



**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA

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

D4.35 - Prototipo sistema fotovoltaico/accumulo a tre terminali e feedback al database dei materiali

Fabio Ronci, Pedro Machado, Paolo Mariani, Jessica Barichello,
Stefano Colonna, Aldo Di Carlo



Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D4.35 - PROTOTIPO SISTEMA FOTOVOLTAICO/ACCUMULO A TRE TERMINALI E FEEDBACK AL DATABASE DEI MATERIALI

Fabio Ronci, Pedro Machado, Paolo Mariani, Jessica Barichello, Stefano Colonna, Aldo Di Carlo - CNR

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero della Transizione Ecologica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per l'Energia (Italian Energy Materials Acceleration Platform - IEMAP)

Work package: WP4 - Materiali per fotovoltaico

Linea di attività: LA 4.15 Realizzazione di dimostratore a tre terminali e feedback alla piattaforma IEMAP

Responsabile del Progetto: Massimo Celino, ENEA

Responsabile della LA: Aldo Di Carlo, CNR

Indice

SOMMARIO.....	4
1. DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	4
1.1. PROTOTIPO SISTEMA FOTOVOLTAICO/ACCUMULO A TRE TERMINALI	4
1.1.1. <i>Descrizione prototipo</i>	4
2 INTERAZIONE CON PIATTAFORMA IEMAP	9
3 CONCLUSIONI.....	9
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	9
5 ABBREVIAZIONI ED ACRONIMI.....	10

Sommario

Questo studio presenta lo sviluppo e la caratterizzazione di un dispositivo a tre terminali che integra una cella solare a perovskite (PSC) basata su FAPbBr_3 e un sistema di accumulo energetico composto da una batteria ibrida acquosa a ioni zinco (AZIB). Il prototipo è stato progettato per applicazioni indoor, con lo scopo di alimentare dispositivi elettronici a bassa potenza sfruttando la luce ambiente. L'integrazione tra il sistema fotovoltaico e l'accumulo è stata ottimizzata per operare senza elettronica di controllo attiva, grazie all'impiego di due diodi al silicio che regolano il flusso di corrente tra i componenti.

Le celle fotovoltaiche utilizzate nel dispositivo operano con un'efficienza del 15% sotto illuminazione 1000 lx, fornendo una tensione a circuito aperto (Voc) di 1,26 V e una tensione di massima potenza (VMP) di circa 1,0 V. La batteria ibrida $\text{Zn} \parallel \text{LFP}$, con una tensione media di scarica di 1,2 V e una capacità specifica compresa tra 0,12 e 0,24 mAh/cm², è stata progettata e realizzata con un'architettura compatta, sfruttando substrati conduttivi in FTO e una sigillatura ermetica per l'elettrolita.

Il sistema è stato testato con cicli di carica e scarica in condizioni di illuminazione variabile per 16 giorni. I risultati mostrano che il dispositivo è in grado di mantenere una fornitura continua di energia, garantendo l'alimentazione anche in assenza di luce per più di tre giorni dopo una fase di illuminazione a 1000 lx. L'utilizzo di componenti passivi ha consentito di evitare la necessità di un Battery Management System (BMS), semplificando il design e riducendo i costi.

I risultati sperimentali dimostrano che questo approccio rappresenta una soluzione efficace e scalabile per l'alimentazione autonoma di piccoli dispositivi elettronici in ambienti indoor, con potenziali applicazioni in Internet of Things (IoT), sensoristica ambientale e dispositivi indossabili.

1. Descrizione delle attività svolte e risultati

1.1. Prototipo sistema fotovoltaico/accumulo a tre terminali

1.1.1. Descrizione prototipo

Come descritto nel paragrafo 1.2 del Report finale della LA4.15 (D4.34), dopo una accurata analisi delle componenti fotovoltaica e di accumulo e della loro modalità di accoppiamento, è stato deciso di focalizzare l'attenzione verso un utilizzo indoor del dispositivo a tre terminali, allo scopo di alimentare piccola strumentazione elettronica a bassa potenza sfruttando la luce ambiente per caricare il dispositivo di accumulo. In fase di buio sarà quest'ultimo a garantire l'erogazione ininterrotta di corrente alla strumentazione alimentata.

A tale scopo sono stati selezionati:

- un sistema fotovoltaico basato su celle solari a perovskite (PSC) FAPbBr_3 (formamidinium lead bromide).
Tale tipo di cella fotovoltaica, in condizioni indoor (1000 lx) presenta una densità di corrente di corto circuito (J_{sc}) di 0,07 mA/cm², una tensione a circuito aperto (Voc) di 1,26 V ed una tensione di massima potenza (V_{MP}) pari a circa 1,0 V, con un fattore di cella (FF) del 67.6%, ottenendo un'efficienza di conversione del 15%.
- un sistema di accumulo basato su una batteria ibrida acquosa a ioni zinco (AZIB) composta da un elettrodo negativo di zinco metallico, elettrolita misto a base di Li_2SO_4 e ZnSO_4 in H_2O ultrapura ed un elettrodo positivo a base di litioferrofosfato LiFePO_4 (LFP) e binder di etilcellulosa (EC).

Questo tipo di batteria, caratterizzata da una tensione media di scarica pari a circa 1,2 V, può essere ricaricata fino ad una tensione di 1,7 V e scaricata fino a 0,7 V. La sua capacità specifica è pari a circa 0,12 - 0,24 mAh/cm² utilizzando membrane positive con densità di materiale attivo tipiche, variabili fra 1 - 2 mg/cm².

Le due componenti del prototipo sono descritte in dettaglio nel Report finale della LA4.15 (D4.34).

L'integrazione delle due componenti è stata attentamente studiata allo scopo di realizzare un prototipo che non necessiti di elettronica di controllo. Tipicamente la presenza di una batteria richiede la presenza di una componente elettronica (Battery Management System, BMS) che garantisca il corretto funzionamento della batteria, ad esempio, impedendo che la tensione non superi il limite anodico, limite massimo di carica oltre il quale si avrebbe un deterioramento delle prestazioni della batteria. [1]

Lo schema del prototipo di dispositivo, riportato in **Figura 1**, prevede l'utilizzo di due celle PSC poste in serie, una batteria ibrida AZIB ed un diodo di silicio. I poli negativi dei due componenti sono collegati fra loro ed al carico, mentre gli altri due terminali, i due elettrodi positivi, sono collegati fra loro attraverso il diodo di silicio.

La presenza del diodo consente infatti di evitare che in assenza di illuminazione la batteria possa scaricarsi non solo sul carico, come desiderato, ma anche attraverso le celle PSC. [2]

Questa eventualità, infatti, oltre a far dissipare parte della carica accumulata, danneggerebbe le celle PSC in quanto il passaggio di corrente inversa attraverso di esse ne provoca il surriscaldamento.

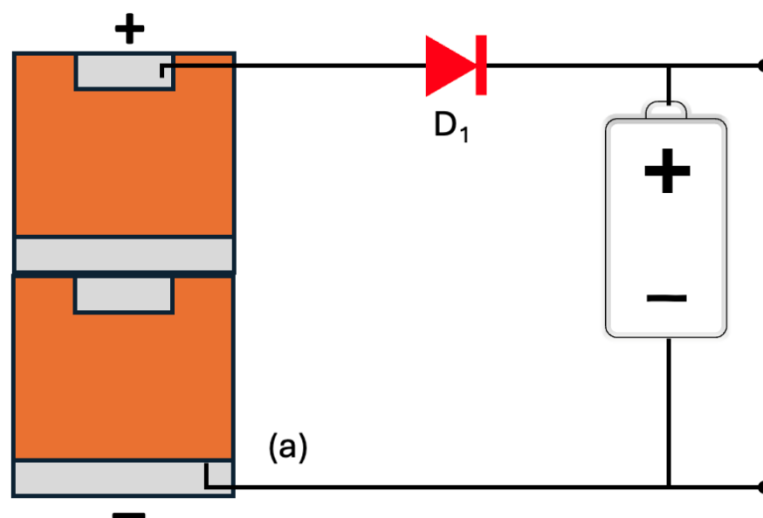


Figura 1. Schema del dispositivo a tre terminali

L'integrazione delle due componenti senza l'utilizzo di elettronica attiva richiede che alcune condizioni siano rispettate:

- 1) Affinché le due celle PSC in serie possano pienamente caricare la batteria attraverso il diodo in polarizzazione diretta è necessario che, data la tensione a circuito aperto V_{OC} erogata da una cella PSC a 1000 lx e data la tensione di soglia del diodo di silicio V_s , sia verificata la seguente condizione:

$$2 \cdot V_{OC} - V_s \geq V_a$$

dove V_a è il limite anodico della batteria (tensione massima di carica). Considerando $V_{OC} = 1,25$ V e $V_s = 0,7$ V, si ottiene una tensione massima di carica pari a 1,8 V, molto vicina al limite anodico $V_a = 1,7$ V. Bisogna inoltre considerare che la corrente erogata da una singola cella PSC decade rapidamente al di sopra di 1,2 V per raggiungere un valore nullo alla tensione a circuito aperto $V_{OC} = 1,25$ V. Ciò significa che nel dispositivo in Figura 1, pur superando il valore del limite anodico $V_a = 1,7$ V, la corrente di carica della batteria, come desiderato, sarà progressivamente

più bassa fino a diventare nulla alla tensione massima di carica pari a 1,8 V. Considerando che limite anodico $V_a = 1,7$ V è in realtà un limite conservativo (la stabilità elettrolitica della batteria è stata verificata fino a valori pari a circa 2,0 V), la prima condizione può quindi considerarsi verificata.

- 2) Per garantire la massima efficienza di carica, data la tensione di massima potenza $V_{MP} = 1,00$ V erogata da una cella PSC a 1000 lx e data la tensione di soglia del diodo di silicio $V_s = 0,7$ V, deve verificarsi la seguente condizione:

$$2 \cdot V_{MP} - V_s \cong V_{pl.}$$

dove $V_{pl.}$ è la tensione media del plateau della curva di carica, pari a circa 1,3V. Essendo $2 \cdot V_{MP} - V_s = 1,3$ V, anche la seconda condizione è risulta essere soddisfatta.

Ponendo in serie come in **Figura 2** le due celle, ognuna di dimensioni $5,0 \times 2,5$ cm², si ottiene un'area rettangolare pari a $5,0 \times 2,5$ cm².

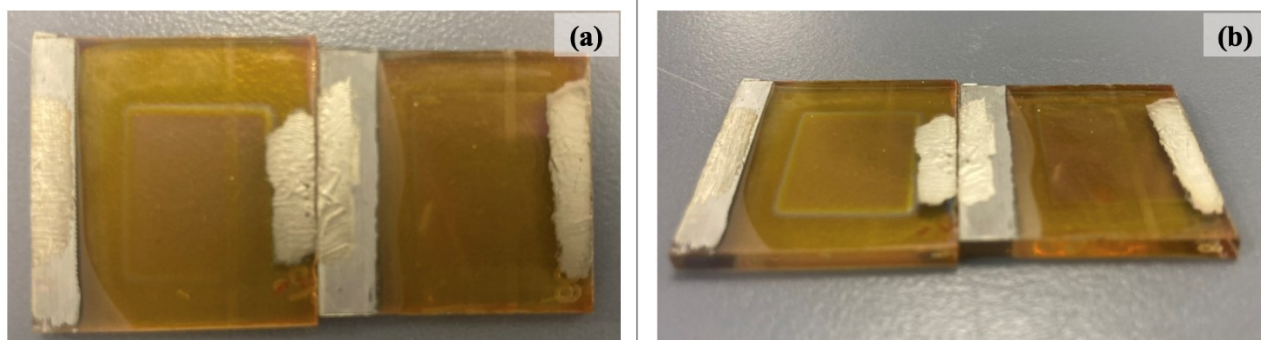


Figura 2. Fotografie delle 2 celle PSC poste in serie viste dall'alto (a) e in prospettiva (b)

È possibile utilizzare quindi la superficie posteriore delle celle per applicare una batteria delle stesse dimensioni. A tale scopo, è stata realizzata una batteria ibrida Zn || LFP contenendola fra due vetri di area $5,0 \times 2,5$ cm², resi conduttivi su una delle due facce per deposizione di ossido di stagno dopato al fluoro (FTO). Per contenere e sigillare la batteria sono state utilizzate cornici di Bynel di larghezza 3 mm e spessore nominale 80 µm appositamente sagomate e incollate per riscaldamento a 120°C sotto pressa a 1 bar di pressione. Le cornici, sono state poste lungo i bordi del vetro sul lato conduttivo, lasciando libero uno spazio di 5 mm su uno dei lati corti del vetro, come si può vedere nella parte in basso in Figura 3(a), per poter creare i due contatti elettrici della batteria. La cornice definisce un'area interna di 39 x 19 mm nella quale alloggiare la batteria. Sui lati corti delle due cornici sono presenti due aperture da 0.5 mm per consentire il successivo riempimento dell'elettrolita, come da **Figura 3a**.

I tre elementi costituenti la batteria (lamina di zinco, separatore in fibra di vetro Whatman GF/A e membrana catodica) sono mostrati in **Figura 3b** prima del loro collocamento fra i due vetri. Il separatore (38 x 18 mm) ha dimensioni leggermente superiori a quella degli elettrodi (34 x 14 mm) per impedire il corto circuito degli stessi.

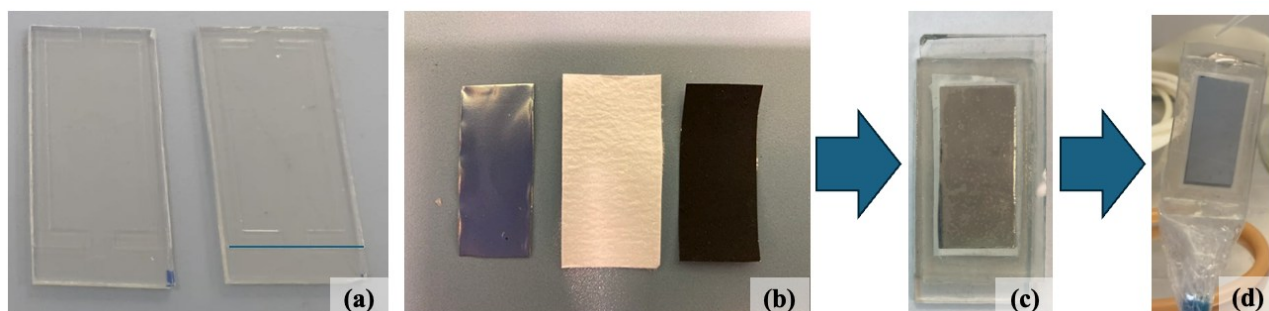


Figura 3. Fotografie dei due vetri dopo applicazione delle due cornici di Bynel (a), delle 3 membrane della batteria (b), della batteria dopo la chiusura (c) e durante l'inserimento dell'elettrolita liquido (d)

Dopo aver disposto le tre membrane su uno dei due vetri, l'altro vetro è stato sovrapposto facendo combaciare le cornici di bynel. Successivamente la batteria è stata posta sotto pressa a 150°C e 1.2 bar di pressione. Questa procedura consente di far fondere fra loro le cornici senza chiudere le due aperture lungo i lati corti, necessarie all'introduzione dell'elettrolita. Il risultato finale è mostrato in Figura 3(c).

Successivamente, è stato inserito l'elettrolita liquido (una soluzione di Li_2SO_4 3M + ZnSO_4 1.5M in acqua ultrapura). La procedura è stata effettuata ponendo una goccia di elettrolita con una micropipetta in corrispondenza di una delle due aperture, Figura 3(d), ed utilizzando una linea di vuoto per aspirare aria dall'altra. Ripetendo questa procedura più volte fino a quando non si osserva la fuoriuscita dell'elettrolita dal lato del vuoto è possibile garantire il completo riempimento dell'elettrolita nella batteria.

Infine, le due aperture della batteria sono state sigillate utilizzando la resina acrilica Threebond 3035B con successivo curing della stessa esponendola a raggi UV per 40-50 secondi.

In tal modo si ottiene una batteria con area elettrodica pari a circa 5 cm². Di conseguenza, considerando un carico di materiale attivo elettrodico (LFP) pari a 1-2 mg/ cm², si ottengono le caratteristiche elencate in **Tabella 1**.

Tabella 1. Caratteristiche della batteria

Tensione media in scarica	Tensione massima di carica	Tensione massima di scarica	Dimensioni	Capacità specifica
1,2 V	1,7 V	0,7 V	5,0 x 2,5 cm	0,6 - 1,2 mAh

Assemblaggio del prototipo

Il prototipo è stato assemblato sovrapponendo le due celle PSC alla batteria secondo lo schema riportato in **Figura 4a**. Sopra la batteria, sul lato dell'elettrodo positivo, è posto un vetrino (microslide) e poi le due celle PSC collegate in serie. Gli elettrodi negativi sono stati poi collegati utilizzando una colla conduttiva silver print. Con lo stesso metodo è stato collegato un diodo di silicio fra i due poli positivi e per ultimi due connettori per collegare la resistenza di carico. Il risultato è mostrato in **Figura 4b-c**.

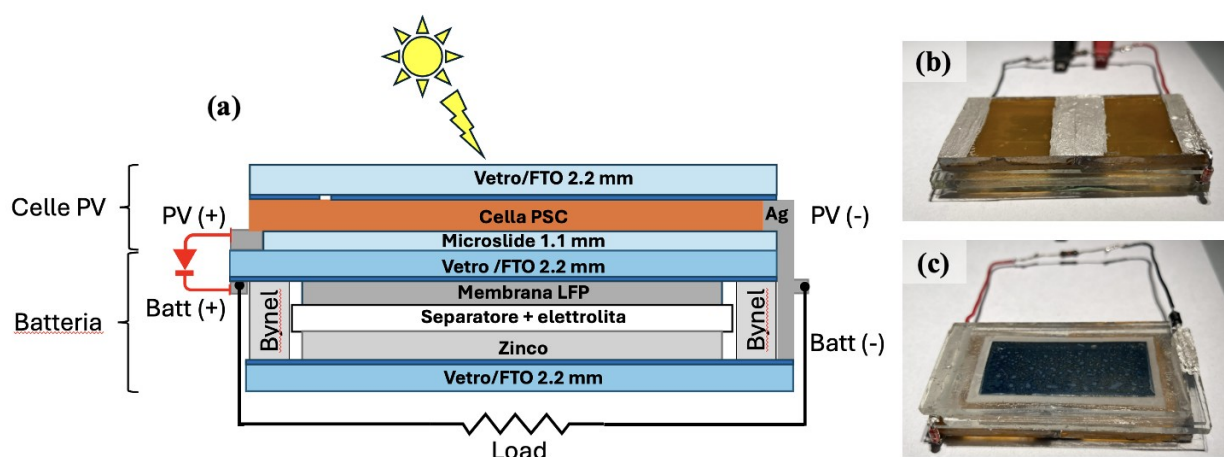


Figura 4. Disegno schematico in sezione del prototipo di dispositivo accoppiato a tre terminali.

Il funzionamento del dispositivo è stato quindi testato con una resistenza di carico pari a 24 kW mediante cicli di carica/scarica del dispositivo a 3 terminali su un carico di 24kΩ nel corso di 16 giorni. Durante i primi 7 giorni il dispositivo è stato lasciato, a batteria carica, sopra un banco di laboratorio, sottoposto esclusivamente alla luce naturale proveniente dalle finestre del laboratorio ed alla luce artificiale dei lampadari al neon a soffitto. Di mattina l'irradianza è maggiore in quanto il laboratorio è esposto ad est,

risultando in una più alta tensione erogata dalle celle PSC, come visibile dalla curva di colore nero in **Figura 5**. Durante il giorno l'illuminazione naturale diminuisce e rimane gradualmente solo quella artificiale. L'irradianza si mantiene comunque ben al di sotto dei 1000 lx anche di mattina, attestandosi a valori dell'ordine dei 500 lx di mattina e 300 lx di pomeriggio.

Nonostante l'illuminazione indoor sia sufficiente a ricaricare parzialmente la batteria di giorno, come si evince dall'aumento della tensione della batteria stessa, curva di colore rosso in **Figura 5a**, si nota però una progressiva diminuzione della tensione erogata dal dispositivo durante i primi 6 giorni di funzionamento. Le curve di corrente in **Figura 5b** mostrano valori che si mantengono negativi per la batteria (curva di colore rosso), segno che la batteria continua ad erogare corrente, scaricandosi. Nei successivi 3 giorni il dispositivo è stato coperto con cartoncino opaco per simulare la scarica completa. Si può notare come, grazie alla presenza del diodo D_2 , la tensione della batteria non scenda mai al di sotto di 0.7 V e come, grazie alla presenza del diodo D_1 , la corrente delle celle PV (in nero) non divenga mai negativa.

Si deve notare come questo costituisca uno stress test molto probante per il dispositivo, mantenuto su un banco esposto all'illuminazione ambiente senza che ci sia una apposita fonte di luce e poi posto al buio. Successivamente (giorno 10) il dispositivo è stato illuminato con lampada a 1000 lx, come si può notare dall'aumento rilevante delle tensioni e delle correnti erogati dalle celle fotovoltaiche (in nero). Contemporaneamente, la tensione della batteria (in rosso) aumenta e la corrente diventa positiva (carica della batteria). Durante i giorni 11-14 il dispositivo è stato scaricato nuovamente mantenendolo al buio. Si può vedere come la carica accumulata al giorno 10 venga ceduta, alimentando il carico R_{Load} , efficacemente per più di 3 giorni.

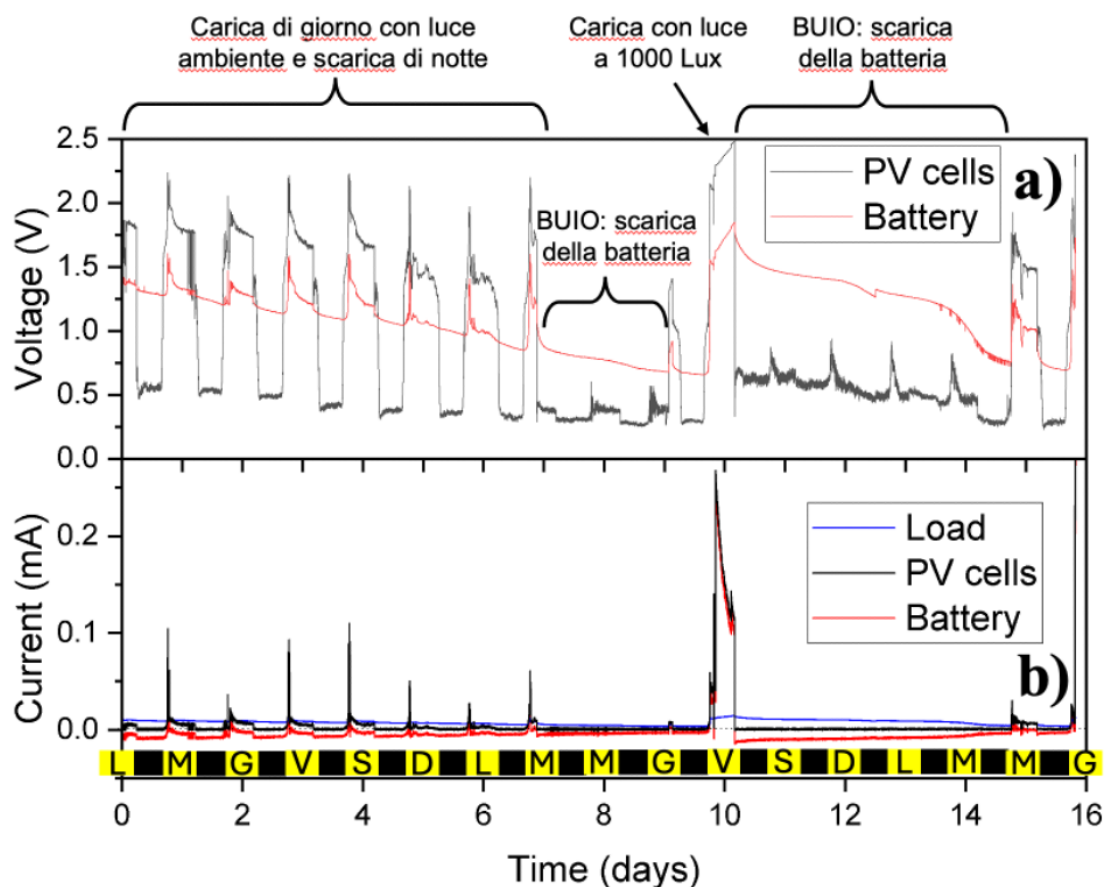


Figura 5. Cicli di carica/scarica del dispositivo a 3 terminali su un carico di $R_{Load} = 24k\Omega$ nel corso di 16 giorni. La barra in basso descrive l'alternarsi delle fasi di luce (giallo) e buio (nero) durante il giorno e la notte. I giorni della settimana sono indicati con lettere maiuscole. Giorni 1-6: condizioni di illuminamento ambiente durante

il giorno e buio di notte; Giorni 7-9: buio; Giorno 10: carica a 1000 Lux; Giorni 11-14: buio; Giorni 15-16: come primi 7 giorni

In conclusione, il dispositivo a tre terminali consente l'alimentazione continua del carico in ambiente indoor. Se posto vicino ad una fonte di luce a 1000 lx è capace di alimentare il carico per 3 giorni al buio.

Si fa notare che il dispositivo qui proposto fa esclusivamente uso di due componenti elettronici passivi, due normali diodi al silicio, e non ha bisogno di alcun tipo di elettronica di controllo.

2 Interazione con Piattaforma IEMAP

Il prototipo nel suo funzionamento ha generato diversi dati. I dettagli del Database di misure fornite alla piattaforma IEMAP sono stati descritti nel report D4.36

3 Conclusioni

Il lavoro presentato ha dimostrato con successo la realizzazione di un dispositivo a tre terminali che integra una cella solare a perovskite e una batteria ibrida a ioni zinco, senza la necessità di elettronica di controllo attiva. La scelta di questa architettura è stata guidata dall'obiettivo di sviluppare un sistema efficiente e affidabile per applicazioni indoor, in grado di convertire e immagazzinare energia dalla luce ambiente per alimentare strumentazione elettronica a bassa potenza. Le prestazioni del prototipo sono state ottimizzate attraverso un'accurata selezione dei materiali, basata sui risultati delle LA 4.13-15, e una progettazione attenta dell'integrazione tra i due componenti principali. Le celle solari PSC a base di FAPbBr_3 hanno mostrato un'efficienza del 15% sotto illuminazione a 1000 lx, con un'ottima stabilità operativa. La batteria $\text{Zn}||\text{LFP}$, realizzata con una configurazione sigillata e compatta, ha garantito una tensione media di 1,2 V e una capacità sufficiente a mantenere l'alimentazione del carico anche in condizioni di oscurità prolungata.

Uno degli aspetti più innovativi del progetto è stata l'eliminazione di un Battery Management System (BMS), tradizionalmente necessario per gestire il flusso di energia tra generazione e accumulo. L'integrazione di due semplici diodi al silicio ha consentito di regolare la carica della batteria evitando sovratensioni e dissipazioni inutili di energia, migliorando l'affidabilità e la durata del sistema. I test sperimentali hanno evidenziato il comportamento del dispositivo in cicli di carica e scarica per 16 giorni, dimostrando che il sistema è in grado di ricaricarsi in condizioni di luce ambiente e di mantenere l'alimentazione del carico per oltre tre giorni senza illuminazione. Questi risultati confermano che il prototipo è adatto per applicazioni autonome e autosufficienti in ambienti indoor, con possibili sviluppi per dispositivi IoT, sensori ambientali e elettronica indossabile.

In futuro, ulteriori miglioramenti potranno essere ottenuti attraverso l'ottimizzazione dei materiali e della configurazione elettrica del dispositivo, con l'obiettivo di incrementare la densità energetica e l'efficienza del sistema. Inoltre, il design compatto e scalabile del prototipo apre la possibilità di integrazione diretta in circuiti elettronici o superfici intelligenti, ampliando le prospettive di applicazione di questa tecnologia nel settore dell'energia distribuita e sostenibile.

4 Riferimenti bibliografici

- [1] Xuefeng Zhang, Wei-Li Song, Jiguo Tu, Jingxiu Wang, Mingyong Wang, Shuqiang Jiao, Adv. Sci. 2021, 8, 2100552

[2] Aminy E Ostfeld and Ana Claudia Arias 2017 Flex. Print. Electron. 2 013001

5 Abbreviazioni ed acronimi

ACRONIMO	SIGNIFICATO
AZIB	Aqueous Zinc-Ion Battery
BMS	Battery Managment System
EC	Ethyl Cellulose
FAPbBr ₃	Formamidinium Lead Bromide
FF	Fill Factor
FTO	Fluorine-Doped Tin Oxide
LFP	Lithium Iron Phosphate
PSC	Perovskite Solar Cell
RLoad	Resistive Load
VMP	Maximum Power Voltage
Voc	Open-Circuit Voltage
Zn LFP	Zinc/Lithium Iron Phosphate Battery