

**MISSION
INNOVATION**

accelerating the clean energy revolution

POA MATERIALI AVANZATI PER L'ENERGIA**PROGETTO IEMAP - Piattaforma Italiana Accelerata per i Materiali per
l'Energia**

D4.48 - Risultati dei test sui dispositivi realizzati

Stefano Rampino, Edmondo Gilioli, Francesco Pattini

Consiglio Nazionale
delle Ricerche

D4.48 - Risultati dei test sui dispositivi realizzati

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

Dicembre 2024

Report MISSION INNOVATION

Ministero dell'Ambiente e della Sicurezza Energetica - ENEA
Mission Innovation 2021-2024 - III annualità

Progetto: Piattaforma accelerata per i Materiali per l'Energia
Work package: 4

Linea di attività 4.18: Progettazione top-down dei dispositivi integrati e simulazioni elettro-ottiche: analisi multiscala dei risultati ottenuti nelle linee LA4.10 e LA4.15 e benchmarking

Responsabile del Progetto: Massimo Celino (ENEA)

Responsabile della LA: Stefano Rampino (CNR)

Indice

1	Risultati attesi	5
2	Risultati ottenuti	5
2.1	Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti.....	5
3	Prodotti attesi.....	6
4	Prodotti ottenuti	6
5	Analisi degli scostamenti su attività e risultati	6
6	Sintesi delle attività svolte.....	6
7	Dettaglio delle attività svolte.....	6
8	Pubblicazioni scientifiche.....	8
9	Eventi di disseminazione	8
10	Descrizione dei risultati ottenuti.....	8

Indice delle figure

- Figura 1 - Dispositivo integrato fotovoltaico+supercapacitore 4.12
- Figura 2 - Caratteristica IV del dispositivo 4.12 sotto illuminazione in condizioni STC
- Figura 3 - Curva di carica del dispositivo 4.12 sotto illuminazione in condizioni di circuito aperto
- Figura 4 - Curva di autoscarica del dispositivo 4.12 in condizioni di buio e circuito aperto
- Figura 5 - Curva di autoscarica del dispositivo 4.12 in condizioni di buio e circuito aperto
- Figura 6 - Corrente di autoscarica del dispositivo 4.12
- Figura 7 - Esempi di carica e autoscarica del dispositivo 4.12 in condizioni di illuminazione e di buio
- Figura 8 - Esempi di cicli carica/autoscarica/scarica su carico del dispositivo 4.12
- Figura 9 - Cella solare a base di perovskite realizzata del dispositivo fotovoltaico 4.15
- Figura 10 - Caratteristica IV del dispositivo fotovoltaico 4.15 in condizioni di illuminazione con i corrispondenti parametri di cella
- Figura 11 - Dispositivo PV+Accumulo che utilizza una cella solare a base di perovskite accoppiata a tre terminali con un supercapacitore a bassa capacità
- Figura 12 - Cicli di illuminazione/buio della sola cella solare 4.15
- Figura 13 - Cicli di illuminazione/buio della cella solare 4.15 accoppiata al supercapacitore di benchmark a bassa capacità
- Figura 14 - Test di alimentazione di un carico da 2mW in condizioni di illuminazione e di buio
- Figura 15 - Cicli di carica/scarica di una cella solare 4.15 collegata con una batteria sperimentale 4.15
- Figura 16 - Cicli di carica/scarica di una cella solare 4.15 collegata con una batteria sperimentale 4.15
- Figura 17 - Cicli di carica/scarica sotto illuminazione in un sistema composto da due celle 4.15 in serie ed una batteria 4.15 in parallelo
- Figura 18 - Curve di carica-scarica del sistema 4.15, nel quale è stato inserito un diodo di blocco tra PV e batteria

1 Risultati attesi

Test dei dispositivi integrati PV+Accumulo ottenuti sperimentalmente in questo progetto. Confronto con i dispositivi di benchmark realizzati.

2 Risultati ottenuti

Sono stati studiate due diverse tipologie di dispositivi integrati. Il primo dispositivo è un sistema integrato Fotovoltaico+Supercapacitore a due terminali, realizzato all'interno della LA4.12 Il secondo dispositivo è una cella solare a base di perovskite, realizzata all'interno della LA4.15. Questi dispositivi sono stati testati per comprendere il funzionamento, i vantaggi ed i limiti dei dispositivi integrati sperimentali, e se l'integrazione alla fine è un vantaggio o un limite nello sviluppo di questi sistemi.

2.1 Avanzamento della ricerca rispetto allo stato dell'arte internazionale con riferimento ai risultati ottenuti

Nell'ambito della ricerca energetica, un'area di interesse cruciale è l'integrazione di tecnologie fotovoltaiche avanzate con sistemi di accumulo elettrochimico di energia ad alta densità. Il metodo convenzionale di ricarica degli accumulatori, che sfrutta l'energia generata dagli impianti fotovoltaici, è noto come approccio "discreto" o "isolato". In questa configurazione, i due elementi principali, ovvero l'unità fotovoltaica e l'unità di accumulo di energia, operano in modo indipendente, pur essendo connesse elettricamente tramite cavi. Tuttavia, tali sistemi sono spesso caratterizzati da costi elevati, ingombro significativo e limitata flessibilità (sia in termini di forma che di architettura), oltre a subire perdite di energia attraverso i cavi di collegamento e l'elettronica di controllo.

Al contrario, la combinazione del sistema di generazione con quello di accumulo in un unico progetto integrato offre un'alternativa promettente. Questo approccio integrato ha il potenziale per fungere da fonte di energia autosufficiente, dotata di accumulo interno per l'energia in eccesso. I sistemi integrati di accumulo fotovoltaico, anche conosciuti come dispositivi di accumulo-generazione, sono in grado di fornire una soluzione compatta ed efficiente dal punto di vista energetico rispetto ai sistemi tradizionali. La flessibilità di questa configurazione è garantita dall'assenza di cablaggio, mentre l'ingombro ridotto risulta particolarmente vantaggioso per l'elettronica di consumo su piccola scala.

Nonostante i vantaggi offerti da questo approccio integrato innovativo, permangono sfide significative in termini di efficienza, capacità e stabilità. Questi obiettivi non sono ancora stati pienamente raggiunti per consentire un'adozione su larga scala di successo, ma gli sforzi profusi in questa direzione stanno iniziando a dare i loro frutti. Infatti, i ricercatori sono focalizzati sullo sviluppo di materiali che possano superare le sfide menzionate in precedenza. Allo stato attuale, i sistemi integrati di accumulo fotovoltaico possono essere classificati in due diverse configurazioni: a tre e a due elettrodi. Nella configurazione a tre elettrodi, l'elettrodo centrale è condiviso tra i due sistemi, svolgendo la funzione di catodo o anodo sia per il dispositivo fotovoltaico che per il sistema di accumulo di energia. Nella seconda

configurazione, l'elettrodo positivo è dedicato all'unità fotovoltaica, mentre l'elettrodo negativo è collegato al sistema di accumulo.

Queste due configurazioni sono state al centro di molte LA del WP4 ed i prototipi realizzati hanno sicuramente contribuito a comprendere meglio i limiti di questi sistemi. Si è compreso essenzialmente che pur risultando sulla carta un'ottima soluzione per ottenere sistemi completi caratterizzati da dimensioni molto limitate, la soluzione discreta sembra essere preferibile a quella integrata a causa dell'interconnessione dei parametri elettrici di fotovoltaico e accumulo, che in condizioni operative si dimostra essere un fattore molto limitante per l'efficienza energetica totale.

3 Prodotti attesi

Test sui migliori dispositivi realizzati in questo progetto (WP4, LA4.12 e LA4.15)

4 Prodotti ottenuti

Sono state effettuate differenti analisi delle performance dei dispositivi sperimentali ottenute in condizioni variabili di:

- Irradianza: compresa tra 0.1 sun e 1 sun
- Carico: potenze variabili tra 10 μ W e 2 mW

5 Analisi degli scostamenti su attività e risultati

I risultati ottenuti corrispondono pienamente a quanto previsto, sia sul piano tecnico che finanziario. Non si sono verificate deviazioni rispetto agli obiettivi stabiliti in partenza.

6 Sintesi delle attività svolte

Sono state misurate sperimentalmente le performance dei dispositivi integrati fotovoltaico+accumulo, variando le condizioni operative (irradianza, corrente di carica, carico alimentato, etc.). Questi dispositivi sono stati poi confrontati quelli di benchmark per evidenziare i progressi e i limiti dei dispositivi integrati.

7 Dettaglio delle attività svolte

I test sui dispositivi sperimentali integrati sono stati eseguiti secondo il protocollo già evidenziato nella LA4.17, applicato ai primi dispositivi di benchmark.

I test principali si sono basati su:

- Carica completa dei sistemi sotto illuminazione solare

- Carica completa dei sistemi mediante bias esterno
- Scarica completa dei sistemi su carico
- Scarica completa dei sistemi mediante corrente esterna
- Cicli di carica/scarica solare ed elettrica
- Test di autoscarica in presenza/assenza di diodo di blocco

Dispositivi integrati testati:

- 1) Dispositivo 4.12: Elettrodo foto-ricaricabile a base di WO_3 decorato con stampa a getto d'inchiostro e trattamento in forno. Basato su processo descritto in D4.21:
Substrato: Vetro rivestito con ossido di stagno drogato con fluoro (FTO, Sigma Aldrich, resistività superficiale $7 \Omega/\text{sq.}$) con dimensioni di $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$. Inchiostro a base di WO_3 per serigrafia, contenente materiale attivo tra il 15 e il 20% in peso, prodotto utilizzando α -terpineolo e derivati della cellulosa (Sigma Aldrich). Inchiostro per stampa a getto d'inchiostro formulato a partire dalla sospensione commerciale Avantama P-10 e utilizzando additivi, con viscosità e tensione superficiale pari rispettivamente a $6,50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ e $24,59 \text{ mN/m}$. Procedura: Film spessi a base di WO_3 sono stati preparati mediante macchina serigrafica semiautomatica, AUREL 900 (Aurel Automation S.p.A., Italia), con velocità di 45 mm/s e dieci deposizioni consecutive. È stato raggiunto uno spessore medio vicino a $22 \mu\text{m}$ e un'area attiva di $0,25 \text{ cm}^2$. Tra ogni deposizione, è stato applicato un trattamento di essiccazione in forno IR a 80°C . Infine, il consolidamento termico dei film è stato ottenuto con un trattamento a 450°C per 30 minuti. La decorazione mediante stampa a getto d'inchiostro è stata eseguita sui film precedenti, utilizzando una stazione di tecniche di deposizione multiple (XCEL, Aurel Automation s.p.a., Italia) dotata di una testina di stampa a getto d'inchiostro drop-on-demand, MD-K-140 (microdrop Technologies GmbH, Germania) che ha la possibilità di riscaldare l'ugello. Un modello specifico, una linea ondulata, è stato realizzato stampando a 20 mm/s e riscaldando l'ugello a 45°C . L'essiccazione del film è stata effettuata a 95°C per 90 secondi su una piastra riscaldante, mentre il consolidamento finale è stato ottenuto trattando i campioni a 120°C per 60 minuti su una piastra riscaldante sotto flusso di N_2 .
- 2) Dispositivo 4.15.
 - Cella solare a base di perovskite FAPbBr_3 . Architettura in modalità superstrato basata su processo descritto in D4.33:
 - 1- vetro ($15 \times 15 \text{ mm}^2$)/ Indium Tin Oxide (ITO) patternato (back electrode);
 - 2- [2-(9H-Carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic Acid (2PACz), oppure Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (PTAA) con interlayer di 4-Fluoro-Phenethylammonium iodide (PEAI-F), oppure Phenethylammonium iodide (PEAI),
 - 3- Perovskite a composizione FAPbBr_3 depositata in N_2 glove-box
 - 4- [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester (PCBM) (electron transport layer)
 - 5- Bathocuproine (BCP) (hole blocking layer)
 - 6- Argento o Al (top electrode)

- Batteria Zn-ion: diametro elettrodi: 10mm (superficie 0,785 cm²). Materiale catodico: LiFePO₄ (LFP) con mass loading: 1-2 mg/cm²; capacità specifica teorica: circa 170 mAh/g; capacità specifica dopo 100 cicli: >150mAh/g

8 Pubblicazioni scientifiche

«*Dynamic Analysis of a Supercapacitor DC-Link in Photovoltaic Conversion Applications*», Energies 2023, 16(16), 5864

9 Eventi di disseminazione

- IEMAP Training Course: *Technologies for the Accelerated Design of Materials for Energy*
- Seminario: «*Numerical Modeling of PV-based Energy Systems from Devices to Renewable Energy Communities*» c/o IMEM, 23/09/24
- «Laboratorio di Sostenibilità» c/o IMEM – CNR, Edizioni 2023 e 2024
- Contributo Orale 3^a Conferenza ICECCME: «*Simulation of Supercapacitor Charge and Discharge in Photovoltaic Applications*»

10 Descrizione dei risultati ottenuti

Dispositivo 4.12

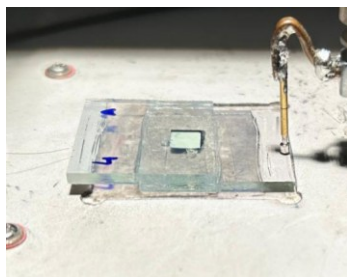


Figura 1 - Dispositivo integrato fotovoltaico+supercapacitore 4.12.

Dei vari dispositivi prodotti nelle LA4.10-LA4.11-LA4.12 e testati sono stati selezionati per il report solo quelli con elettrodo foto-ricaricabile a base di WO₃ (Figura 1), poiché mostravano tensioni a circuito aperto molto maggiori di quelli a base di TiO₂ e regimi di autoscarica molto bassi. La caratteristica IV del dispositivo 4.12 sotto illuminazione è mostrata in Figura 2.

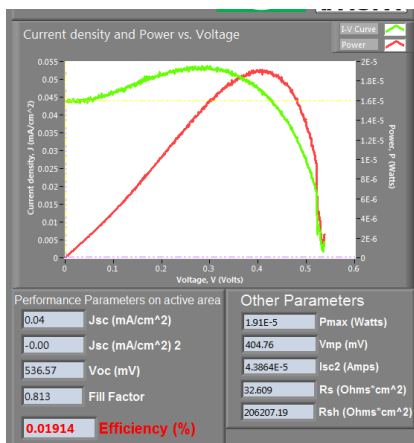


Figura 2 - Caratteristica IV del dispositivo 4.12 sotto illuminazione in condizioni STC.

La curva si discosta un po' dalle caratteristiche IV di una normale cella solare. Il punto di massima potenza è molto vicino al punto di circuito aperto, infatti il FF supera il valore di 81%. Il punto di massima corrente invece non corrisponde al punto di corto circuito a 0V, una situazione teoricamente impossibile in una cella solare. Ma in questi dispositivi, avendo un elettrodo che accumula carica durante la polarizzazione della cella, si vanno probabilmente a creare delle cariche elettrostatiche che ostacolano la corrente in corto circuito, abbassandone di fatto il valore. Il valore della Voc, molto più alto degli altri dispositivi, in realtà è il voltaggio generato elettricamente dalla polarizzazione diretta, uguale al voltaggio di partenza della misura IV. Il dispositivo riesce ad accumulare carica con una polarizzazione di partenza $> 0.5V$ senza generare rotture di dielettrico o correnti di perdita.

D'altra parte, quando invece il voltaggio di partenza è nullo ed il dispositivo si espone alla luce solare, si vede come il voltaggio massimo raggiunto in saturazione sia di 0.25 V (Figura 3). Questo corrisponde al reale voltaggio massimo del dispositivo generato esclusivamente dall'illuminazione.

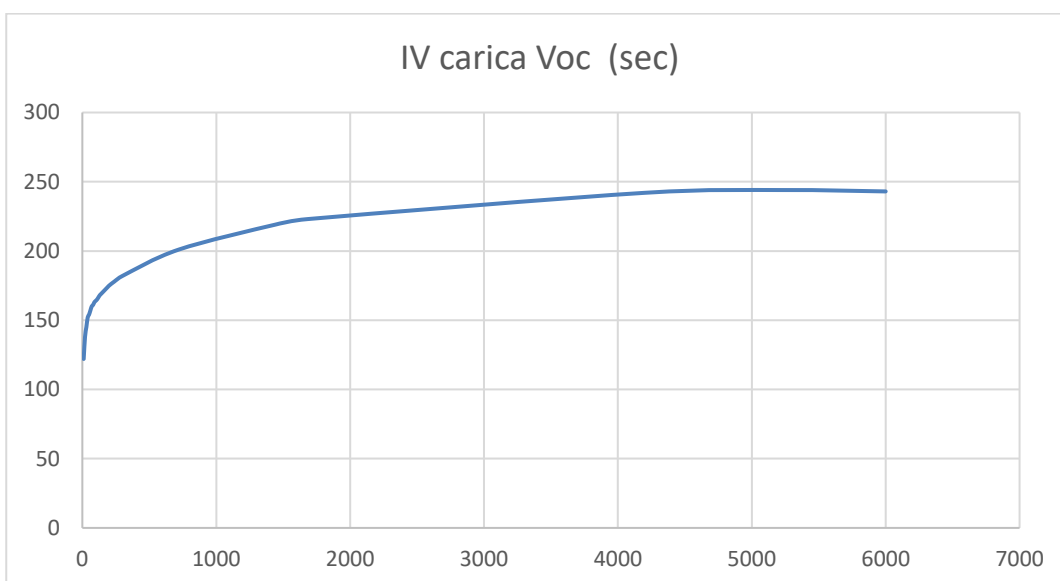


Figura 3 - Curva di carica del dispositivo 4.12 sotto illuminazione in condizioni di circuito aperto.

Il dispositivo riesce quindi ad accumulare carica agli elettrodi grazie al duplice effetto integrato di generazione fotovoltaica ed accumulo su uno dei medesimi elettrodi. La carica massima sotto illuminazione viene raggiunta in meno di due ore. Integrando la corrente di carica (Figura 4) sul tempo totale di carica del dispositivo 4.12, si ottiene una capacità di carica totale di circa 10 μAh . Trasformando l'energia totale necessaria alla carica ($2 \mu\text{Wh}$) in energia stivabile sull'elettrodo del supercapacitore ($1/2 C V_{\text{max}}^2$), otteniamo che la capacità apparente del supercapacitore corrisponde a circa 0.25 F.

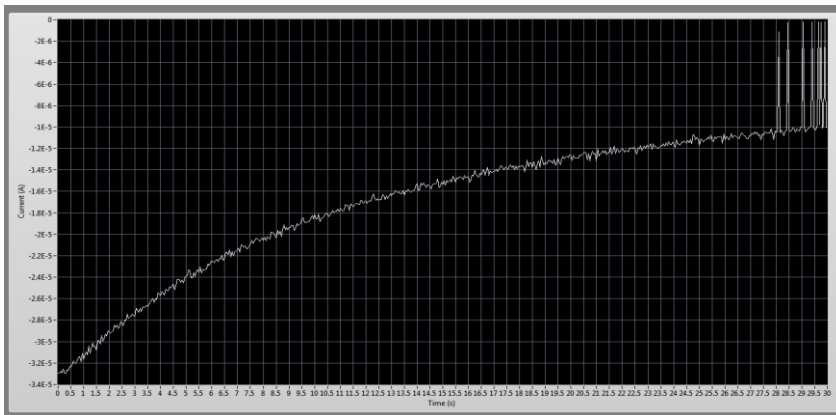


Figura 4 – Corrente di carica di 4.12 sotto illuminazione.

Non appena il dispositivo è messo al buio, il supercapacitore inizia la fase di autoscarica (Figura 5). Il dispositivo perde istantaneamente circa 80mV di voltaggio a circuito aperto per poi diminuirlo ulteriormente nel tempo in maniera lineare. Il voltaggio si dimezza rispetto al voltaggio massimo dopo circa 60 ore al buio. Questo aspetto dimostra come l'autoscarica, presente inevitabilmente nei dispositivi integrati di questo tipo, sia comunque un effetto molto contenuto.

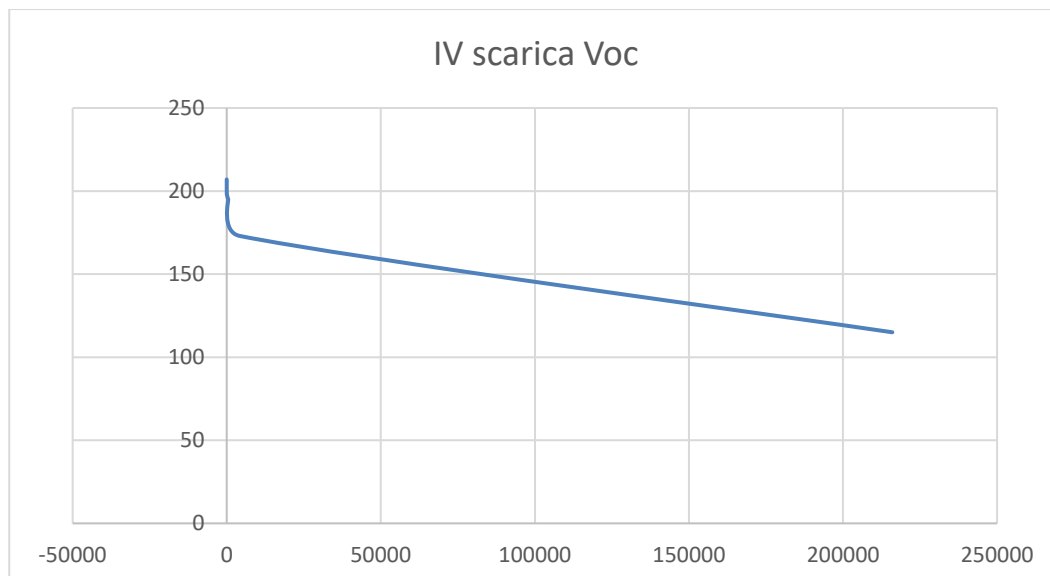


Figura 5 - Curva di autoscarica del dispositivo 4.12 in condizioni di buio e circuito aperto.

Si stima che la corrente di autoscarica sia dell'ordine dei 10 nA (Figura 6), contro i 20 μ A di corrente di carica (Figura 4).

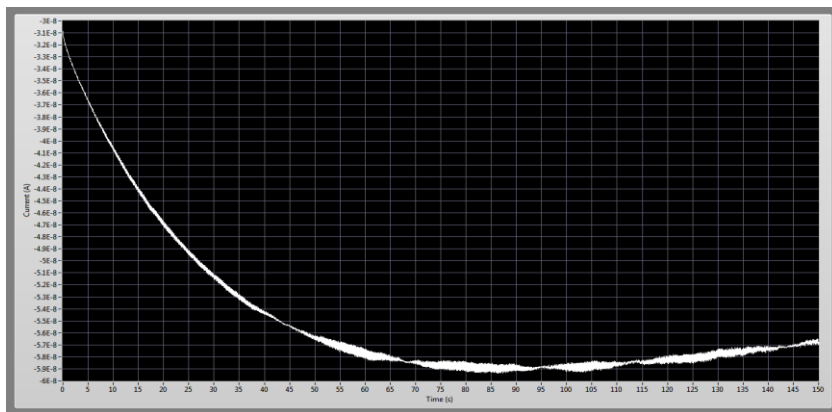
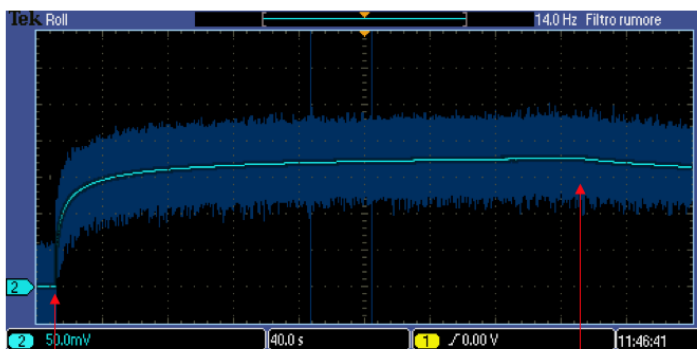


Figura 6 – Corrente di autoscarica del dispositivo 4.12.

La differenza nei transienti dei due cicli, carica sotto illuminazione e autoscarica al buio, si può apprezzare in Figura 7.



Light On
(OC)

Light Off
(OC)

Figura 7 - Esempi di carica e autoscarica del dispositivo 4.12 in condizioni di illuminazione e di buio.

Il test di alimentazione di un carico da parte del dispositivo 4.12 è rappresentato in Figura 8. Data la capacità massima misurata di 10 μ Ah, è stato collegato un carico di 10 μ W, in grado quindi di essere alimentato per 1h in assenza di luce. Sotto illuminazione, il carico viene alimentato ad una tensione prima crescente e poi costante di 0.20 V senza nessuna variazione nel tempo. In condizioni di buio, la tensione del sistema cade velocemente. In realtà il voltaggio del carico da 10 μ W, tranquillamente alimentato sotto illuminazione, dopo qualche minuto diventa invece troppo basso per essere considerato stabile.

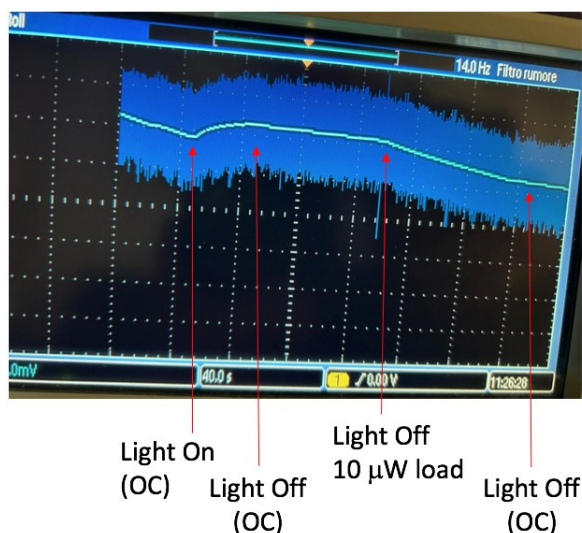


Figura 8 - Esempi di cicli carica/autoscarica/scarica su carico del dispositivo 4.12.

In conclusione, i test sui dispositivi integrati a due terminali fotovoltaico+supercapacitore realizzati nelle LA4.10-4.11-4.12 di IEMAP hanno fornito risultati molto promettenti. Tra i tanti realizzati e testati, il dispositivo integrato miniaturizzato con un elettrodo a base di WO_3 , con dimensioni di qualche decina di mm^2 , si è dimostrato in grado di generare energia elettrica dalla luce solare e di accumularla su uno degli elettrodi senza perderla velocemente. I voltaggi sono dell'ordine di grandezza delle V_{oc} misurate su gran parte dei dispositivi fotovoltaici a singola giunzione presenti in letteratura. La capacità di accumulo è piccola, ma proporzionale alle dimensioni del dispositivo. Capacità che consente di alimentare un carico da qualche μW in condizioni di illuminazione e di fornire energia di emergenza al carico per qualche minuto in assenza di illuminazione. Il dispositivo, nonostante l'integrazione così spinta (2 elettrodi con un elettrodo in comune tra PV e accumulo), presenta correnti di autoscarica molto basse e compatibili con cicli di carica/scarica che seguano il ritmo giorno/notte di un eventuale sistema installato in outdoor. L'autoscarica risulta anche minore di quella misurata sui supercapacitori EDLC di benchmark. Le prestazioni in termini di capacità e di voltaggio sono ancora lontane da quelle ottenute sui dispositivi di benchmark, ma considerando che questi ultimi sono stati realizzati con componenti commerciali al top di gamma, i risultati di questo progetto possono considerarsi molto incoraggianti.

Dispositivo 4.15

Nelle LA4.13-4.14-4.15 sono stati studiati materiali e dispositivi per ottenere sistemi integrati di fotovoltaico+batteria a tre terminali. La configurazione a tre terminali dà la possibilità di alleggerire il grado di integrazione, poiché l'elettrodo in comune tra i tre non deve necessariamente avere la duplice funzione di generare e accumulare le cariche, come avviene nel caso dei due terminali, per cui non deve essere necessariamente composto dallo stesso materiale. L'elettrodo in comune potrebbe essere anche solo un'interfaccia equipotenziale per un terminale della cella (ad esempio quello negativo) ed un terminale della batteria (ad es. il negativo). Estremizzando il concetto, l'elettrodo in comune può essere anche un connettore

che colleghi elettricamente un dispositivo fotovoltaico con un dispositivo di accumulo. Ovviamente l'integrazione sarà ottenuta dalla riduzione ai minimi termini delle dimensioni di questa connessione. Sfruttando questo grado di libertà abbiamo testato i dispositivi prodotti separando il dispositivo fotovoltaico da quello di accumulo.

Il dispositivo fotovoltaico è una cella a base di perovskite FAPbBr_3 in architettura superstrato. La cella è depositata su substrati di FTO/vetro. La luce solare è assorbita attraverso il substrato. I contatti elettrici, visibili in Figura (9), sono portati sul front del vetro, in modo da essere contattati facilmente dall'alto.

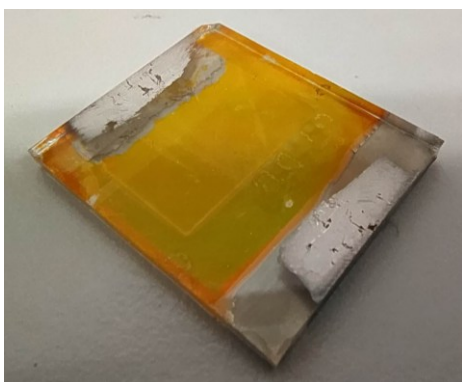
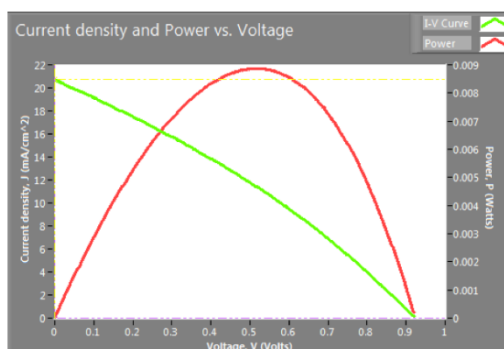


Figura 9 - Cella solare a base di perovskite realizzata del dispositivo fotovoltaico 4.15.

Le celle solari a perovskite sono diventate molto popolari negli ultimi 10 anni, poiché hanno dimostrato di competere con il Si per quanto riguarda l'efficienza di conversione fotovoltaica. D'altra parte, è ben conosciuto il problema di invecchiamento precoce di queste celle se fatte funzionare in ambiente operativo senza un adeguato incapsulamento che le protegga dall'umidità atmosferica e da altri agenti chimici. Le celle a base di perovskite che sono state testate non presentavano incapsulamenti protettivi. Per questo motivo le performance elettriche di queste celle sono degradate velocemente nelle prime ore di vita. Tuttavia, il funzionamento, seppur a minor efficienza, è diventato molto stabile nei giorni seguenti, presentando delle caratteristiche tensione-corrente costanti nel tempo, come quelle mostrate in Figura 10. Come si può vedere dalla tabella sottostante, la tensione a circuito aperto, non superando il valore di 1 Volt, non è compatibile con molti dispositivi di accumulo commerciali che sono stati testati durante questo progetto.



Voc (mV)	Isc (mA)	FF (%)
931	31.1	31.0

Figura 10 – Caratteristica IV del dispositivo fotovoltaico 4.15 in condizioni di illuminazione con i corrispondenti parametri di cella.

Questo è il motivo per il quale a tale cella solare è stato affiancato un supercapacitore a bassa capacità, invece che una batteria (Figura 11). Come sottolineato più volte, il supercapacitore può essere caricato e scaricato anche dalla cella solare senza il rischio che si raggiungano voltaggi troppo bassi che invece danneggerebbero una batteria.

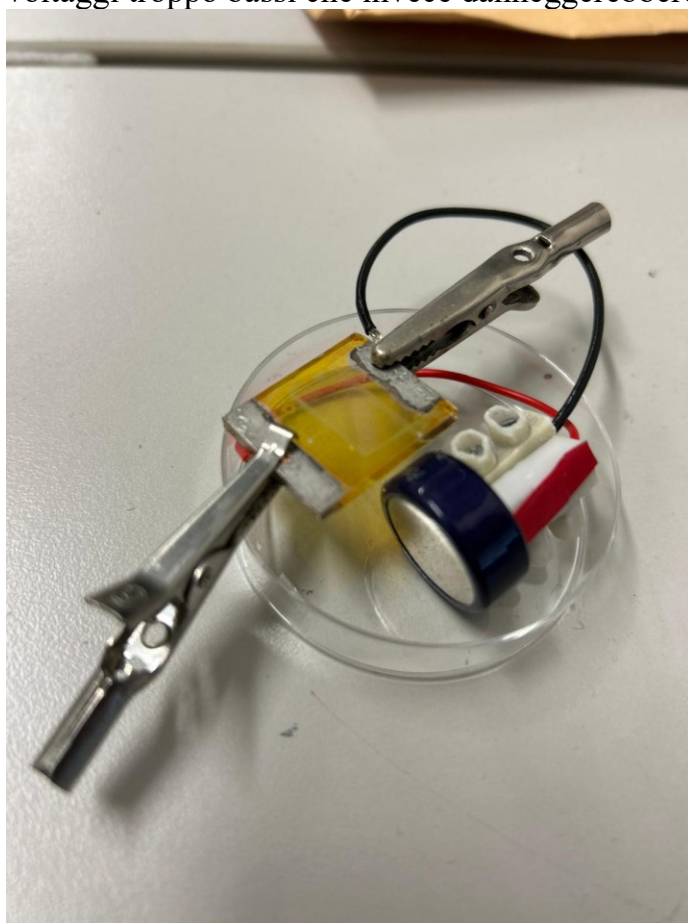


Figura 11 – Dispositivo PV+Accumulo che utilizza una cella solare a base di perovskite accoppiata a tre terminali con un supercapacitore a bassa capacità.

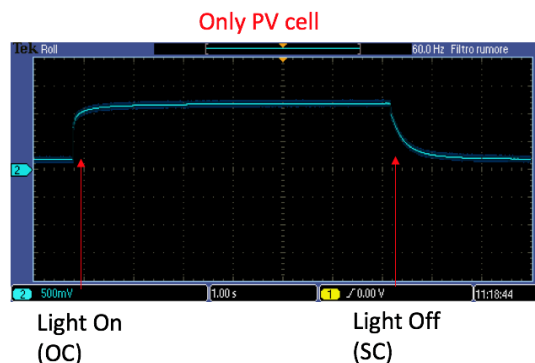


Figura 12 - Cicli di illuminazione/buio della sola cella solare 4.15.

Un esperimento interessante è stato illuminare la cella solare prima di connetterla al supercap. Il voltaggio di circuito aperto non sale istantaneamente, come avviene nelle celle al Si e nelle celle a film sottile, ma sale esponenzialmente, mostrando un andamento capacitivo molto accentuato, che si ripete anche nella fase di buio, dove il voltaggio a circuito aperto torna lentamente a zero (Figura 12).

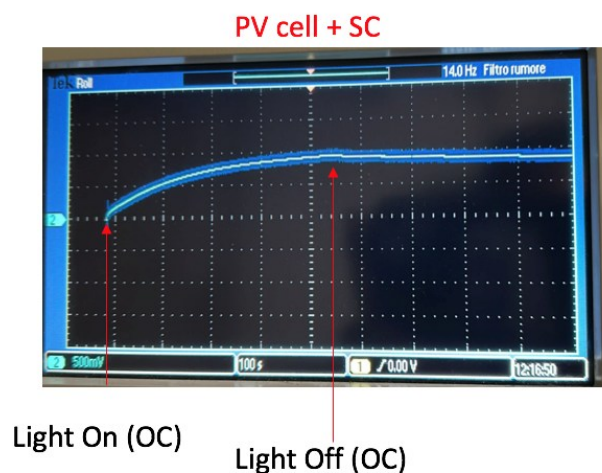


Figura 13 - Cicli di illuminazione/buio della cella solare 4.15 accoppiata al supercapacitore di benchmark a bassa capacità.

Nel momento in cui la cella 4.15 è collegata in parallelo a tre terminali con il supercap di benchmark, si osserva il tipico andamento di carica del supercap, che viene caricato ad un voltaggio uguale alla V_{oc} di circa 1V dopo 400 secondi di illuminazione (Figura 13). La carica è molto lenta, nonostante la corrente di corto circuito della cella superi i 30 mA. La spiegazione di tale comportamento è stata fornita durante le attività modellistiche della LA4.17. Una cella con non ottimali caratteristiche, come quella di Figura 9, durante la fase di carica seguirà perfettamente la sua caratteristica IV, spostandosi dalla zona di lavoro basso voltaggio/alta corrente a quella alto voltaggio/bassa corrente. Se il FF è molto basso, la corrente di carica della cella si riduce velocemente man mano che il voltaggio sale. Inoltre, la carica non è lineare nel tempo, poiché la corrente si riduce in maniera esponenziale, per cui il tempo di carica del supercap tende ad allungarsi sempre di più. D'altra parte, quando il sistema è in condizioni di buio, si osserva il decadimento previsto della tensione del sistema

(autoscarica), ma non così veloce come farebbe pensare la forma della IV illuminata. Questo perché, in condizioni dark, la cella presenta un'alta resistenza di shunt (dell'ordine dei 20 kohm), che impedisce la scarica veloce del supercapacitore sulla cella solare.

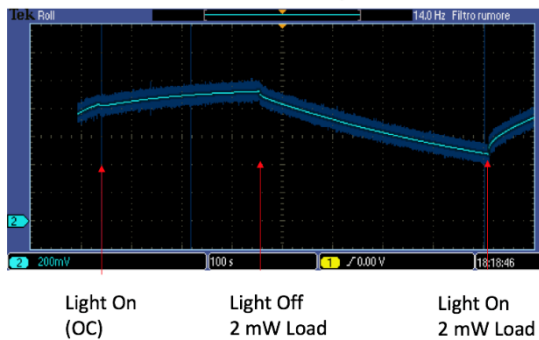


Figura 14 - Test di alimentazione di un carico da 2mW in condizioni di illuminazione e di buio.

Il sistema cella 4.15 + supercap di benchmark è stato testato per alimentare differenti carichi. In Figura 14 è riportato l'andamento del voltaggio del sistema nel caso di un carico da 2mW. La cella al massimo di potenza riesce a generare quasi 9mW di potenza. Nonostante questo, nel corso del tempo il sistema non riesce a sostenere il voltaggio sul carico, poiché quando il voltaggio si abbassa, la curva IV della cella fa crollare repentinamente la corrente di carica, sfavorendo quindi il ritorno nelle condizioni di massima potenza.

Una delle celle a perovskite 4.15 è stata successivamente collegata con una batteria a ioni di Zn realizzata nella LA4.15. Questo esperimento, eseguito nelle prime ore di vita della cella solare, ha potuto sfruttare le più alte prestazioni della cella prima che queste degradassero per esposizione all'aria.

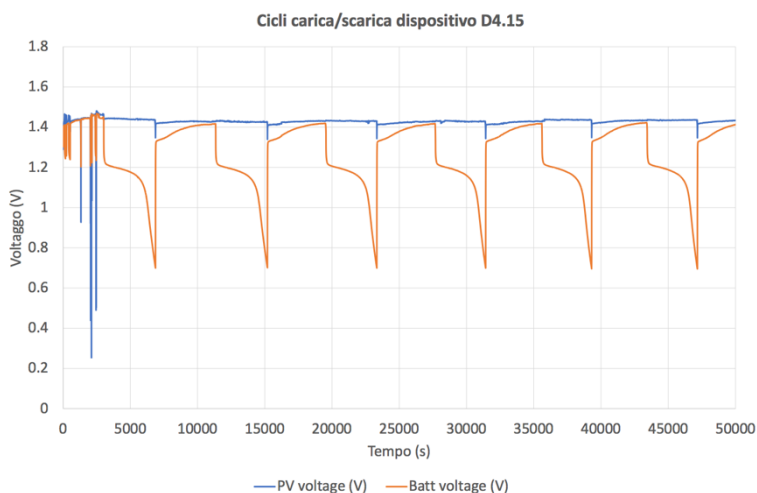


Figura 15 – Cicli di carica/scarica di una cella solare 4.15 collegata con una batteria sperimentale 4.15.

La Figura 15 mette in evidenza il voltaggio della cella solare e della batteria, che vengono disaccoppiate mediante un relè che interrompe periodicamente il contatto elettrico. La

connessione di un relè è possibile grazie al fatto che i dispositivi non sono integrati monoliticamente. Si possono riconoscere molte caratteristiche elettriche nell'andamento dei cicli di scarica. Il voltaggio della cella solare, quando è disconnessa dalla batteria, è al suo massimo, pari alla V_{oc} . Quando collegata alla batteria, si può notare che il voltaggio di cella si abbassa repentinamente per poi risalire gradualmente e portarsi verso la V_{oc} : è l'andamento teorizzato più volte nel corso di questo progetto che impedisce alla cella di lavorare costantemente al massimo della sua potenza di generazione.

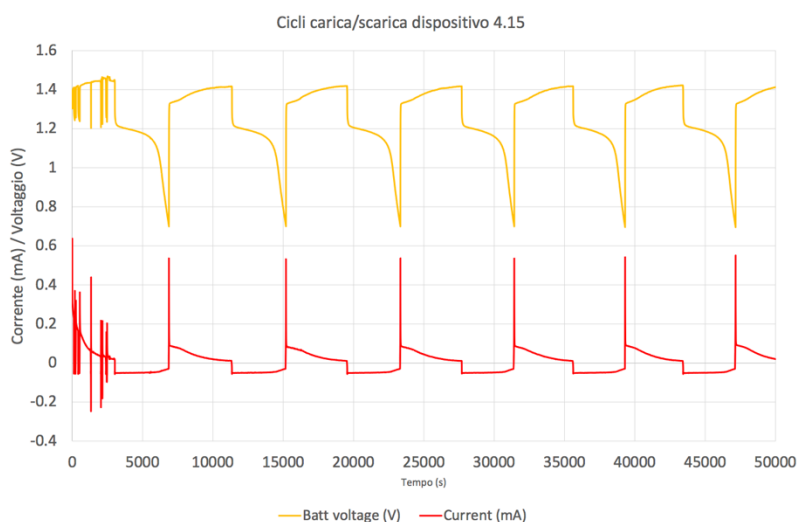


Figura 16 - Cicli di carica/scarica di una cella solare 4.15 collegata con una batteria sperimentale 4.15.

Anche l'andamento della corrente è quello atteso (Figura 16): in fase di chiusura circuito esprime il suo massimo valore sotto forma di uno spike, dopodiché scivola lentamente verso valori sempre più bassi, seguendo la caratteristica IV, fino ad azzerarsi quando il relè riapre il circuito. La batteria, non appena si stacca il relè, subisce un crollo del voltaggio da 1.4V a 1.2V. Questo voltaggio viene conservato per molto tempo (plateau) ed in seguito si osserva un crollo esponenziale fino a 0.7V. Successivamente il relè si riapre e ricomincia la carica.

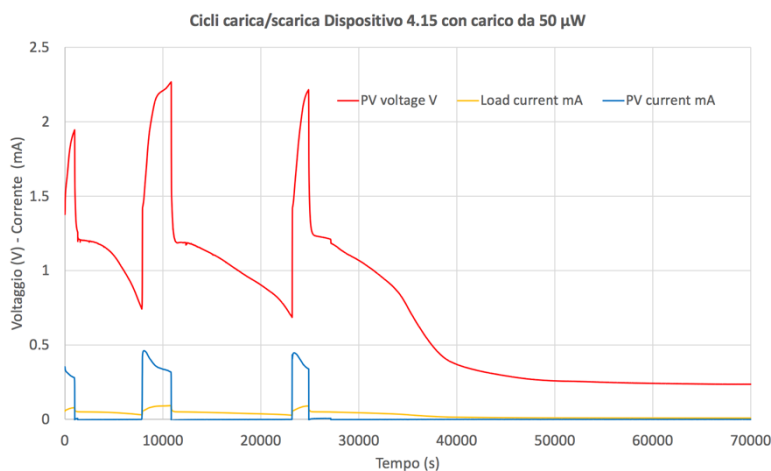


Figura 17 – Cicli di carica/scarica sotto illuminazione in un sistema composto da due celle 4.15 in serie ed una batteria 4.15 in parallelo.

Senza relè ed in presenza di un carico, questo sistema è molto instabile, poiché la batteria tende a scaricarsi velocemente sulla cella. È quello che si osserva dall'esperimento effettuato mettendo due celle sperimentali 4.15 in serie ed una batteria sperimentale 4.15 in parallelo con un carico da 50 μ W (Figura 17). Durante la fase di carica, vediamo sempre il voltaggio del sistema massimizzarsi verso la V_{oc} , con la corrente di cella spostarsi dalla I_{sc} fino a valori sempre più bassi. La corrente di alimentazione del carico è costante. In condizioni di buio, la tensione del sistema crolla, la batteria si scarica in circa 5000 secondi, la corrente del carico si abbassa sempre di più fino a diventare instabile. Il sistema, ed in particolare la batteria, con una limitata capacità, non riesce ad alimentare il carico per più di due ore.

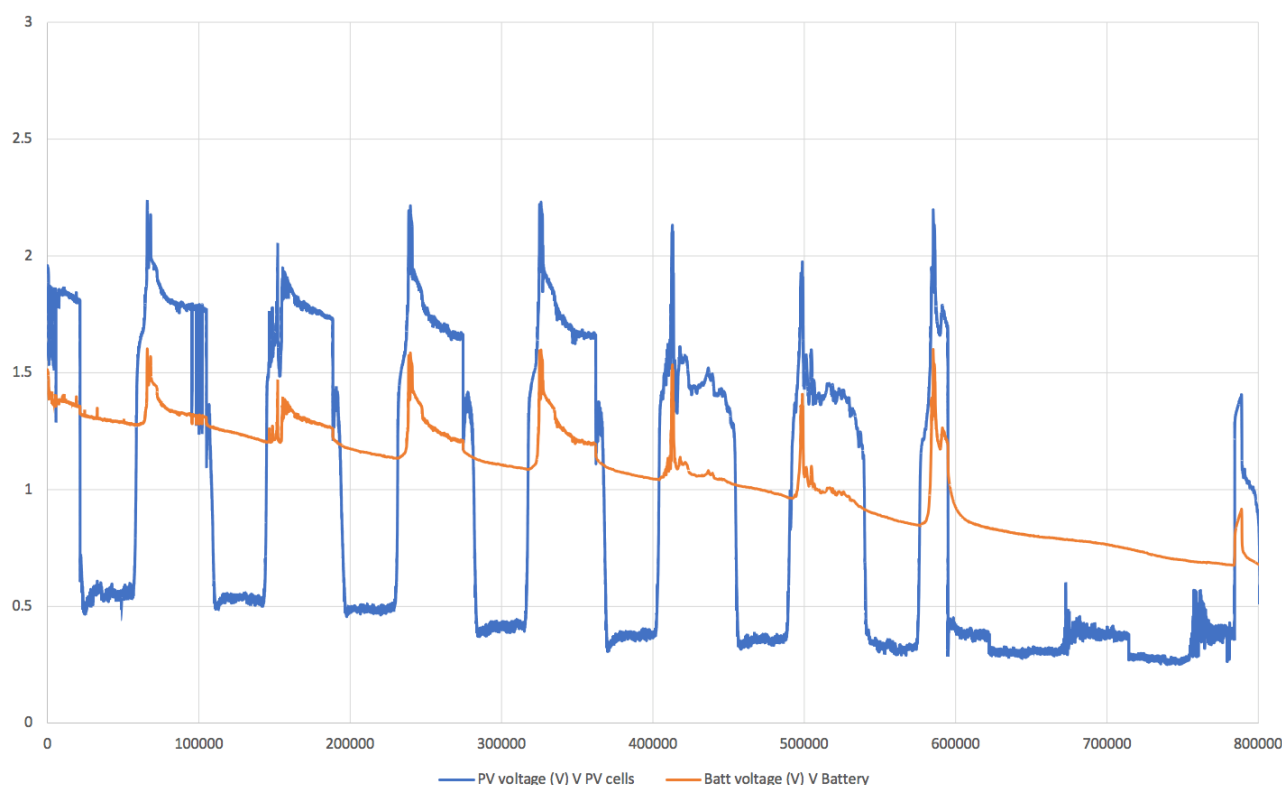


Figura 18 – Curve di carica-scarica del sistema 4.15, nel quale è stato inserito un diodo di blocco tra PV e batteria.

Una soluzione per la bassa autonomia del sistema si trova inserendo un diodo di blocco tra cella solare e batteria. Come previsto dalla teoria su questi sistemi già sviscerata nel corso della LA4.17, il diodo impedisce che la corrente scorra dalla batteria alla cella solare, impedendo quindi che il sistema si scarichi in poco tempo. Il voltaggio della batteria in condizioni di buio resta molto stabile anche con un carico di $50 \mu\text{W}$ in parallelo, rendendo di fatto il sistema molto più autonomo. Il prezzo da pagare è ovviamente la caduta di potenziale sul diodo, che riduce il voltaggio massimo accumulabile sulla batteria di un valore pari alla soglia del diodo.

Da tutti i test eseguiti sui 4.15 si può concludere che dispositivi con la configurazione a tre terminali, nonostante non esprimano il massimo dell'integrazione fisica, possano però fornire molteplici soluzioni funzionali ed adattive per i sistemi PV+Accumulo. Andando a realizzare i singoli dispositivi su substrati o supporti che abbiano le stesse dimensioni, si può realizzare un'integrazione a "zero gap", come quella vista sui dispositivi 4.15. Integrazione che comunque permette di installare un eventuale diodo sul bordo del dispositivo, connesso da pasta d'argento con gli elettrodi comuni di batteria e cella PV. Questa soluzione rende possibile anche l'installazione di un relè che regoli l'erogazione temporizzata di energia dal lato PV al lato accumulo. Infine, questa soluzione permette una grande flessibilità dal lato PV, poiché a seconda del voltaggio necessario alla carica batteria e/o richiesto dal carico, si possono collegare celle in serie tra di loro, oppure in parallelo per aumentare la velocità di carica.