



◎ 林廣承、丁志明、張仍奎

超級電容 超級在哪裡

在能源的生產與消耗之間，
是透過一個又一個的儲能系統串聯起來，
如果能有高效率的儲能裝置，將使我們的生活更方便，
也更保護我們的地球。



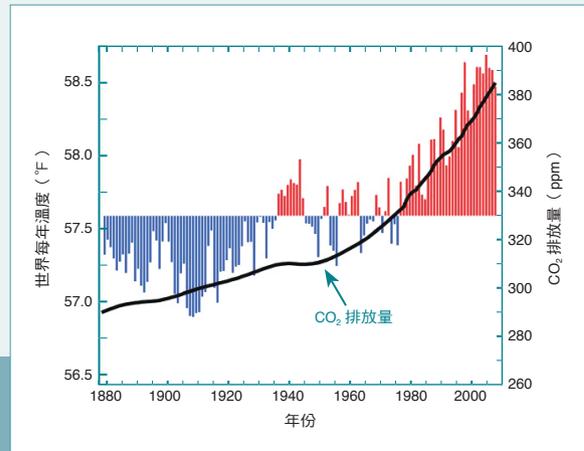
超級電容器的充放電速率快，
循環壽命可以達到數千次而不會有明顯的效能衰減，
但是所儲存的能量密度沒有電池高。

2008年美國前副總統高爾拍攝了一部震驚全世界的紀錄片〈不願面對的真相〉，裡頭闡述了人類科技發展如何對原有的生態系統造成衝擊，以及排放過多的二氧化碳如何造成全球性氣候及環境的變遷。在那之後，漸漸地越來越多組織機構開始投入環境保護的行列，也喚醒了許多人心中的環保意識。2017年，高爾再推出續集〈不願面對的真相2〉，說明我們的努力還不夠，這場全球氣候抗爭還得持續下去。

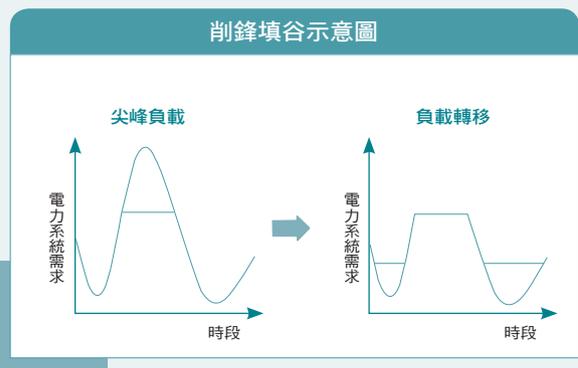
全球工業的發展在環保意識逐漸抬頭的氛圍下，開始有了系統性的改變。從工廠廢棄物及排放水的管制、生產過程二氧化碳產量的監控，到再生能源的利用與開發，整個體系從源頭到末端都有綠色環保的概念融入在裡面。

在能源生產與能源消耗這兩端，我們投入了許多心力讓它更加環保，卻忘了鏈結這兩者之間儲能的重要性。舉例而言：能源使用在每一天的分布，白天用電量大，晚上用電量低。如果能有一個有效的儲能系統把晚上過剩的發電量儲存起來，到了白天尖峰時段就可使用，因此有削峰填谷的概念。在能源的生產與消耗之間，是透過一個又一個的儲能系統串聯起來，如果能有高效率的儲能裝置，將更方便我們的生活，也更保護我們的地球。

現階段有兩大電化學儲能裝置：鋰離子電池及超級電容系統。鋰離子電池在日常生活中隨處可見，行動裝置、電腦、手機等都依賴鋰離子電池提供電源。與超級電容器相比，鋰離子電池的特點是能儲存較多的能量，因此可較長時間供應使用上的需求，缺點是其充放電速率慢，無法在短時間內儲存或釋放大電量，且循環壽命較低。



1880 ~ 2010年世界每年的溫度與二氧化碳排放量
(紅色長條圖：高於1901 ~ 2000年世界平均溫度；
藍色長條圖：低於1901 ~ 2000年世界平均溫度)。



超級電容器的特性則與鋰離子電池相反。超級電容器的充放電速率快，可以在幾秒鐘之內完成充放電，其循環壽命可以達到數千次而不會有明顯的效能衰減，但是所儲存的能量密度沒有電池高。

目前超級電容有許多應用在交通運輸的領域，例如在香港，九龍巴士零排放超級電容巴士就是選用超級電容器作為電動巴士的動力。三星 Galaxy Note 9 的觸控筆，

鋰離子電池與超級電容器的各種特性比較

	鋰離子電池	電雙層超級電容器
能量密度	> 150 Wh/kg	~ 10 Wh/kg
功率密度	~ 1 kW/kg	~ 10 kW/kg
充放電效率	~ 80%	> 90%
循環充放電次數	~ 400 至 2,500	~ 1,000,000
最低溫度	~ -20°C	~ -40°C
最高溫度	~ 60°C	~ 85 至 100°C
儲能原理	電化學氧化還原	靜電力

也採用超級電容做為其儲能裝置。美國的知名電動車廠商 Tesla 大動作併購超級電容器開發商 Maxwell Technologies，可見在未來電動智能的世代，鋰離子電池與超級電容之間的關係已經密不可分。

超級電容到底是如何儲存能量的呢？超級電容依據其儲存能量的機制可分為：電雙層電容及擬電容兩種。電雙層電容的原理是在材料表面施加偏壓，因為靜電力的關係，電解液中的正負離子會分別往正負極移動，吸附在電極表面而儲存電能，用的是物理性方式儲能。儲存電能的多寡取決於電極材料與電解液之間的接觸面積，接觸面積越多就有越多的電解液離子能吸附在電極表面，因此有更高的電容量。

常見的電雙層電容器所用的電極材料是高表面積碳材料，像是石墨烯、活性炭、奈米碳管等，都可以利用電極表面電雙層機制儲存電能。其中大家熟悉的活性炭是一種常用的電雙層電容材料，原料可以選擇自然界的碳氫化合物，像是椰子殼，再透過物理性的方式通入水蒸氣或二氧化碳氣體在高溫下活化（增加表面積）。或者利用化學性活化，同樣在高溫下反應，但是加入具鹼性、酸性或碳酸根的反應物（例如氫氧化鉀、硫酸、碳酸鉀等）。目前活性炭在有機電解質中電容值可以達到 > 100 F/g。



上圖的巴士和下圖的觸控筆都以超級電容器作為電源

2004 年，曼徹斯特大學的 Dr. Andre K. Geim 和 Dr. Konstantin S. Novoselov 發表二維材料石墨烯的存在，引起全世界一股石墨烯研究熱潮。石墨烯同樣屬於碳材料的一種，可以做為電雙層電容器的電極材料。理論上二維材料的厚度達到奈米尺度後，具有非常高的比表面積，適合作為電極材料。但是在實際層面，二維材料的層與層之間容易發生再堆疊的現象，



電雙層電容器及擬電容器的儲電機制

因此易從原本的二維材料變回塊狀結構，造成比表面積與電容值的損失。

除了電極材料之外，超級電容器的電解液也有助於整個電容裝置的表現。我們希望電解液在充放電的過程中性質穩定，發揮電容器具有的高循環壽命特性。電解液的穩定電位窗也直接影響電容器的能量密度，電容的電位窗越寬，能量密度以二次方的程度增加，可見穩定的電解液對超級電容器所能儲存的能量有重要的影響。同時，好的電容器需具備良好的充放電效率，因此需要考量電解液的導電度。通常黏稠度越低，離子移動速度越快（導電率越高），充放電效能越好。

對於商品化的電容器，還需要考慮電容器在不同工作溫度下的表現是否穩定。理想的電解液需擁有低熔點、高沸點及高閃燃點，在攝氏 -60 到 100 度的工作溫度範圍都能穩定操作。現階段因為水相電解液（例如氫氧化鉀水溶液、硫酸水溶液等）的電位窗範圍受限在 1.23 伏特，因此電容器商品大多採用有機相電解液，其電位窗大約是 2.7 伏特。但是研究發現，若電位窗超過這個範圍，電容器的循環壽命會嚴重衰減。

最近的發展則是使用其他的腈類取代原本的乙腈，但是這些電解液的黏稠度較高，因此功率密度較差。也有研究團隊用 LiPF_6 與碳酸酯類混合作為電解液，不僅

有效提升電位窗至 3 伏特，還能維持一定的導電度，但是因為 LiPF_6 的熱穩定性不佳，因此有高溫耐用性上的疑慮。

實際上電雙層電容器還有許多待克服的問題，例如受限於電雙層儲能機制，電極材料的比電容值有限。為了提升電容值，在 1970 年代 Conway 首先提出擬電容。擬電容的儲能機制與電雙層電容不一樣的地方在於，前者的電極材料表面有氧化還原反應進行，而不再單純只利用電雙層效應進行電能的儲存，因此擬電容能儲存更多的能量。

Conway 的研究團隊選用二氧化鈦作為擬電容材料，以硫酸作為電解液，電極的電容值可達到 700 F/g ，這是電雙層電容難以比擬的。但是因為其材料的昂貴及毒性，局限了它在商業上的應用。考慮到成本、環保等議題，之後則有二氧化錳、四氧化三鈷等做為下一代擬電容的材料。但多數氧化物面臨的問題是導電度不佳，以至於在充放電速率方面的表現不如預期，當充放電速率越高時，電極材料的儲電效能會明顯衰退。目前有團隊使用二氧化鈦電極，但二氧化鈦屬於氧化物，導電率不佳，因此採用以下幾種方式來克服這個問題：修飾材料的粒徑大小至奈米等級、氫化處理、在表面被覆上導電層，這些方法都有助於優化電極材料的電性表現。

擬電容材料的範圍除了氧化物之外，氫氧化物因為具有二維結構，比表面積大，

【 超級電容器的發展，從電極到電解液的研究正方興未艾。 】

金屬氫氧化物容易與電解液反應，能藉由電解液離子擴散進入夾層之間進行電能的儲存。結合上述總總的好處，使得金屬氫氧化物成為相當吸引人的擬電容材料。

另一種形式的電容器是結合鋰離子電池與超級電容器的特性，稱作「鋰離子電容器」。也就是一側採用鋰離子電池的電極，能夠嵌入/嵌出鋰離子，另一側則採用電容器的材料，能夠吸、脫附電解液中的陰陽離子。鋰離子的嵌入/嵌出速率比電解液中陰陽離子在電極表面的吸脫附速率慢，因此要提升鋰離子電容器的充放電速度時，可以從鋰離子嵌入/嵌出電極著手改善。

除此之外，鋰離子電容器使用的電解液大多屬於液相，在安全考量上，有漏液的風險，有些研究團隊開始嘗試開發膠態聚合物電解質。膠態聚合物電解質具有合理的離子導電度，流動性又不像液體這麼高，能減少漏液的風險，通常稱為準固態電解液，這研發領域逐漸受到重視。

超級電容器的能量密度還是比常用的鋰離子電池小，為了提升能量密度，除了改善電極材料的電容值，以及利用前述和鋰離子電池電極互相搭配組成鋰離子電容器外，也可以從電解液下手，擴大操作電壓範圍來提高能量密度。然而，電位窗的範圍受限於電解液，若選用水相的電解液，像是氫氧化鉀水溶液、硫酸溶液等，電位窗範圍受限於水的分解電壓（1.23 伏特），超過這個電壓則發生水解反應，在負極產生氫氣，在正極產生氧氣。

超級電容發生水解反應的問題是：水解反應是不可逆的，也就是說充的電無法逆反應釋放出來；氣體造成元件膨脹，會損壞封裝好的電容器。可以使用有機相電解液提升操作電壓，但是有機相電解液有燃燒的風險，又因為需要在隔水隔氧的環境下封裝，

因此製造成本較高。此外，有機相電解液的成本昂貴，且對環境較不友善。

最近有另一種電解液漸漸受到重視，那就是 water-in-salt (WIS) 電解液，利用高溶解度的鹽類溶於水中分離成陰陽離子，有效固定住極性水分子。因為電解液的水分子被高濃度的鹽類團團包圍，因此水分子較為安定，電位窗可以上升到 2 伏特左右。其組裝能在大氣氛圍下完成，不需要特殊的隔氧隔水條件，再加上對環境較友善等諸多優點，未來 WIS 電解液的發展可期。

超級電容器的發展，從電極到電解液的研究正方興未艾。在研究方面，科學家們努力把它既有的特性，像是高循環充放電壽命以及高充放電速率保留住，然後提升它在能量密度方面的不足，從電雙層電容器到擬電容器，再到鋰離子電容器，電解質的選擇則有水相、有機相，以及膠固態相。

在應用層面，超級電容器已經應用於許多領域，包括 3C 產品、汽車、電動大巴等。可見超級電容器在研究與實際應用面兩端都已獲得許多重要的進展。這些成果可說是匯集了全世界頂尖研究團隊的精神與努力，目的無它就是為了讓超級電容器變得更超級，更有實用價值！

林廣承、丁志明
成功大學材料科學及工程學系

張仍奎
交通大學材料科學及工程學系
