



超電容的發展與應用

蔡麗端

工研院材化所

2012.11.30



何謂超電容(Supercapacitor)?

An electrical energy storage which stores energy through the electrostatic or charge transfer processes at the interface between electrode and solution.

The capacitance is very large compared to conventional electrolytic capacitors.
(on the order of several farads per gram)

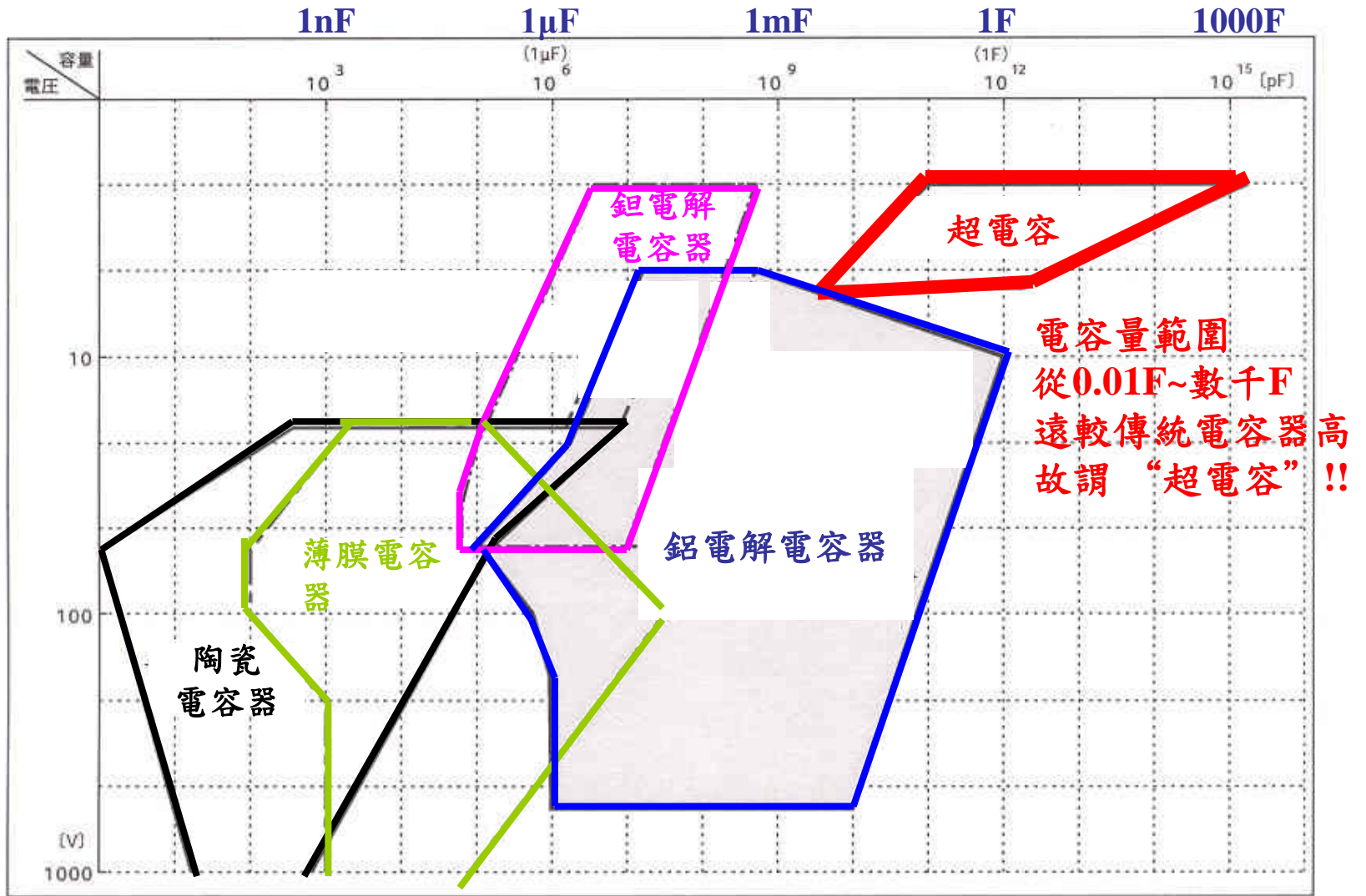
同義字

- ◆ Electrochemical capacitor
- ◆ Ultracapacitor
- ◆ Capattery

☆ **Electric double layer capacitor (EDLC) 為 Supercapacitor 的一種，最常被提及的 Supercapacitor 多屬此類。**



各種電容器之容量比較



參考資料: Panasonic



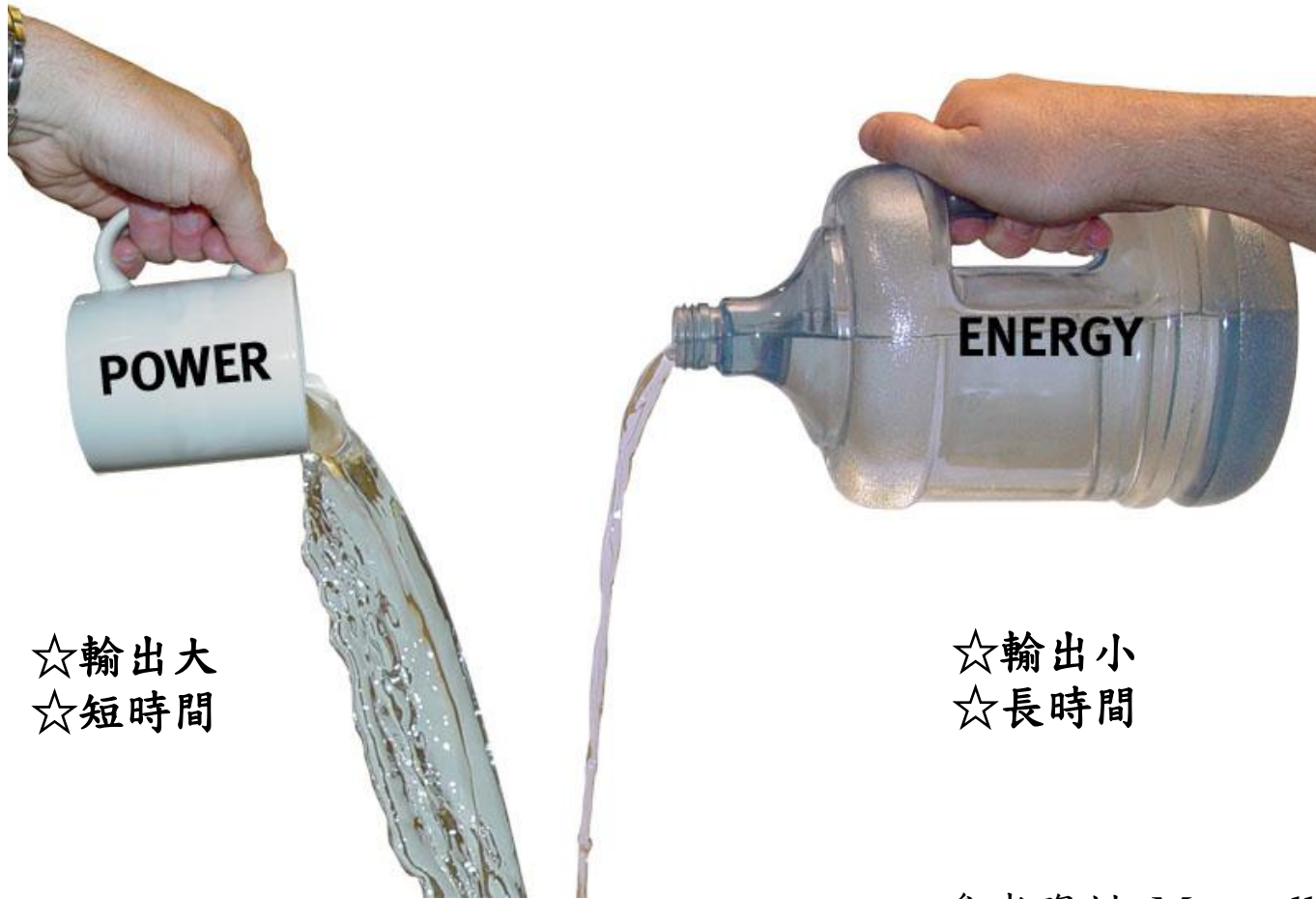
儲能元件之特性比較

Characteristic	電解電容器	超電容	電池
能量密度 (Wh/kg)	<0.1	1-10	10-100
功率密度 (W/kg)	>>10000	500-10000	<1000
放電時間	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{s}$	s ~ min	0.3~3h
充電時間	$10^{-6} \sim 10^{-3} \text{s}$	s ~ min	1~5h
充放電效率(%)	~100	92~98	85~95
Cycle壽命	Infinite	>500000	~1000
Vmax決定因子	介電層厚度與 強度	電極與電解液 安定電位	相變化之 熱力學穩定性
電容量決定因子	電極面積與 介電層	電極微結構與 電解液	活性物質與 熱力學穩定性



功率 VS 能量

What is the difference between Power and Energy?



☆輸出大
☆短時間

☆輸出小
☆長時間

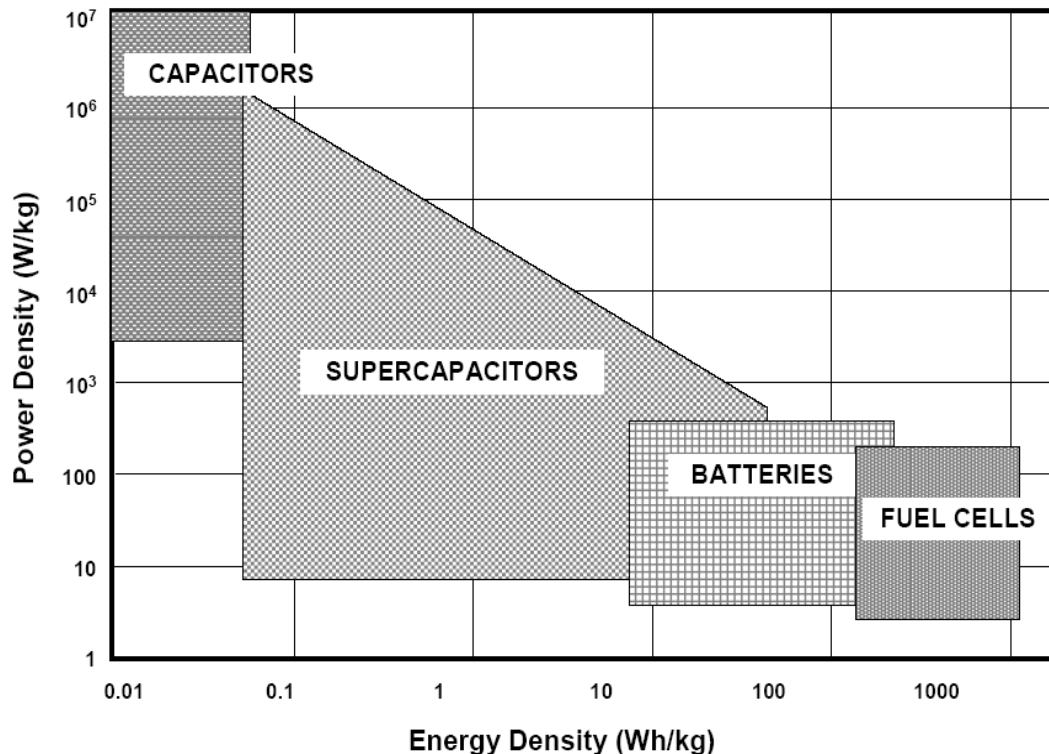
參考資料: Maxwell Technologies

各種儲能元件的功率與能量比較

Supercapacitors bridge between batteries and conventional capacitors

Energy – the capacity to do work (持續力)

Power – how fast the energy is delivered (爆發力)



Supercapacitors are able to attain greater energy densities while still maintaining the high power density of conventional capacitors.

Supercapacitors are a potentially versatile solution to a variety of emerging energy applications based on their ability to achieve a wide range of energy and power density.

Regone plot of energy storage systems*

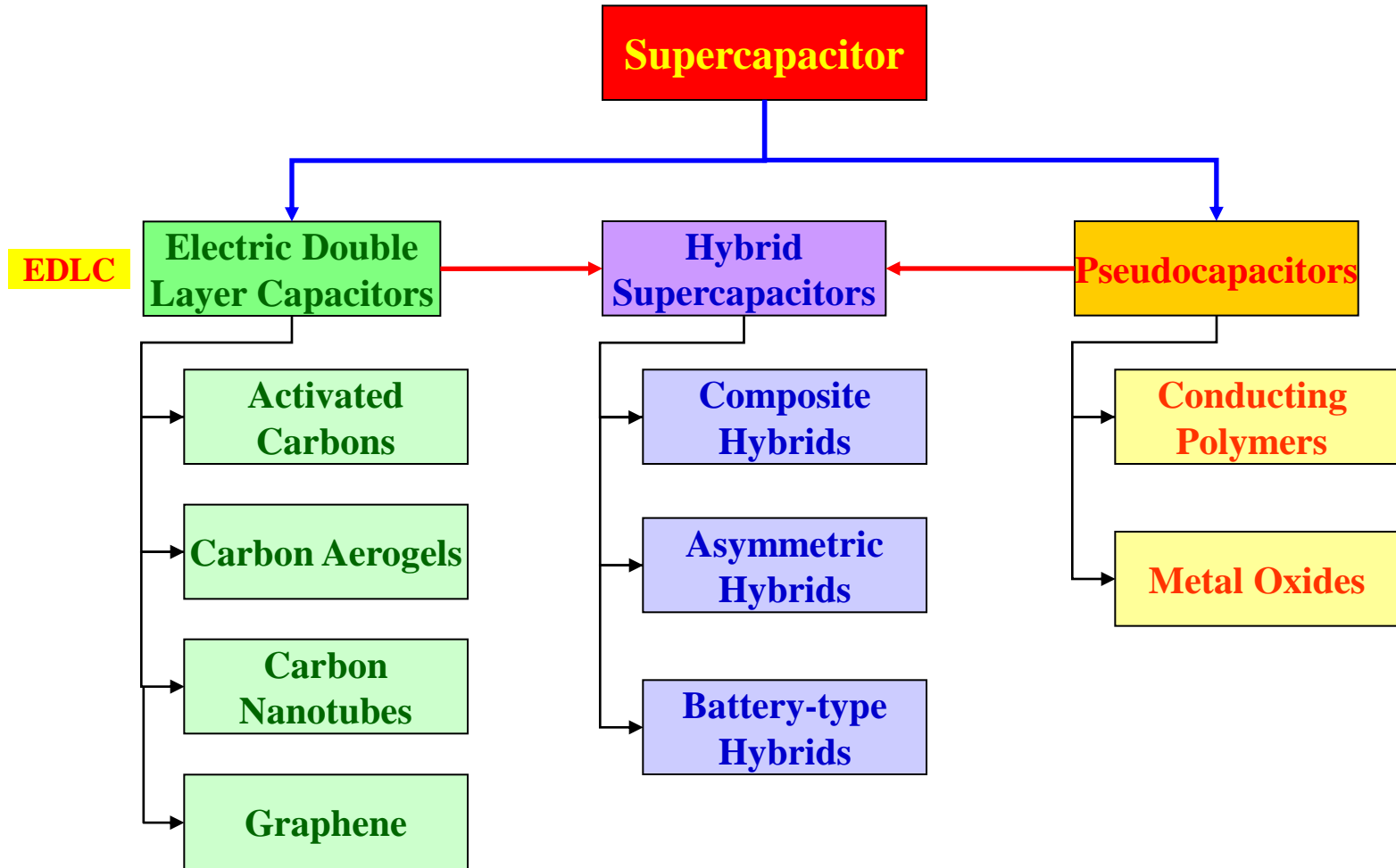
*Halper, M.S., & Ellenbogen, J.C., MITRE Nanosystems Group, March 2006



超電容的發展簡介



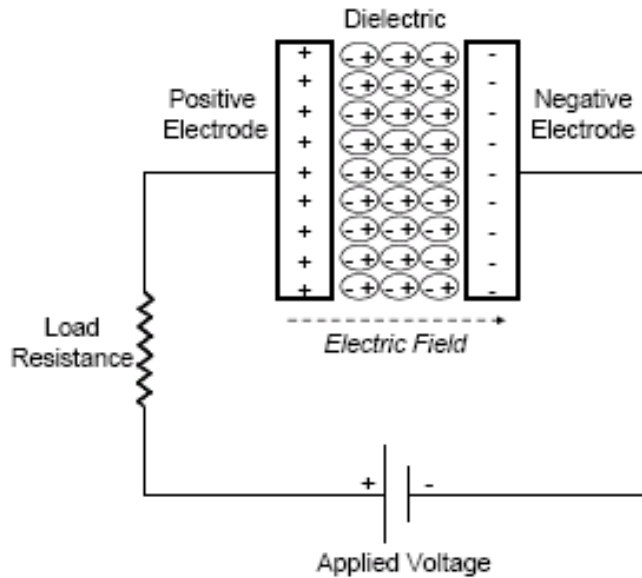
超電容的分類



超電容與傳統電容器之比較

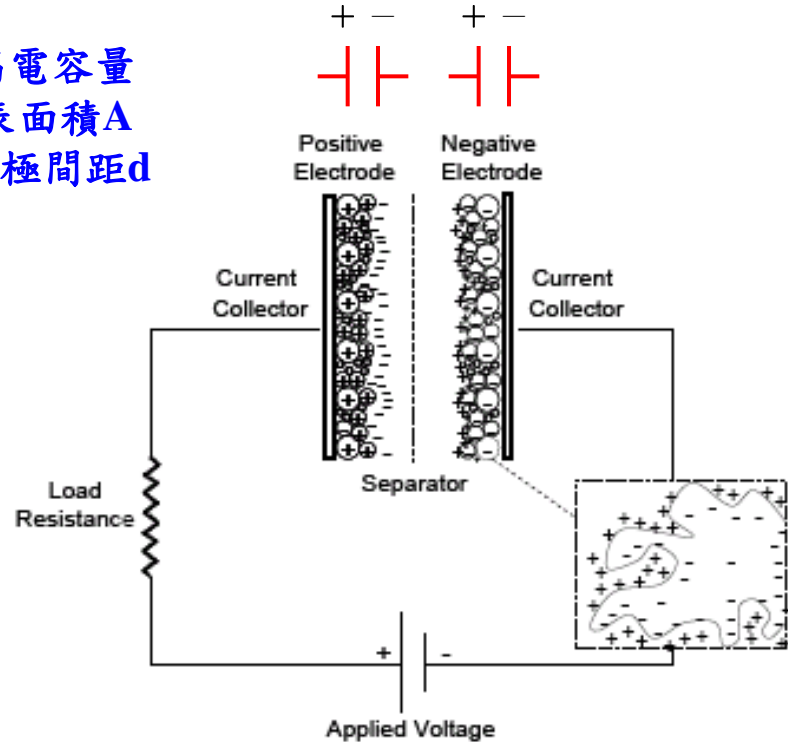
$$C = \epsilon A / d$$

欲提高電容量
=>增加表面積A
=>降低電極間距d



傳統電容器

d: thickness of dielectric

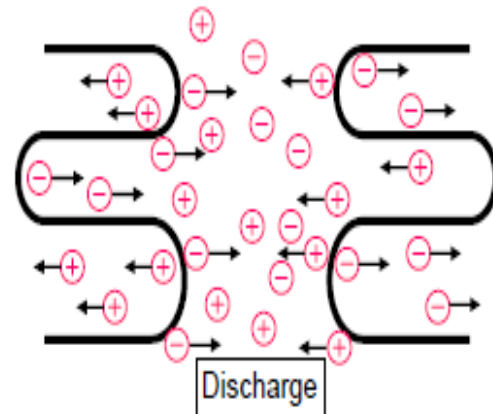
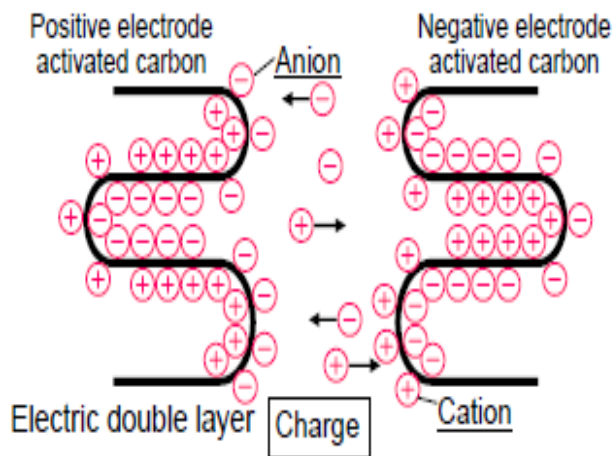
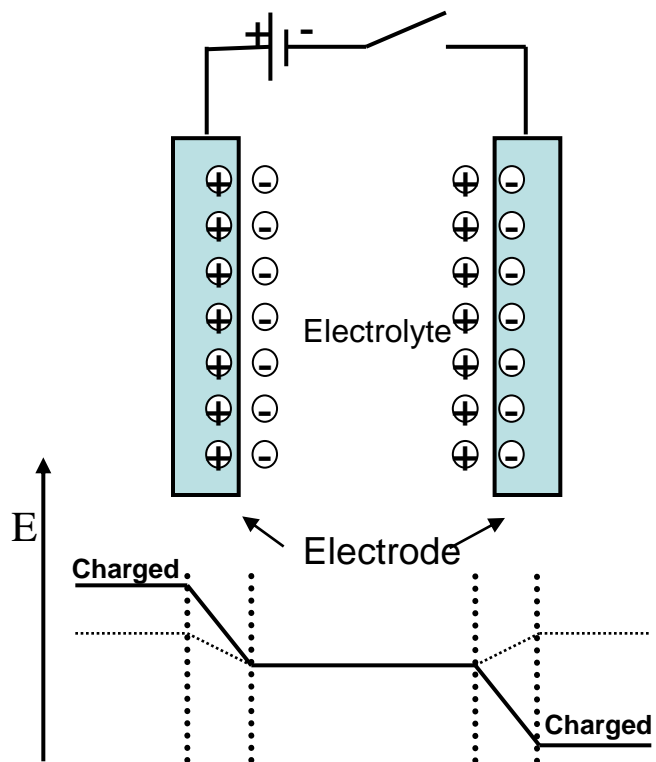


電雙層超電容

d: thickness of electric double layer
($< 0.5\text{nm}$)



超電容儲能機制



EDLCs store charge electrostatically at electrode/electrolyte interface as charge separation.

$$C_{dl}: 10-50 \mu\text{F}/\text{cm}^2 *$$

There is no charge transfer between electrode and electrolyte.

*Conway, B. E., Birss, V. & Wojtowicz, J.
Journal of Power Sources 66, 1-14 (1997)



各種型態的超電容元件



鈕扣型
(Ref: K公司)



圓柱型
(Ref: M公司)

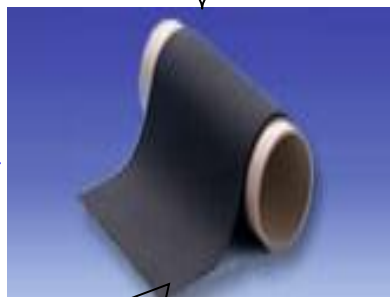


方型
(Ref: N公司)



軟包裝型
(Ref: T公司)

超電容電極



奈米孔洞 電極材料



利用電解液離子在高表面積電極材料
(如碳材)的奈米孔洞中吸附/脫附儲能



超電容元件的基礎概念

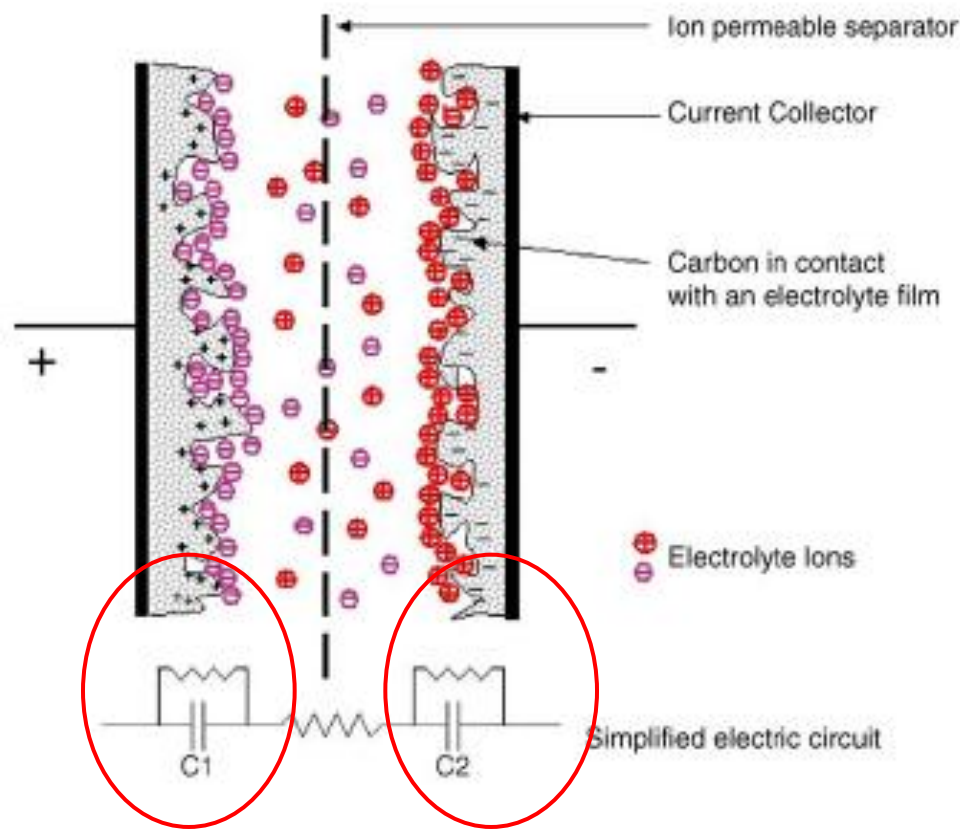
$$C_{dl}: 10-50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$$

若考慮單位電雙層電容量平均為 $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，
使用一具有表面積為 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 的電極材料，

則可獲得的電極總電容量為

$$\begin{aligned} C &= 30 * 10^{-6} \text{ F}/\text{cm}^2 * 1000 \text{ m}^2/\text{g} \\ &= 30 * 10^{-6} \text{ F}/(10^{-4} \text{ m}^2) * 10^3 \text{ m}^2/\text{g} \\ &= \underline{\underline{300 \text{ F/g}}} \end{aligned}$$

超電容元件的基礎概念



以電雙層超電容為例，

正極與負極為採用相同電極的對稱型元件設計，

元件整體可視為由正極電容器與負極電容器的兩電容器串聯而成

$$1/C_{\text{cell}} = 1/C_1 + 1/C_2$$

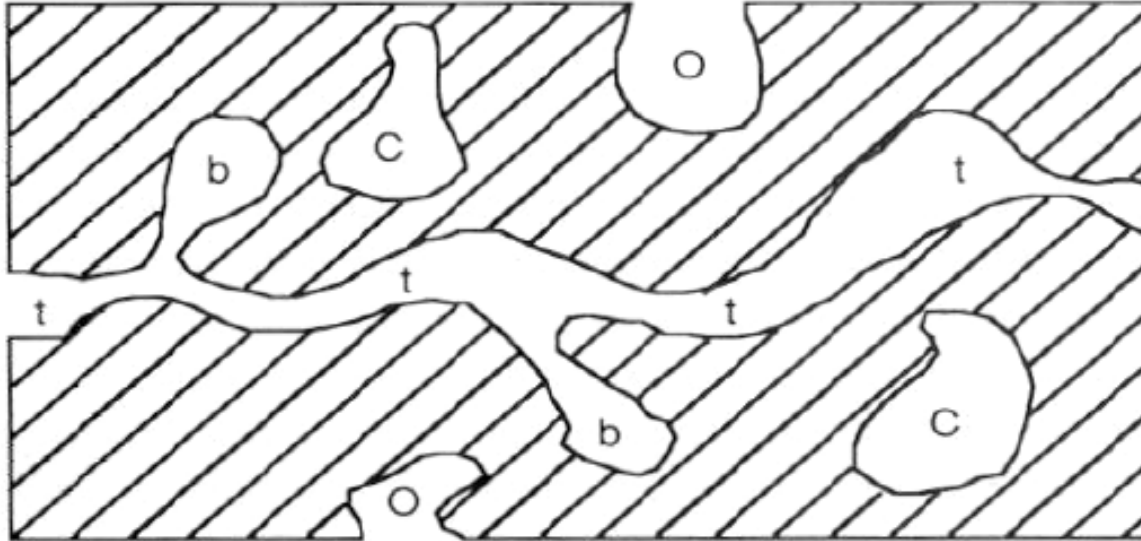
$$C_1 = C_2$$

$$C_{\text{cell}} = \frac{1}{2} C_1$$

故對稱型元件中電容量為單一電極的一半



超電容電極碳材孔洞微結構



Different types of porosity in a porous solid

O-open pores

C-closed pores

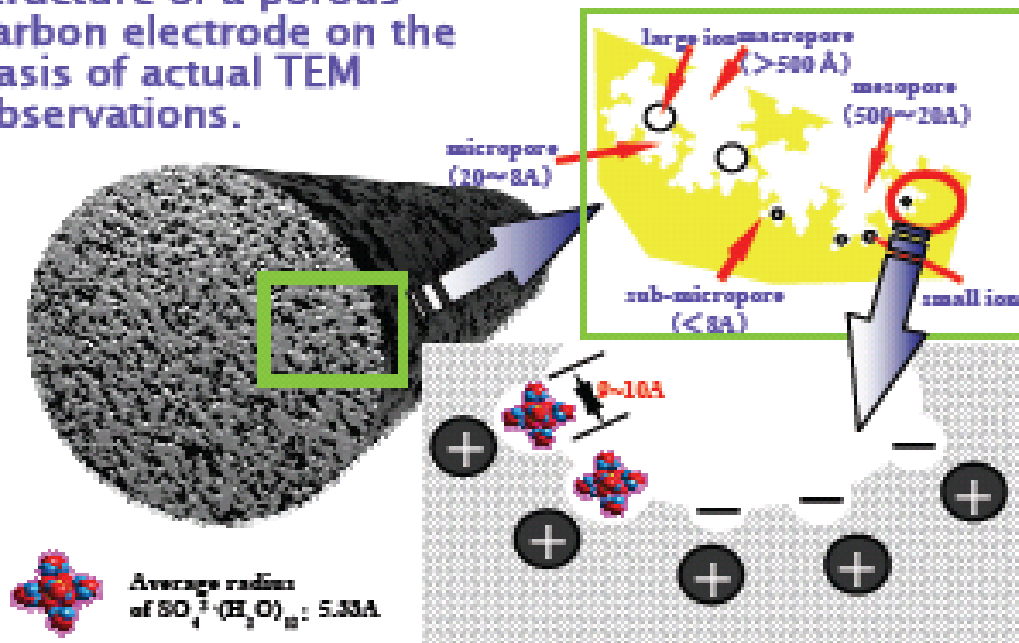
t-transport pores

b-blind pores.



超電容電極碳材微結構之影響

New concept for the pore structure of a porous carbon electrode on the basis of actual TEM observations.



依據IUPAC對孔徑的分類標準：
孔徑之大小，可分為

微孔 (micropore) : 孔徑 < 2 nm

介孔 (mesopore) : 孔徑 2~50 nm

大孔 (macropore) : 孔徑 > 50 nm

離子種類		Ion radius (nm)
陽離子	Li ⁺	0.06
	Li(PC) ₄ ⁺ (solvated)	0.37
	Na ⁺	0.102
	K ⁺	0.138
	Et ₄ N ⁺	0.371
	Et ₃ MeN ⁺	0.357
	EMI ⁺	0.340
陰離子	Cl ⁻	0.181
	SO ₄ ²⁻	0.230
	BF ₄ ⁻	0.229
	ClO ₄ ⁻	0.237
	PF ₆ ⁻	0.254

碳材孔洞微結構尺寸，影響電解液離子進出之能力
多孔活性碳中之孔徑主要為 < 2nm 的 micropore
Micropore 雖具有高表面積，但並非全部可為離子所進出。



碳材在不同電解液系統之特性比較

電解液系統	電解液黏度(室溫) (mPa.s)	電解液導電度 (S/cm)	元件最高工作電壓 (V)	最高電容量 (F/g)
水溶液	< 3	$10^{-1} \sim 10^0$	1.0~1.2	300~400
非水溶液 (有機溶劑)	< 6	$10^{-3} \sim 10^{-2}$	2.5~2.7	140~160
離子液體	>30	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	3.0~3.5	80~100

※電解質在不同電解液中的解離能力影響其導電度，
電解液的黏度亦影響離子的移動速率。



碳材作為超電容電極材料之特性比較

材料	比表面積 (m ² /g)	電解液	最高電容量 (F/g)	最高工作電壓 (V)
高表面積 活性炭	1500~3500	水溶液	300~400	1.0
		非水溶液	140~160	2.5~2.7
碳奈米管	400~1300	水溶液	80~180	1.0
		非水溶液	20~80	2.5
石墨烯	2630 (理論值)	水溶液	120~260	1.0
	400~1500 (目前實際值)	非水溶液	80~120	2.5~2.7

※目前碳奈米管和石墨烯在電容量上仍不如高表面積活性炭，
但由於其較優異的導電度，
因此有多數研究採用將碳奈米管或石墨烯
添加於高電容量氧化物/導電高分子的方式進行複合化，
以提高電極整體導電度與快速充放電時之電容量表現率。



超電容系統的比較

Electrostatic

C: 10-50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

Supercapacitors

Redox

C: 300-500 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$

EC Double Layer
Capacitor

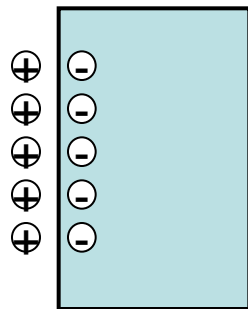
Pseudocapacitors

Non-Faradaic
(no transfer of charge)

Pseudocapacitance
Charge transfer through surface
Faradaic, redox reactions

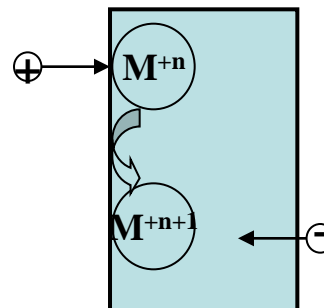
Electrolyte

Electrode



Electrolyte

Electrode

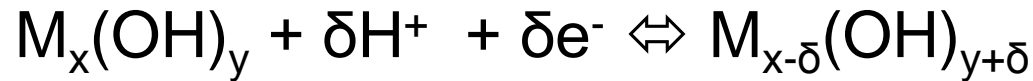


可產生較高的電容量!



應用於超電容電極材料之金屬氧化物

反應機制：



※通常使用水溶液電解液

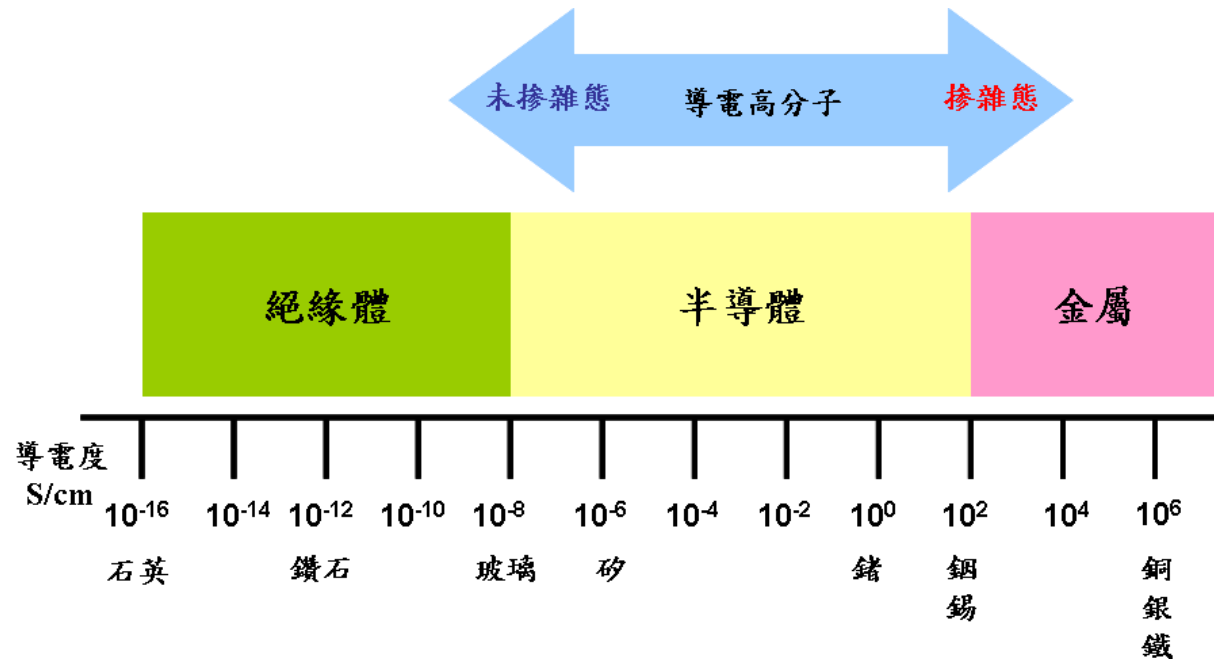
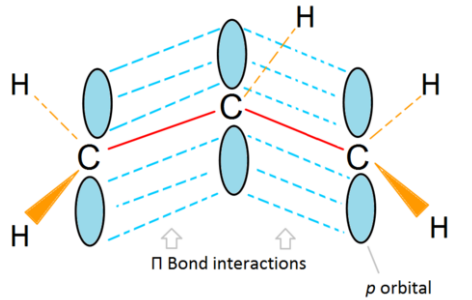
代表材料：

- Hydrrous RuO_2 : 650 ~ 1200 F/g
(為目前所知可達最佳電容量之金屬氧化物材料)
- MnO_2 : 100 ~ 720F/g
- CoO_x : ~ 290F/g
- NiO_x : ~ 250F/g
- V_2O_5 : ~ 350F/g
- Iron Oxides : ~ 200F/g



導電高分子之簡介

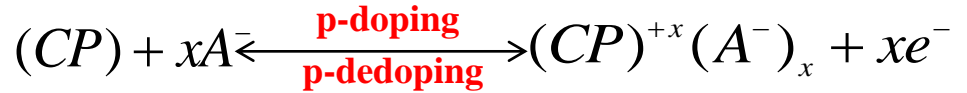
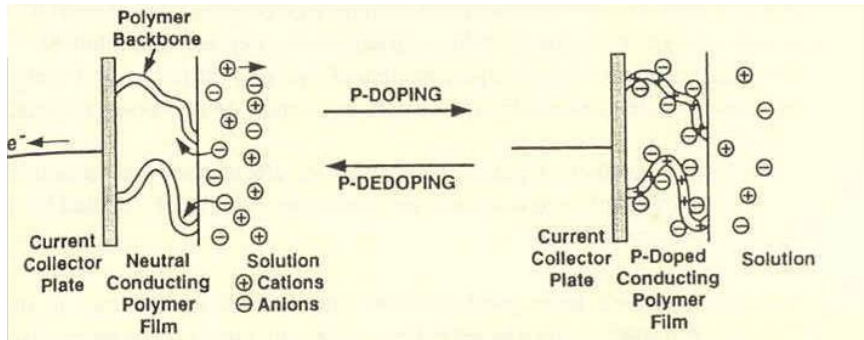
分子結構為單鍵、雙鍵相互交替之鍵結，藉由p軌域重疊的 π - π 鍵結形成雙鍵，p軌域上的電子可延分子主鏈進行非定域化(delocalized)傳輸。施加電場時，在分子鏈移除部分電子產生電洞(氧化，類似於p摻雜)或注入部分電子(還原，類似於n摻雜)，可使這些電洞或電子在分子主鏈上移動，而產生生導電性。



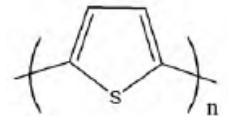
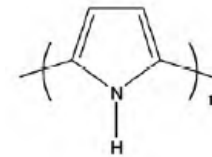
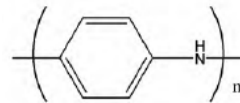


導電高分子應用作為超電容材料之原理

陰離子A⁻對導電高分子的p-doping/p-dedoping



p-dopable代表材料

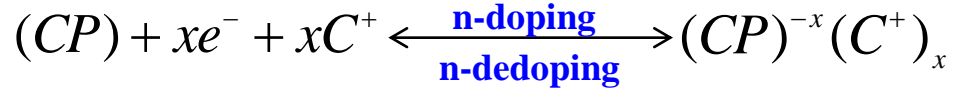
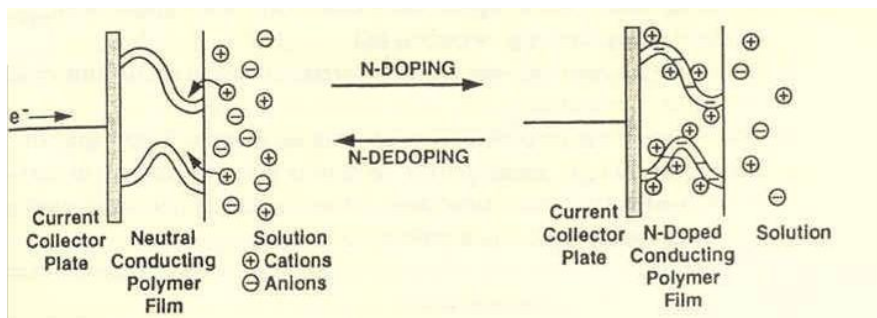


Polyaniline (Pani)

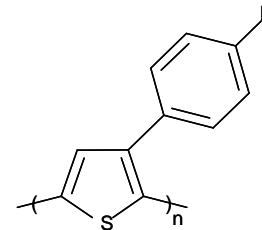
Polypyrrole (Ppy)

Polythiophene (Pth)

陽離子C⁺對導電高分子的n-doping/n-dedoping



n-dopable代表材料



Poly-3-(4-fluorophenyl)thiophene (PFPT)

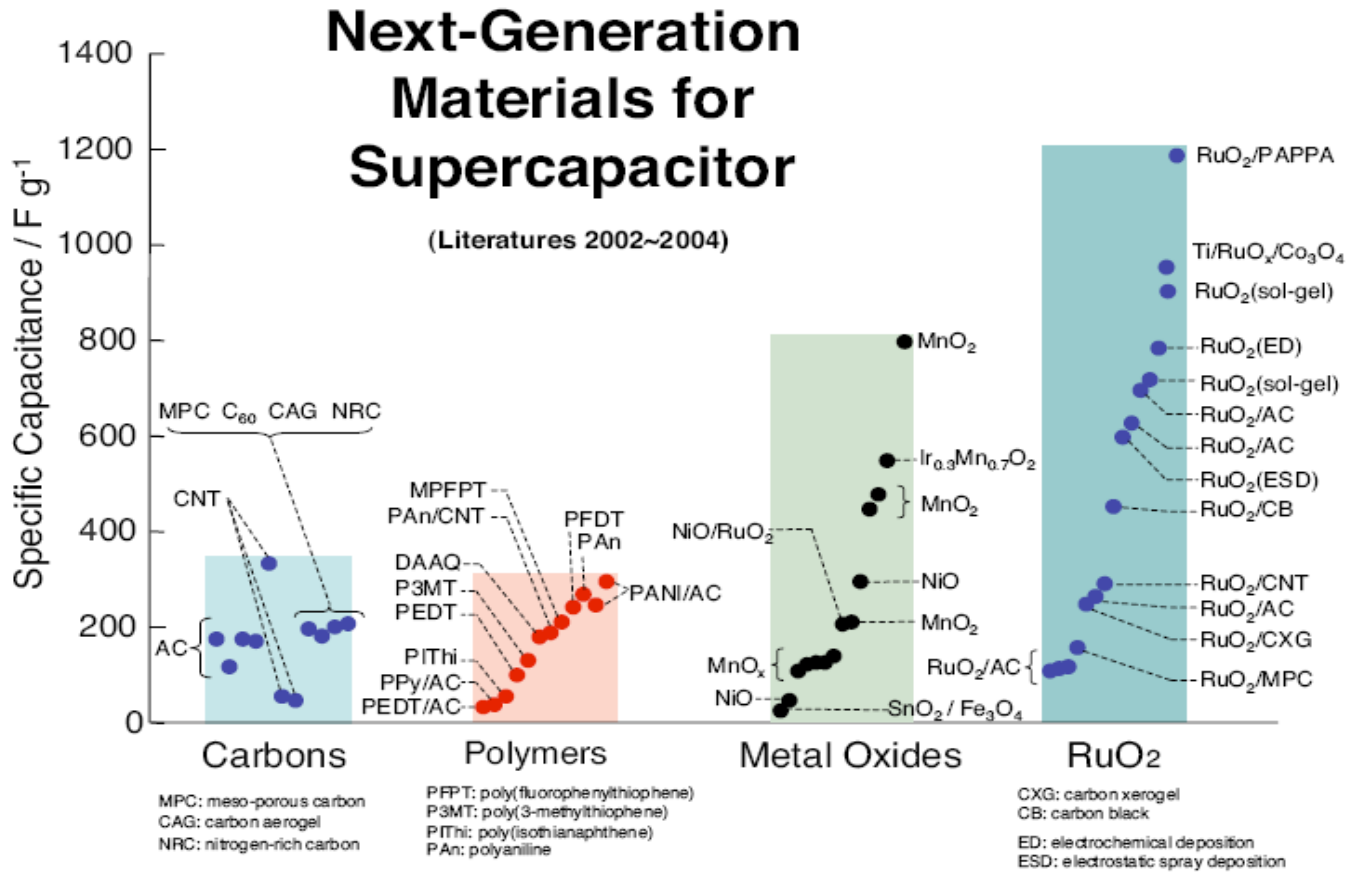


應用於超電容之導電高分子特性比較

材料	導電度 (S/cm)	電容量 (F/g)
Polyaniline	0.1~5	210~360
Polypyrrole	10~50	140~480
Polythiophene類 (包括PEDOT、 PMeT、PFPT等)	300~500	100~240

※為改善其穩定性，因此有多數研究導電高分子與碳材
(如碳奈米管或石墨烯等)複合化，或是與金屬氧化物複合以提升其電容量。

超電容材料之電容量特性比較



資料來源: K. Naoi, "Advanced Capacitors World Summit 2006"



現行超電容材料的缺點

- ❖ **Carbon** : Low energy density.
- ❖ **Metal oxides** : High energy density,
but the price of material (such as RuO_2) is high.
Cell voltage is limited in aqueous electrolyte.
- ❖ **Conducting polymers** : High energy density,
but the stability is still not good.



超電容之特性總結

Advantages

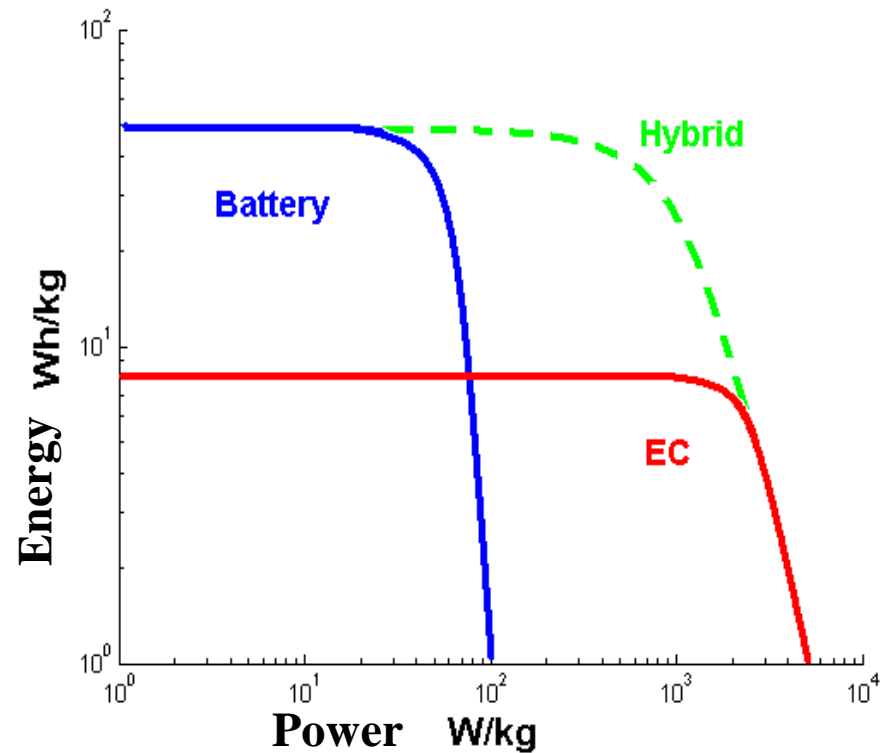
- ☺ Long cycle life, > 100000 cycles; some systems up to 10^6
- ☺ Good power density

Disadvantage

- ☹ Limited energy density

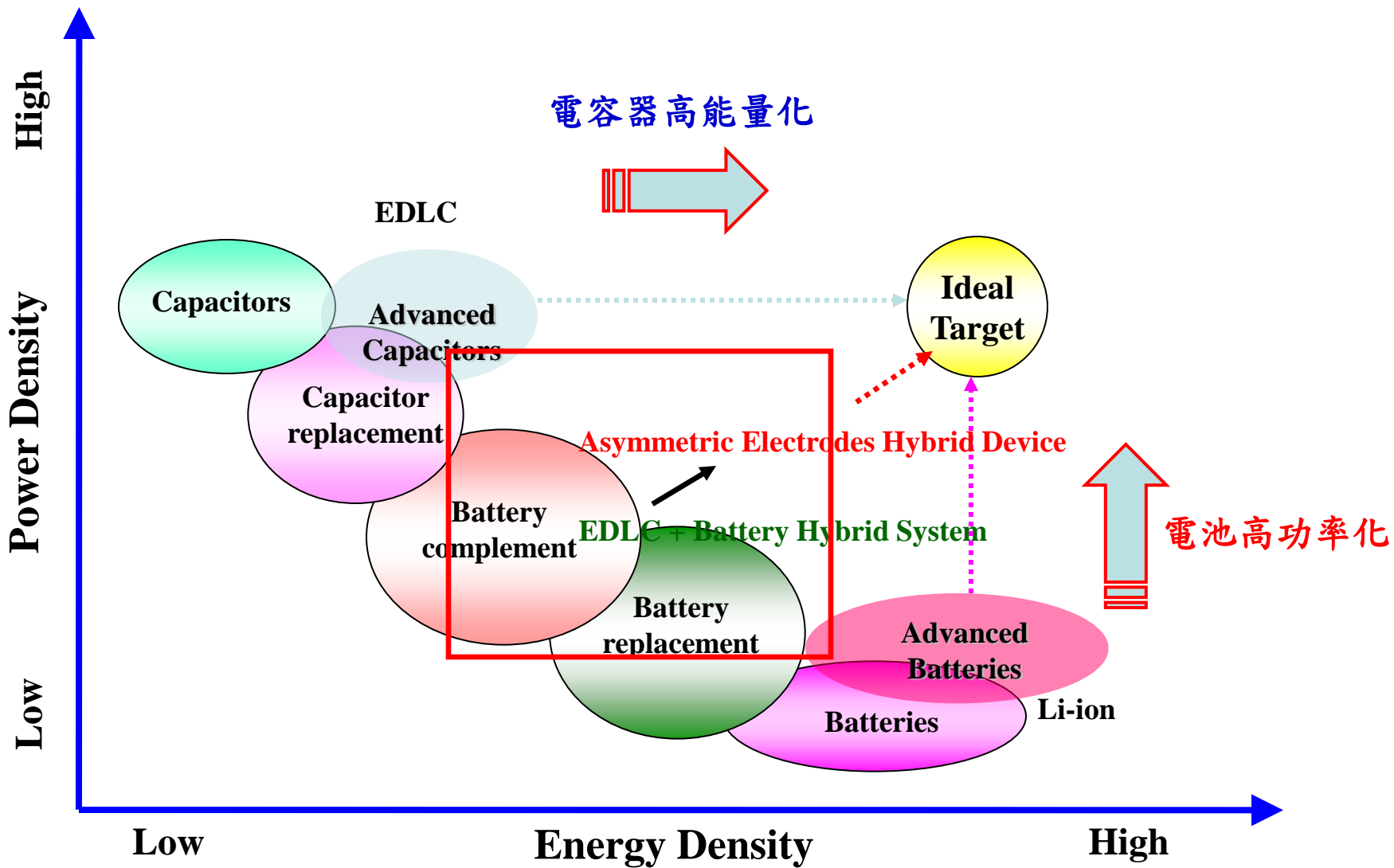
Supercapacitor can be combined with rechargeable battery for hybrid application!

Supercapacitor => High power
Battery => High energy





儲能元件的發展趨勢





新型超電容元件設計

超高電容器能量

$$E = \frac{1}{2}CV^2$$

C: 電容量

V: 工作電壓

對稱型元件

不對稱型元件

正負極採用相同材料

=>可用電壓範圍由電解液決定!

最高可工作電壓:

水系電解液 1.2V

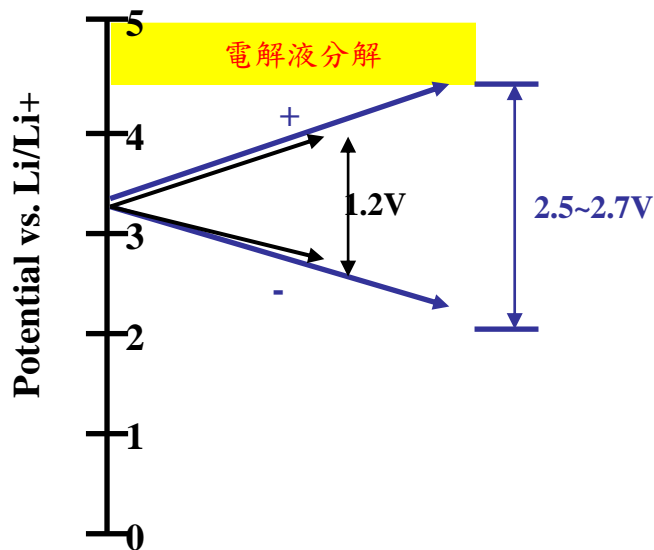
非水系電解液 2.5~2.7V

正負極採用不同材料

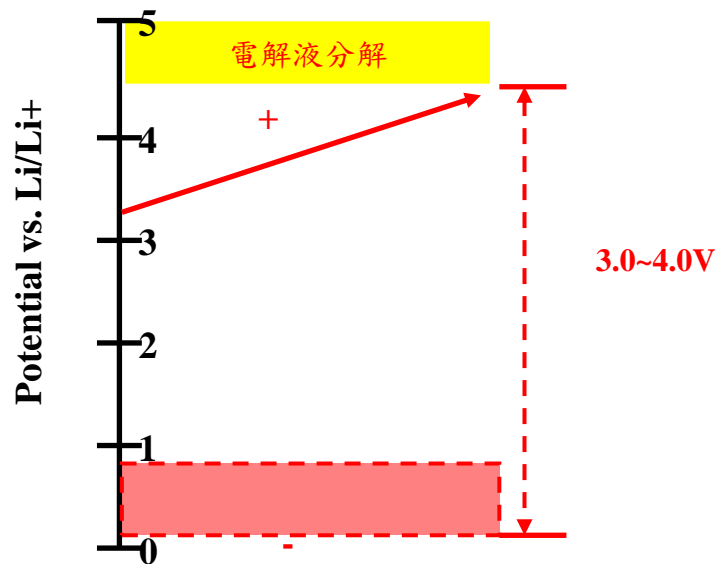
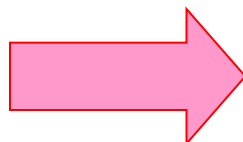
=>提高可用電壓範圍!

負極採用一可於低電位反應材料設計!

最高可工作電壓: 3.0~4.0V

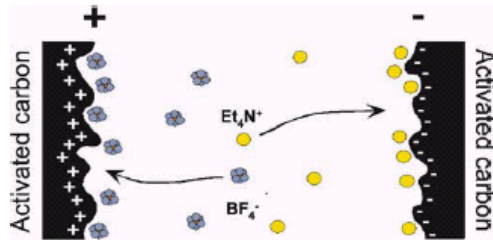


高能量化



新型超電容元件設計演進

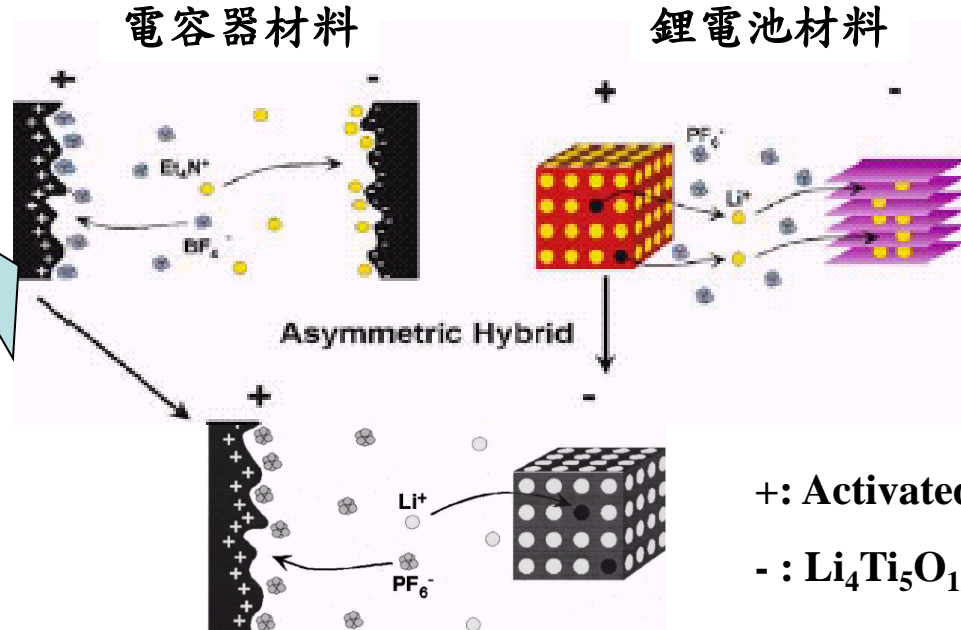
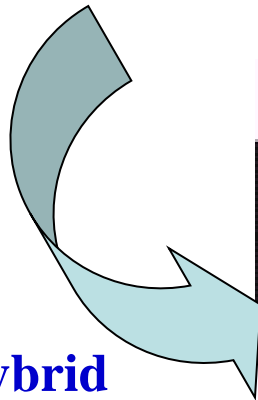
Symmetric EDLC



+: Activated carbon

- : Activated carbon

Asymmetric Hybrid (Amatucci et al., 2001)



+: Activated carbon

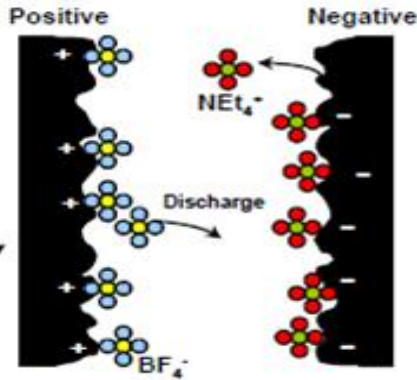
- : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

超電容元件逐漸由對稱型走向不對稱型設計



新型超電容元件設計演進

Symmetric EDLC



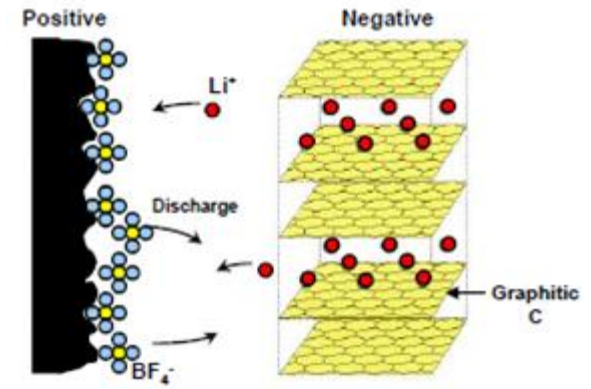
High Surface Area Carbon

Positive electrode: Activated carbon
Negative electrode: Activated carbon
Max. working voltage: 2.5~2.7V



Overall device capacitance C
 $1/C = 1/C_C + 1/C_C$
 $C = C_C/2$

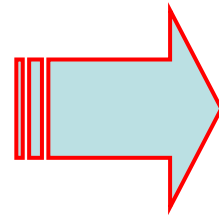
Asymmetric Li-ion Capacitor (LIC)



Positive electrode: Activated carbon
Negative electrode: Li-doped graphitic carbon
Max. working voltage: 3.8~4.0V



Overall device capacitance C
 $1/C = 1/C_C + 1/C_B$
 But $C_B \gg C_C$, $C \sim C_C$



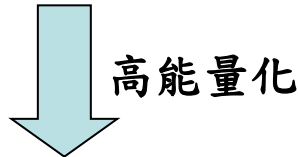
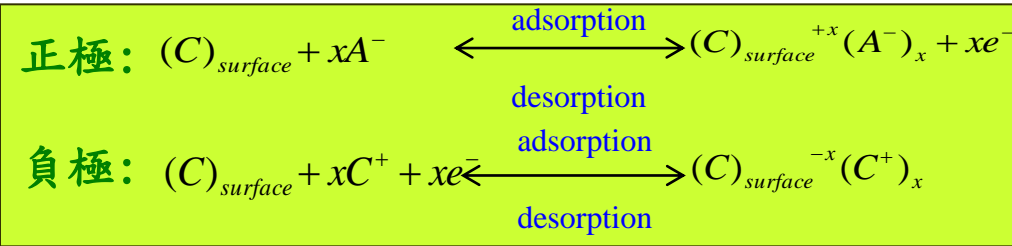
$E = 1/2 CV^2$ \longrightarrow Higher energy

Higher working voltage V (Asymmetric design)

Higher Capacitance C (High capacitance carbon)

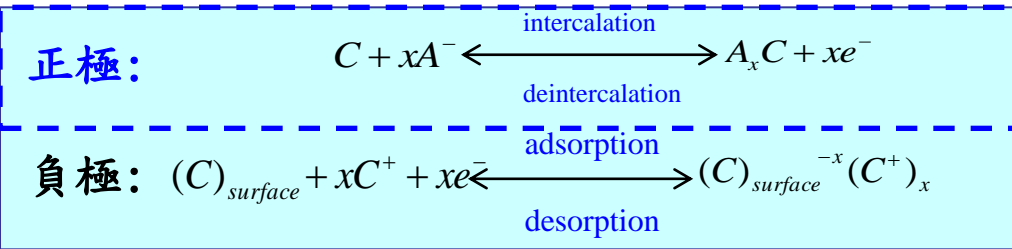
高能量超電容元件儲能機制比較

Symmetric EDLC (+:活性碳, -:活性碳)

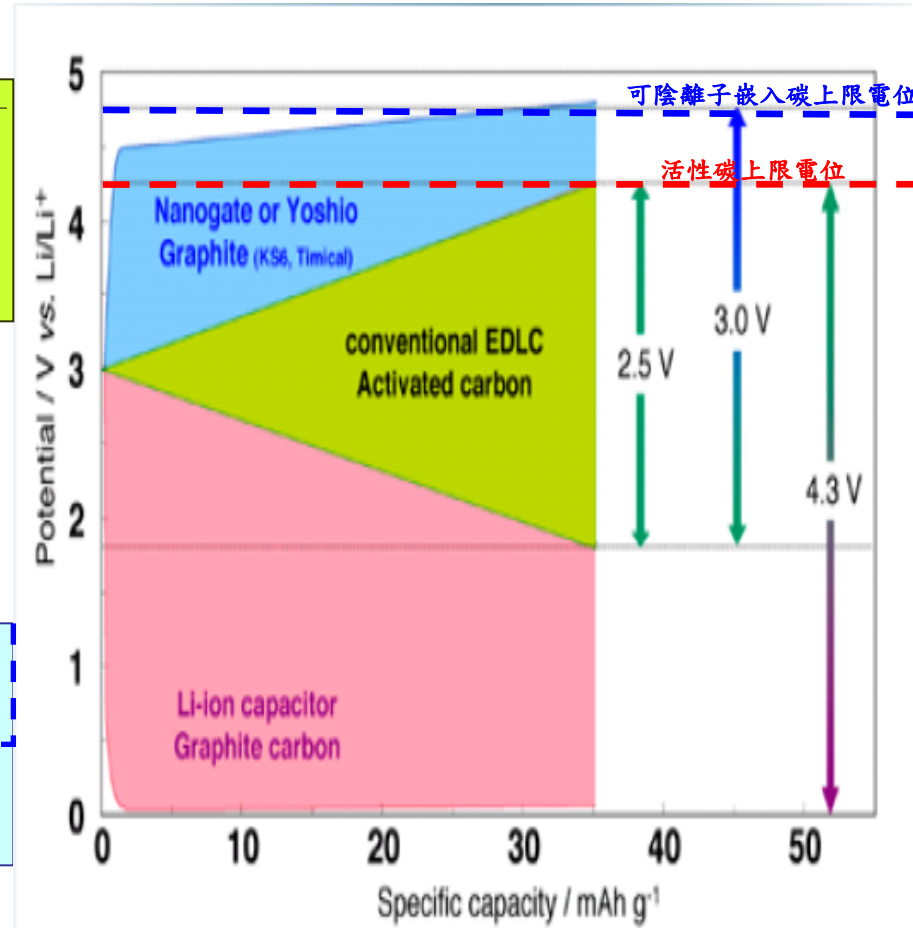
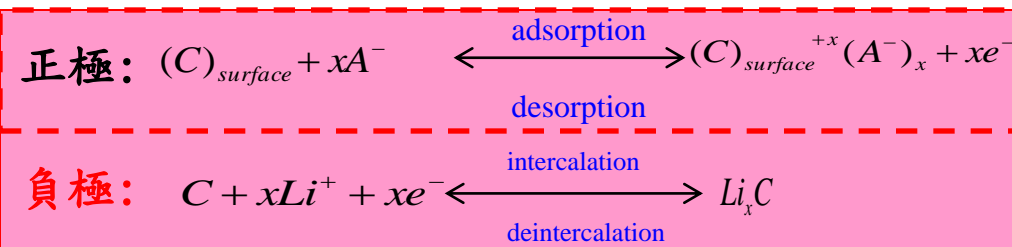


Asymmetric Hybrid Capacitor

Nanogate Capacitor (+:石墨, -:活性碳)



Li-ion Capacitor (+:活性碳, -:石墨)



Ref: ECS, *Interface* Spring 2008

目前Asymmetric capacitor仍保留一活性碳電極
高容量活性碳的開發有利於能量進一步向上

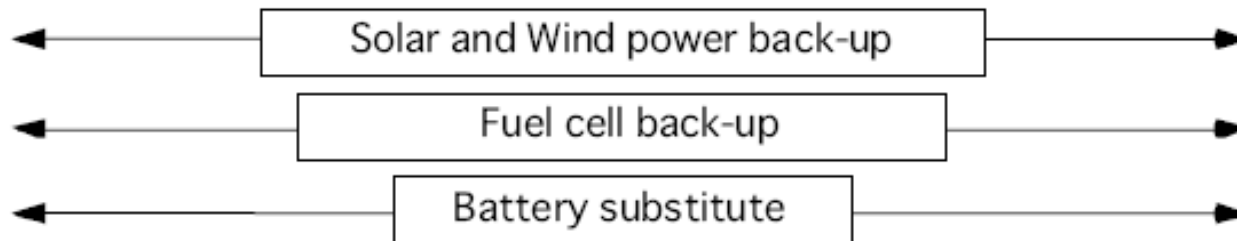


超電容的應用介紹



超電容可能之應用產品

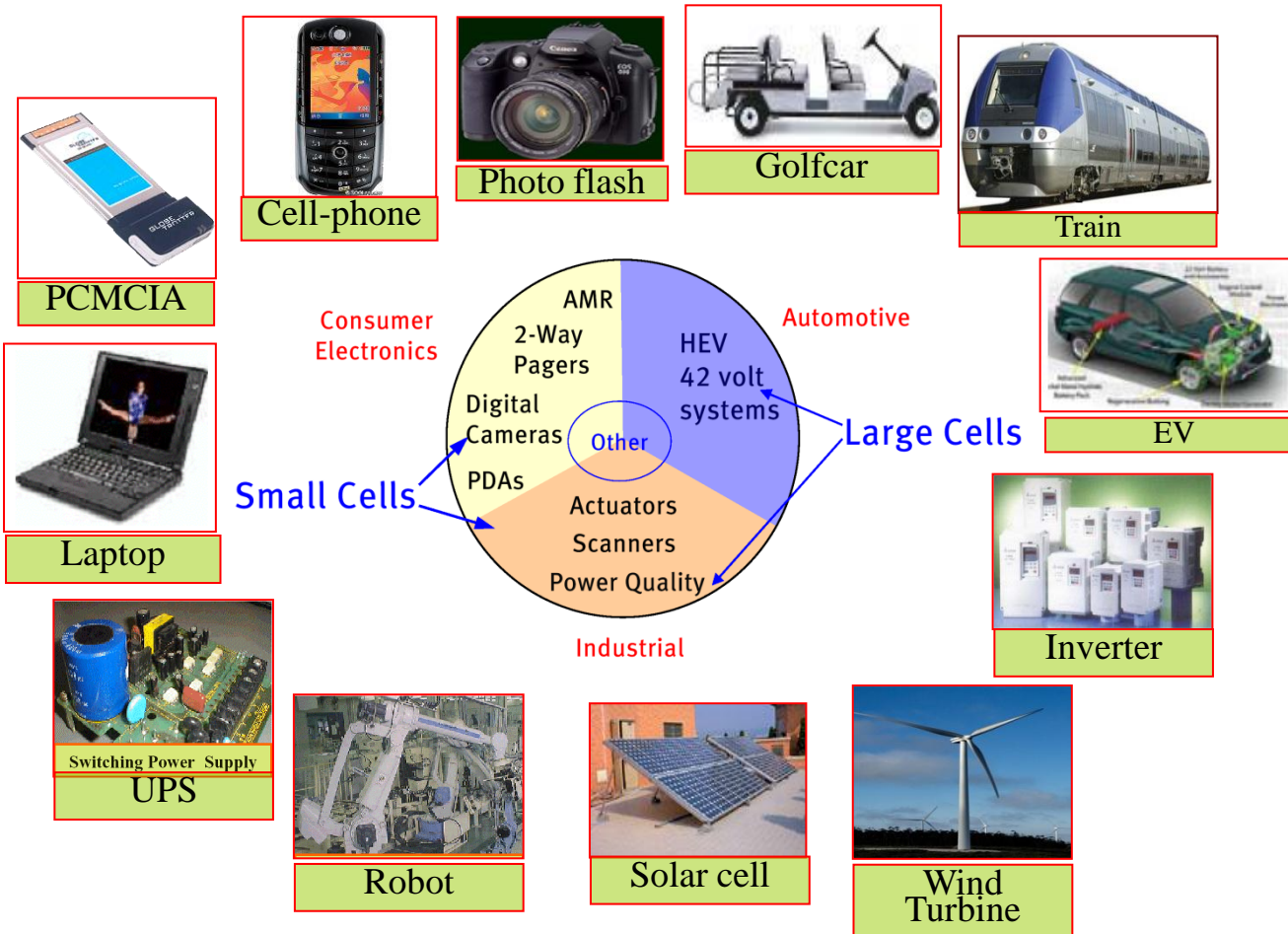
Small	Middle	Large
Portable electronics Cell phone, Electric book, etc Backup power (TV, Video) Digital equipments Digital camera, video Toys and RC Toys Medical small equip. Thermometer, Electric tools Electric driver, saw	Office appliances Copy, Printer, Scanner Medical (Power chair/bed) Traffic signal Electric Appliances Electric pot, iron, vacuum Computer Power source for notebook	Automotive HEV, Fuel cell Vehicle, Car electronics Transportation Power bike, Ship, Submarine UPD (Elevator, power plant) Railway Bullet train, Voltage leveling Space program Rocket, Space shuttle Space station, Satellite



資料來源: K. Naoi, “Advanced Capacitors World Summit 2006”



超電容可能應用之領域





超電容的應用場合例

自然能源的儲存 負載平穩化

風力太陽能發電的
負載平穩化

風力發電



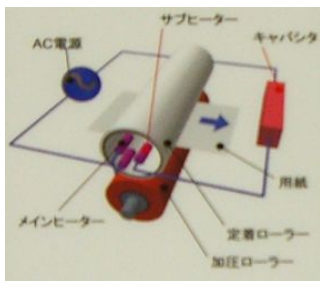
太陽能發電



電源輔助

影印機滾筒的
快速加熱

Ricoh HYBRID QSU



影印機



備用電源

工廠瞬間壓降時的
備用電源

UPS 電容器模組



大型UPS裝置



能量回收再生

減速或下降時的
能量回收

鐵路



汽車

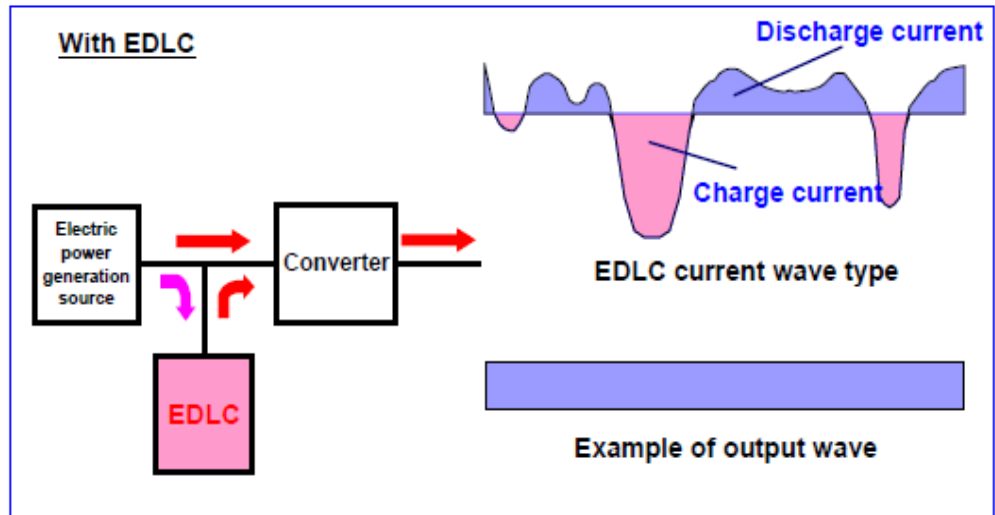
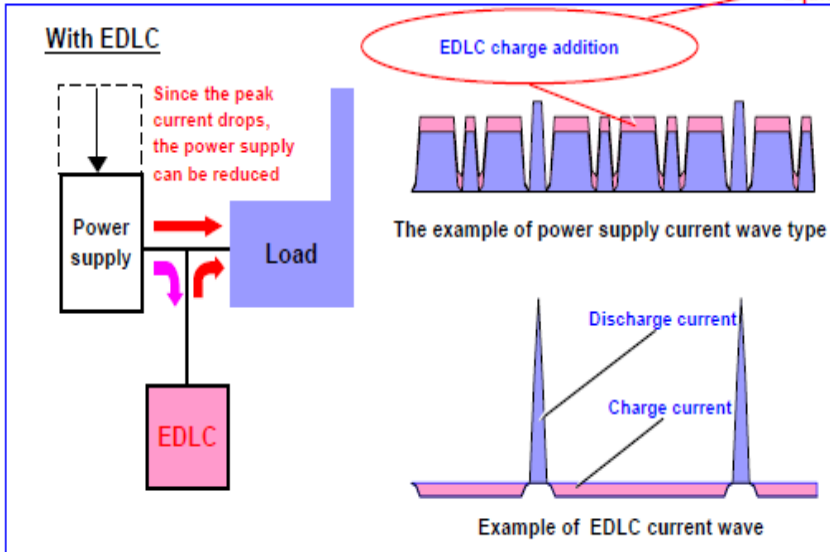
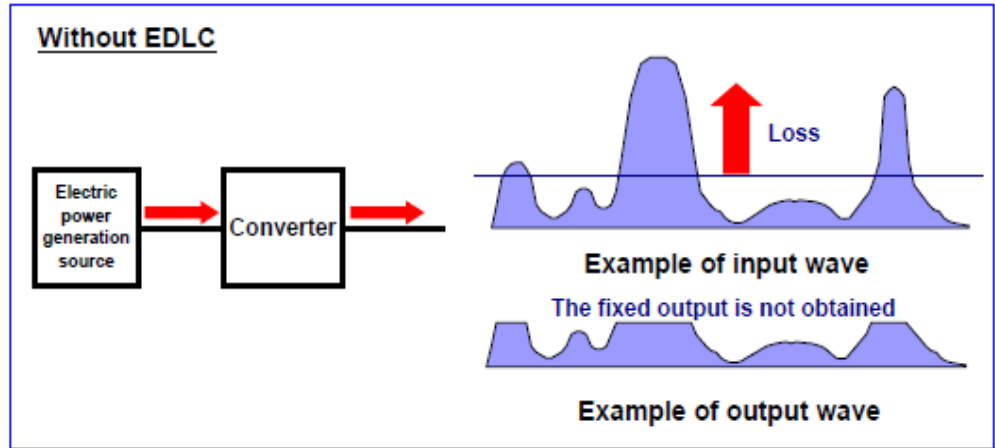
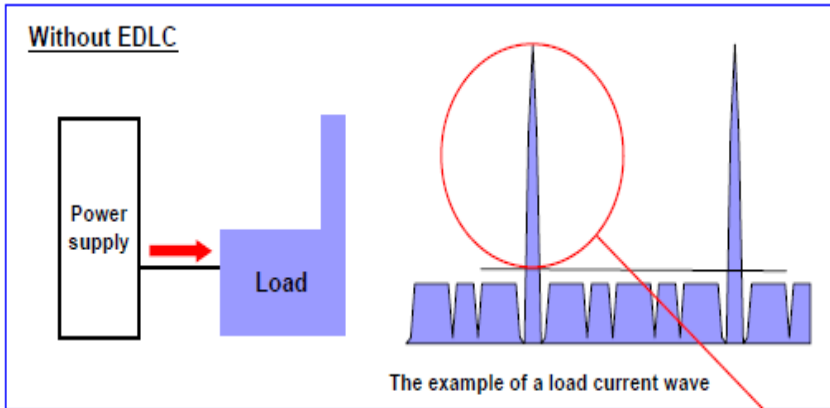


起重機



來源: 譯自 Nippon Chemicon 展示海報(2008)

超電容在應用端之設計原理



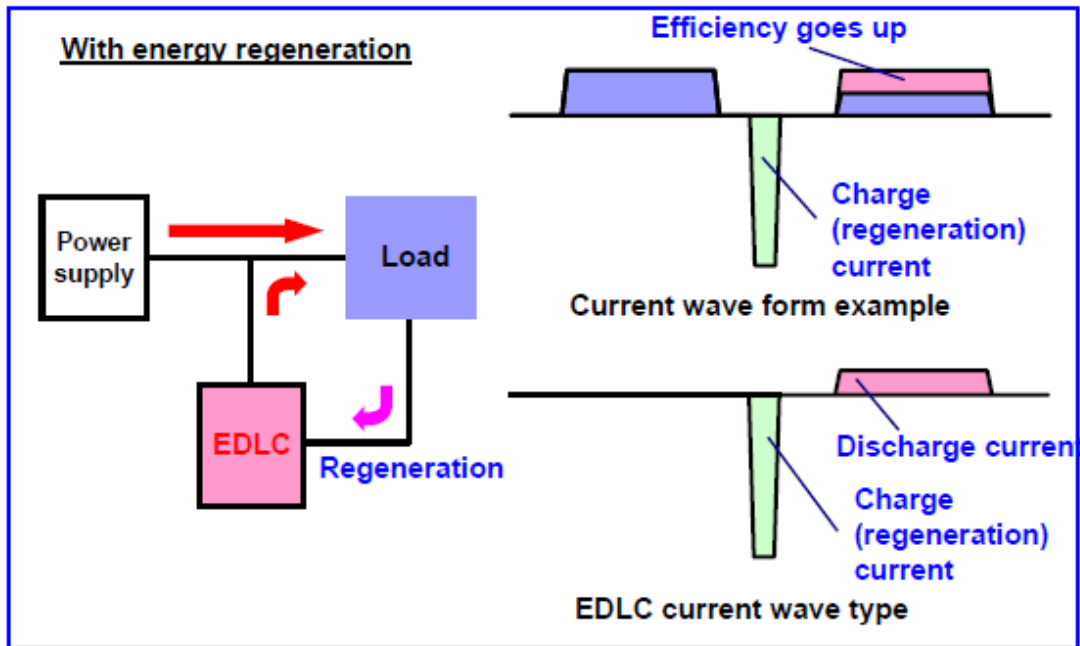
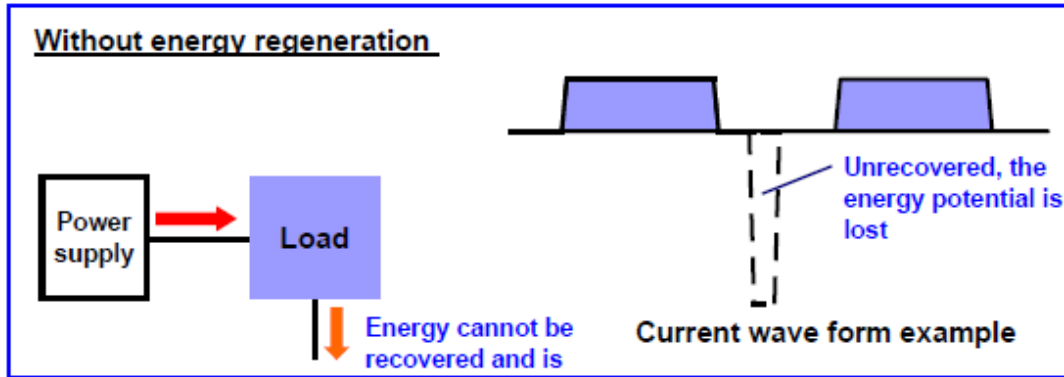
作為peak current之輔助輸出
降低電源端所需負擔之輸出

作為抑制電源端變動用
使輸出電力平滑化

來源: Elna產品介紹 (2011)



超電容在應用端之設計原理



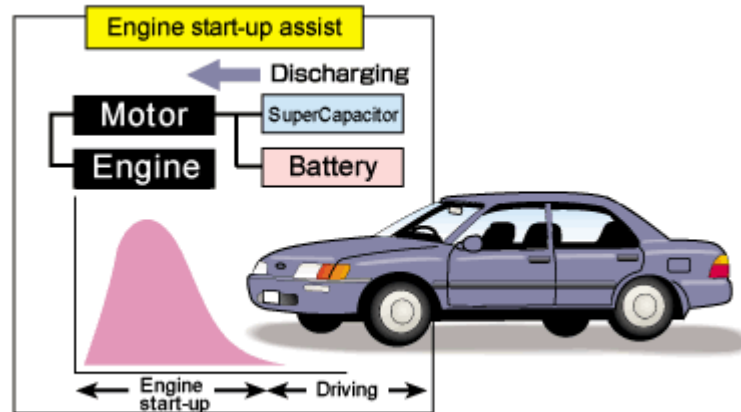
作為能量之回收用，減少輸出電力之無效損失

來源: Elna 產品介紹 (2011)

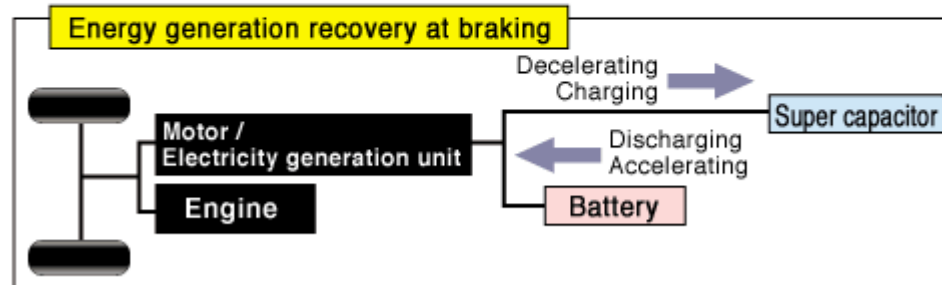


超電容應用例-車用場合

啟動時輔助



煞車時能量回收



資料來源: NEC-TOKIN 網頁



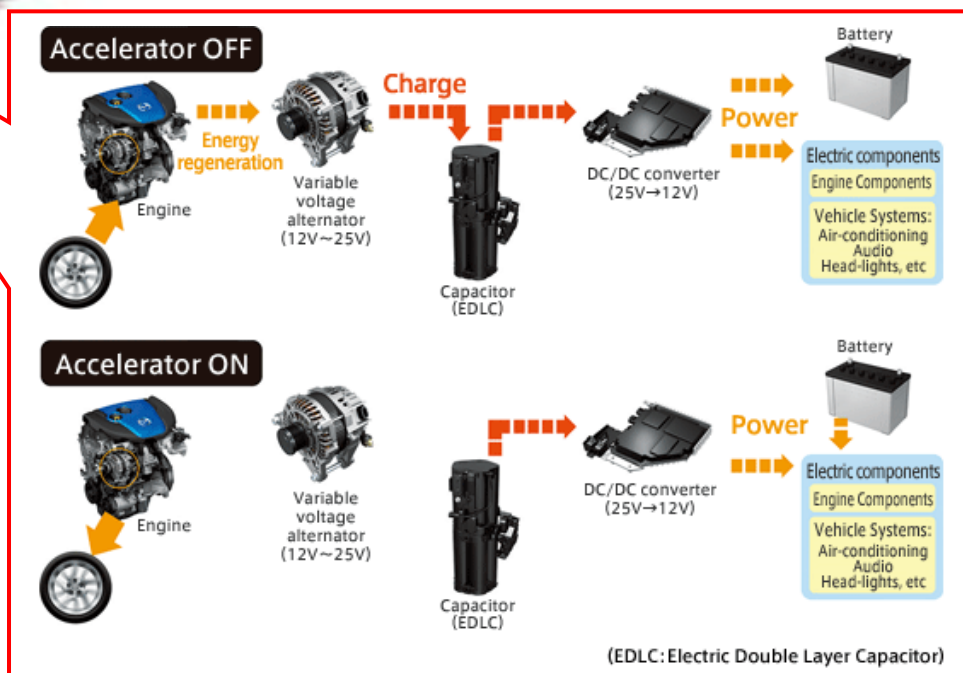
超電容應用例-車用場合

Mazda Double Layer Capacitors Module



Mazda “i-ELOOP” 能量再生系統
已開始採用超電容模組
回收儲存車輛減速時的動能，
能提高10%的燃油經濟性

當駕駛放開油門開始減速時，
MAZDA「i-ELOOP」系統便可在
幾秒鐘內將電容完全充電，
同時供電給車內的音響、冷氣
及電氣系統。

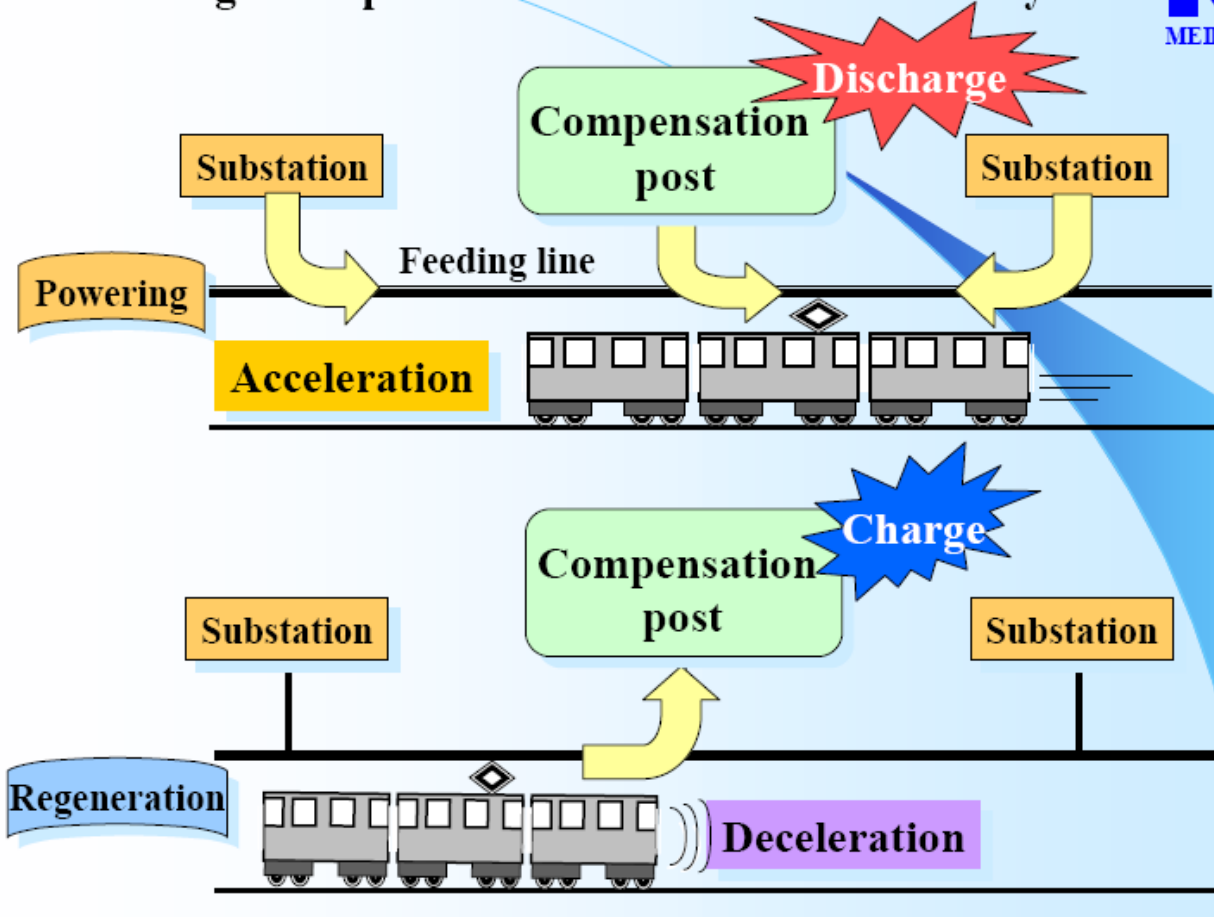


來源:MAZDA



超電容應用例-鐵路場合

Voltage Compensation Post for Electric Railway



列車啟動由超電容
輔助供電

列車進站由超電容
回收煞車能量



資料來源: Meidensha Co.

“Advanced Capacitors World Summit 2006”



超電容應用例-超電容公車



公車車頂配置有集電弓



公車所搭配的超電容模組

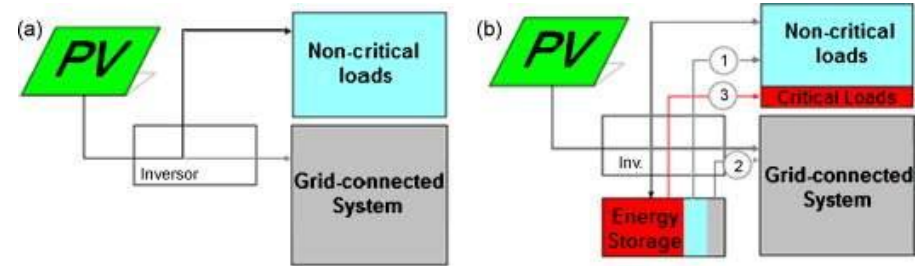
公車到巴士站停靠後集電弓升起，
與設置於巴士站的充電架連接即可快速充電
充電30秒即可補充足夠電力行走1公里

來源:九龍巴士 & 東方互動

電力系統對於儲能之要求

☆ 電網電力品質提高

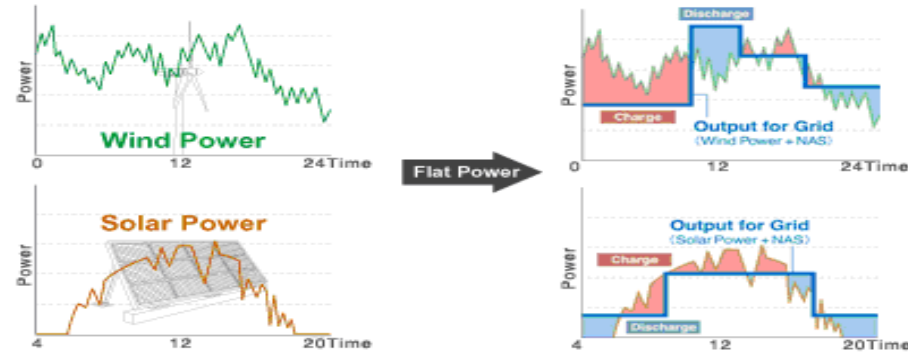
- ◎ 電網穩定性
- ◎ 緊急用電、備用電力及獨立區域供電



電網提高可靠度及自由度

☆ 再生能源儲存及穩定供電

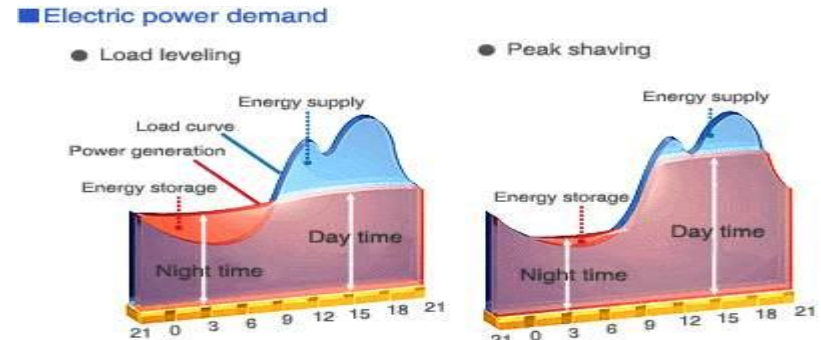
- ◎ 調節再生能源波動，減少衝擊



再生能源儲存及穩定供電

☆ 電網電力儲存及調節

- ◎ 電力管理
- ◎ 調節尖峰與離峰電力
- ◎ 平衡日夜用電，節省契約用電容量



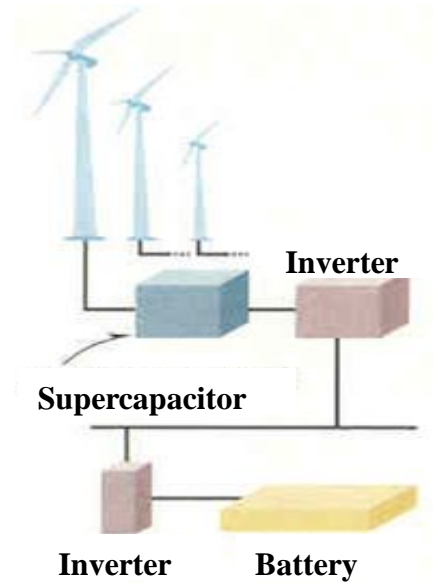
電網電力儲存及調節



超電容應用例-風力發電系統



日本Zephyr公司
之小型風力發電設備
及所使用的超電容模組

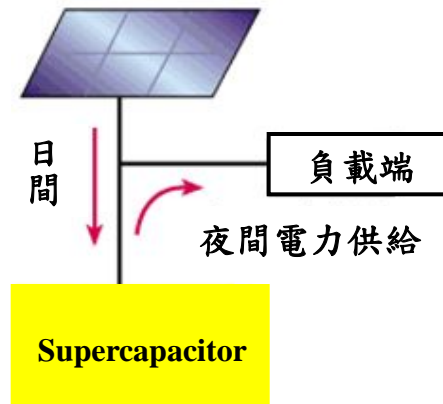


因風力大小之發電量經常變動，
加入超電容可扮演緩衝之角色，
使輸出的電力較為平整。

來源: Nikkei Electronics ,2008.



超電容應用例-太陽能發電系統



在白天由太陽能面板所產生的電力儲存至超電容模組中，
夜間由超電容所儲存的電力提供作為LED照明燈用。 Ref: Nikkei Electronics ,2008.



超電容之設置實績(一)



日本富士電機100%出資の風力電力事業 Wind Power
在日本秋田縣由利本莊市の西目風力發電所
其電力穩定裝置中設置了超電容

Source: 富士電機



超電容之設置實績(二)



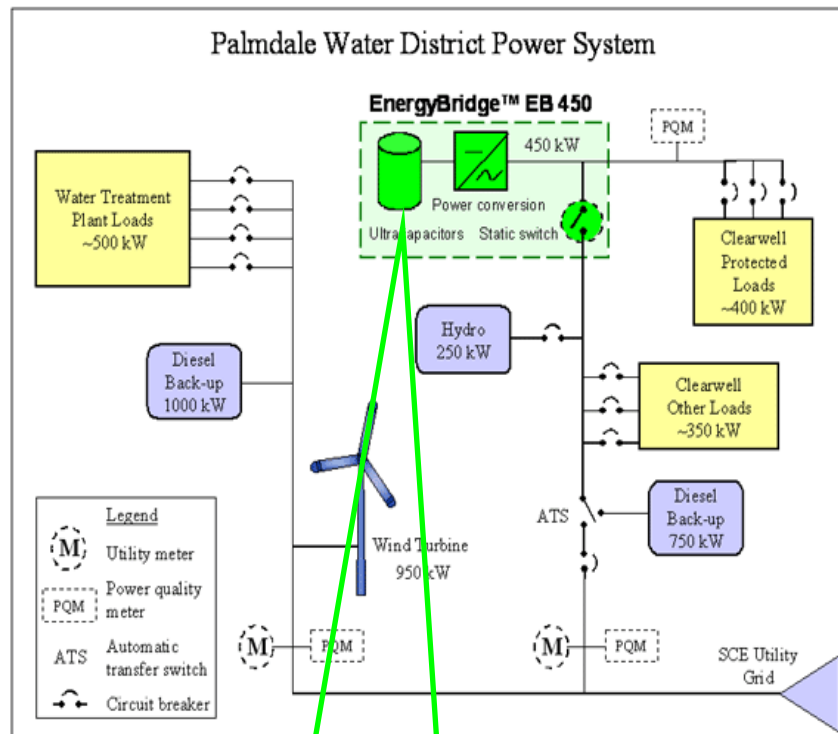
超電容

日本Nichicon公司在京都市西京極綜合運動公園所設置的
併網型太陽能發電與附加儲電功能之電動車充電設備
其中設置了超電容

Source: Nichicon



超電容之設置實績(三)



美國加州能源委員會(CEC)和美國能源部(DOE)
在Palmdale所推動的微電網儲能示範
該儲能系統架設於Clearwell抽水站

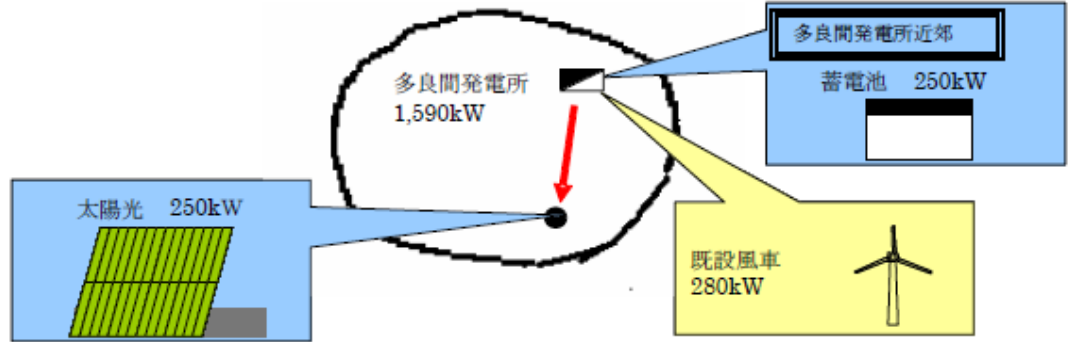
EnergyBridge™ UPS系統中
採用超電容以
確保電力品質與電力可靠度

Source: <http://energystoragedemo.epri.com/cec/microgrid/microgrid.asp>

超電容之設置實績(四)



多良間島全景



多良間島發電設施概念圖

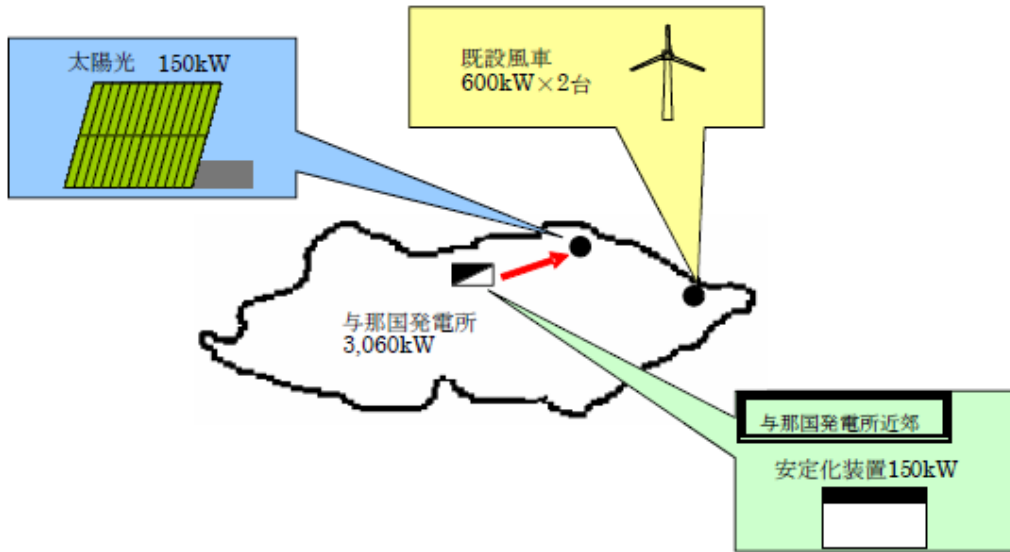


設施外觀照片

日本沖繩電力公司2010年8月26日完成在沖繩縣宮古郡多良間島所設置的微電網系統
採用太陽能發電系統並設置蓄電池作為吸收太陽能發電的不穩定變動電力之用
該蓄電池採用超電容

Source: 沖繩電力

超電容之設置實績(五)



與那國島發電設施概念圖



設施外觀照片

日本沖繩電力公司2010年9月8日完成在沖繩縣八重山郡與那國島所設置的微電網系統
採用太陽能發電系統並設置蓄電裝置作為系統穩定化裝置之用
該系統穩定化裝置採用超電容

Source: 沖繩電力



超電容應用領域普及預測

應用領域用途別		普及時期			容量	
		2008年	2012年	2015年	中型	大型
車用	混成車用主電源	△	△	△		○
	燃料電池車補助電源	X	X	X		○
	電動車用主電源, 補助電源	X	X	△		○
	煞車備用電源	○	○	○	○	
	怠速熄火機構用電源	△	△	○	○	X
	動力系統用電源	X	X	△	○	
產業	影印機用電源	○	○	○		○
	電梯能源再生用電源	X	X	X		○
	工作機械機器人用馬達電源	△	△	△		○
	動力挖土機	○	○	○		○
電力	瞬間壓降補償裝置	△	△	○		○
	太陽光, 風力發電	△	△	△	○	○

X: 未導入

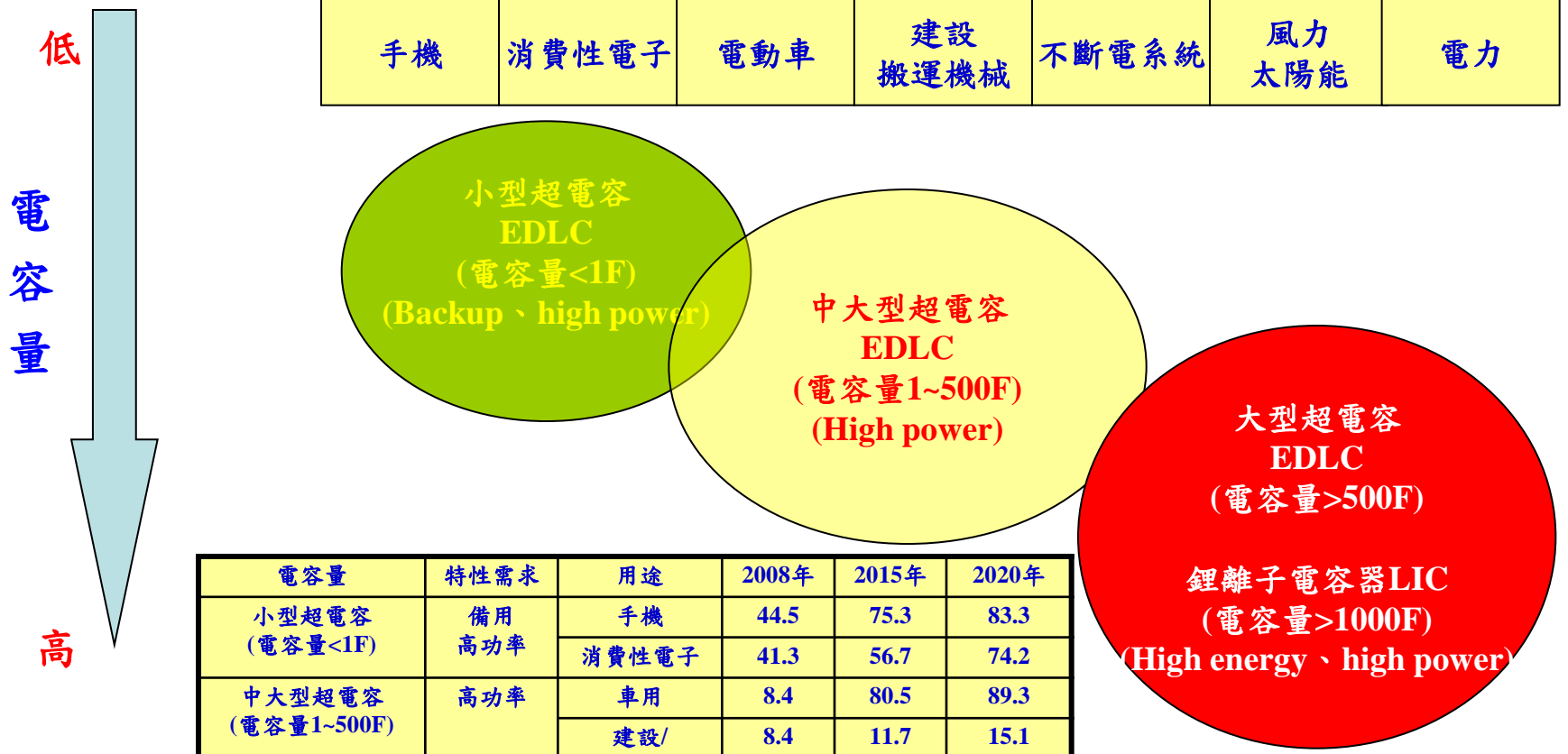
△: 試驗導入階段

○: 普及

Ref: 總合技研, 2009.



超電容的市場發展



電容量	特性需求	用途	2008年	2015年	2020年
小型超電容 (電容量<1F)	備用 高功率	手機	44.5	75.3	83.3
		消費性電子	41.3	56.7	74.2
中大型超電容 (電容量1~500F)	高功率	車用	8.4	80.5	89.3
		建設/ 搬運機械	8.4	11.7	15.1
大型超電容 (電容量>500F) 鋰離子電容器 (電容量>1000F)	高功率 高能量	能量元件 (風力、太陽 能、電力)	24.2	34.0	43.8
			11.6	11.6	11.6
			9.5	13.3	17.0
			147.7	283.0	334.1

單位：億元新台幣

Ref: 預估金額來自
Hiedge Institute 2008 調查報告



結論

- ※ 為了使超電容的可儲存能量向上提升，除了進行新型高容量材料的開發之外，近年來投入不對稱型元件的研究有逐漸增加的趨勢。
- ※ 超電容除了小型產品於相對成熟的消費電子產品領域應用之外，隨著中大型產品的開發與元件的高能量化，在車用相關以及電力儲存系統的應用方面，目前已有研究開始導入系統端示範試驗階段。此外在其他新應用領域的拓展，將可望帶動超電容的進一步普及化。