

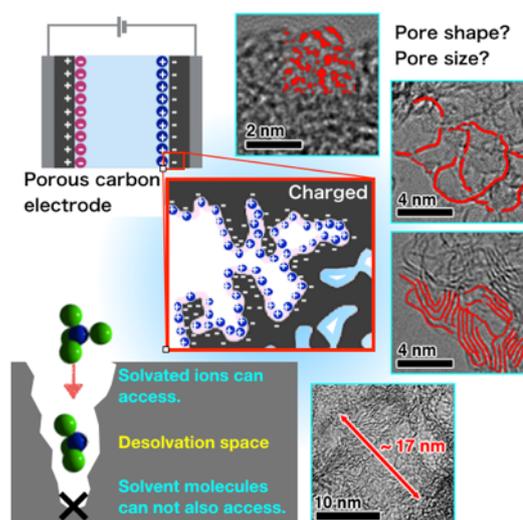
Accounts of Materials & Surface Research

Important Role of Pore Structure of Carbon Electrodes for Enhancing EDLC Performance

Koki Urita*, Chiharu Urita

Graduate School of Engineering, Nagasaki University
1-14 Bunkyo-machi, Nagasaki 852-8521, Japan
urita@nagasaki-u.ac.jp

Porous carbon materials which form various porous structures have been considered as an effective electrode for electric double-layer capacitors (EDLCs) accumulating energy by formation of EDL at the electrolyte/electrode interface. Although the potential of microporous carbon electrodes was reported, all microporous carbons do not provide similar performance with the preceding report in 2016. For designing an ideal pore structure of carbon electrodes, it is quite important to respond to the morphological questions concerning the relationship between pore structure of carbon electrodes and EDL capacitance. We here discuss important role of pore structures based on precisely structural evaluation of porous carbon materials with different pore size distribution and pore shape mainly using gas adsorption and electron microscopy techniques. The microscopical analysis obviously provides an accurate answer to design porous electrodes.



Keyword: Electric double-layer capacitor (EDLC), Porous carbon, Porosity, Desolvation

Koki Urita earned his PhD in Chemistry in 2008 from Chiba University. From 2004 to 2006, he has studied under Dr. Suenaga and Dr. Hashimoto and learned technique from them on microstructure analysis of nanocarbons using TEM at AIST. He joined in Prof. Moriguchi's group studying battery related materials at Nagasaki University as an Assistant Professor and was promoted to Associate Professor in 2019. He has spent in Prof. Simon's group at Paul Sabatier University (France) as a visiting researcher for one year, April 2013 – March 2014. One of his current projects is directly to clarify charge/discharge mechanisms in or on porous carbon materials. Find his works in more details at <https://researchmap.jp/read0150871>.



Chiharu Urita earned her M.Chem. from Chiba University in 2009 and PhD in Engineering in 2019 from Nagasaki University. Since 2019, she has been a postdoctoral research fellow in "In-situ atomic characterization of catalytic reactions for development of innovative catalysts by Innovative catalysts" of JST CREST at Nagasaki University. Her research interest is the surface reactivity and porous structural analysis of nanomaterials using gas and vapor adsorption techniques.



電気二重層キャパシタにおける多孔性カーボン電極の細孔の役割

瓜田幸幾, 瓜田千春

長崎大学大学院工学研究科

1. 電気二重層キャパシタ vs 二次電池

近年、環境負荷低減、エネルギー資源有効利用の観点から高性能蓄電デバイスの開発が望まれており、電気二重層キャパシタ (EDLC) や二次電池などにおいて現行の材料に置き換わる新規電極材料、電解液および電解質の検討が行われている。例えば、自動車業界では地球温暖化に歯止めを掛けるために、従来のガソリン車やディーゼル車よりも CO₂ 排出削減が期待できる電気自動車 (HEV, PHEV, EV, FCEV) の普及に向けた開発が積極的に行われている。世界の電気自動車の普及台数は 2019 年までに 7.2 百万台までに達していたが (中国、ヨーロッパ、米国に集中)、¹⁾さらなる普及拡大には製造コスト及びランニングコストの低減が必要不可欠であり、電気自動車の核となる蓄電デバイスの高性能化・低価格化を達成することが、CO₂ 排出削減へとつながると言える。

蓄電デバイスは自動車に限らず多岐に渡って応用されているが、EDLC は瞬時停車バックアップやパワーアシストなど瞬時に大電流が必要な機器に搭載されている。これは、EDLC の充放電機構が二次電池の充放電機構と異なることに由来する。二次電池は電解液もしくは固体電解質中のゲストイオンと電極のファラデー反応による電子授受によるものであるために、蓄えられるエネルギー (エネルギー密度 [Wh/kg]) は高いが、瞬間的に取り出せるエネルギー (出力密度 [W/kg]) が低い。一方、EDLC は、ゲストイオンの電極表面への静電的吸着 (EDL 形成) により蓄電するため、エネルギー密度は低いが出力密度が高くなる。例えば、負極にグラファイトを用いた Li イオン二次電池を考えた場合、²⁾開回路電位の約 3 V から定電流を流すと、0.8 V 近傍までは (a) 急激に電位が低下し、(b) 電位平坦部が現れる。さらに定電流を流すと、(c) 0.25 V 以下で電位平坦部が再度現れる。ここで (a) の領域が EDL 形成 (実

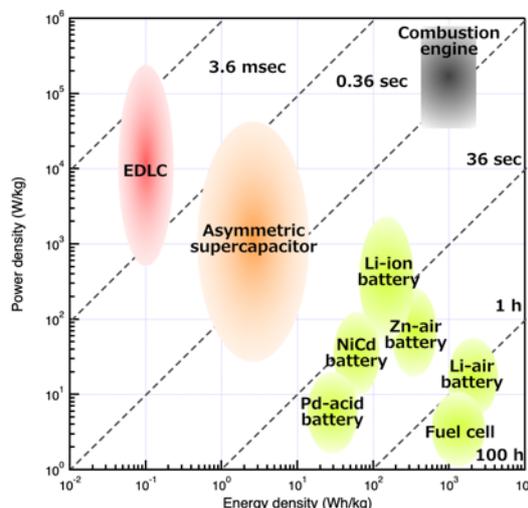


Figure 1. Ragone plot illustrating the performance for representative electrical energy-storage technologies.

(Time: discharge time)

際の使用電位は電解液の電位窓に依存)、(b) が電解液の分解反応に起因したグラファイト上への分解生成物の被膜 (SEI: Solid electrolyte interface) 形成、(c) がグラファイト層間への Li インターカレーションに対応しており、EDLC では (a) までの電気化学反応を、二次電池では (b) 以降の反応も用いるために上述の特性を示す。蓄電デバイスの性能指標となるエネルギー密度と出力密度を示したものに、Ragone plot (Fig. 1) がある。³⁾⁻⁵⁾Ragone plot は横軸 (エネルギー密度) の値が大きいほど大容量・小型化が期待でき、縦軸 (出力密度) の値が大きいほど大出力・急速充放電に対応できることを示しており、EDLC 及び二次電池が両極端の特性を持つことがわかる。近年、この一方のみの特性が高いという課題を打破すべく、EDLC の高い出力密度と二次電池の高いエネルギー密度を有した非対称キャパシタ (ハイブリッドキャパシタとも呼ばれる)⁶⁾⁻⁸⁾が注目されている。非対称キャパシタは、一方に EDLC 用の活性炭電極、もう一方に二次電池用、すなわち、ファラデー反

応を伴う電極材料を用いている。Fig. 1 に示す通り、非対称キャパシタは、EDLC の長所を維持しながら二次電池に近いエネルギー密度を持つ新しい蓄電デバイスと言える。

このような蓄電デバイスの新しいセル構成が検討されているが、その性能を支配する因子の 1 つが多孔性カーボン電極の細孔構造である。多孔性カーボン電極の細孔は、EDLC においては EDL 形成場として機能し、二次電池においてはホスト (活物質) - ゲストイオンの反応場として機能している。^{9)~13)} また、このカーボン細孔は、電解液を用いた液系セルに限らず、活物質/電解質間で緻密な界面形成が必要とされていた全固体電池においても、カーボン細孔が有効に機能することが明らかとなってきた。^{14),15)} 本稿では、筆者らの最近の研究の中から、多孔性カーボンの細孔構造と EDLC 特性の関係について概説する。

2. 多孔性カーボン材料の EDLC 電極利用

作用極と対極からなる 2 極式セルにおいて、EDLC の観測されるセル容量 (C) は、2 つの電極の容量をそれぞれ C_1 、 C_2 とすると、

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

で表される。ここで、同じ電極材料を両極に用いていけば、 $C_a = C_1 \approx C_2$ となり、単電極容量は観測されるセル容量の 2 倍 ($C_a = 2C$) となる。一方、作用極、対極、参照極からなる 3 極式セルで作用極の容量を測定した場合は、観測される容量が作用極の容量を反映するため ($C_1 = C$)、測定時の容量決定は注意が必要である。筆者らは、対象とする材料の電気化学特性を明らかにするために、作用極に多孔性カーボン、作用極および対極に Li 金属を用いた 3 極式セルにより EDLC 特性評価を行っている。ここで、電極細孔構造と EDL 容量の関係を考えると、一定濃度以上の電解液中の単極容量は平行板コンデンサの静電容量と同様に示されることから、

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{d}$$

(ϵ_0 : 真空の誘電率、 ϵ_r : 媒体の誘電率、 S : 電極表面積、 d : 電気二重層の厚み)

となり、EDL 容量は電極面積に比例し、二重層

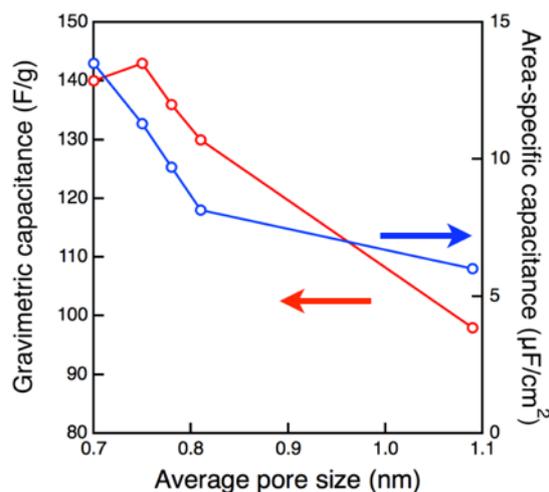


Figure 2. Gravimetric and area-specific capacitances against average pore size of CDC electrodes.

の厚みに反比例する。これが EDLC 電極に高比表面積な多孔性カーボン材料が用いられている理由である。¹⁶⁾ 高比表面積カーボンとしてマイクロ細孔性カーボンが挙げられるが、バルク電解液中の溶媒和イオンサイズ (1 ~ 2 nm 程度) を考慮し、メソ細孔サイズ領域の細孔が発達したメソ細孔性カーボンに対して EDLC 電極としての検討が行われてきた。これまでに 100~140 F/g 程度の性能が報告されている。^{17),18)} ここで、容量は重量・体積・表面積当たりの比容量として表される。重量や体積は車載などを想定した実際の電極性能を、面積当りの容量は電極表面の利用効率を考える場合の指標となる。既報の多くの多孔性カーボン電極は、重量当りの容量は高いが、表面積当りの容量は低く電極細孔が有効に利用されていなかった。¹⁹⁾

2006 年、メソ細孔性カーボンからマイクロ細孔性カーボンへの大きな転換が起こる。Gogotsi 教授 (Drexel 大学) 及び Simon 教授 (Paul Sabatier 大学) らのグループは、溶媒和イオンサイズよりも小さな平均細孔径を有する Carbide derived carbon (CDC) において、既報のメソ細孔性カーボンよりも高い面積容量 ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) を示し、それらのカーボン電極では重量当りの容量も高いことを報告した (Fig. 2、筆者らが既報を元に作成)。²⁰⁾ しかしながら、筆者らは、高い面積及び重量当りの容量の発現が全てのマイクロ

細孔性カーボンが発現しないことを確認している。ではなぜ CDC では平均細孔径がマイクロ細孔領域にも関わらず、EDL 形成に寄与できる表面が多かったのか。次節以降にその要因について議論する。

3. EDLC 特性向上の鍵となる脱溶媒和現象

CDC 電極を用いた既報においては、細孔サイズと裸の電解質イオンサイズを比較し、マイクロ細孔性のカーボンにおける特異な容量発現は電解質イオンの脱溶媒和に起因するとしている。すなわち、スリット型細孔をモデル細孔として考えた場合、メソ細孔サイズ領域 (細孔径: $w > 2$ nm) では向かい合う細孔壁のそれぞれに EDL が形成することができる。細孔サイズが小さくなると ($w: 1 - 2$ nm)、細孔壁の各々に EDL が形成出来ないために実効表面積が小さくなるために面積比容量が減少する。一方、細孔サイズが溶媒和イオンサイズより小さくなると ($w < 1$ nm)、脱溶媒和により細孔への侵入が可能となり、EDL 形成するイオン中心と電極表面 (細孔壁) 間の距離が短くなるため (EDL 層の厚みが薄くなる)、容量が増大すると結論づけた。このようなバルク相とは異なる細孔内の特有な現象は、電気化学分野においてはセンセーショナルであったが、吸着科学の分野においては 1990 年代には既に多くの報告がなされている。²¹⁾⁻²³⁾ その代表的な現象として、細孔内に導入された分子はあたかも高圧場にある様な振る舞いをする“擬高圧効果”がある。²⁴⁾

さて、上述の様な電解液に 4 級アンモニウムイオンを用いた系における細孔内の電解質イオンの脱溶媒和は、計算科学²⁵⁾ および in-situ NMR、²⁶⁾⁻²⁸⁾ XRD、²⁹⁾ 電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM: Electrochemical quartz crystal microbalance) 法³⁰⁾ によって確認されてきた。一方、筆者らは 4 級アンモニウムイオン (イオン液体) 系よりも脱溶媒和エネルギーを必要とする、すなわち、より強固なイオン-溶媒分子間結合を持つ Li イオン電解液 (LiClO₄/プロピレンカーボネート (PC))³¹⁾ を用いて、脱溶媒和現象の解明を進めた。実際には、アニオンとカチオンの両方が細孔に侵入し EDL を形成するが、こ

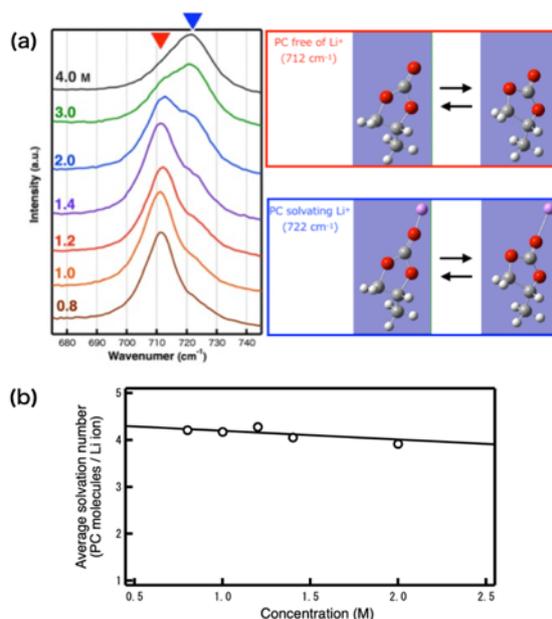


Figure 3. (a) Raman spectra of 0.8 – 4.0 M LiClO₄/PC electrolyte solutions and the model of symmetric ring deformation of PC molecule. (b) Average solvation number against each concentration of electrolyte solution.

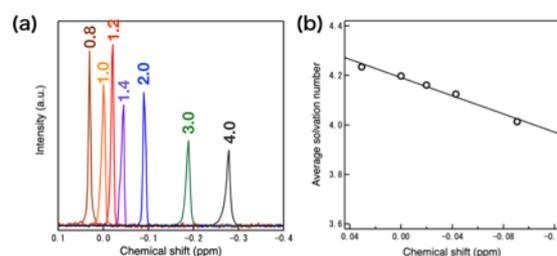


Figure 4. (a) ⁷Li-NMR spectra of 0.8 – 4.0 M LiClO₄/PC electrolyte solutions. (b) Relationship between the average solvation number and the chemical shift.

こでは Li イオンの EDL 形成に着目した。

始めに、電解液を含浸した多孔性カーボン中の自然電位 (OCV: Open circuit voltage) における Li イオンの溶媒和状態を考える。既往研究において、フリーな PC (712 cm⁻¹、レーザー波長 514.5 nm) と Li イオンと溶媒和した PC (722 cm⁻¹) の Raman 強度比より電解液中の Li イオンの溶媒和数が決定できることが報告されている。^{32),33)} 筆者らは濃度の異なる電解液を用いて Raman スペクトル (Fig. 3) から濃度 vs. 溶媒和数の関係を、⁷Li-NMR スペクトルから濃度 vs.

化学シフトの関係を明らかにし、化学シフト vs. 溶媒和数の検量線を作成し、その後、実際の電気化学特性評価に用いる濃度の電解液に含浸した炭素電極にする ^7Li -NMR スペクトルから、検量線を用いて炭素材料中における溶媒和数を決定した。以下に、溶媒和数の導出方法を紹介する。溶媒和した PC に対するフリーな PC の濃度比 (c_f/c_s) は次式で表せる。

$$\frac{c_f}{c_s} = \frac{I_f \theta_s}{I_s \theta_f}$$

ここで、 I_f 、 I_s はそれぞれフリーな PC 及び溶媒和した PC の Raman 強度、 θ ($= I/c$) は濃度当りの Raman 強度を示す。 (θ_f/θ_s) は、アニオン (ここでは ClO_4^-) の Raman 強度を内部標準として PC の Raman 強度を規格化し、 I_f vs. I_s プロットの傾きから得られる。

$$I_s = \frac{\theta_s}{\theta_f} I_s + c_{\text{PC,tot}} \theta_s$$

$c_{\text{PC,tot}}$ は PC の濃度 ($c_f + c_s$) を示し、低濃度では均一と仮定する。高濃度では、非溶媒和とイオン対とイオンの凝集体が影響するため、ここでは 2 M 以下の濃度を扱う。得られた θ_f/θ_s 及び各濃度における Raman 強度比を用いて以下の式より、各濃度の平均溶媒和数 (N_{av}) が決まる (Fig. 3(b))。

$$N_{av} = \frac{c_s}{c_{\text{Li,tot}}} = \frac{c_{\text{PC,tot}}}{c_{\text{Li,tot}} \left(1 + \frac{c_f}{c_s}\right)}$$

$c_{\text{Li,tot}}$ は電解液中の Li イオン濃度を示す。 ^7Li -NMR から各濃度の電解液における chemical shift 値を求め (Fig. 4(a))、Raman 分光測定から得られた結果 (Fig. 3(b)) と合わせることで chemical shift 値と平均溶媒和の関係を得ることができる (Fig. 4(b))。この関係を決定することで、多孔性カーボン電極に含浸させた電解液中の Li の溶媒和数を調べることが可能となる。

マイクロ細孔性カーボン ($w < 0.5$ nm)、マイクロ・メソ細孔性カーボン、メソ細孔性カーボンの ^7Li -NMR の結果を Fig. 5 に示す。各多孔性カーボン電極は 77 K の窒素吸着等温線より細孔構造を予め明らかにしている。細孔サイズを元に NMR スペクトルの Deconvoluted curve を考える。外表面・マクロ細孔 (マクロ細孔は溶媒和とイオンサイズに対して十分に細孔径が大きいので、外表面と同一とみなしている) からマイクロ細孔へと細孔サイズが小さくなるにつれて chemical shift 値がマイナスへシフトしていることがわかる。同様の傾向は、in-situ NMR による既往研究に

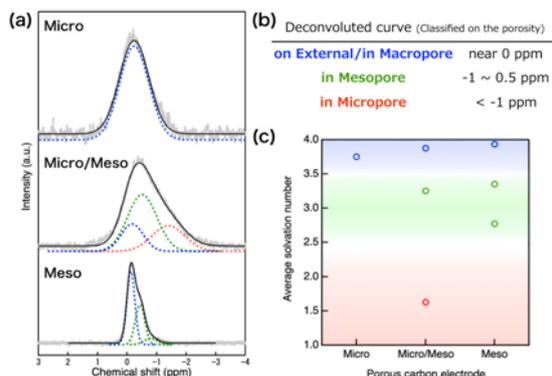


Figure 5. (a) ^7Li -NMR spectra of each porous carbon sample (Gray: experimental points, Black: convoluted curve, Red, Green, Blue: deconvoluted curves). (b) Identification of chemical shifts against pore sizes. (c) Average solvation numbers in each pore.

においても確認されており、^{26), 27)} 種々のカーボン電極の chemical shift 値より、細孔サイズに対応する chemical shift は Fig. 5(b) の通りに分類されると考えられる。多孔性カーボン電極の平均溶媒和数は、各細孔の chemical shift 値に対して Fig. 4(b) を用いることで決定した (Fig. 5(c))。³⁴⁾ ミクロ細孔性カーボン ($w < 0.5$ nm) は、マイクロ細孔を有するがマイクロ細孔に由来する chemical shift は得られず、外表面・マクロ細孔に由来するもののみが確認された。ここで、溶媒分子である PC の分子サイズを考えると、0.5 nm 以下の空間には溶媒分子すら侵入が困難であるために EDL が形成されてないといえる。一方、マイクロ細孔もサイズが大きくなると、すなわち、溶媒分子が侵入可能なサイズではマイクロ細孔内にも EDL が形成可能となり、マイクロ・メソ細孔性カーボン電極では、各細孔サイズに対応した chemical shift が確認され、細孔サイズの減少により溶媒和数が減少していることがわかった。本結果は理論計算結果とよい一致を示している。^{35), 36)} この様な EDL が形成できないマイクロ細孔を持つマイクロ細孔性カーボンでは EDL 容量が低い、マイクロ細孔サイズが溶媒分子サイズよりも大きい場合においても EDL 容量は必ずしも向上しないのはなぜだろうか？

4. 脱溶媒和を促進する細孔構造

細孔構造 (細孔径分布・細孔形状) の異なる多孔性カーボン電極における EDL 容量を細孔

構造を元に考える。ここで、細孔径分布解析理論は吸着相が液体状態と仮定した Kelvin 理論によるものからモデル細孔に対して吸着密度等の種々のパラメーターを用いたコンピューターシミュレーションによるもの³⁷⁾がある。本研究では、後者の内で吸着分子の移動・生成・消滅過程を系のエネルギーが安定になるまで繰り返すことで各相対圧の吸着量を決定する Grand Canonical Monte Carlo 法 (GCMC 法) を用い、スリット形状細孔をモデルとして細孔径分布を決定した。本結果で示す細孔径分布は、スリット形状細孔モデルの GCMC 法で決定したものであるため、異なる形状モデルや解析手法から得られた結果とは一致しない可能性がある。モデル構造は一般化した構造であり実構造とは一致しないことに注意が必要である。

多孔性カーボンの透過型電子顕微鏡 (TEM: Transmission electron microscopy) 像、N₂ 吸着等温線から GCMC 法によって求めた各細孔の比表面積割合を Fig. 6 に示す。TEM 像および XRD 回折の結果より、多孔性カーボンはスリット形状 (T, A, W-type) 及び worm-like (WL) 形状 (CH, M, PorC-type) に分類した。各試料の略名は、原料等を元に筆者が独自に付けたものである。また、メソ細孔サイズ以上の細孔比表面積が全体の数%以下である T1, A1, M1 をマイクロ細孔性、メソ細孔比表面積が多く平均細孔径がメソ細孔サイズの PorC をメソ細孔性、それ以外をマイクロ・メソ細孔性カーボンと分類した。ここで、前述にある CDC は塩素化温度を高温にするほど細孔径・全比表面積が大きくなり、その炭素骨格は WL に近い形状 (波状の細孔壁) からスリット形状になることが既報の TEM 像からわかる。

充放電曲線の Li イオンが EDL 形成が起こる領域の傾き ($C^{-1} = V/Q$, 2 V - OCV, Fig. 7(a)) より求めた EDL 容量と比表面積を Fig. 7(b) に示す。比表面積は、EDL が形成できない細孔 ($w < 0.5$ nm)、脱溶媒和することで EDL が形成可能な細孔 ($w: 0.5 - 1.5$ nm)、溶媒和イオンが侵入可能な細孔 ($w: 1.5 - 3.0$ nm)、溶媒和イオンが各々の細孔壁に EDL を形成できる細孔 ($w: 1.5 - 3.0$ nm) について示している。WL 形状

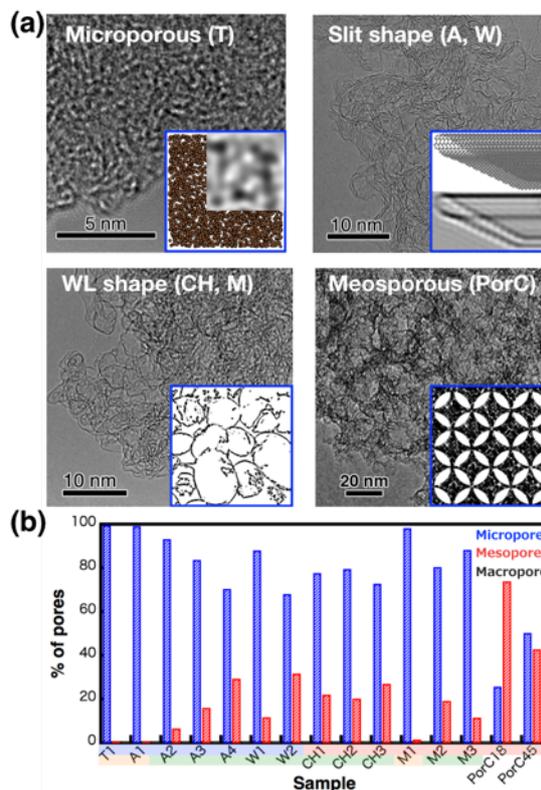


Figure 6. (a) TEM images of representative porous carbons with different pore shape (Initial: name of samples of the same sort). Inserted images are predicted model or simulated ones. (b) % of specific surface area in each pore determined from GCMC method. Highlight colors on the horizontal axis show pore shape and porosity (Blue: slit shape, Red: WL shape, Orange: microporous, Green: micro/mesoporous, White: mesoporous).

細孔のカーボンはスリット形状よりも高容量を発現することがわかる。既報の CDC においても、容量の低下は細孔径だけではなく細孔形状がスリット形状に近づいているためと考えられる。WL 形状の CH-type カーボンの全比表面積は、スリット形状の A-type カーボンよりも同程度もしくは小さいが、高い EDL 容量を示しており、電極細孔形状が EDL 容量の発現、すなわち脱溶媒和の促進に寄与していると考えられる。ここで、WL 形状の M-type カーボンに着目する。脱溶媒和イオンが EDL を形成できる空間が多い M1 カーボンは、M2、M3 カーボンよりも EDL 容

量が低い。M1 カーボンの全比表面積は、M2、M3 カーボンが $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であるのに対し $2280 \text{ m}^2/\text{g}$ あり、全試料の中で最も大きいにも関わらず M2、M3 よりも発現する容量が低い。「脱溶媒和イオンが EDL を形成できる表面積」に対する「溶媒和イオンが EDL 形成できる表面積」割合 (S_w 比: $S_w > 1.5 / S_w = 0.55 - 1.5$) から EDL 容量を考える (Fig. 7(c))。 S_w 比の減少は、脱溶媒和が起こることで EDL 形成が可能な細孔の増加を意味している。スリット形状細孔のカーボンの場合、EDL 形成に脱溶媒和が必要な細孔 (S_w 比の分母) が増加しても容量は増加せず、その様なサイズの細孔のみからなる電極 (Fig. 7(c)中の x 軸 0) は高い EDL 容量の発現が期待できないと考えられる。一方、WL 形状細孔のカーボンは、脱溶媒和により EDL が形成できる細孔 ($S_w = 0.55 - 1.5$) が増加することで EDL 容量が増加し、溶媒和イオンが EDL を形成する表面積 ($S_w > 1.5$) の 2 倍程度存在することで EDL 容量の発現が最大となることがわかった。³⁸⁾ 本結果は、EDL 容量の発現には高比表面積・マイクロ細孔の存在だけではなく、電解液イオンの溶媒和状態を考慮した電極設計が重要であることを示している。

5. 最後に

蓄電デバイスにおける EDLC の位置付け、電極材料の基本的な EDL 容量評価に関する解説を加えながら、多孔性カーボン電極の細孔と EDL 容量の関係を紹介した。電気化学分野においては、電極細孔構造は平均細孔径を元に考察が進められており、細孔形状・細孔サイズ割合という観点からの議論は十分に行われていない。電気化学分野と表面化学分野の融合が進むことで真の電極設計が可能であると考えている。また、本稿では取り上げていないが、水系電解液の場合、電極表面官能基の影響が EDL 特性に顕著に表れると予想される。多孔性カーボン電極は EDLC のみに関わらず、擬似キャパシタや二次電池など蓄電デバイスには必要不可欠な材料である。既往の性能を向上する電極材料を設計するためには、性能評価だけではなく細孔構造評価の精度の向上が重要である。

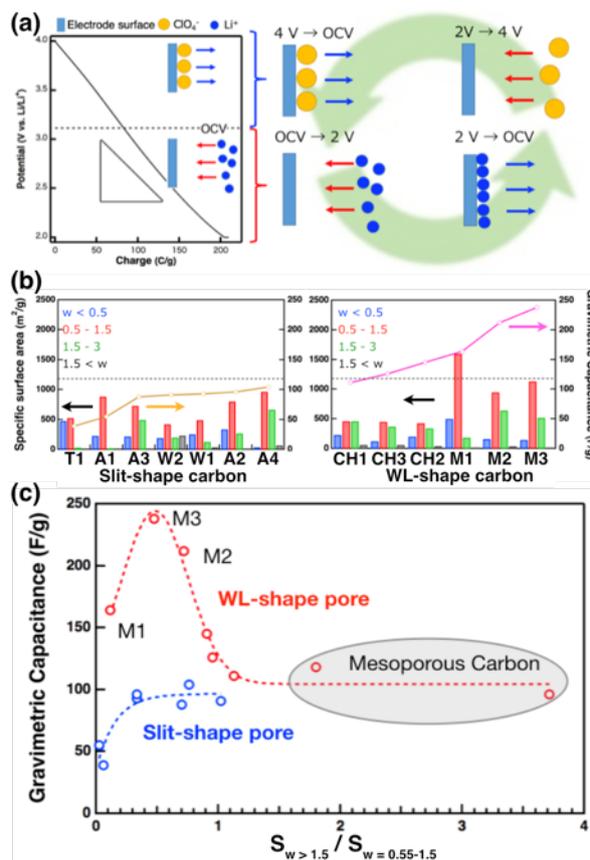


Figure 7. (a) Schematic illustration of EDL formation. (b) Specific surface area of each pore range (left axis) and gravimetric capacitance (right axis) of carbon samples (left: slit-shape porous carbon, right: WL-shape porous carbon). The dotted lines show the gravimetric capacitance of mesoporous carbon (PorC18). (c) Gravimetric capacitance against ratio of surfaces where solvated or desolvated ions can access.

6. 謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、長崎大学工学研究科の森口勇教授、並びに同研究科の修了生 (井出望水氏、藤田浩介氏、荒木卓也氏、磯部浩介氏)、元スタッフの古川博史氏の多大な協力により得られた。また、科研費 (若手研究 (B); 24710122、若手研究 (A); 16H05967) の支援により研究を遂行することができた。

参考文献

- 1) Global EV outlook 2020: Entering the decade

- of electric drive? Paris, France; 2020.
- 2) 小久見善八, 阿部武志, 稲葉稔, 鄭淳基, 炭素 *TANSO* **2002**, *203*, 136-140.
 - 3) J. M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
 - 4) M. Winter, R. J. Brodd, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4245-4269.
 - 5) Y. Shao, M. F. El-Kady, J. Sun, Y. Li, Q. Zhang, M. Zhu, H. Wang, B. Dunn, R. B. Kaner, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 9233-9280.
 - 6) A. Yoshino, T. Tsubata, M. Shimoyamada, H. Satake, Y. Okano, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *153*, A2180.
 - 7) J. Yan, Q. Wang, T. Wei, Z. Fan, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *4*, 1300816.
 - 8) P. Han, G. Xu, X. Han, J. Zhao, X. Xhou, G. Cui, *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8*, 1801243.
 - 9) S. Aono, K. Urita, I. Moriguchi, *Solid State Ion.* **2012**, *225*, 556-559.
 - 10) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7143-7146.
 - 11) H. Tabuchi, K. Urita, I. Moriguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1378-1384.
 - 12) S. Oro, K. Urita, I. Moriguchi, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 1932-7447.
 - 13) K. Urita, T. Fujimori, H. Notohara, I. Moriguchi, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, *1*, 807-813.
 - 14) H. Notohara, K. Urita, H. Yamamura, I. Moriguchi, *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 8747.
 - 15) H. Notohara, K. Urita, I. Moriguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 43042-43048.
 - 16) I. Moriguchi, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 740-745.
 - 17) C. Vix-Guterl, E. Frackowiak, K. Jurewicz, M. Friebe, J. Parmentier, F. Béguin, *Carbon* **2005**, *43*, 1293-1302.
 - 18) H. Zhou, S. Zhu, M. Hibino, I. Hnma, *J. Power Sources* **2003**, *122*, 219-223.
 - 19) E. Raymundo-Piñero, K. Kierzek, J. Machnikowki, F. Béguin, *Carbon* **2006**, *44*, 2498-2507.
 - 20) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science* **2006**, *313*, 1760-1763.
 - 21) S. Granick, *Science* **1991**, *253*, 1374-1379.
 - 22) T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10075-10076.
 - 23) L. D. Gelb, K. E. Gubbins, *Rep. Prog. Phys.* **1999**, *62*, 1573-1660.
 - 24) J. Imai, M. Souma, S. Ozeki, T. Suzuki, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9955-9960.
 - 25) C. Pean, B. Daffos, B. Rotenberg, P. Levitz, M. Haefele, P. L. Taberna, P. Simon, M. Salanne, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12627-12632.
 - 26) H. Wang, T. K. J. Köster, N. M. Trease, J. Ségalini, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19270-19273.
 - 27) A. C. Forse, J. M. Griffin, H. Wang, M. M. Trease, V. Presser, Y. Gogotsi, P. Simon, C. P. Grey, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 7722-7730.
 - 28) J. M. Griffin, A. C. Forse, W. Y. Tsai, P. L. Taberna, P. Simon, C. P. Grey, *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 812-820.
 - 29) A. Tanaka, T. Iiyama, T. Ohba, S. Ozeki, K. Urita, T. Fujimori, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2112-2113.
 - 30) W. Y. Tsai, P. L. Taberna, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 8722-8728.
 - 31) K. Hu, D. Guo, G. Feng, H. Li, T. Zhai, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 24675-24681.
 - 32) S. Hyodo, K. Okabayashi, *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 1551-1556.
 - 33) Y. Yamada, Y. Koyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8943-8953.
 - 34) K. Urita, N. Ide, H. Furukawa, I. Moriguchi, *ACS Nano*, **2014**, *8*, 3614-3619.
 - 35) H. Ohtani, Y. Hirao, A. Ito, K. Tanaka,

- O. Hatozaki, *J. Therm. Anal. Calrim.* **2010**, *99*, 139-144.
- 36) T. Yumura, M. Ishikura, K. Urita, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 21457-21466.
- 37) 田中秀樹, *Adsorption News* **2016**, *30*, 10-18.
- 38) K. Urita, C. Urita, K. Fujita, K. Horio, M. Yoshida, I. Moriguchi, *Nanoscale* **2017**, *9*, 15643-15649.