

DISS. ETH NO. 19744

Towards the reliable hybridization of electrochemical capacitors
and rechargeable batteries

A dissertation submitted to

ETH ZURICH

for the degree of

Doctor of Sciences

presented by

DARIO CERICOLA

Laurea Specialistica, Università degli Studi di Bologna

Born on May 11th, 1983

citizen of Italy

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Alexander Wokaun

Prof. Dr. Petr Novák

Prof. Dr. Thomas Schmidt

Dr. Rüdiger Kötz

2011

Abstracts

The demand of electrochemical energy storage devices is constantly increasing since the last decades. The increasing demand of portable electronic devices and the need of new highly performing energy storage devices to be applied in electric or hybrid vehicles have triggered the research of high energy–high power devices. The hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries is one of the most discussed approaches to achieve high energy–high power devices

The hybridization of electrochemical capacitors and rechargeable batteries can be done following different approaches. The external hard wired connection of two devices either in a serial or in a parallel arrangement leads to an *External Serial Hybrid* and to an *External Parallel Hybrid*. The same approach can be followed and the internal level, thus within one device, leading to an *Internal Serial Hybrid* and to an *Internal Parallel Hybrid*.

The critical analysis of the scientific work done so far concerning hybridization showed that only the internal serial and external parallel approaches have been followed. The internal serial hybridization consists in the realization of devices based on an electrochemical capacitor electrode and a battery electrode. It has been done with the aim of increasing the specific energy of electrochemical capacitor, which can, at maximum, be doubled. The external parallel hybridization has been proposed for specific pulsed applications where a battery is used with the aim of improving its pulse capability.

The external parallel and serial approaches are compared by means of simulations. A commercially available state of the art high energy lithium–ion battery and high power electrochemical capacitor are considered in the simulations. The specific energy of the external serial hybrid is at maximum doubled with respect to the capacitor while the specific power of the hybrid is at maximum a half of the specific power of the battery. By contrast the specific energy of an external parallel hybrid varies linearly according to the capacitor to battery size ratio. The same applies to the specific power. The specific energy and the specific power can be up to one order of magnitude greater than the specific energy of the capacitor and the specific power of the battery when the hybrid is pulsed discharged.

The realization of internal hybrid systems requires the selection of electrode

and electrolyte materials. In case of parallel hybridization, each electrode of a cell contains both capacitor and battery materials which have to be stable in the same environment. Several materials were considered. Activated carbon as capacitor material can be efficiently combined with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as battery material on the negative electrode of a cell. Similarly, activated carbon can be combined with LiFePO_4 or LiMn_2O_4 as battery materials on the positive electrode.

The combination of activated carbon and LiMn_2O_4 was tested in *model segmented bi-material* electrodes. The transition for the battery behavior to the capacitor behavior of the electrode according to the composition is shown. In addition, bi-material electrodes behave as “battery” electrodes at low discharge rate and as “capacitor” electrodes at high discharge rate. The model electrodes were also characterized with pulsed charging and discharging. Activated carbon provides or accepts the high current during the pulse. In the rest period a cross current equilibrates the two materials.

Electrodes based on the mixture of activated carbon and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, or LiFePO_4 , or LiMn_2O_4 are characterized as “real” electrodes. The bi-material electrodes exhibit a maximum specific charge which is the linear combination of the specific charge of activated carbon and the used battery material. The bi-material electrodes have increased specific charge with respect to the capacitor electrode at low discharge rate and better rate capability than the battery electrode. In addition, they outperform both the battery and the capacitor electrode in several pulsed applications.

Batteries, electrochemical capacitors, internal parallel and serial hybrid systems are characterized and compared applying the same conditions. The superior behavior of the parallel hybrids with respect to the serial hybrids is clearly demonstrated. Parallel hybrids provide both moderate high energy and power, while, serial hybrids are limited in both energy and power. In addition, internal parallel hybrids outperform both the capacitor and the battery in pulsed applications.

This thesis demonstrates that the best approach to the hybridization is the parallel one. The parallel hybridization is feasible and highly promising at the internal level. Internal parallel hybrids provide both high specific energy and power, in particular, in pulsed applications. On the contrary, the serial hybridization does not improve either the capacitor or the battery in any case.

Riassunto

La richiesta di dispositivi elettrochimici per l'immagazzinamento dell'energia è in continua crescita. La crescente domanda di elettronica di consumo e la necessità di nuovi dispositivi di immagazzinamento dell'energia ad alte prestazioni da usarsi in veicoli elettrici o ibridi ha promosso la ricerca di dispositivi di alta energia e potenza. Uno degli approcci più discussi per ottenere dispositivi di alta energia e potenza è l'ibridazione di condensatori elettrochimici e batterie ricaricabili.

L'ibridazione può essere ottenuta seguendo diverse strategie. La connessione esterna in serie o in parallelo di due dispositivi porta a un *Ibrido seriale esterno* o a un *Ibrido parallelo esterno*. La stessa strategia può essere seguita internamente, ovvero l'ibrido è sviluppato al livello di un solo dispositivo. In questo caso si ha un *Ibrido seriale interno* o un *Ibrido parallelo interno*.

L'analisi critica della letteratura scientifica riguardante l'ibridazione ha mostrato che le strategie maggiormente seguite sono l'ibridazione interna seriale e l'ibridazione esterna parallela. L'ibridazione interna seriale consiste della realizzazione di un dispositivo basato su un elettrodo di una batteria e di un elettrodo di un condensatore elettrochimico. Questa strategia è stata seguita con lo scopo principale di aumentare l'energia specifica dei condensatori elettrochimici, che può essere al massimo raddoppiata. L'ibridazione esterna parallela è stata proposta per impieghi specifici dove una batteria è tipicamente scaricata ad impulsi, con lo scopo di migliorare le prestazioni durante le scariche impulsive.

Gli approcci esterno parallelo e seriale sono stati confrontati con simulazioni basate su dispositivi commerciali, ovvero una batteria al litio ad alta energia e un condensatore elettrochimico di alta potenza. L'energia specifica dell'ibrido seriale può essere al massimo raddoppiata rispetto all'energia specifica del condensatore elettrochimico, mentre, la potenza specifica dell'ibrido è al massimo la metà della potenza specifica della batteria. Al contrario, l'energia specifica dell'ibrido parallelo varia linearmente in accordo alla dimensione relativa del condensatore elettrochimico rispetto alla batteria. Lo stesso vale per la potenza specifica. L'energia e la potenza specifica possono essere anche un ordine di grandezza maggiori dell'energia specifica del condensatore e della potenza specifica della batteria nel caso di usi impulsati dell'ibrido.

La realizzazione di ibridi interni necessita la selezione di materiali elettrochimici and elettrolitici. Nel caso di ibridi paralleli, ogni elettrodo di una cella contiene entrambi i materiali di batteria e condensatore, che devono, pertanto, essere stabili nello stesso ambiente. Vari materiali sono stati considerati. Il carbone attivato, come materiale da condensatore, può essere combinato con $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, come materiale da batteria, in un elettrodo negativo di una cella. Similmente, carbone attivato può essere combinato con LiFePO_4 o LiMn_2O_4 come materiali da batteria sull'elettrodo positivo.

La combinazione di carbone attivato e LiMn_2O_4 è stata caratterizzata in *elettrodi bi-materiale modello*. La transizione nel comportamento da tipo batteria a tipo condensatore è stata osservata in funzione della composizione dell'elettrodo. In aggiunta, l'elettrodo bi-materiale si comporta come un elettrodo da batteria durante una scarica lenta e come un elettrodo da condensatore durante una scarica veloce. Elettrodi modello sono anche stati caratterizzati mediante l'imposizione di impulsi di corrente. È stato dimostrato che il carbone attivo rilascia o accetta la corrente durante l'impulso, mentre, una corrente scorre tra i due materiali nel periodo di riposo e li riequilibra.

Elettrodi bi-materiale composti basati su carbone attivato e $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, o LiFePO_4 , o LiMn_2O_4 sono stati caratterizzati come elettrodi "reali". Gli elettrodi bi-materiali hanno una carica specifica massima che è la combinazione lineare delle cariche specifiche dei due materiali costituenti. Gli elettrodi bi-materiale hanno una carica specifica maggiore di quella del carbone attivato e una prestazione con alte correnti che è migliore di quella offerta da un elettrodo per batterie. In aggiunta, gli elettrodi bi-materiale hanno prestazioni superiori ad entrambi gli elettrodi per condensatori e batterie nel caso di cariche o scariche impulsive.

Batterie, condensatori elettrochimici e ibridi interni paralleli e seriali sono stati caratterizzati e confrontati nelle stesse condizioni. Gli ibridi paralleli hanno mostrato un comportamento chiaramente superiore agli ibridi seriali. L'ibrido parallelo fornisce entrambe alta energia e potenza, mentre, l'ibrido seriale è limitato sia in energia che in potenza. In aggiunta, l'ibrido parallelo ha prestazioni superiori a sia le batterie che i condensatori nel caso di cariche o scariche impulsive.

Questa tesi dimostra che la migliore strategia all'ibridazione è quella parallela. L'ibridazione parallela interna è fattibile e promettente. Gli ibridi paralleli interni forniscono alta energia e potenza, in particolare per usi impulsati. Al contrario, gli ibridi seriali non migliorano né i condensatori né le batterie.