

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：12301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03123

研究課題名(和文) 超安定性シームレスカーボン電極を用いた新型高耐久性電気化学キャパシタの開発

研究課題名(英文) Development of Novel Durable Electrochemical-Capacitors Using Dimensional-Stable Seamless-Carbon Electrodes

研究代表者

白石 壮志 (Shiraishi, Soshi)

群馬大学・大学院理工学府・教授

研究者番号：40292627

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,300,000円

研究成果の概要(和文)：耐電圧に優れた炭素ナノ細孔体電極の開発は、電気化学キャパシタの高耐電圧化・高エネルギー密度化にとって極めて重要である。

本研究では、粒子界面が存在しないシームレス構造を有する活性炭電極(シームレス活性炭)に注目した。高電圧充電に伴う電極の細孔閉塞、内部抵抗上昇等に注目して、容量劣化メカニズムを解明しつつ、電極の細孔構造・結晶性・表面化学状態・電極三次元構造を制御した。その結果、かさ密度を高めたシームレス活性炭電極に窒素ドーピングならびに金属酸化物被覆を施すことが有望であることを明らかにした。したがって、本研究によりキャパシタ用「超安定性カーボン電極」を開発するための基礎的知見が得られたと言える。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気化学キャパシタの一つである電気二重層キャパシタは1970年代から実用化されている大容量コンデンサであるが、再生可能エネルギーの貯蔵ならびに自動車用電源にも応用できるため近年非常に注目されている。電気二重層キャパシタが今後さらに普及するためには容量の増大だけでなく耐電圧(高い電圧での充電に対する耐久性)を改善して信頼性を高める必要がある。本研究では、粒子界面が存在しないシームレス構造を有する新規な活性炭電極(シームレス活性炭)の表面の化学状態を制御した結果、優れた耐電圧を有するEDLCを実現するための足がかりを得ることができた。

研究成果の概要(英文)：The development of the nanoporous carbon electrode with wide electrochemical window is very significant for improving the energy-density and durability against high-voltage charge of electrochemical capacitors.

This research project focuses on a new activated-carbon electrode with particle-boundary free structure (seamless activated-carbon). The micropore-blockage and increase in internal resistance of the electrode when applying high voltage to the EDLC were investigated to clarify the capacitance-decline mechanism and to optimize the micropore structure, crystallinity, surface functionalities, and 3D structure of the electrode. As a result, it has been revealed that nitrogen doping or metal-oxide coating as surface modification is promising. Therefore, it can be said that basic knowledge to develop "super-dimensional carbon electrode" for the EDLC available to high voltage operation was acquired in this project.

研究分野：工業電気化学

キーワード：キャパシタ 活性炭電極 シームレス 耐久性

1. 研究開始当初の背景

電気化学キャパシタは優れたパワーと充放電寿命を有する蓄電デバイスであるが、一般的にはエネルギー密度が低く、キャパシタの容量と耐電圧の改善が求められている。電気二重層キャパシタ(EDLC)は電気化学キャパシタの一つであり1970年代から実用化されている。EDLCは活性炭等の炭素ナノ細孔体電極と電解液界面に形成される電気二重層を誘電体として利用するため(図1)、繰り返しの充放電に強く出力密度に優れるという特徴がある。しかしながら、EDLCは二次電池と比較するとエネルギー密度(体積で規格化した貯蔵エネルギー量)が低い(セルベースで最大約10 Wh L⁻¹)、電力貯蔵を目的とするにはエネルギー密度の改善が必要であった。電気化学キャパシタに蓄えられるエネルギー(E)は、充電電圧(V)の二乗とキャパシタ容量(C)に比例し、 $E = CV^2/2$ で表される。したがって、キャパシタの最大充電電圧(耐電圧)と容量の改善が、キャパシタのエネルギー密度の向上につながる。EDLCだけでなくハイブリッド型のキャパシタ(リチウムイオンキャパシタ)においても従来の考え方では、耐電圧は電解液の電気化学窓、容量は炭素ナノ細孔体電極の細孔構造が支配すると理解されてきた。しかし、実際には、耐電圧は炭素ナノ細孔体電極にも依存し、容量は電解液依存性がある。

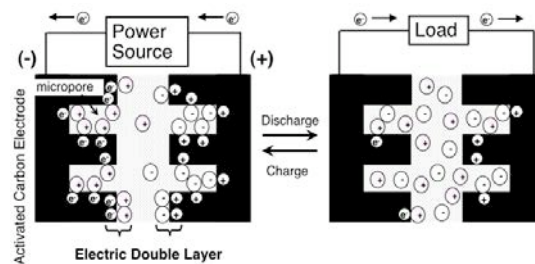


図1 電気二重層キャパシタの充放電イメージ

キャパシタ用炭素ナノ細孔体電極に関しては、細孔構造制御による高容量化が活発に研究されたが、既に細孔構造制御だけでは限界を迎えつつある。例えば、活性炭電極の二重層容量と比表面積の相関からは、電極重量で規格化した容量(重量比容量)では電極比表面積に比例して増加するが、実用的に重要な体積比容量(体積で規格化した容量)は極大曲線を描くことが明らかになっている¹⁾。これは、現在のキャパシタに使われる通常の活性炭では比表面積を増加すると細孔容積も増加し、結果として電極かさ密度が低下するためである。

本研究代表者は、仮に最適な細孔構造を有する炭素ナノ細孔体電極をグラフェン層で構築しても、その体積比容量は、EDLC用活性炭として典型的なヤシ殻系水蒸気賦活炭での2倍程度にしかならないと見積もっている¹⁾。したがって、EDLCの実質的なエネルギー密度の向上は、細孔構造制御による容量改善だけでなく高耐電圧化にも着目すべきである²⁾。

キャパシタの高耐電圧化は先述のとおり、電解液の電気化学窓の拡大によって進められてきたが、電気化学窓は炭素ナノ細孔体電極の結晶性・細孔構造・表面化学状態にも強く影響を受けるため、電気化学窓とキャパシタの耐電圧との相関の理解は深まっていない。例えば、電解液の電気化学窓データによれば、安定的な電位範囲は5~6Vに達する系が存在するが、EDLCの耐電圧は実質3V程度である。これは、炭素電極表面が電気化学的な触媒性を有することに他ならない³⁾。EDLCを耐電圧以上の電圧まで充電すると電極が劣化して容量が著しく低下し、実質的なエネルギー密度が低下する。高電圧充電による炭素電極の劣化は、電気分解生成物・分解ガスによる細孔閉塞、ならびにバインダーの分解や分解物の堆積による電極内の電氣的ネットワークの破壊によって進む。これらの劣化因子は、炭素ナノ細孔体電極の細孔構造・結晶性・表面化学状態・バインダー・電極三次元構造に密接な関係がある。

耐電圧に注目したキャパシタ電極の開発はキャパシタの高エネルギー密度化・信頼性の更なる向上にとって極めて重要なことであるが、本研究代表者が関連研究に着手するまでにほとんど前例はなかった。

2. 研究の目的

研究代表者は、本研究の着手前にキャパシタの高電圧充電による電極内電子伝導ネットワークの破壊に対して強固なカーボン電極(シームレス活性炭電極)の開発に成功した^{2,4,5)}。シームレス活性炭は、従来の活性炭コンポジット電極とは異なり、電極内部抵抗の原因となりうる活性炭粒子の接点が存在しないシームレスな三次元構造の電極である(図2)。バインダーレスでもあるので、電気分解に伴うバインダーの破壊による電氣的ネットワークの破壊にも無縁であり、非常に優れた高電圧充電耐性がある。本研究では、この「シームレス活性炭電極」(カーボン粒子同士の接触界面が存在しない構造体)に注目した。高電圧充電に伴うEDLCの容量劣化メカニズムを解明しつつ、シームレス活性炭電極の細孔構造・結晶性・表面化学状態・電極三次元構造を制御し、高電圧作動型電気二重層キャパシタ用の「超安定性カーボン電極」の実現を目指した。一つの指標として、3.5Vの耐久試験(70°C下・100時間)後における容量

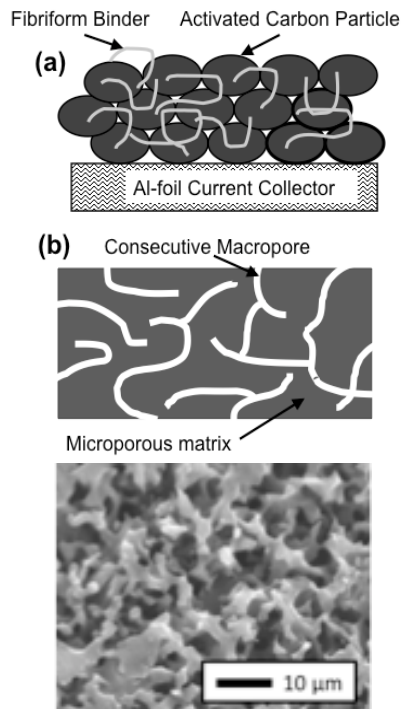


図2 (a) 従来のEDLC用活性炭コンポジット電極の構造、(b) シームレス活性炭電極の構造とSEM像

維持率が90%以上となることを目標とした。なお、ここでの「安定性」とは、不要な電気分解を生じさせない、電気分解によって劣化しないという意味で、電解工業の分野で実用化された寸法安定性電極(DSE, Dimensional Stable Electrode)を参考にした名称である。

3. 研究の方法

本研究では主に(1)シームレス活性炭電極の表面修飾(窒素ドーブならびに金属酸化物担持)、(2)高電圧充電前後での電極の状態変化分析、の二項目について実施した。以下に具体的な実験手法・条件についてまとめた。

(1) シームレス活性炭電極の作製

炭素前駆体に高密度化マクロ孔性フェノール樹脂(平均マクロ孔径:約1 μm, アイオン株式会社製)を用い、炭素化(N₂下・800 °C・1 時間)・CO₂賦活(900 °C・4.5 時間)によって高密度化シームレス活性炭電極(MLpAC, 直径:約16 mm, 重量:約30 mg)を調製した。MLpACのBET比表面積は1720 m²g⁻¹であった。

(2) 窒素ドーブによる表面修飾

研究者代表者らは活性炭電極に窒素ドーブを施すことによってEDLCの高電圧充電耐性が向上することを明らかにしてきた^{1,2,4}。本研究では、共同研究先のスペイン・アリカンテ大学が開発した有機化学的手法による窒素ドーブ⁶を試みた。この手法では処理温度が常温付近であるため反応条件が温和であり、窒素ドーブによる細孔構造変化が小さいことが長所の一つである。本研究では窒素ドーブは、MLpACを硝酸アンモニウム溶液に70 °Cで3日間浸漬することにより行った。得られた窒素ドーブ型高密度化シームレス活性炭電極をMLpAC-ANと呼称する。

(3) 金属酸化物の担持による表面修飾

金属酸化物を担持・被覆することで炭素材料の酸化耐性を向上できることが知られている⁷。これを参考にして、シームレス活性炭電極の表面を金属酸化物、特に酸化チタンで被覆することを試みた。酸化チタン被覆は、MLpACをオルトチタン酸テトラブチル溶液に60 °Cで2時間浸した後、450 °Cで熱処理(N₂流通下・450 °C・2 時間)を施すことにより行った。得られた酸化チタン被覆型高密度化シームレス活性炭電極をMLpAC-Tiと呼称する。

(4) 容量ならびに高電圧充電耐性評価

電解液には、1 Mのトリエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含んだプロピレンカーボネート溶液(1 M TEMABF₄/PC, 東洋合成製)を用いた。電極には上述のシームレス活性炭電極に加え、EDLC用ヤシ殻活性炭(クラレ製 YP50F): 導電補助剤(アセチレンブラック): ポリテトラフルオロエチレンバインダーを85: 10: 5で混練・成形したYP50Fコンポジット電極を比較試料として用いた。容量測定は、アルミニウム製二極式密閉セルを用いて定電流法(80 mA g⁻¹, 評価電圧: 0-2.5 V)により行なった。耐久試験は、70 °Cで3.5 Vの電圧を100時間印加することで行なった。

(5) 試験後電極の分析

耐久試験前後の電極の電気化学インピーダンス分析ならびに細孔構造分析を行い、表面修飾の耐久性に及ぼす効果について考察した。インピーダンス測定は、耐久試験前後の二極式セルに対して40 °C下・0 Vで1.0×10⁻²-2.0×10³ Hzの周波数の範囲の交流電場(振幅: 10 mV)を印可することで行った。耐久試験前後の細孔構造については77Kにおける窒素吸脱着等温線を解析することで分析した。なお、試験後電極の場合には、窒素吸脱着前に電極に付着している電解液成分をプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートによる洗浄ならびに熱真空乾燥(200 °C・12 h)により十分除去した。

4. 研究成果

(1) 窒素ドーブ型高密度化シームレス活性炭電極

X線光電子分光分析より、MLpAC-ANにはN/CXPS比で2.7at%の窒素がドーブされており、ドーブされた窒素は主にピリジン型あるいはアミド型の官能基として存在していることが確認された。図3にMLpAC, MLpAC-AN, YP50Fコンポジット電極を用いたEDLCの定電流充放電曲線を示した。表1にこれらの充放電曲線から解析した初期容量、耐久試験後の容量維持率をまとめた。MLpAC-ANは、従来のYP50Fコンポジット電極を用いた場合よりも高い体積比容量を示した。さらに、耐久試験前後の容量維持率は、YP50Fコンポジット < MLpAC < MLpAC-ANの順に高く、窒素ドーブによってシームレス活性炭電極の優れた高電圧充電耐性をさらに改善できることが明らかにされた。

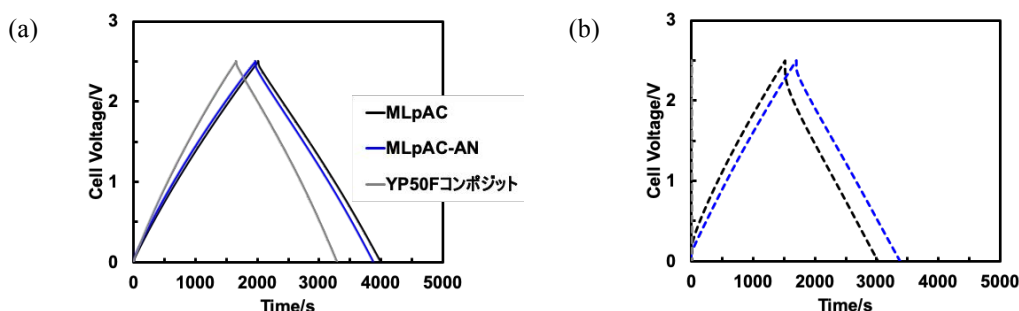


図3 (a)耐久試験(3.5 V, 70 °C, 100 h)前と(b)後の充放電曲線
(1.0 M TEMABF₄/PC, 二極式セル、定電流法: 80 mA g⁻¹, 40 °C)

耐久試験前後の電極に関して窒素吸脱着等温線から算出した BET 比表面積ならびにマイクロ孔容積の維持率を表 2 にまとめた。同様に窒素吸脱着等温線から解析した細孔幅分布曲線を図 4 に示した。これらの結果より、高電圧充電に伴う電気分解生成物はマイクロ孔の入り口を塞ぐように析出して、BET 比表面積ならびにマイクロ孔容積を低下させることが推察される。窒素ドーブは分解生成物による細孔閉塞を抑制する効果を有すると思われる。

表 1 初期容量と容量維持率

	初期容量 [F cm ⁻³]	容量維持率 [%]
MLpAC	17	76
MLpAC-AN	18	83
YP50F コンポジット	14	1

表 2 耐久試験前後の細孔構造維持率

	S _{BET} [%]	V _{micro} [%]
MLpAC(+)	65	62
MLpAC(-)	74	72
MLpAC-AN(+)	68	67
MLpAC-AN(-)	75	74

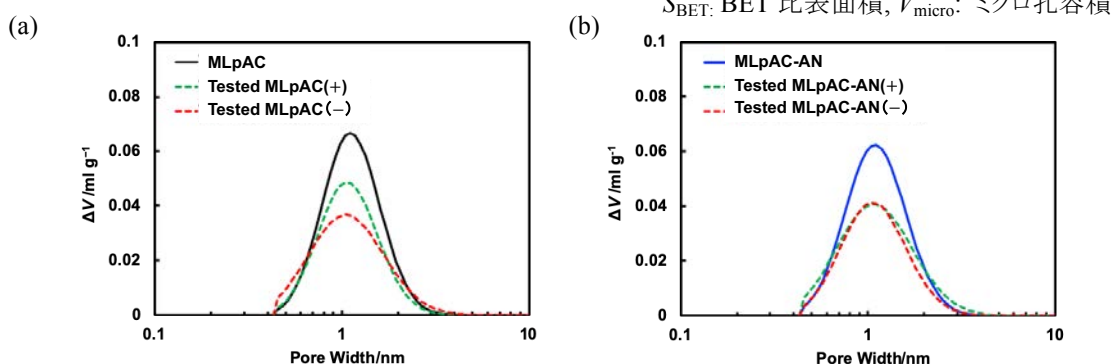


図 4 (a) MLpAC ならびに (b) MLpAC-AN の耐久試験前後の細孔幅分布 (NLDNF 解析)

図 5 に、耐久試験前後で行なったインピーダンス測定の結果(ナイキストプロット)を示す。耐久試験前のナイキストプロットは、高周波数側の 45° の直線部と低周波数側の垂直に立ち上がった直線部で構成されていた。これは伝送線モデル (Transmission Line Model: TLM) に基づく等価回路で表されるインピーダンス挙動と一致しており、EDLC に典型的なものである⁸⁾。一方、高電圧充電後においては高周波側に円弧が観察された。これは、電気分解生成物の析出に伴い電極内部の電氣的接触抵抗が増加することを示唆している。この接触抵抗は、MLpAC ならびに MLpAC-AN 内部には界面が存在しないこと(シームレス構造)から、電極と集電体の接着面に由来すると推測される。この円弧の大きさに注目すると、MLpAC-AN(約 5 Ω)では MLpAC(約 8 Ω)よりも小さいことから、窒素ドーブによって集電体との電氣的接触抵抗が抑制されたと考えられる。

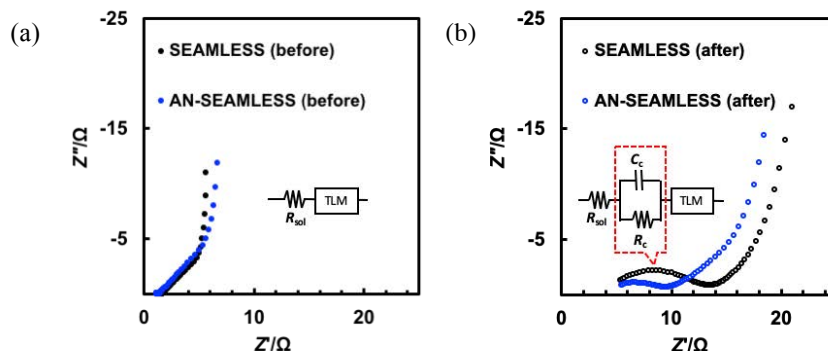


図 5 (a) 耐久試験 (3.5 V, 70 °C, 100 h) 前と (b) 後のナイキストプロット (1.0 M TEMABF₄/PC, 二極式セル, 0 V, 40 °C)

上記の結果をまとめると以下のようなになる。

- 窒素ドーブ型高密度化シームレス活性炭電極を用いた EDLC は、典型的な EDLC を上回る体積比容量と非常に優れた高電圧充電耐性を併せ持つ。
- 窒素ドーブによって EDLC の高電圧充電耐性が改善される理由は、電気分解析出物が引き起こす細孔閉塞ならびに集電体との接触抵抗の増加が抑制されるためと考えられる。

(2) 酸化チタン被覆型高密度化シームレス活性炭電極

X線回折測定(図6)ならびにX線蛍光分析より、MLpAC-Tiはアナターゼ系の酸化チタン層に被覆されていることが分かった(酸化チタン層は活性炭マトリクスに対して約10wt%)。さらに窒素吸脱着等温線の解析により酸化チタン層は約 $1000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ の比表面積を有するマイクロ孔性多孔体であることが推定された。MLpACならびにMLpAC-Tiの走査電子顕微鏡(SEM)像を図7に示す。酸化チタン担持前後において電極表面の性状にほとんど変化は見られなかった。酸化チタンは凝集して析出することなく、電極全体を均一に薄く被覆しているものと考えられる。

MLpAC-Tiは、負極に用いた場合にEDLCの高電圧充電耐性を改善することが見出された。表3にMLpAC-Tiを負極に用いた場合のEDLCの初期容量ならびに耐久試験後の容量維持率を示す。MLpAC-Tiを負極に用いたEDLC(MLpAC-Ti負)は、YP50Fコンポジット電極を用いたEDLCに比べて高い体積比容量を示しつつ、MLpACやMLpAC-ANを用いた場合よりもさらに優れた高電圧充電耐性を有することが明らかにされた(容量維持率は目標値に到達している)。

表3 初期容量と容量維持率

	初期容量 [F cm ⁻³]	容量維持率 [%]
MLpAC	17	76
MLpAC-AN	18	83
MLpAC-Ti 負	17	90
YP50Fコンポジット	14	1

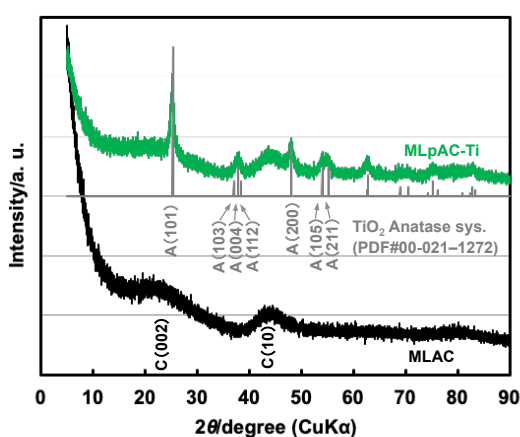


図6 MLpAC-TiのX線回折(XRD)プロファイル

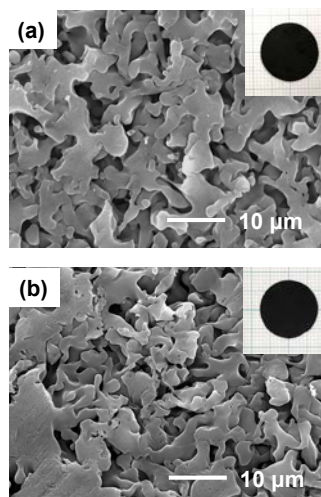


図7 (a)MLpACならびに(b)MLpAC-Tiの外観画像とSEM像

上述の酸化チタン担持による表面修飾は当初は酸化物によって高電圧充電に伴う電気分解を抑制する目的で行われた。しかしながら、高電圧充電中にキャパシタセルに流れた漏れ電流の大きさは担持前とそれほど大きく変わらなかった。したがって、酸化チタン層が電気分解を抑制しているとは考えにくい。しかしながら明確な高電圧充電耐性の改善効果が観察されたことから酸化チタン層が耐久性向上に関する機能を有することが示唆される。現時点において詳細は不明であるが、酸化チタン層中に発達したマイクロ孔が電気分解生成物を吸着して活性炭マトリクスの細孔閉塞を低減している可能性が挙げられる。本研究において、容量維持率の観点では酸化チタン被覆が最も効果が高いことから、今後さらに研究を進め、酸化チタン被覆による耐久性改善機構を明らかにし、その知見を元に更なる高耐久性の「超安定性カーボン電極」を実現させたい。

<引用文献>

- (1) S. Shiraishi, *Key Eng. Mater.*, **497**, 80–86 (2012).
- (2) 白石壮志, *セラミックス*, **50**, No.8, 633–636 (2015).
- (3) 白石壮志, 蓄電デバイスの今後の展開と電解液の研究開発, シーエムシー出版, 第3編第8章, 293–306 (2014).
- (4) S. Shiraishi, *Bol. Grupo Español Carbón*, **28**, 18–24 (2013).
- (5) 特開 2015-61053 (特許第 6485999 号).
- (6) M. J. Mostazo-López, R. Ruiz-Rosas, E. Morallón, and D. Cazorla-Amorós, *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 19691–19701 (2016).
- (7) Y. Tanabe, M. Utsunomiya, M. Ishidashi, T. Kyotani, Y. Kaburagi, E. Yasuda, *Carbon*, **40**, 1949–1955 (2002).
- (8) M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **84**, 985–990 (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraiishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-Lopez, E. Morallon, and D. Cazorla-Amoros	4. 巻 167(No.6)
2. 論文標題 Nitrogen-doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability for Electric Double Layer Capacitor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J, Electrochem. Soc.	6. 最初と最後の頁 60523
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ ab8403	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 白石壮志, 川口忍, 島袋出, 畠山義清	4. 巻 2019(No.289)
2. 論文標題 電気二重層キャパシタ用電極主材としての賦活ケッチェンブラックの容量特性	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 139-147
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.139	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 白石壮志, 畠山義清	4. 巻 62(No.12)
2. 論文標題 電気二重層キャパシタ用炭素電極材料	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 703-708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.62.703	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 白石壮志, 畠山義清	4. 巻 2019(No.289)
2. 論文標題 電気二重層キャパシタ用活性炭電極の耐久性評価法	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 154-158
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.154	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 I. Shimabukuro, Y. Hatakeyama, and S. Shiraishi,	4. 巻 88
2. 論文標題 Capacitance Properties and Durability of Various Single-Walled Carbon Nanotube Electrodes for Electric Double Layer Capacitor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.20-64059	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Watanabe and S. Shiraishi	4. 巻 2019(288)
2. 論文標題 Capacitance and Electrochemical Stability of Activated Carbon Electrodes in Sulfone Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tanso	6. 最初と最後の頁 128-134
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.128	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計28件（うち招待講演 13件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 白石壮志
2. 発表標題 シームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用-キャパシタを中心に-
3. 学会等名 大阪電気通信大学エレクトロニクス基礎研究所ワークショップ~二次電池とキャパシタの開発・研究の新展開~（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白石壮志
2. 発表標題 電気化学エネルギー貯蔵デバイス用多孔質炭素材料-キャパシタを中心に各種電池用電極材まで-
3. 学会等名 電気化学会 最先端電池技術-2020（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 キャパシタ用ポラスカーボン電極の調製方法と評価法のノウハウ
3. 学会等名 電気化学会キャパシタ技術委員会 第3回電気化学キャパシタ講習会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Shiraishi
2. 発表標題 A Challenge Using Classic Carbon Materials to Progress of Electrochemical Capacitor
3. 学会等名 Carbon for Energy Storage and Environment Protection 2019 Conference (CESEP 2019)（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Shiraishi, Y. Hatakeyama, and H. Tsukada
2. 発表標題 Electrochemical Advantages of Seamless-activated Carbon Electrode
3. 学会等名 2019 International Conference on Advanced Capacitors（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 新規クラシック炭素材料の研究開発 ～キャパシタ・空気電池への応用を例にして～
3. 学会等名 2019年度溶融塩技術事業化研究会 第5回研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 多賀谷ともみ, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦, Maria Jose Mostazo-Lopez, Emilia Morallon, Diego Cazorla-Amoros
2. 発表標題 シームレス活性炭電極への有機化学的Nドーブ
3. 学会等名 第46回炭素材料学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Tagaya, Y. Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-Lopez, E. Morallon, and D. Cazorla-Amoros
2. 発表標題 Nitrogen-doped Seamless Activated Carbon Electrode with Excellent Durability against High Voltage for EDLC
3. 学会等名 2019 International Conference on Advanced Capacitors (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石壮志, 青鹿義人, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 飽和過塩素酸ナトリウム水溶液中におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性
3. 学会等名 2019年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石壮志, 神山雄磨, 畠山義清
2. 発表標題 含窒素有機物の熱分解を用いた電気二重層キャパシタ用活性炭電極への窒素ドーブ
3. 学会等名 2019年度電気化学第86回大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 キャパシタ用多孔質炭素電極の調製方法ならびに評価における注意点
3. 学会等名 電気化学会キャパシタ技術委員会 第2回電気化学キャパシタ講習会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白石 壮志
2. 発表標題 キャパシタ用多孔質炭素電極材料の調製と評価方法
3. 学会等名 炭素材料学会 2018年度基礎講習会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Shiraishi, T. Tagaya, R. Oyama, Y. Hatakeyama, and H. Tsukada,
2. 発表標題 High Voltage-Durability and Degradation Mechanism of Seamless Activated-Carbon Electrode for Electrochemical Capacitors
3. 学会等名 Carbon 2018（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Shiraishi, Y. Hatakeyama, and H. Tsukada
2. 発表標題 Highly Durable Electrochemical Capacitors Using Seamless Activated-Carbon Electrode
3. 学会等名 22nd Topical ISE Meeting,（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多賀谷ともみ, 白石壮志, 神倉貴洋, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 マクロ孔性フェノール樹脂を用いたシームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用
3. 学会等名 高分子学会関東支部北関東地区第1回講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 白石壮志, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極の開発と電気化学的応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 人見有恒, 白石壮志, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭を用いたキャパシタの脱塩特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第34回関東支部研究発表会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 筑木雄也, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレスカーボン電極を用いたハイブリッドキャパシタの特性評価
3. 学会等名 第56回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多賀谷ともみ, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦, Maria Jose Mostazo-Lopez, Emilia Morallon, Diego Cazorla-Amoros
2. 発表標題 窒素ドーブシームレス活性炭電極の高電圧充電耐性
3. 学会等名 第56回炭素材料夏季セミナー
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白石壮志
2. 発表標題 キャパシタ用多孔質炭素電極の評価方法とその注意点
3. 学会等名 電気化学会キャパシタ技術委員会第1回電気化学キャパシタ講習会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Soshi Shiraishi
2. 発表標題 Performance and Charge-Discharge Mechanism of Graphite-Fluoride Alkali-Metal Capacitors
3. 学会等名 CESEP 2017(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白石壮志
2. 発表標題 炭素系電気化学キャパシタ用新規クラシックカーボン電極の開発~キャパシタの高電圧化にむけて~
3. 学会等名 CPC研究会第5回研究会(招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 S. Shiraishi, Yoshikiyo Hatakeyama, and Hidehiko Tsukada
2. 発表標題 Excellent Durability of Seamless Activated-Carbon Electrode for Electrochemical Capacitors
3. 学会等名 2017 French-Japanese Seminar on Carbon Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白石壮志, 多賀谷ともみ, 大山遼平, 岡野啓介, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による劣化解析(II)
3. 学会等名 2018年度電気化学第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 多賀谷ともみ, 畠山義清, 白石壮志, Maria Jose Mostazo Lopez, Diego Cazorla Amoros, 塚田豪彦
2. 発表標題 EDLCの高電圧化を目指した窒素ドーブシームレス活性炭電極
3. 学会等名 2018年度電気化学第85回大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tomomi Tagaya, Yoshikiyo Hatakeyama, Soshi Shiraishi, and Hidehiko Tsukada
2. 発表標題 Hybrid Capacitor using Seamless Activated Carbon Electrode and 2D Carbide “MXene” Electrode
3. 学会等名 4th Gunma International Symposium on Membranes, 2D Matters and Device Applications (GIS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岡野啓介, 畠山義清, 白石壮志, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極のフロート耐久試験による状態変化(II)
3. 学会等名 第44回炭素材料学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 白石壮志, 大山遼平, 畠山義清, 塚田豪彦
2. 発表標題 シームレス活性炭電極を用いたEDLCの高電圧充電に伴うガス発生分析
3. 学会等名 2017年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計6件

1. 著者名 白石壮志, 畠山義清	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 10
3. 書名 ポラスカーボン材料の合成と応用 (担当部分題目: 電気化学エネルギーデバイス用シームレスカーボン電極)	

1. 著者名 白石壮志	4. 発行年 2019年
2. 出版社 コロナ社	5. 総ページ数 15
3. 書名 大容量キャパシタ-電気を無駄なくためて賢く使う- (担当部分題目: 広がるキャパシタの用途)	

1. 著者名 白石壮志, 多賀谷ともみ, 島袋出, 畠山義清	4. 発行年 2018年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 12
3. 書名 電気化学インピーダンス測定のノウハウとデータ解析手法 (担当部分題目: 炭素材料の電気化学特性の測定概要)	

1. 著者名 白石壮志, 畠山義清	4. 発行年 2017年
2. 出版社 R&D支援センター	5. 総ページ数 8
3. 書名 カーボンブラックを上手に使用する処方箋 (担当部分題目: カーボンブラックの賦活による細孔構造変化ならびに賦活による改質カーボンブラックのキャパシタ特性)	

1. 著者名 白石壮志	4. 発行年 2018年
2. 出版社 CPC研究会	5. 総ページ数 9
3. 書名 炭素材料の研究開発動向2018 (担当部分題目: 炭素系電気化学キャパシタ用新規クラシックカーボン電極の開発-キャパシタの高電圧化にむけて-)	

1. 著者名 白石壮志, 畠山義清	4. 発行年 2018年
2. 出版社 日本学術振興会第117 委員会	5. 総ページ数 6
3. 書名 炭素材料科学の進展 (担当部分題目: 電気二重層キャパシタの高電圧化を目指した新規炭素電極材料)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

優れた耐久性を示す“つなぎ目のない”のカーボン電極 シームレス活性炭CROUSの実用化
<http://www.st.gunma-u.ac.jp/20180516-cbshiraishi/>
 古くて新しい「カーボン」で地球を守る！
http://www.st.gunma-u.ac.jp/research_topics/chem-bio_shiraishi/

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	畠山 義清 (Hatakeyama Yoshikiyo) (90633313)	群馬大学・大学院理工学府・助教 (12301)	