sup>           |  |                                 |                         |               |                                |

Figura 3 - Celle record per differenti tecnologie fotovoltaiche, con i corrispondenti valori di  $V_{oc}$  e  $J_{sc}$  per celle (sx) e moduli (dx) (Da "Solar Efficiency Table" n.61).

Per quanto riguarda le batterie secondarie, esistono ormai tantissime tecnologie di accumulo che sfruttano differenti materiali per gli elettrodi e differenti tipi di elettroliti (solidi o liquidi). Senza entrare nelle specificità di ogni tecnologia, per la realizzazione del benchmark è fondamentale conoscere il voltaggio di lavoro delle varie tecnologie di accumulo, che dovrà essere il più possibile matchato con il voltaggio di massima potenza delle celle.

I voltaggi di lavoro delle varie tecnologie di accumulo elettrochimico sono riportati nella figura e nella tabella seguenti.

È opportuno evidenziare che i voltaggi variano tra circa 1.5V del NiMH fino ai 4.2 V delle batterie a ioni di litio. Già da questo si capisce che fotovoltaico (0.55V-1.21V) e accumulo (1.5V-4.2V) lavorano in range di voltaggio che non hanno intersezioni tra di loro. Questa incompatibilità relativa al voltaggio è probabilmente la più grande limitazione di un sistema integrato PV + Accumulo. In particolare, saranno i voltaggi di lavoro delle celle a ostacolare/limitare l'accumulo. Nel caso di un sistema PV + Batteria a stato solido, una cella che lavori sotto gli 1.5 V non sarà mai in grado di caricare la batteria, anzi, il dispositivo si troverà in condizioni di scarica attraverso la cella fino a che la batteria non raggiungerà tensioni vicine alla  $V_{oc}$  della cella, scaricando in maniera irreversibile la batteria.

2.1.2 Integrazione PV + Accumulo: limitazioni prestazionali

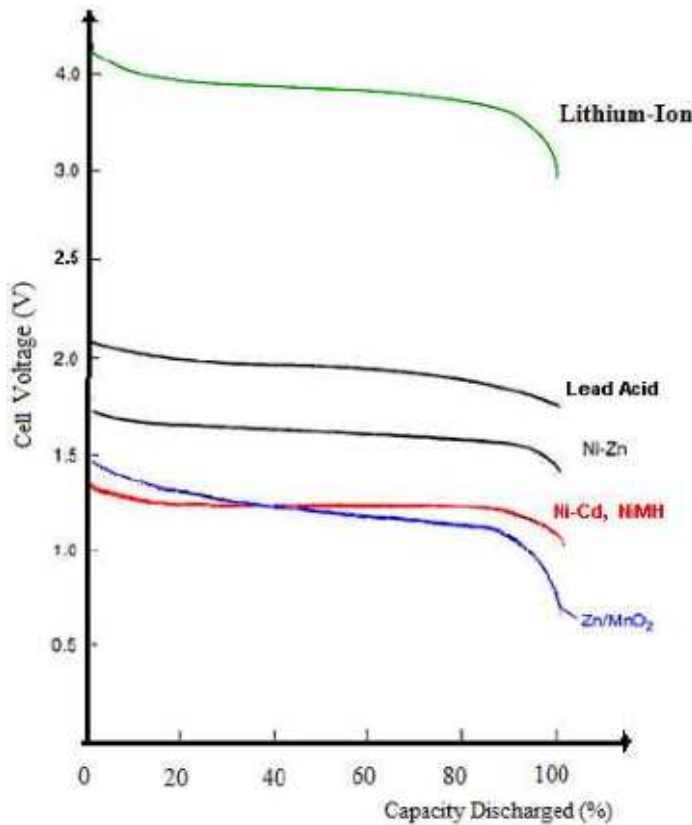


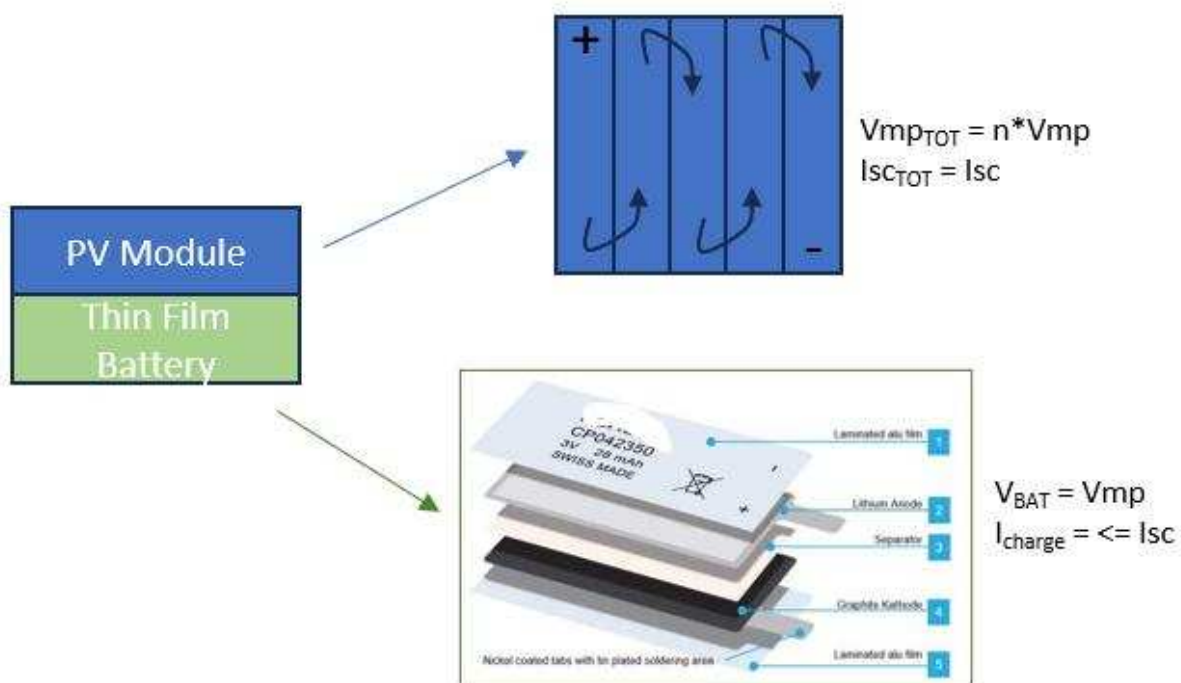
Figura 4 - Curve di scarica di differenti tecnologie di batterie

| Specifications                    | Lead Acid | NiCd               | NiMH                 | Li-ion <sup>1</sup>                         |                   |             |
|-----------------------------------|-----------|--------------------|----------------------|---|-------------------|-------------|
|                                   |           |                    |                      | Cobalt                                      | Manganese         | Phosphate   |
| Specific energy (Wh/kg)           | 30–50     | 45–80              | 60–120               | 150–250                                     | 100–150           | 90–120      |
| Internal resistance               | Very Low  | Very low           | Low                  | Moderate                                    | Low               | Very low    |
| Cycle life <sup>2</sup> (80% DoD) | 200–300   | 1,000 <sup>3</sup> | 300–500 <sup>3</sup> | 500–1,000                                   | 500–1,000         | 1,000–2,000 |
| Charge time <sup>4</sup>          | 8–16h     | 1–2h               | 2–4h                 | 2–4h  | 1–2h              | 1–2h        |
| Overcharge tolerance              | High      | Moderate           | Low                  | Low. No trickle charge                      |                   |             |
| Self-discharge/month (room temp)  | 5%        | 20% <sup>5</sup>   | 30% <sup>5</sup>     | <5%<br>Protection circuit consumes 3%/month |                   |             |
| Cell voltage (nominal)            | 2V        | 1.2V <sup>6</sup>  | 1.2V <sup>6</sup>    | 3.6V <sup>7</sup>                           | 3.7V <sup>7</sup> | 3.2–3.3V    |

Figura 5 - Tabella di confronto delle differenti tecnologie di batterie secondarie, nella quale sono evidenziati i voltaggi di utilizzo.

Questa problematica è risolta parzialmente utilizzando un supercapacitore al posto della batteria. Un supercapacitore di buona qualità può essere anche scaricato completamente senza creare problemi irreversibili all'interno della sua struttura. Per questo motivo può essere abbinato ad una cella solare che abbia un voltaggio di lavoro più basso del voltaggio massimo del supercapacitore. Il supercapacitore lavorerà allo stesso voltaggio della cella, ma potrà accumulare energia solo parzialmente, e dipendendo l'energia immagazzinata dal quadrato del voltaggio di lavoro, questo comporterà una perdita di efficienza di accumulo, che sarà il rapporto tra l'energia accumulata ad un dato voltaggio e l'energia massima accumulabile nel supercap, che è pari a  $1/2CV_{max}^2$ . Per fare un esempio, interfacciando una cella a perovskite ( $V_{oc}=1.21$  V) con un supercapacitore ECDL (Electrochemical double layer), con voltaggio massimo di 2.7 V, l'efficienza di accumulo del capacitore integrato con la cella sarà solo del 20%.

L'unica soluzione tecnica per matchare i voltaggi di lavoro di PV e accumulo massimizzando l'efficienza di accumulo è la realizzazione di un minimodulo PV, in cui differenti n celle sono collegate in serie per aumentare la tensione e raggiungere tensioni di generazione fotovoltaica compatibili con le tensioni di carica delle batterie/SuperCap. Come si vede dalla colonna di destra della Figura 3, la fabbricazione di moduli fotovoltaici consente di aumentare la  $V_{oc}$  del dispositivo fino alle tipiche tensioni di funzionamento delle batterie a stato solido.



**Figura 6 - Schema di un dispositivo integrato PV + Accumulo composto da un minimodulo PV con  $V_{mp} = V_{bat}$  e una batteria a film sottile.**

La realizzazione di tali dispositivi, se da una parte è fattibile dal punto di vista dei dispositivi discreti, nei dispositivi integrati monoliticamente rappresenta una challenge tecnologica di non poco conto. Bisognerà prevedere il processing dei campioni in modo da ottenere celle connesse in serie, nelle quali un elettrodo sia in comune con il dispositivo di accumulo realizzato sopra o sotto, a seconda delle architetture. Questo tipo di processing, inevitabile se si vogliono raggiungere efficienze decenti, rende più lungo e sicuramente costoso tutto il processo di ottenimento dei dispositivi e deve essere sempre previsto nella pianificazione di un'attività di integrazione.

Il secondo limite cosiddetto "elettronico" nell'integrazione PV + Accumulo è quello relativo alla corrente di carica delle batterie. Le batterie a stato solido hanno il pregio di poter essere caricate e scaricate con

correnti anche molto elevate, senza subire conseguenze riguardo il loro funzionamento. D'altra parte, aumentando sempre di più la corrente di carica/scarica, la capacità di carica della batteria tende a diminuire, ed esiste infine un limite di corrente oltre il quale la batteria può essere gravemente danneggiata. Solitamente si utilizza il parametro C per quantificare la corrente di carica/scarica di una batteria. C è il current rate di una batteria che abbia una capacità (in Ah) = C. Ad esempio, se una batteria ha una capacità nominale di 3000mAh, significa che  $C = 3A$ . Quando su una batteria è segnalata una carica massima di  $C/2$ , significa che la corrente massima non deve superare 1.5A. Il problema delle correnti di carica va affrontato allo stesso modo del voltaggio: dobbiamo trovare un range di corrente nel quale cella solare può lavorare massimizzando la generazione di energia e nella quale la batteria ottimizzi la sua carica, senza rovinarsi. Come abbiamo descritto in precedenza, le  $I_{sc}$  di quasi tutte le tecnologie fotovoltaiche vanno da 20 a 45 mA/cm<sup>2</sup>. In generale, le batterie LFP (litio-ferro-fosfato) hanno in genere una velocità di carica/scarica di 1C, le batterie al litio NCM (Nichel, Cobalto, Manganese) hanno in genere un tasso di carica/scarica fino a 3C. Le batterie al piombo-acido sono generalmente indicate per un tasso di carica/scarica molto basso, in genere 0,05 C, o 20 ore. Nella progettazione di un sistema PV + Accumulo utilizzando una batteria a film sottile, si dovrà quindi prevedere una corrente massima di carica di 1C. Nel caso di integrazione monolitica, si dovrà quindi prevedere che la massima corrente di carica della cella, pari a  $I_{sc}$ , sia quantitativamente compatibile con la capacità della batteria integrata. Per fare un esempio numerico: l'integrazione sarà compatibile dal punto di vista della corrente se  $I_{sc} = C$ , quindi la capacità di una batteria a film sottile di 1 cm<sup>2</sup> di area dovrà essere almeno superiore a 20-40 mAh per essere compatibile con tutte le tecnologie fotovoltaiche. Nel caso dell'integrazione con supercapacitori, la corrente di carica massima di questi ultimi è molto alta, superando anche le diverse decine di A/cm<sup>2</sup>. In linea teorica, i SuperCap hanno quindi meno limitazioni elettrotecniche rispetto alle batterie, sia relativamente al voltaggio che alla corrente di carica, e la loro integrazione appare più fattibile ed efficiente.

### 2.1.3 Integrazione PV + Accumulo: limitazioni prestazionali

Dal punto di vista prestazionale, l'integrazione tra PV e accumulo può essere funzionale solo se una parte importante dell'energia prodotta dal dispositivo fotovoltaico viene accumulata all'interno della batteria o del supercap. Se questi ultimi hanno una capacità ridotta rispetto alla quantità di energia fotovoltaica, o se la capacità di accumulo è molto limitata rispetto all'energia che un eventuale carico dovrà consumare, il dispositivo integrato non è la soluzione tecnologicamente migliore, mentre si dovrà pensare ad un sistema ad elementi discreti.

Immaginando un dispositivo ibrido integrato "stacked" di cella solare realizzata sopra (o sotto) la batteria o il superCap a film sottile, i due dispositivi avranno la stessa area. A parità di area, quanto riesce a generare una cella e quanto riesce ad accumulare una batteria/superCap?

Partiamo dalla cella solare: tutte le tecnologie di celle solari elencate in figura 3 hanno efficienze superiori al 10% e che nel caso del Si e del film sottile superano il 22%. Le celle illuminate dalla luce del sole a 100mW/cm<sup>2</sup> sono quindi in grado di generare dai 10 ai 25mW/cm<sup>2</sup>. Immaginando che queste celle vengano illuminate alle latitudini europee, dove le ore effettive di picco solare sono mediamente 4, giornalmente una cella solare riesce a generare 20mW/cm<sup>2</sup> x 4h = 80 mWh/cm<sup>2</sup>/giorno. Immaginiamo che il dispositivo ibrido debba alimentare un carico per tutto il giorno: nelle ore di luce (4h) l'energia verrà data direttamente dalla cella, nelle ore di buio (20h) l'energia dovrà essere quella accumulata dal dispositivo ibrido. Si deduce che, volendo accumulare tutta o almeno gran parte dell'energia prodotta dalla cella solare, abbiamo bisogno di un dispositivo di accumulo con una capacità energetica di circa 65 mWh/cm<sup>2</sup>, che corrisponde ad una capacità di una batteria a film sottile di 16 mAh/cm<sup>2</sup> circa. Se prendiamo i datasheet delle batterie a film sottile presenti sul mercato, vediamo che valori più teorici di capacità areale sono di circa 2 mAh/cm<sup>2</sup> per la tecnologia Zn-C, 6.9 mAh/cm<sup>2</sup> per la tecnologia con catodo LiCoO<sub>2</sub>, così circa per il catodo in Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, lontanissimi dalla capacità minima che sfrutti efficacemente la generazione fotovoltaica a

parità di area. Solo la tecnologia basata su NCM è in grado attualmente di realizzare prototipi con una capacità areale di 8.6 mAh/cm<sup>2</sup>, pari a 31 mWh/cm<sup>2</sup>, ma con valori di lifetime ancora troppo bassi. Comunque, anche nel caso delle batterie NCM, siamo lontani dai valori di capacità di accumulo che sfruttino al massimo la generazione solare.

Nel caso dei superCap planari, la tecnologia è ancora lontana dall'ottenere capacità confrontabili con le batterie a film sottile: infatti il miglior valore è tuttora della Kyocera, con 2.71 mWh/cm<sup>2</sup>, praticamente 1/24 della capacità necessaria per accumulare tutta la generazione solare.

Da questi dati emerge che le prestazioni delle batterie a film sottile e dei superCap planari sono il parametro più limitante nella realizzazione di un dispositivo ibrido "stacked". Si può riuscire a matchare le tensioni di lavoro dei due dispositivi realizzando minimoduli solari, progettando celle che abbiano correnti di carica che non rovinino la batteria, ma in questo momento è impossibile pensare ad una tecnologia "stacked" in cui la parte di accumulo abbia la stessa area della cella solare e riesca a metter da parte almeno la metà dell'energia prodotta dalla cella. Il dispositivo "stacked" va pensato in modo che la superficie del dispositivo di accumulo sia almeno 3 volte più grande di quella del dispositivo PV, nel migliore dei casi.

D'altra parte, essendo il dispositivo solare la parte più economica del sistema ibrido, si potrebbe immaginare un sistema in cui l'energia prodotta dalla cella solare è sovradimensionata rispetto all'energia necessaria per alimentare un determinato carico. Ad esempio, se il dispositivo ibrido serve per alimentare il clock di un chip, è necessaria un'energia giornaliera di 15 mWh/cm<sup>2</sup>/day, corrispondente ad una capacità di 3.75 mAh/cm<sup>2</sup> di una batteria a film sottile. In questa applicazione il sistema ibrido sarebbe assolutamente all'altezza dell'alimentazione necessaria e qualsiasi cella solare con un'efficienza >4% sarebbe adeguata a sostenere il bilancio energetico. D'altra parte, celle solari più performanti (PCE > 15%) sarebbero troppo sovradimensionate rispetto all'applicazione.

#### 2.1.4 Criteri di selezione per la realizzazione dei dispositivi di benchmark

Tutte queste considerazioni sono utili per i gruppi di ricerca che stanno lavorando sulla fabbricazione dei dispositivi ibridi, ma sono state ovviamente il punto di partenza di questa attività per la realizzazione dei dispositivi ibridi di benchmark. Grazie allo studio puntuale delle limitazioni degli attuali dispositivi ibridi, abbiamo individuato dei criteri di selezione per i vari sistemi.

Per quanto riguarda l'ibrido PV + Accumulo, ecco i criteri di selezione:

- 1) Tipo di cella PV: indipendentemente dalla tecnologia, deve essere un dispositivo realizzato come minimodulo, con celle connesse in serie tra di loro.
- 2) Voltaggio: Il minimodulo PV deve essere scelto/realizzato in modo che il voltaggio di massima potenza ( $V_{mp}$ ) sia vicino al voltaggio di plateau della batteria, ossia al voltaggio di carica a tensione costante. Nel caso del SuperCap, la tensione di massima potenza della cella non deve superare la tensione massima del SuperCap,  $V_{max}$ .
- 3) Corrente: Il minimodulo PV deve avere una  $I_{sc}$  che sia comparabile o minore del C-rate della batteria: se la  $I_{sc}$  è di  $XA$ , la batteria dovrà avere una capacità maggiore o uguale di  $XAh$ . Nel caso del SuperCap, la massima corrente di carica non deve superare i 10 A, una condizione assolutamente irraggiungibile per minimoduli.
- 4) Fill Factor: È fondamentale che anche la  $V_{oc}$  del minimodulo non superi la tensione massima di carica della batteria più di 0.1V. E che la  $I_{mp}$  sia molto simile alla  $I_{sc}$ . Per questo motivo il minimodulo deve essere realizzato in modo che la  $V_{mp}$  sia almeno l'80% della  $V_{oc}$  e quindi è necessario che il FF sia almeno > 75%.

- 5) Capacità della batteria: per accumulare a pieno l'energia generata dal minimodulo è fondamentale che l'energia accumulabile sia almeno l'80% dell'energia fotovoltaica giornaliera. Quindi, per una cella al 15% di efficienza, l'energia fotovoltaica giornaliera è di circa 60 mWh/cm<sup>2</sup>/day, quella accumulabile quindi di 48 mWh/cm<sup>2</sup>/day, che corrisponde ad una capacità di una batteria a film sottile con tensione di circa 4 V di almeno 12 mAh per ogni cm<sup>2</sup> di area del minimodulo. Quindi il C-rate massimo deve essere di 12 mA per ogni cm<sup>2</sup> di minimodulo.
- 6) Capacità del supercapacitore: rispetto alle batterie, i supercapacitori hanno densità di energia limitate, solitamente intorno al 1% massimo della capacità energetica di una batteria a film sottile dello stesso peso. Per questo motivo, è stata fissata una capacità energetica minima di 0.7 mWh/cm<sup>2</sup>, che è pari ad una capacità di almeno 0.5 Farad per ogni cm<sup>2</sup>.
- 7) Corrente di shunt del minimodulo: Poiché in condizioni di buio l'energia accumulata tende a dissiparsi anche attraverso la cella solare, è fondamentale che questa "autoscarica" dell'ibrido non scarichi completamente la batteria fino a danneggiarla. È quindi importante che la corrente di shunt, misurata in condizioni di buio, sia minore del C-rate che nelle ore di non illuminazione, che stimiamo essere 18 per essere più conservativi, non deve scaricare tutta la batteria. Quindi la corrente di shunt dovrebbe essere minore di C/18, che arrotondiamo a C/20 per essere conservativi.

**Tabella I - Criteri di selezione dei dispositivi di benchmark PV+Accumulo**

| <b>Parametri</b>                              | <b>Criterio</b>   |
|---|---|
| 1) Voltaggio PV                               | Per BAT: $V_{mp} = V_{bat}$<br>Per SuperCap: $V_{mp} = V_{max}$ |
| 2) Corrente PV                                | Per BAT: $I_{sc} \leq C$<br>Per SuperCap $I_{sc} < 10A$         |
| 3) Fill Factor PV                             | > 75%   |
| 4) Capacità batteria                          | > 12 mAh per ogni cm <sup>2</sup> di minimodulo                 |
| 5) Capacità SuperCap                          | > 0.5 Farad per ogni cm <sup>2</sup> di minimodulo              |
| 6) C-rate batteria                            | $1C < 12 \text{ mA}$ per ogni cm <sup>2</sup> di minimodulo     |
| 7) Corrente di shunt della cella per BAT      | Massimo 1/20C a 0.5V  |
| 8) Corrente di shunt della cella per SuperCap | Minore possibile, ma senza nessuna limitazione                  |

## 2.2 Realizzazione di un dispositivo di benchmark PV + Batteria (B1)

Applicando i criteri di selezione dei dispositivi elencati nella tabella precedente, sono stati scelti i dispositivi disponibili commercialmente utili a realizzare il dispositivo ibrido. Il primo dispositivo che abbiamo realizzato, chiamato da qui in poi B1, è un dispositivo di PV + Accumulo basato sulla tecnologia fotovoltaica del Si monocristallino e di una batteria elettrochimica.

Per quanto riguarda il fotovoltaico, ci siamo orientati sull'utilizzo di celle Si monocristallino PERC, produttore SunPower, modello Maxeon Gen III. Le performance elettriche delle celle utilizzate sono riportate nel grafico sottostante.

## MAXEON™ GEN III SOLAR CELLS

| Electrical Characteristics of a typical Maxeon Gen III Cell<br>At Standard Test Conditions (STC)<br>STC: 1000W/m <sup>2</sup> , AM 1.5G and cell temp 25°C |          |                       |          |                      |                      |                     |                     |
|--|----------|-----------------------|----------|----------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
|  | Cell Bin | P <sub>mpp</sub> (Wp) | Eff. (%) | V <sub>mpp</sub> (V) | I <sub>mpp</sub> (A) | V <sub>oc</sub> (V) | I <sub>sc</sub> (A) |
| Ultra Peak Performance   | Me1      | 3.72                  | 24.3     | 0.632                | 5.89                 | 0.730               | 6.18                |
| Ultra Premium Performance  | Le1      | 3.63                  | 23.7     | 0.621                | 5.84                 | 0.721               | 6.15                |
| Ultra High Performance   | Ke1      | 3.54                  | 23.1     | 0.612                | 5.79                 | 0.713               | 6.11                |

Electrical parameters are nominal values.

Temp. Coefficients in SunPower Panels: Voltage: -1.74mV/°C, Current: 2.9mA/°C, Power: -0.29%/°C

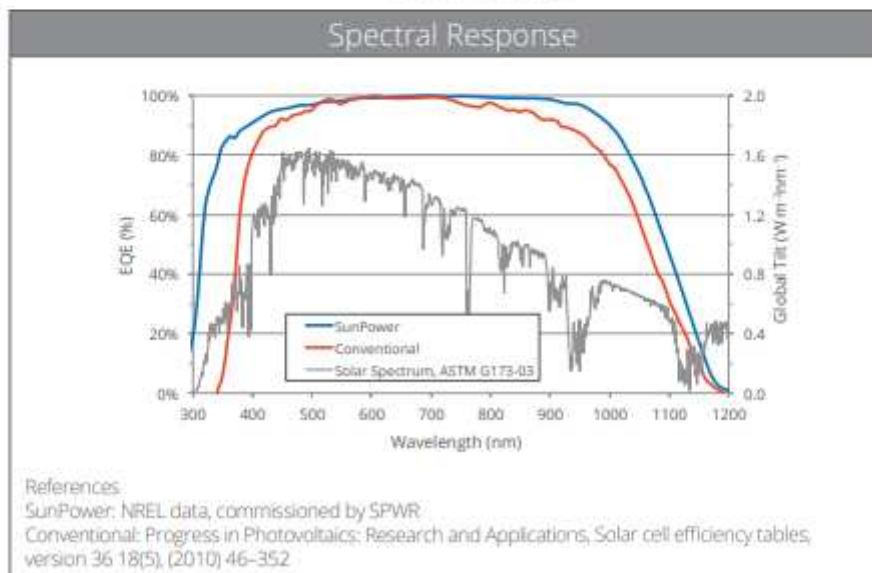


Figura 7 - Datasheet delle celle solari utilizzate per B1

Queste celle hanno dimensioni minime di 12.5x12.5cm<sup>2</sup>. Dal criterio 1) di Tab I, è necessario realizzare un minimodulo in modo che  $V_{mp} = V_{bat}$ . Poiché la  $V_{bat}$  nelle celle a film sottile è compresa tra 3.7V e 4V, è opportuno realizzare un minimodulo da 7 celle Maxeon in serie. Questo significherebbe avere un'area totale del modulo di circa 940 cm<sup>2</sup>, assolutamente sovradimensionato per qualsiasi utilizzo di benchmark. In più questo minimodulo produrrebbe almeno 21 Wp, pari a 80 Wh/day, una potenza troppo alta per la tipologia di dispositivo di test.

Per questo motivo abbiamo provveduto a tagliare le celle intere in sestì mediante taglio laser, ottenendo celle da  $20 \times 125 \text{mm}^2$ , ovvero da  $25 \text{cm}^2$  di area ciascuna (Figura sottostante).



**Figura 8 - Cella sunpower tagliata in sei parti**

Il minimodulo per B1 è stato ottenuto collegando in serie 7 pezzi di cella. I collegamenti sono stati ottenuti saldando ribbon di Cu-Sn sugli elettrodi delle singole celle, ed utilizzando al bisogno i connettori “dogbone” apposti per le celle Maxeon (Figura sottostante).





Figura 9 – “Dogbone” di collegamento tra due celle SunPower

L’incapsulamento delle celle e l’estrazione dei contatti sono stati ottenuti mediante un processo di laminazione brevettato dal nostro gruppo. La cella finale è nella foto sottostante.



Figura 10 - Minimodulo PV realizzato per il benchmark B1

La curva IV e i parametri elettrici relativi al minimodulo B1 sono riportati nella figura sottostante.

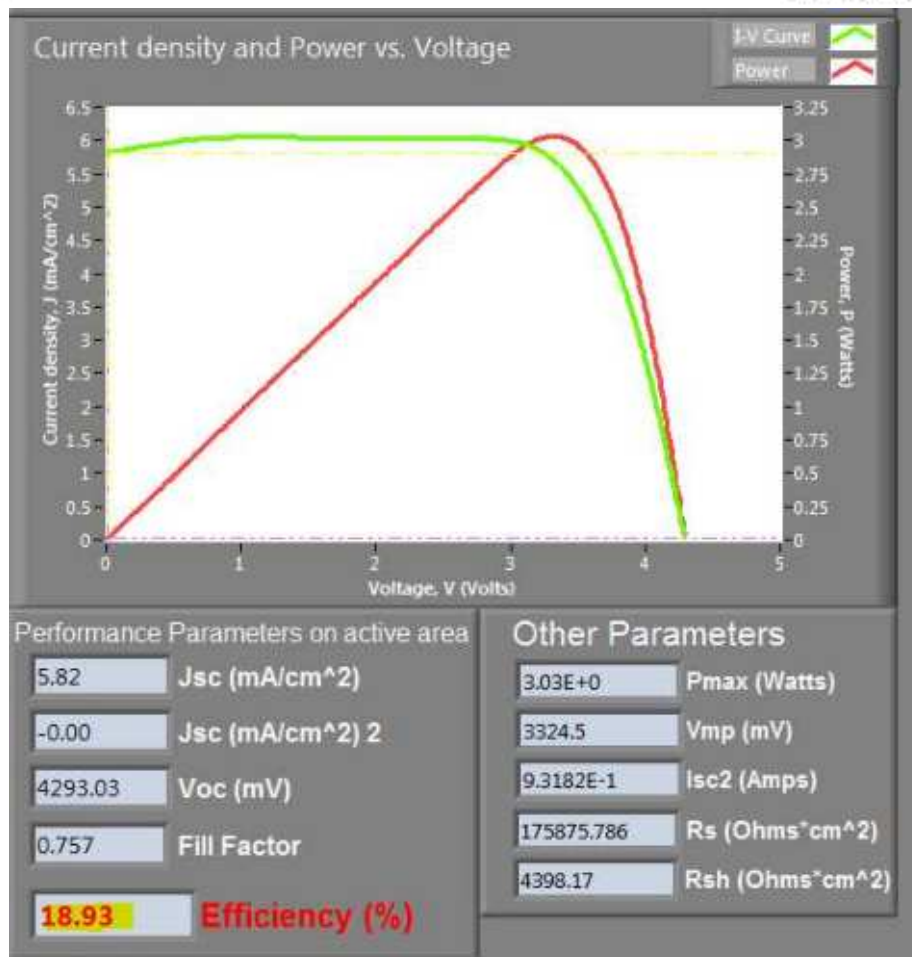


Figura 11 - Curva IV in condizioni di illuminazione (STC) del minimodulo B1.

Il minimodulo presenta una Vmp più bassa di quanto richiesto, poiché il FF delle singole celle minore dell'80% riportato nei datasheet, e probabilmente dovuto al taglio laser. Ad ogni modo la Voc è compatibile al voltaggio di carica massima della batteria, e questo dato ci rassicura sul fatto che la batteria non può subire dei danni da sovraccarico. La corrente Isc è di 0.93 A, quindi per il criterio 2) la batteria da affiancare per B1 deve avere una capacità maggiore o uguale di 930 mAh.

Secondo il criterio 4), la batteria da scegliere deve avere una capacità di almeno 12 mAh per ogni cm<sup>2</sup> di modulo. Poiché il modulo B1 è grande 175 cm<sup>2</sup>, la batteria B1 dovrà avere una capacità di almeno 2100 mAh.

Secondo il criterio 6), il C-rate deve essere al massimo 1, uguale quindi a 12mA/cm<sup>2</sup> di modulo per non danneggiare la cella, quindi massimo 2.1A. In questo caso la corrente massima di carica è pari a Isc = 0.93A, quindi il C-rate massimo è circa 2/5C optando per una batteria da 2100 mAh.

Secondo il criterio 7) la corrente di shunt del minimodulo solare deve essere al massimo di 1/20 C per non autoscaricare la batteria nelle ore di buio. La corrente di buio misurata a 0.5V è di 1 mA, pari a C/2100. Questo dato indica che ci vogliono circa 2100 ore per scaricare interamente una batteria in condizioni di buio.

Mettendo insieme tutti i criteri citati, abbiamo optato per una batteria a film sottile non planare a base di Li3PO4, le cui caratteristiche sono riportate in figura 12.

### 3. Nominal Specifications

| Item                          | Specification  |
|-------------------------------|--|
| 3.1 Nominal Capacity          | 2600mAh (0.2C, 2.75V discharge)  |
| 3.2 Charging Voltage          | 4.2 ±0.05 V  |
| 3.3 Nominal Voltage           | 3.7V   |
| 3.4 Charging Method           | CC-CV<br>(constant voltage with limited current)                           |
| 3.5 Charging Current          | Standard charge: 1300mA<br>Rapid charge : 2600mA                           |
| 3.6 Charging Time             | Standard charge : 3hours<br>Rapid charge : 2.5hours                        |
| 3.7 Max. Charge Current       | 2600mA   |
| 3.8 Max. Discharge Current    | 5200mA   |
| 3.9 Discharge Cut-off Voltage | 2.75V  |
| 3.10 Cell Weight              | 47.0g max  |
| 3.11 Cell Dimension           | Diameter(max.) : Φ 18.40 mm<br>Height(max.) : 65.00 mm                     |
| 3.12 Operating Temperature    | Charge: 0 to 45°C<br>Discharge: -20 to 60°C                                |
| 3.13 Storage Temperature      | 1 year: -20~25°C (1*)<br>3 months: -20~45°C (1*)<br>1 month: -20~60°C (1*) |

Figura 12 - Caratteristiche della batteria commerciale utilizzata per B1.

Le curve di carica/scarica sono invece riportare in figura 13.

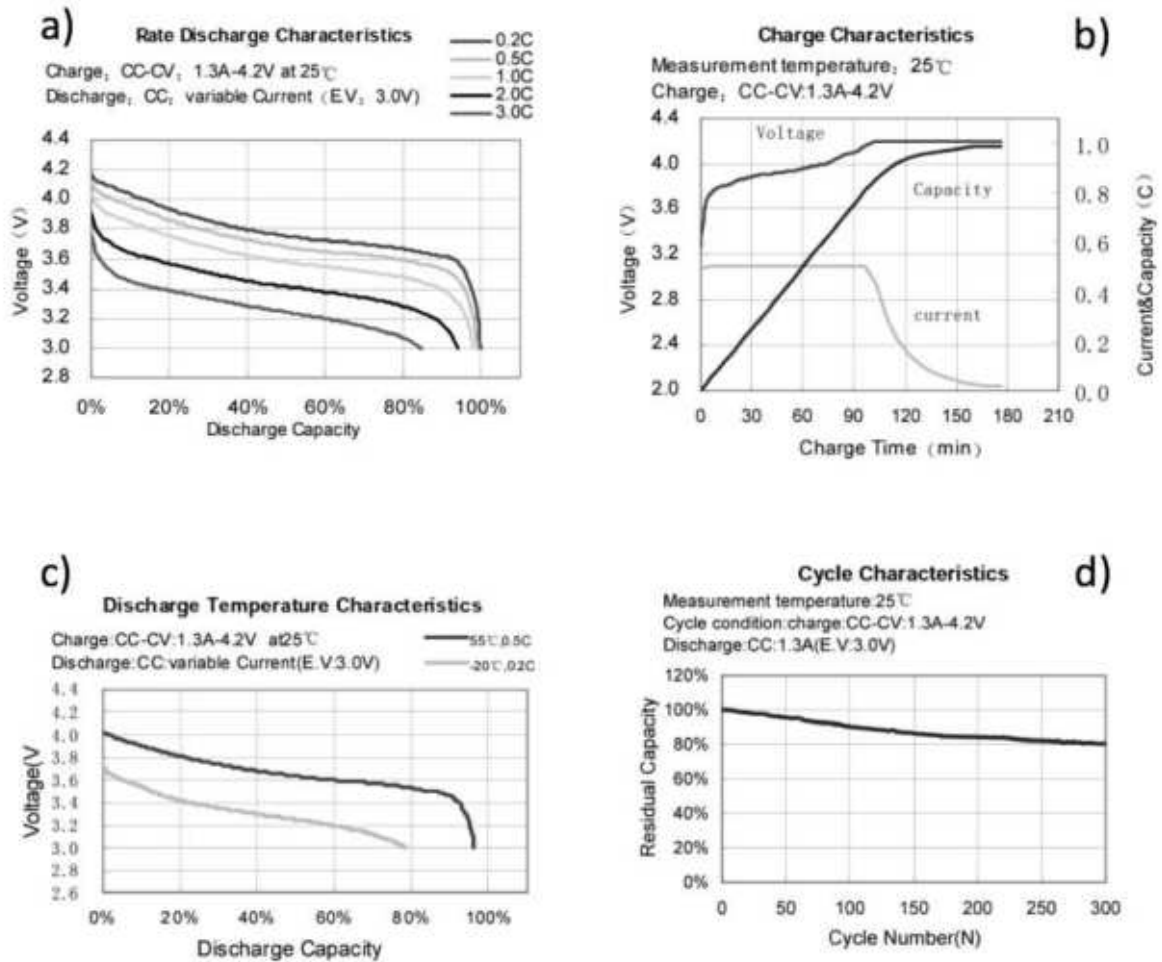


Figura 13 - Curve di carica-scarica della batteria utilizzata per B1.

La connessione elettrica tra modulo e batteria è stata semplicemente ottenuta collegando tra di loro i rispettivi poli positivi e negativi. Sono stati eseguiti una serie di test per determinare risposte del dispositivo e resistenza ai cicli di carica scarica.



Figura 14 - Dispositivo B1 in fase di test di carica.

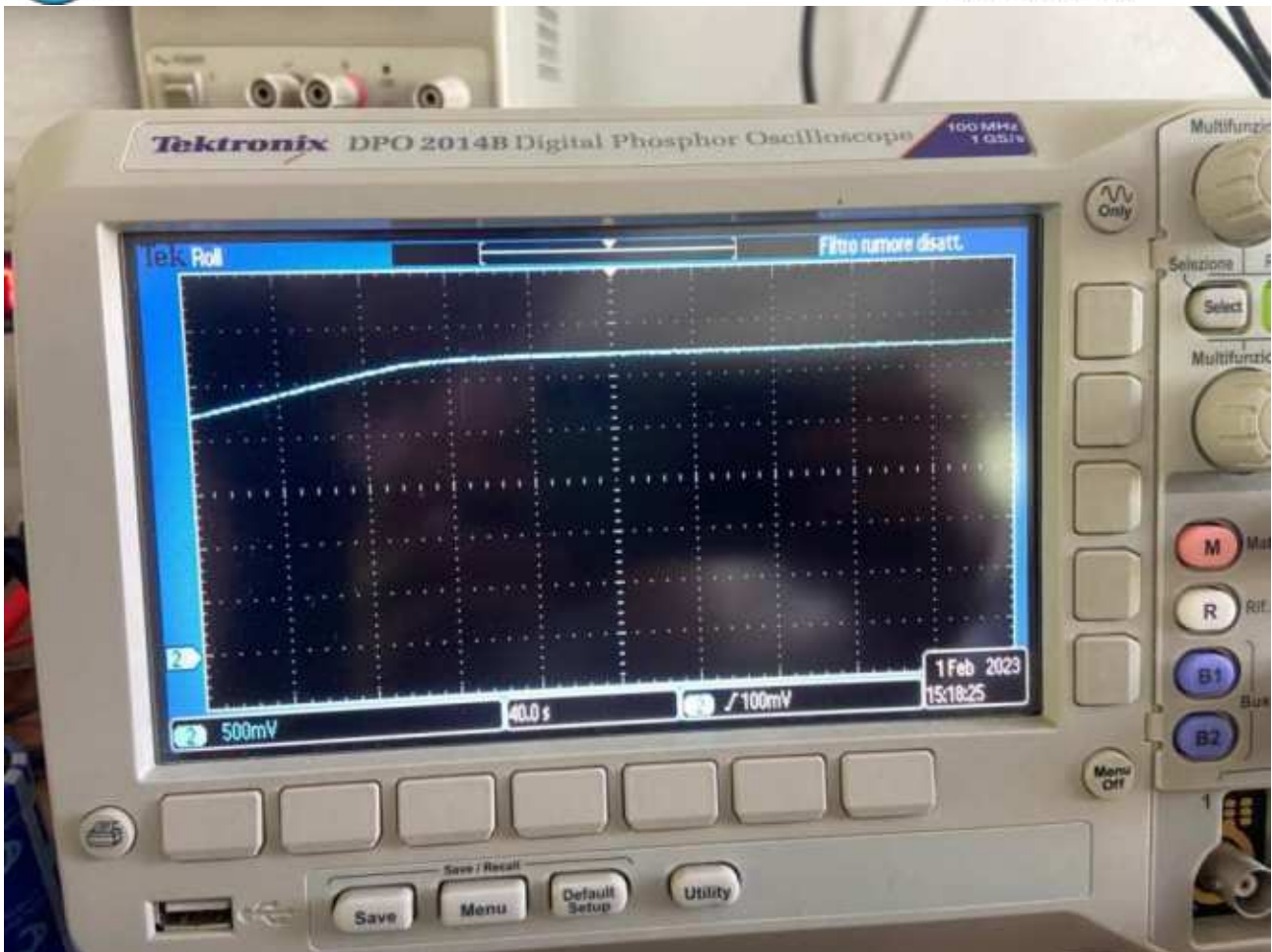


Figura 15 - Test di carica del dispositivo B1: dopo una curva di salita, la tensione si stabilizza per molto tempo a  $V_{mp}$ . Data la corrente in gioco  $I_{mp} = C/3$ , dovranno passare 3 ore per caricare al massimo la batteria.

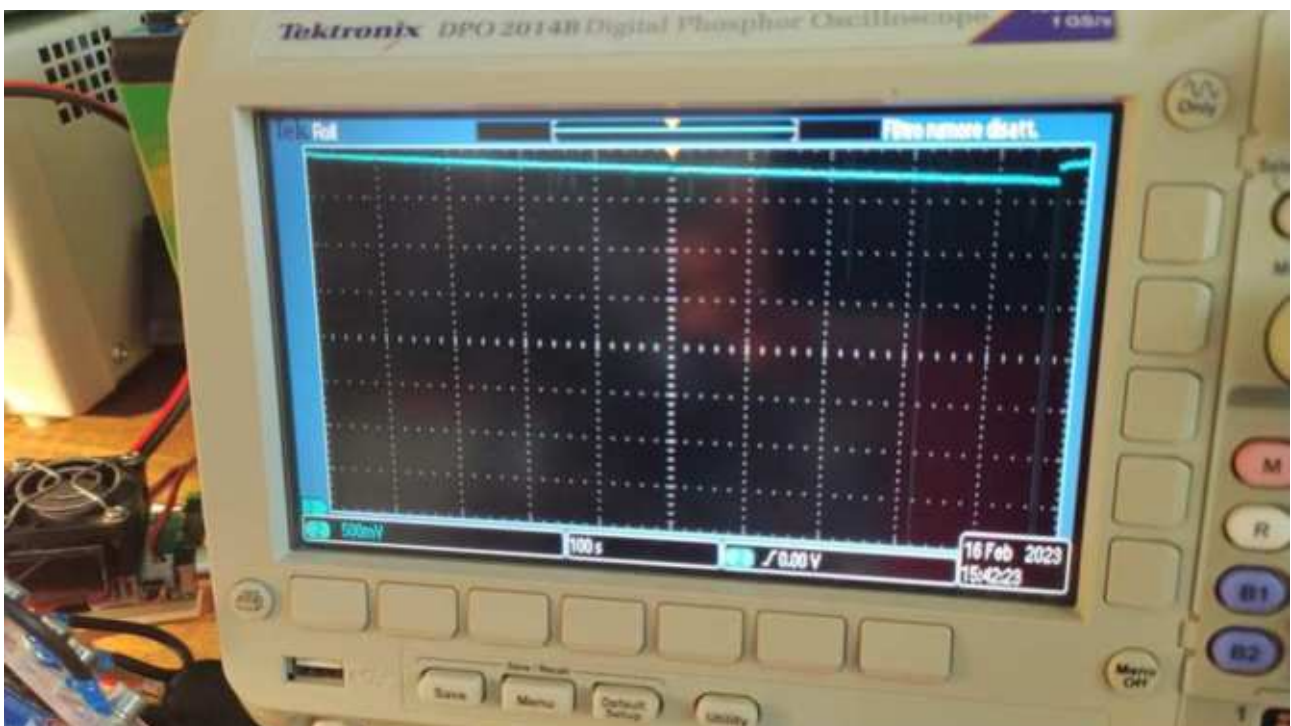


Figura 16 – Test di scarica del dispositivo B1 dopo 3 ore di carica e utilizzando un carico da 5W.

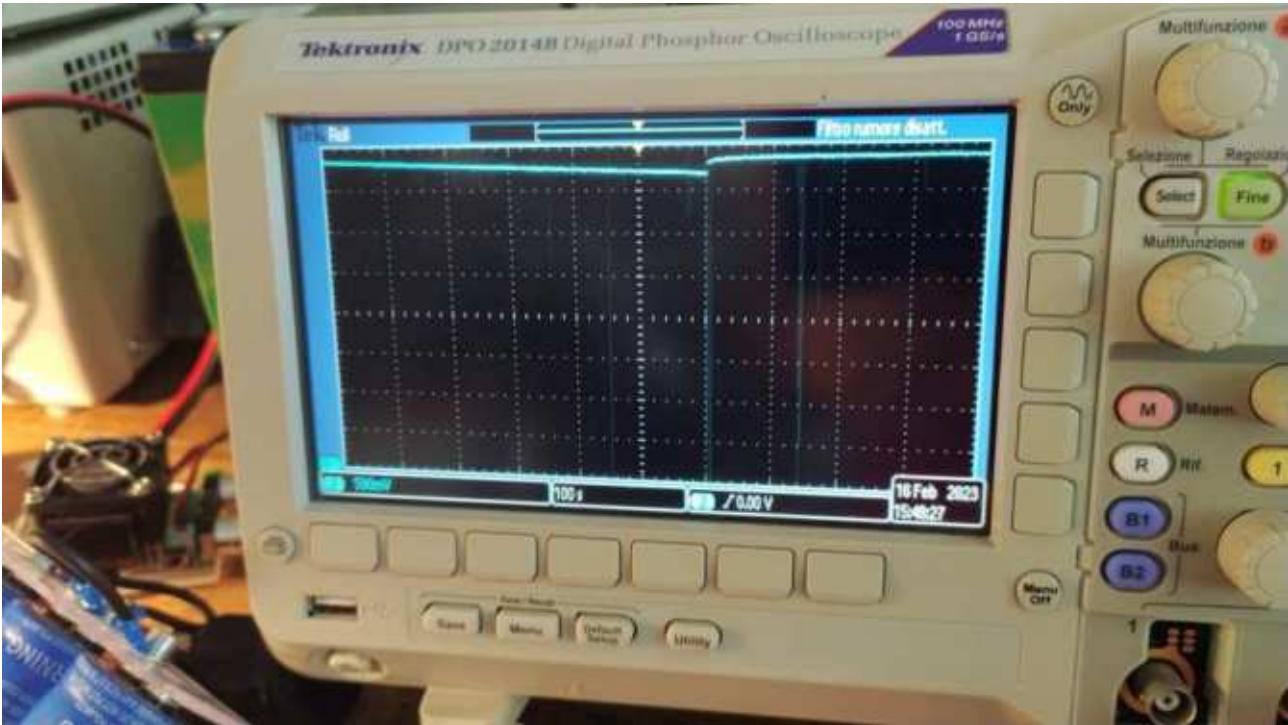


Figura 17 - Test di valutazione della resistenza interna di B1 misurando l'offset di tensione tra scarica e carica.

### 2.3 Realizzazione di un dispositivo di benchmark PV + SuperCap (B2)

Utilizzando lo stesso procedimento del paragrafo 2.2, abbiamo successivamente realizzato un dispositivo di benchmark PV + Supercap, denominato B2.

Per quanto riguarda il modulo fotovoltaico, abbiamo sempre utilizzato le celle fotovoltaiche SunPower Maxeon, fabbricando il minimodulo con la procedura di saldatura, laminazione e incapsulamento precedentemente descritte. In questo caso abbiamo realizzato un minimodulo da 5 pezzi di cella da 25X125, poiché il criterio 1) sul voltaggio ( $V_{mp} = V_{max}$ ) stavolta è soddisfatto se  $V_{mp}$  è compreso tra 2.7 e 3.1 V, i tipici voltaggi dei supercondensatori ECDL, quelli a più alta capacità in commercio. Utilizzando 5 celle in serie, otteniamo che  $V_{mp} = 3.05$  V. Abbiamo quindi realizzato un minimodulo per B2 da 125 cm<sup>2</sup> di area.

La curva IV del minimodulo per B2 è raffigurata qui sotto.

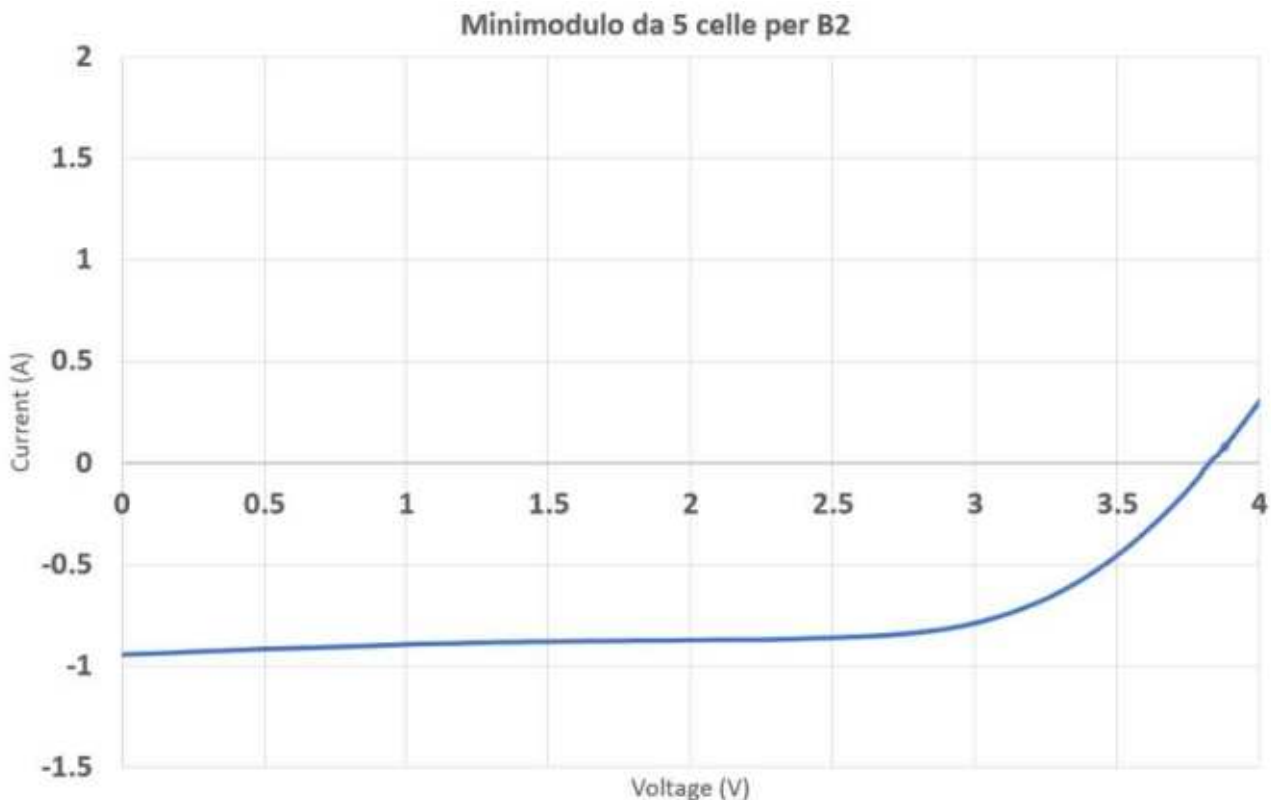


Figura 18 - Curva IV del minimodulo per B2 misurato in condizioni di illuminazione (STC).

La condizione 2) sulla corrente è soddisfatta, poiché la  $I_{sc}$  è molto minore di 10A.

La condizione 3) non è pienamente soddisfatta, perché anche in questo caso il FF è 76%, e questo allontana un po' la  $V_{oc}$  (3.75V) rispetto alla  $V_{max}$  nominale di un supercap.

La condizione 5) è soddisfatta con un SuperCap che abbia  $> 0.5F \times 125cm^2$  di modulo PV, quindi  $> 62.5 F$ .

La condizione 8) è soddisfatta, sia perché la corrente di shunt è molto bassa (1 mA), sia perché con i SuperCap non c'è nessun rischio nel momento in cui si scaricano completamente.

Mettendo insieme tutti i criteri citati, abbiamo optato per SuperCap non planare ECDL prodotto dalla GreenCap le cui caratteristiche sono riportate in figura 19.

**PRODUCTS SPECIFICATION**

| Rated Voltage | Capacitance (F) | ESR, 1kHz (mΩ) | ESR, DC (mΩ) | L/C(72hr) (mA Max.) | Specific Energy |        | Weight (g) | Volume (mℓ) | Dimension Ø D × L (mm) |
|---------------|-----------------|----------------|--------------|---------------------|-----------------|--------|------------|-------------|------------------------|
|               |                 |                |              |                     | (Wh/kg)         | (Wh/L) |            |             |                        |
| 2.7           | 500             | 3.2            | 3.8          | 1.35                | 6.41            | 8.10   | 79         | 63          | 35 × 65                |

Figura 19 - Caratteristiche del supercapacitore utilizzato per B2.

La connessione elettrica tra modulo e SuperCap è stata semplicemente ottenuta collegando tra di loro i rispettivi poli positivi e negativi. Sono stati eseguiti una serie di test per determinare risposte del dispositivo e resistenza ai cicli di carica scarica.



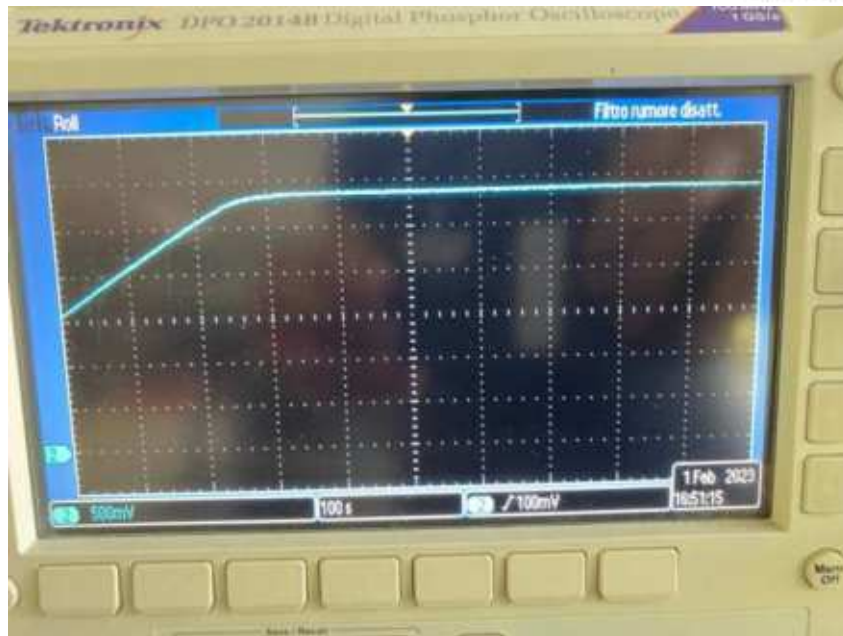


Figura 20 - Ciclo di carica del dispositivo B2.

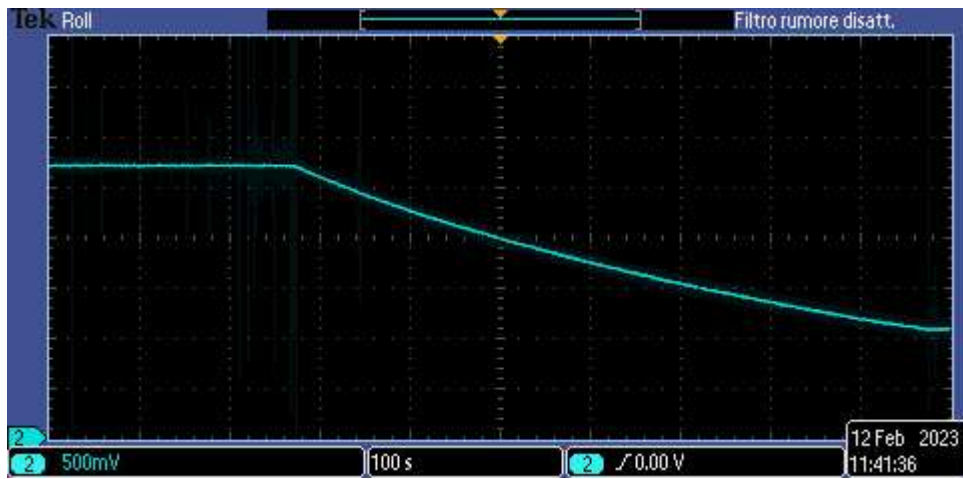


Figura 21 - Ciclo di scarica del dispositivo B2 con un carico da 1W dopo una carica di 3 ore.

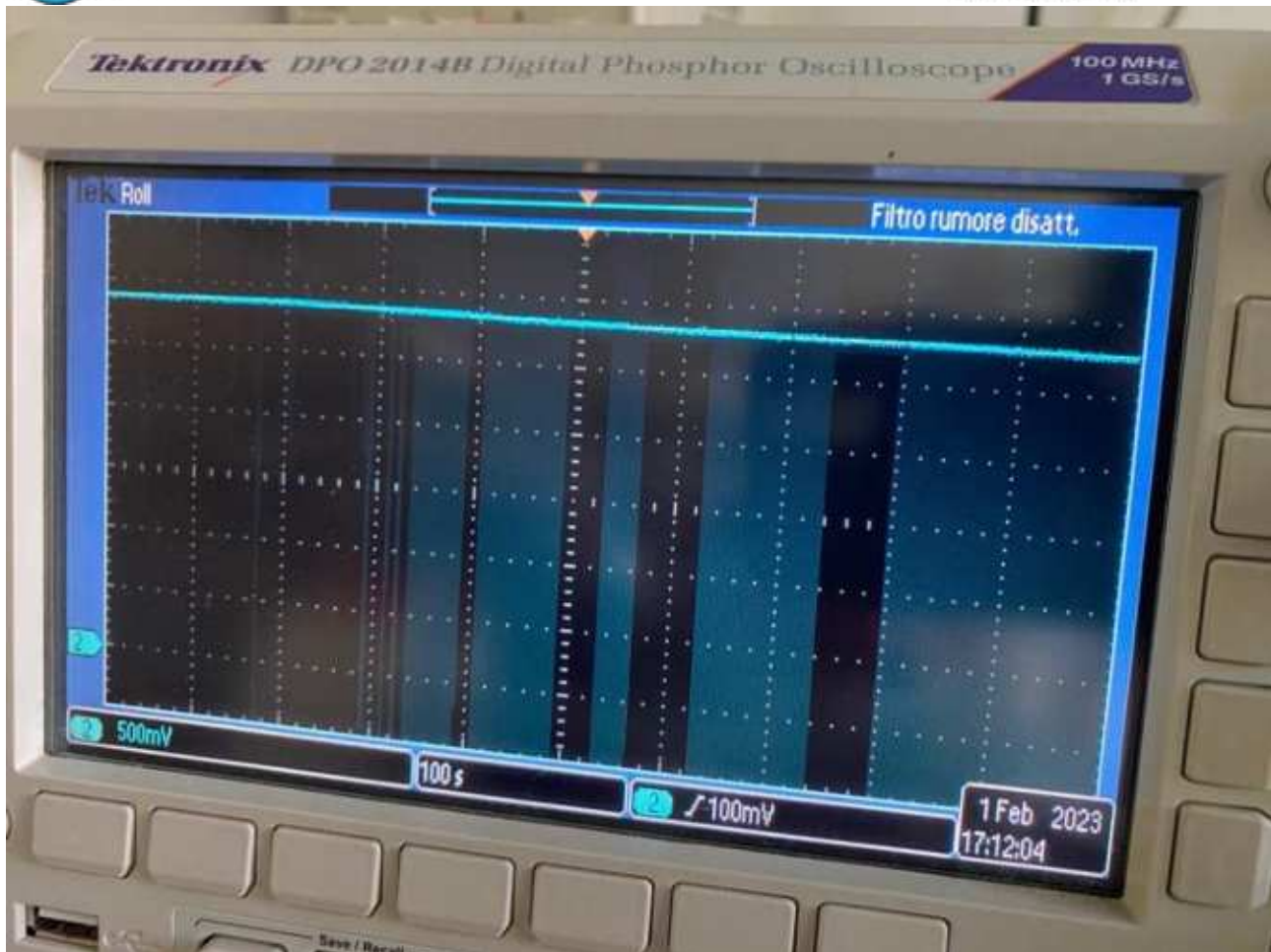


Figura 22 - Test di autoscarica del dispositivo B2 al buio.

#### 2.4 Realizzazione di un dispositivo di benchmark PV + SuperCap Ibrido (B3)

I supercondensatori ibridi combinano le strutture di base delle batterie e dei supercondensatori in un'unica unità fisica. Questi componenti ibridi non sono una semplice confezione di una coppia di batterie e supercondensatori distinti in un alloggiamento comune. Sono invece fonti di energia che fondono la chimica di una batteria e la fisica di un supercondensatore in un'unica struttura. Di conseguenza, questi dispositivi ibridi superano le carenze separate delle batterie e dei supercondensatori, offrendo al contempo chiari vantaggi allo sviluppatore nel soddisfare i requisiti di progettazione.

I SuperCap ibridi sono dispositivi asimmetrici che comprendono un anodo di grafite drogata di Li e un catodo di carbone attivo. Sebbene il movimento di carica avvenga principalmente per via elettrochimica, esso avviene a una profondità significativamente inferiore rispetto alla batteria agli ioni di litio.

Tra le altre caratteristiche, questa combinazione di tecnologie si traduce in un numero di cicli di vita molto elevato (un minimo di 500.000 cicli è tipico) e in una risposta molto rapida ad alte velocità di scarica.

Una differenza importante tra SuperCap standard e SuperCap ibridi è la profondità di scarica: nel caso del tipo standard, e contrariamente alla batteria, il dispositivo può caricarsi e scaricarsi in maniera reversibile anche fino a 0 V. Nel caso del SuperCap ibrido, la scarica avviene con le velocità

tipiche dei supercondensatori, mentre il dispositivo non può essere scaricato fino a 0V, ma avrà un voltaggio residuo anche quando completamente scarico, come si evince dalla figura sottostante.

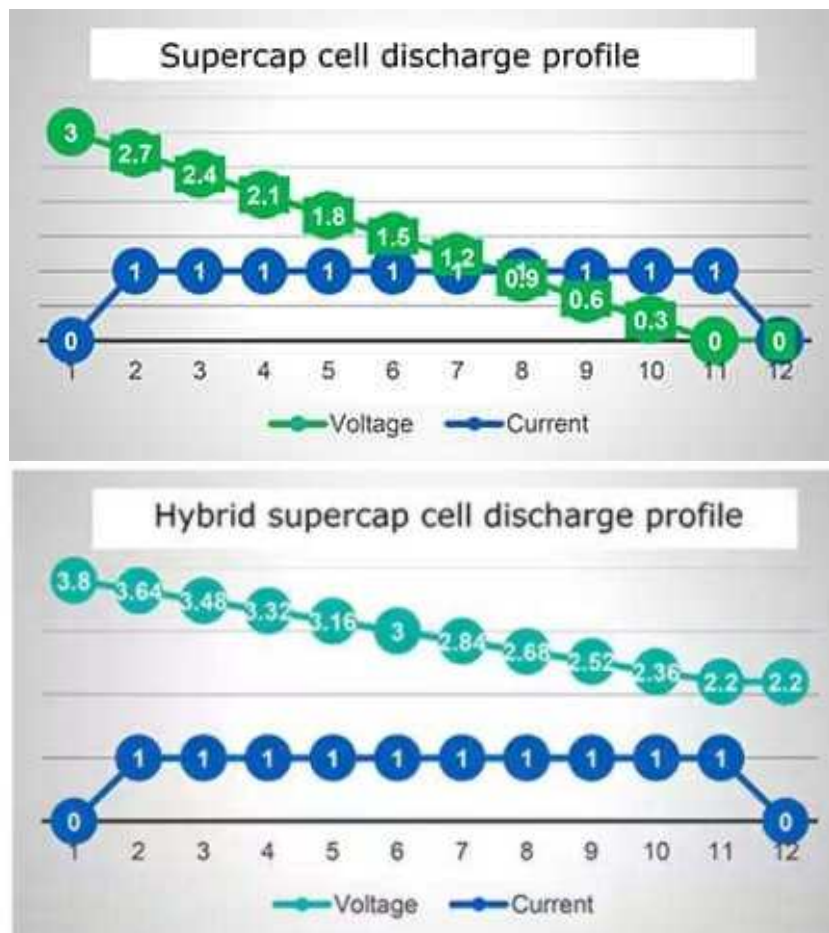


Figura 23 - Diagramma di scarica di un supercondensatore standard (in alto). Diagramma di scarica di un supercondensatore ibrido (in basso).

Questa proprietà di non annullare completamente il voltaggio anche a scarica completa è sfruttabile proprio per i dispositivi PV+ Accumulo in fase di studio, perché consente alla cella in fase di carica di lavorare non partendo da 0V (e quindi vicino a 0W di potenza), ma da 2.2V, dove la potenza è già più vicina alla potenza massima della cella, andando a velocizzare quindi la fase di carica del SuperCap.

Nel caso dei SuperCap ibridi, i criteri di selezione dei dispositivi per realizzare il dispositivo di benchmark PV + Accumulo (B3) mescolano i criteri specifici per le batterie e quelli specifici per Supercap.

I SuperCap ibridi hanno un voltaggio massimo di 3.8V. Per questo il criterio 1) è che  $V_{mp} \leq V_{max}$ . Anche in questo caso abbiamo utilizzato lo stesso minimodulo composto da 7 celle Maxeon in serie usato per B1, con un'area di 175cm<sup>2</sup>,  $V_{mp}$  di 3.3V e  $V_{oc}$  di 4.3V.

La condizione 2) sulla corrente è soddisfatta, poiché il SuperCap ibrido riesce a resistere a correnti di picco di 10A, come nel caso dei SuperCap standard, ed in questo caso la  $I_{sc}$  è 0.93 A.

La condizione 3) non è pienamente soddisfatta, perché il FF è <76%, e questo abbassa un po' la  $V_{mp}$  (3.32V) rispetto alla  $V_{max}$  nominale del SuperCap ibrido (3.8V).

La condizione 5) è soddisfatta con un SuperCap che abbia > 0.5F x 175cm<sup>2</sup> di modulo PV, quindi > 87.5 F.

La condizione 8) è soddisfatta perché la corrente di shunt è molto bassa (1 mA), sia perché con i SuperCap non c'è nessun rischio nel momento in cui si scaricano completamente. C'è però da sottolineare che a differenza dei SuperCap standard, quelli ibridi hanno solitamente delle correnti di leakage più alte, che posso scaricare completamente il dispositivo in qualche ora. Questo non comporta danni, ma sicuramente una perdita di energia accumulata.

Mettendo insieme tutti i criteri citati, abbiamo optato per l'ibrido non planare prodotto da Eaton (modello HSL) da 220F, le cui caratteristiche sono evidenziate in figura.

Technical Data 11043  
Effective November 2021

HS/HSL Supercapacitors  
Hybrid cylindrical cells

### Ratings

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Capacitance                          | 10 F to 220 F   |
| Working voltage                      | 3.8 V   |
| Minimum working voltage              | 2.2 V   |
| Surge voltage                        | 4.0 V   |
| Capacitance tolerance                | -20% to +20% (+20 °C)   |
| Operating temperature range          | HSL: -25 °C to +60 °C<br>HS: -15 °C to +70 °C                         |
| Extended operating temperature range | HS: -15 °C to +85 °C (with linear voltage derating to 3.5 V @ +85 °C) |

### Specifications

| Capacitance <sup>1</sup> (F) | Part number         | Maximum initial ESR <sup>1</sup> (mΩ) | Continuous current <sup>2</sup> (A) | Peak current <sup>2</sup> (A) | Nominal leakage current <sup>2</sup> (μA) HS/HSL | Peak power <sup>4</sup> (W) | Stored energy <sup>3</sup> (mWh) | Short circuit current <sup>5,6,7</sup> (A) |
|------------------------------|---------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|--|
| 10                           | HS/HSL0814-3R8106-R | 1500                                  | 0.075                               | 1.0                           | 2.0/3.0  | 2.4                         | 13.3                             | 2.5  |
| 25                           | HS/HSL0820-3R8256-R | 650                                   | 0.125                               | 2.3                           | 2.5/3.3  | 5.5                         | 33.3                             | 5.8  |
| 30                           | HS/HSL1016-3R8306-R | 550                                   | 0.15                                | 2.7                           | 3.0/4.0  | 6.6                         | 40                               | 7.0  |
| 50                           | HS/HSL1020-3R8506-R | 450                                   | 0.25                                | 3.4                           | 4.0/5.0  | 8.0                         | 67                               | 9.0  |
| 70                           | HS/HSL1025-3R8706-R | 250                                   | 0.35                                | 6.1                           | 5.0/8.0  | 14                          | 93                               | 15   |
| 120                          | HS/HSL1225-3R8127-R | 200                                   | 0.6                                 | 7.7                           | 7.0/12   | 18                          | 160                              | 19   |
| 150                          | HS/HSL1040-3R8157-R | 140                                   | 0.75                                | 10.9                          | 9.0/16   | 26                          | 200                              | 27   |
| 220                          | HS/HSL1625-3R8227-R | 100                                   | 1.1                                 | 15.3                          | 12/25  | 36                          | 293                              | 38   |

Figura 24 - Caratteristiche del SuperCap ibrido utilizzato per B3.

La connessione elettrica tra modulo e SuperCap è stata semplicemente ottenuta collegando tra di loro i rispettivi poli positivi e negativi. Sono stati eseguiti una serie di test per determinare risposte del dispositivo e resistenza ai cicli di carica scarica, anche in condizioni di stress, come nel caso di un cortocircuito.

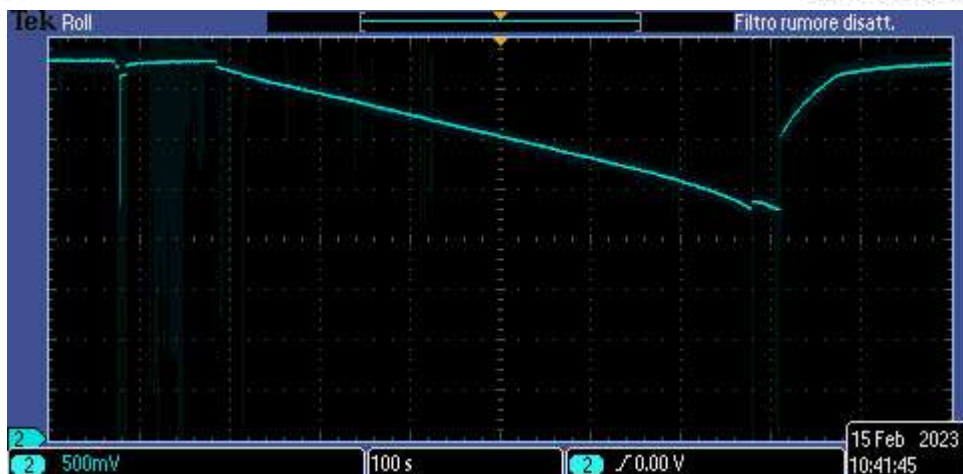


Figura 25 - Ciclo di scarica-carica del dispositivo B3. Da notare che il voltaggio finale non è nullo, ma corrispondente a 2.2V.

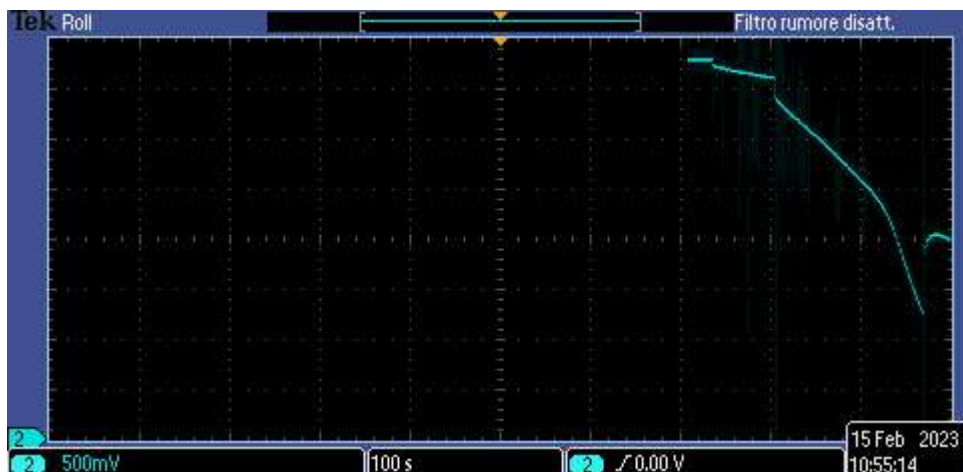


Figura 26 - Ciclo di scarica profonda del dispositivo B2 con un carico da 15W. Da notare che durante la scarica profonda il voltaggio di B2 scende sotto la Vmin del SuperCap ibrido, per poi ritornare a Vmin in assenza di scarica.

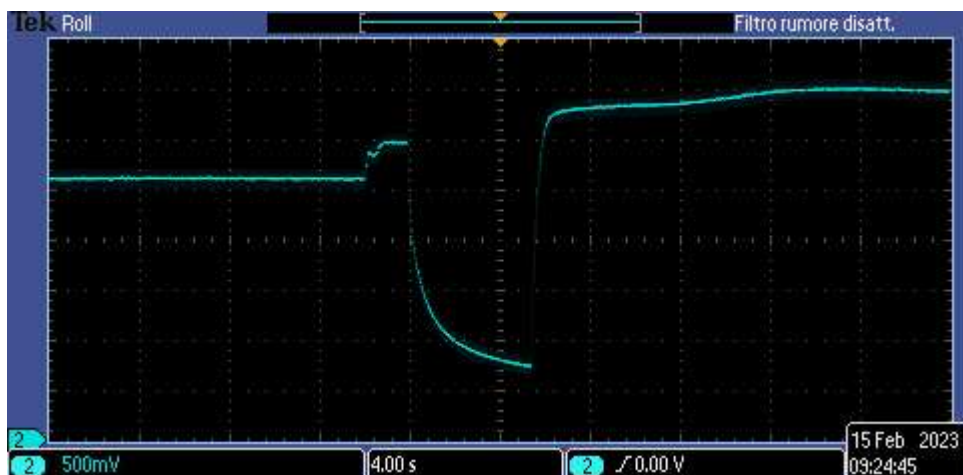


Figura 27 - Stress Test del dispositivo B3 durante una scarica in condizioni di cortocircuito (10A) e seguente ciclo di carica con un generatore di corrente a 30A.

### 3 Conclusioni

In questa attività sono stati studiati innanzitutto i limiti ingegneristici e tecnologici dei dispositivi ibridi PV + Accumulo integrati. Le limitazioni, che possono essere riassunte in due macrosezioni, elettrotecniche e prestazionali, possono essere superate andando a ingegnerizzare in maniera perfetta i due dispositivi prima in modo singolo, e poi in modo sinergico. Grazie a questo studio abbiamo delineato dei criteri di selezione per la realizzazione di questi dispositivi. Applicando questi criteri a tre tipi di sistemi distinti, PV + Batteria, PV + SuperCap e PV + Supercap ibrido, abbiamo realizzato e testato approfonditamente dei sistemi di benchmark ottenuti da device commercialmente disponibili. Questi dispositivi di benchmark sono serviti da palestra per individuare eventuali criticità nella caratterizzazione elettrica dei dispositivi ibridi sperimentali che verranno fabbricati all'interno del progetto IEMAP.

## 4 Riferimenti bibliografici

- 1) Lucia Fagiolari, Matteo Sampò, Andrea Lamberti, Julia Amici, Carlotta Francia, Silvia Bodoardo, Federico Bella, Integrated energy conversion and storage devices: Interfacing solar cells, batteries and supercapacitors, *Energy Storage Materials* Volume 51, October 2022, Pages 400-434
- 2) J. Li, Y. Chen, Y. Liu Research on a stand-alone photovoltaic system with a supercapacitor as the energy storage device *Energy Procedia*, 16 (2012), pp. 1693-1700
- 3) Y. Kim, N. Chang, Y. Wang, M. Pedram Maximum power transfer tracking for a photovoltaic-supercapacitor energy system *Proceedings of the International Symposium on Low Power Electronics and Design* (2010), pp. 307-312
- 4) Y. Sun, X. Yan Recent advances in dual-functional devices integrating solar cells and supercapacitors *Solar RRL* (2017), p. 1 art. no. 1700002
- 5) A. Scalia, F. Bella, A. Lamberti, S. Bianco, C. Gerbaldi, E. Tresso, C.F. Pirri A flexible and portable powerpack by solid-state supercapacitor and dye-sensitized solar cell integration *J. Power Sources*, 359 (2017), pp. 311-321
- 6) A. Scalia, A. Varzi, A. Lamberti, E. Tresso, S. Jeong, T. Jacob, S. Passerini High energy and high voltage integrated photo-electrochemical double layer capacitor *Sustain. Energy Fuels*, 2 (2018), pp. 968-977
- 7) P. Dong, M.T.F. Rodrigues, J. Zhang, R.S. Borges, K. Kalaga, A.L.M. Reddy, G.G. Silva, P.M. Ajayan, J. Lou A flexible solar cell/supercapacitor integrated energy device *Nano Energy*, 42 (2017), pp. 181-186
- 8) A.S. Westover, K. Share, R. Carter, A.P. Cohn, L. Oakes, C.L. Pint Direct integration of a supercapacitor into the backside of a silicon photovoltaic device *Appl. Phys. Lett.*, 104 (2014) art. no. 213905
- 9) A. Gurung, Q. Qiao Solar charging batteries: advances, challenges, and opportunities *Joule*, 2 (2018), pp. 1217-1230
- 10) A. González, E. Goikolea, J.A. Barrena, R. Mysyk Review on supercapacitors: technologies and materials *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 58 (2016), pp. 1189-1206
- 11) M.M. Rana, M. Uddin, M.R. Sarkar, G.M. Shafiullah, H. Mo, M. Atef A review on hybrid photovoltaic – battery energy storage system: current status, challenges, and future directions *J. Energy Storage*, 51 (2022) art. no. 104597
- 12) T.L. Gibson, N.A. Kelly Solar photovoltaic charging of lithium-ion batteries *J. Power Sources*, 195 (2010), pp. 3928-3932
- 13) A. Gurung, K. Chen, R. Khan, S.S. Abdulkarim, G. Varnekar, R. Pathak, R. Naderi, Q. Qiao Highly efficient perovskite solar cell photocharging of lithium ion battery using DC–DC booster *Adv. Energy Mater.* (2017), p. 7 art. no. 1602105
- 14) Y. Di, S. Jia, X. Yan, J. Liang, S. Hu Available photo-charging integrated device constructed with dye-sensitized solar cells and lithium-ion battery *New J. Chem.*, 44 (2020), pp. 791-796