



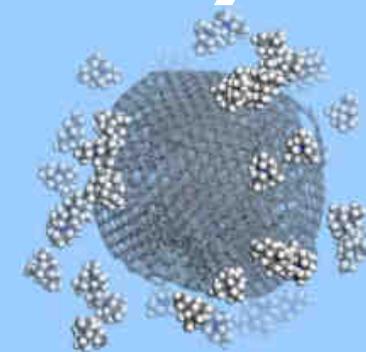
COLLÈGE
DE FRANCE
— 1530 —

Chaire Développement durable
Environnement, Énergie et Société

Chaire annuelle – Année académique 2010-2011

SUPERCONDENSATEURS :

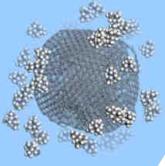
Principes et Evolutions



Patrice SIMON



Université Paul Sabatier
CIRIMAT UMR CNRS 5085
Toulouse - FRANCE
simon@chimie.ups-tlse.fr

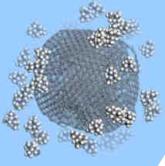


Plan

- 1. Les supercondensateurs**
 - principes
 - applications

- 2. Les matériaux carbonés pour les supercondensateurs**
 - les différents formes de carbones
 - les carbones microporeux (poudres, films)

- 3. Les autres types de supercondensateurs**

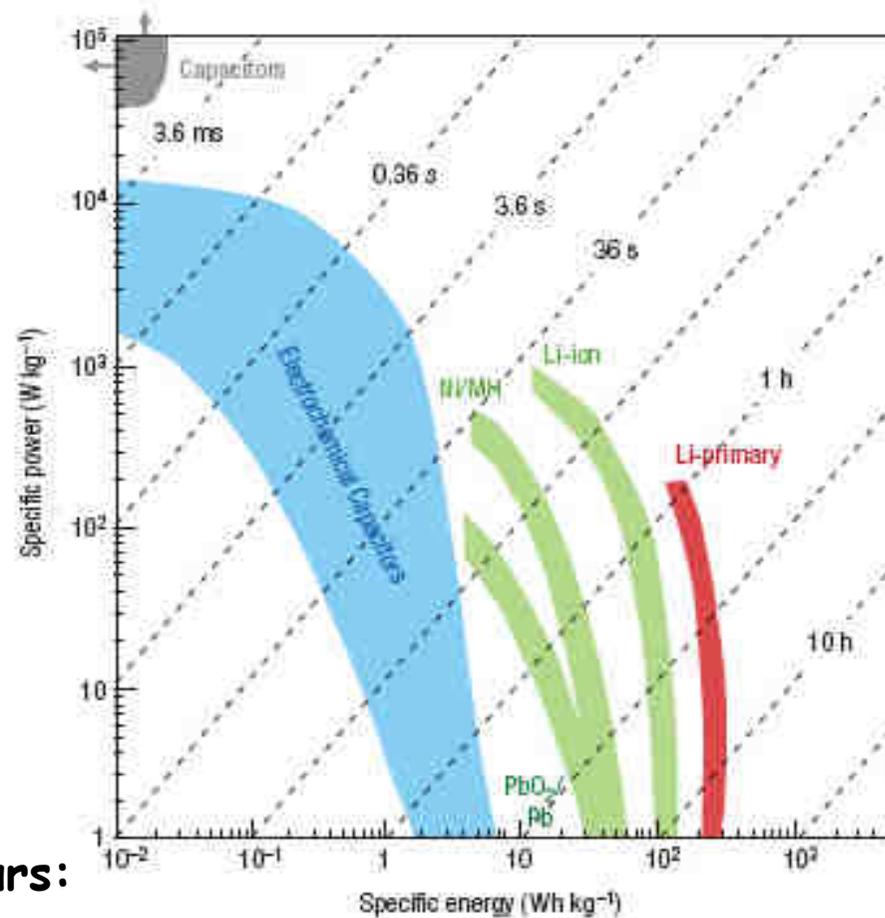


1. Pourquoi les supercondensateurs ?

Supercondensateurs:

- forte puissance (10-20 kW/kg)
- énergie : 5 Wh/kg
- constante de temps : ~ 5 s

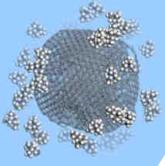
→ performances intermédiaires
entre les capacités et les batteries



Différents types de supercondensateurs:

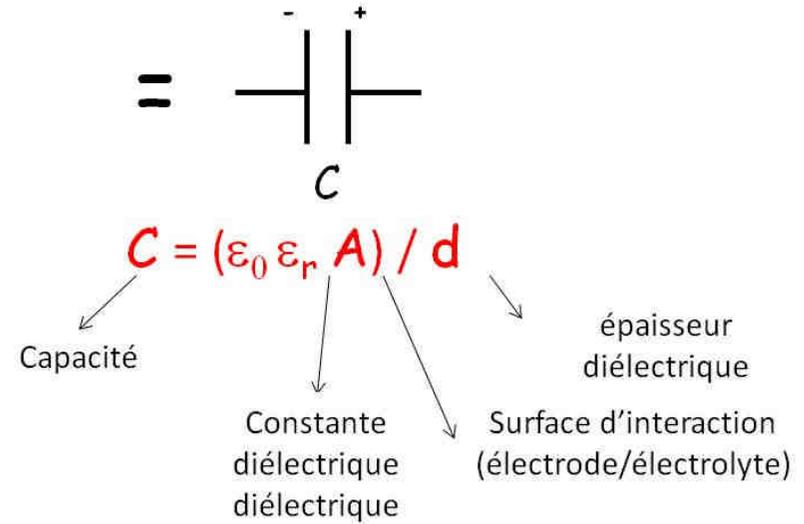
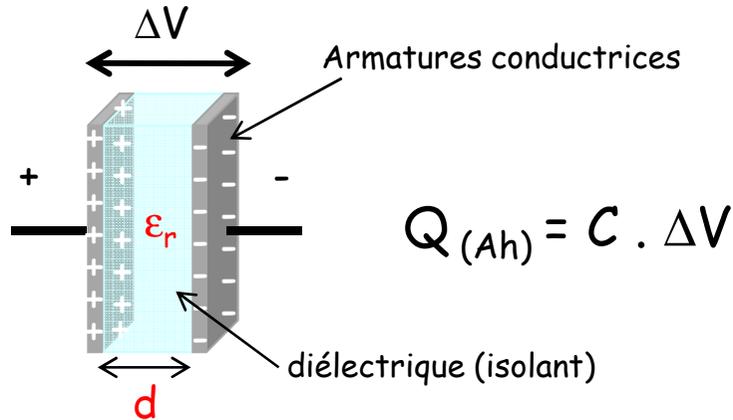
- à base d'oxydes (pseudo-capacités)
- à base de Carbone (> 90% des systèmes commerciaux)

Groupes sur les SCs : F. Béguin (CRMD, Orléans), T. Brousse (IMN Nantes), F. Favier (IGC, Montpellier)

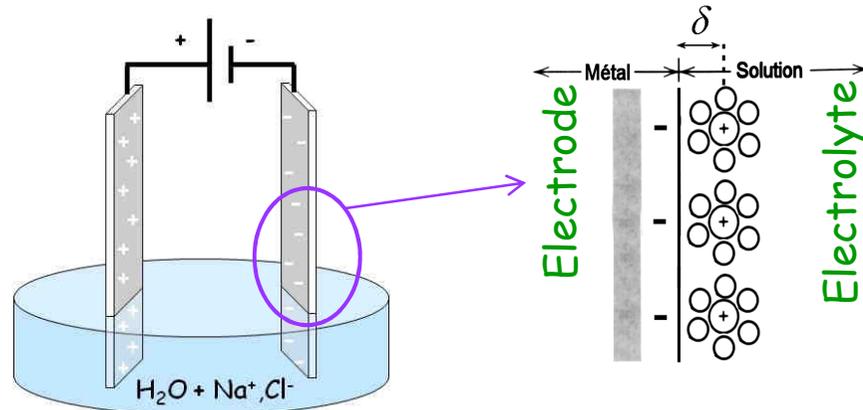


1.1 Stockage des charges : électrostatique

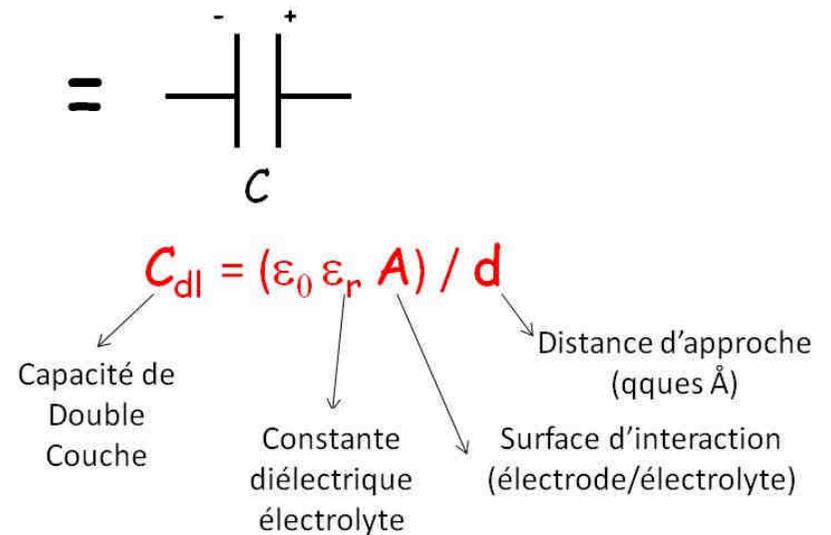
Condensateur classique

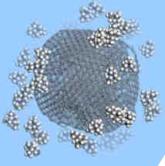


Supercondensateur : Capacité de double couche électrochimique



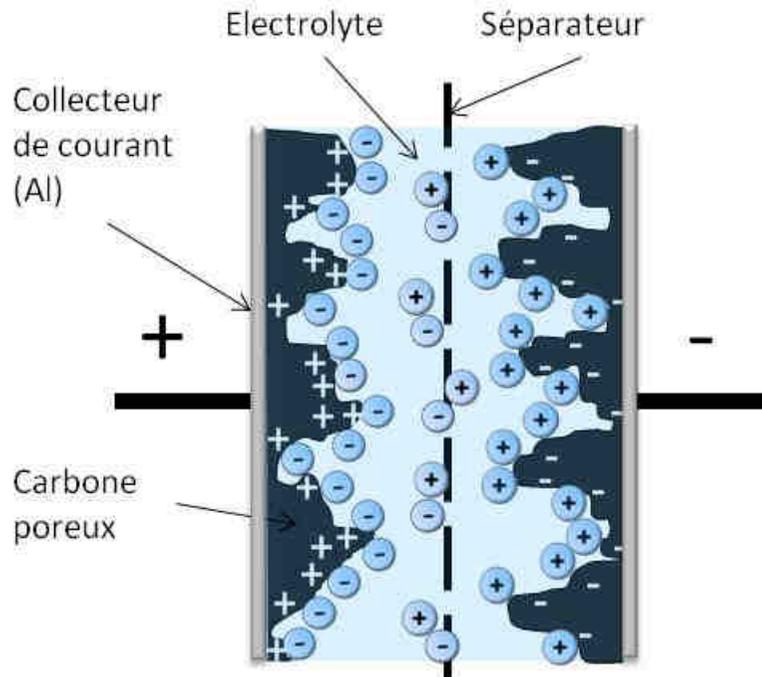
$C_{dl} \approx 10-20 \mu F/cm^2$



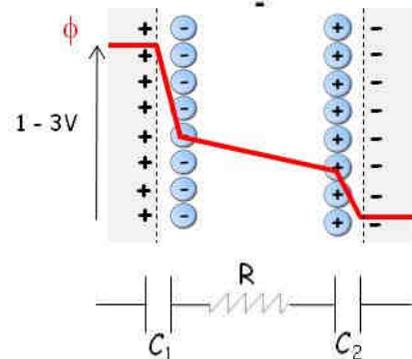


1.1 Stockage des charges dans les SCs

Stockage électrostatique : pas de réaction d'oxydo-réduction



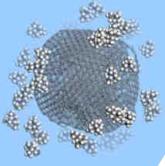
- ΔV appliqué :
 - adsorption des ions sur C
 - charge de la Double Couche ($10-20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)
- Carbone poreux (grande surface) ($1000-2000 \text{ m}^2/\text{g}$)
 - 100 F/g de CA
- Electrolyte aqueux : $\Delta E_{\text{max}} = 1 \text{ V}$
Electrolyte organique : $\Delta E_{\text{max}} = 2,7 \text{ V}$



Circuit équivalent simplifié

Points-clés :

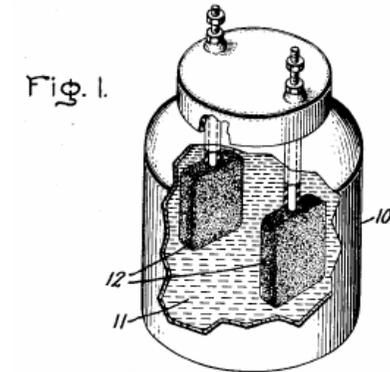
- Pas de Rédox → forte Puissance
- Cyclabilité : $> 10^6$ cycles
- charge/décharge rapide (qqs)
- basses températures (-40°C)



1.1 Un peu d'histoire

1853 : Concept de la double couche (Helmholtz)

1957 : Brevet Becker (U.S. Patent 2,800,616) General Electric : deux électrodes en acier inox recouvertes de carbone - électrolyte acide sulfurique)



1966 - 1970 : Brevets SOHIO Corporation (US patent 3,288,641, US patent 3,536,963) ; électrolyte organique) « Electrokinetic Capacitor »

1978 : NEC (JP) premiers systèmes « Supercapacitor » (licence SOHIO, aqueux)

1991 : Maxwell (USA) ; Boostscap ; $1F < C < 3000F$, 2,7V



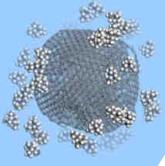
1995 : Nippon Chemicon (JP) ; DLCAP ; $C > 300F$, 2,7V



1998 : Nesscap (Cor) ; $10 < C < 2500 F$ en milieu organique ; Capacité $> 300F$

2001 : Bolloré (Fr) ; Batscap, 600 F à 9000F ; 2,7V





1.1 Résumé : batteries vs SCs

Caractéristiques	Batteries Li-ion	SuperCondensateurs
Temps de décharge*	3-5 min.	~ 1s
Temps de charge*	> 6 min.	~ 1s
Durée de vie (cycles)	< 5000 (@C)	> 1 000 000 ●
Energie (Wh/kg)	100 - 150 ●	5
Puissance (kW/kg)	< 1**	> 10 ●
Fonctionnement (°C)	-20°C - +70°C	-40°C - +70°C ●
Rendement	70% - 95%	> 95%
Coût (€ par Wh)	0,8 - 1,5 ●	8 - 15
Coût (€ par kW)	60 - 120	20 - 40 ●

* pour récupérer la totalité de l'énergie stockée ; ** temps minimal de décharge avec un rendement de 90%

A. Burke, Electrochimica Acta 53 (2007) 1083-1091, J. Miller ECS Interface (2008)

SC et batteries sont complémentaires : puissance et énergie

Applications

Capacité < 100F :

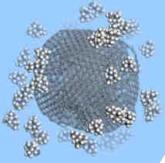
- appels de puissance,
- tampons de puissance

→ Nombreuses applications existantes : outillage, véhicule, électronique de puissance...



Visseuse électrique



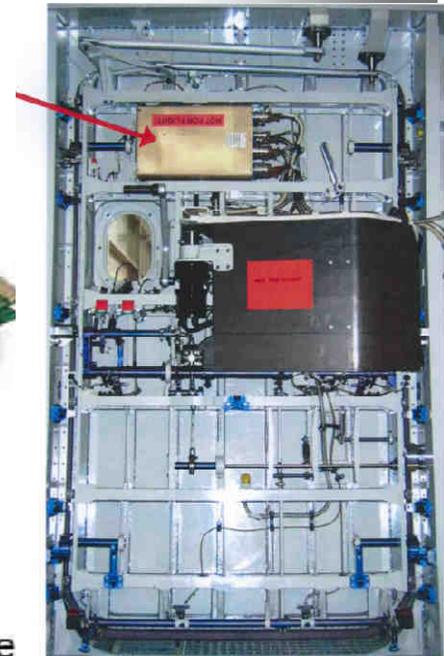
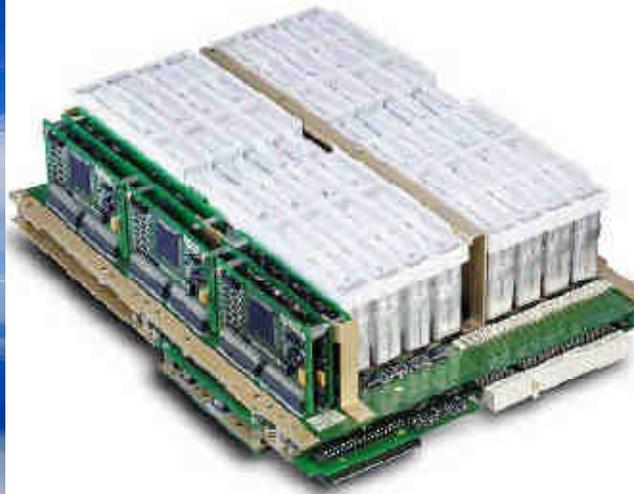


1.2 Applications : la puissance

- *Ouverture des portes de l'A380*



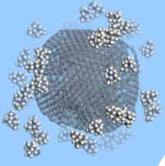
- 16 doors per A380, 56 PC100 per door (Maxwell)



Advantages by using Ultracaps

- Low weight
- Excellent life time due to high cycle
- High reliability
- No maintenance

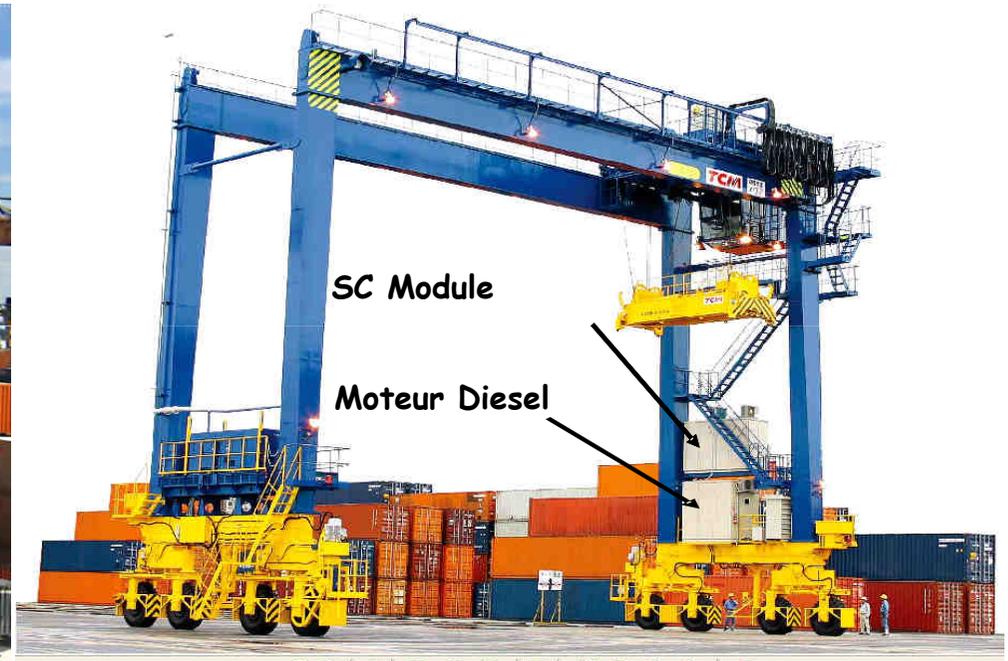
16 portes alimentées par des modules 35 V / 28.5 F
(14 séries de 4 SC 100F en parallèle)



1.2 Exemples d'applications : récupération énergie

- **Récupération énergie**
Grue portuaire motorisée

Levage de containers de 12 m, 40 t
157,000 t de containers par bateau

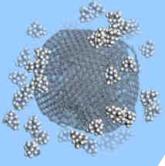


SC récupère l'énergie lors de la descente et la restitue en phase de levage

- 40% consommation carburant
- 25% émission de CO_2

J.R. Miller and P. Simon, *Science* 321 (2008) 651

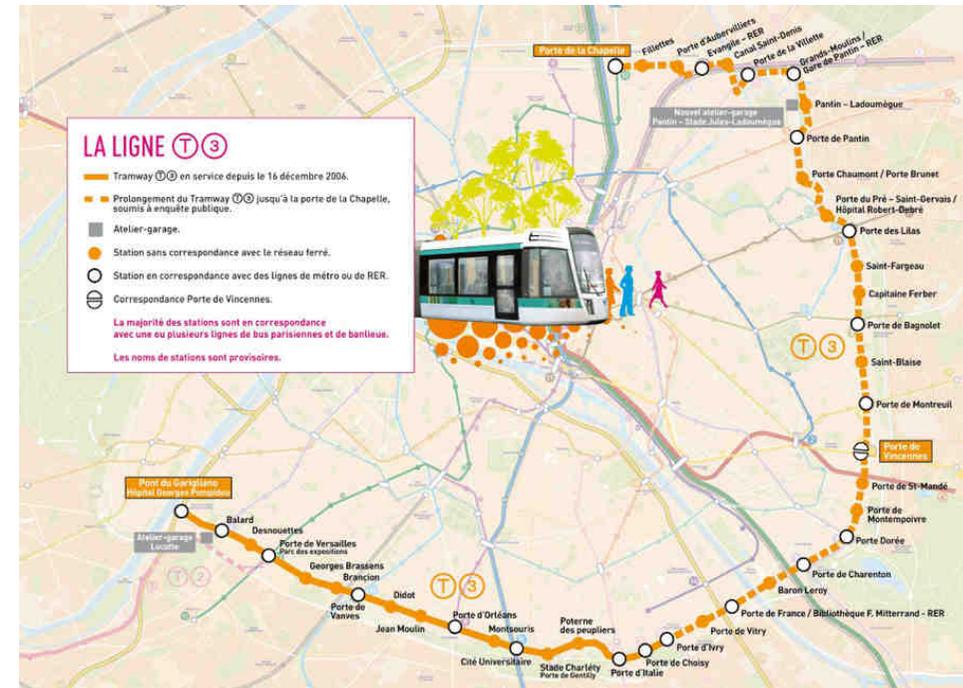




1.2 Applications : récupération de l'énergie



: Alstom

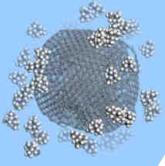


Collaboration Alstom / Batscap

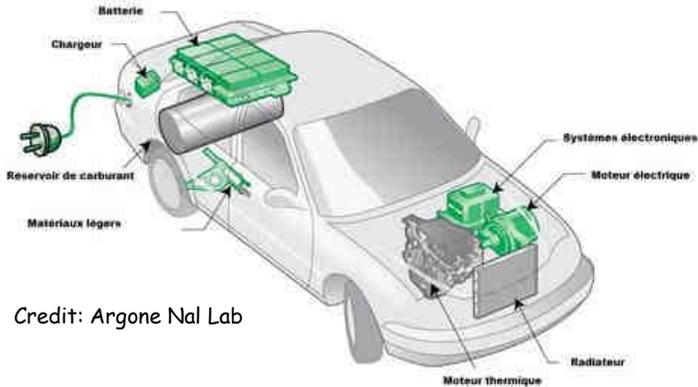
Module SCs :

1) récupération de l'énergie de freinage

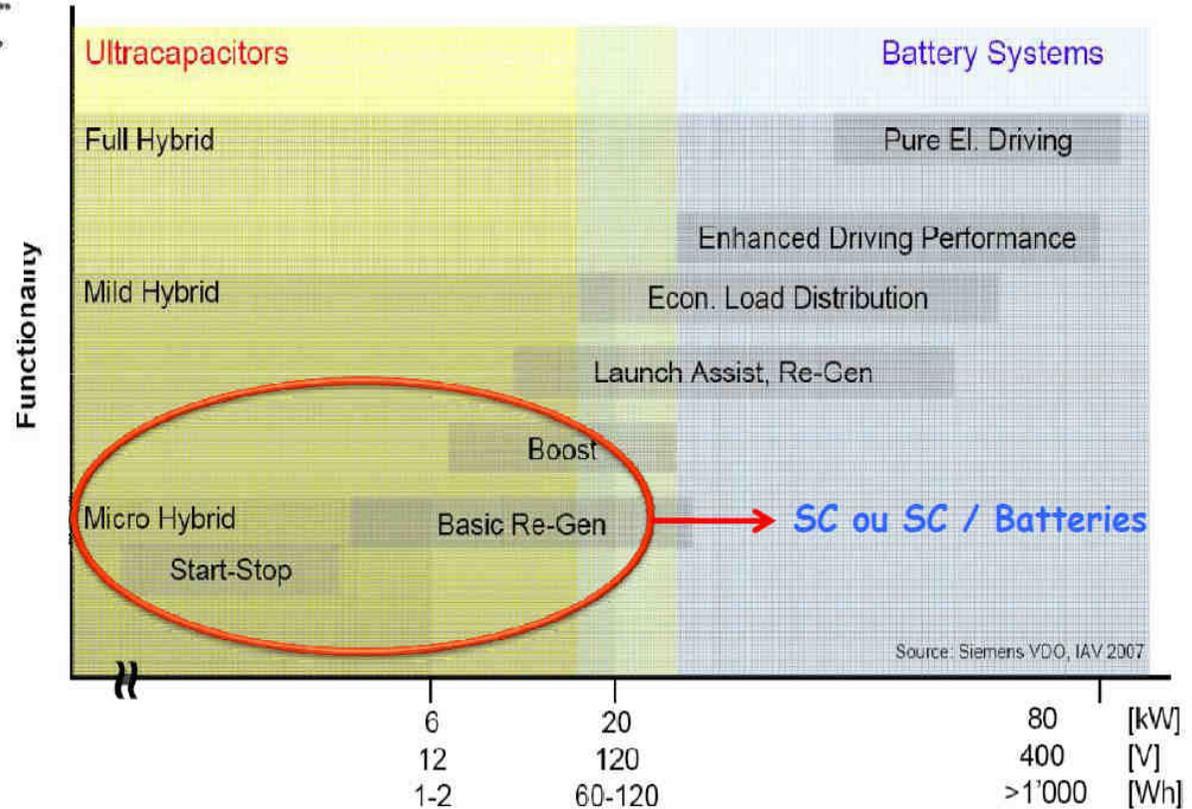
2) autonomie de traction sur 100s m



1.2 Applications : l'automobile

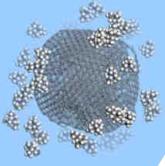


Credit: Argonne Nat Lab



Alternateur/démarrateur micro-hybride e-Hdi pour Citroen C5 and C4 diesel (2012)

- -15 % gasoil
- CO₂ < 130g par km



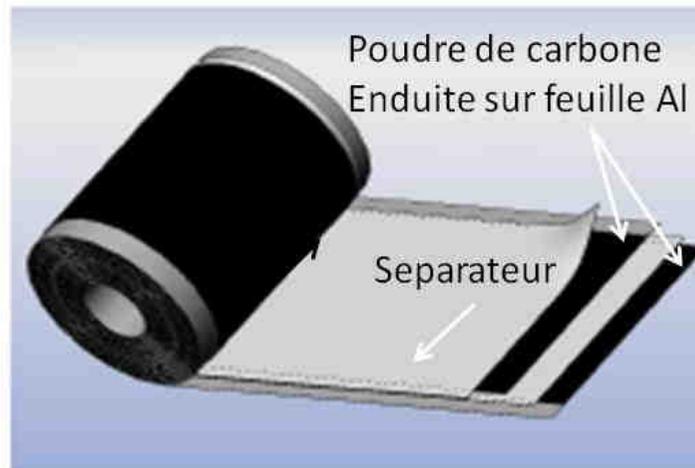
1.3 Quelques exemples de EDLCs



NessCap



De la cellule ...
- de 0,1 F à 9000F
- de 10 g à 1kg



Maxwell



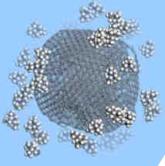
... au module
- de 5V à 250 V
- de 50g à 450 kg

Batscap



Nippon
Chemi-Con





1.4 Energie et Puissance des EDLCs

Energie (max.)

$$W = 1/2 C V_0^2 \quad (\text{J})$$

Puissance (max.)

$$P = V_0^2 / (4R) \quad (\text{W})$$

V_0 :

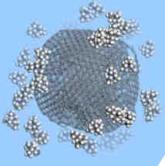
- tension de décomposition de l'électrolyte (red/ox)
- corrosion collecteur de courant ou carbone

Capacité :

- Carbone (*Farads par gramme ou par cm^3 de carbone*)
- interface Carbone / électrolyte

Résistance :

- principalement $R_{\text{électrolyte}}$
- impédance d'interface Film / collecteur



1.5 EDLCs : défis technologiques

Prochains Challenges pour les Supercondensateurs

Densité de puissance ($P_{max}=V^2/4R$) aujourd'hui >10 kW/kg
→ satisfaisante

Augmenter la densité d'énergie ($E=1/2 C.V^2$) > 10 Wh/kg
→ $t_{décharge} > 10s$

1. Augmenter la capacité des carbones

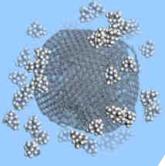
Travailler sur l'interface carbone / électrolyte

→ relation taille des pores / taille des ions ?

2. Augmenter la tension de fonctionnement

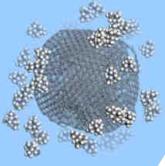
- électrolytes

- systèmes hybrides : association électrode batterie à une électrode SC (carbone)



Plan

1. Les supercondensateurs
 - principes
 - applications
2. Les supercondensateurs carbone / carbone
 - les différents formes de carbones (carbone activé)
 - les carbones microporeux (poudres, films)
3. Les supercondensateurs à base d'oxydes

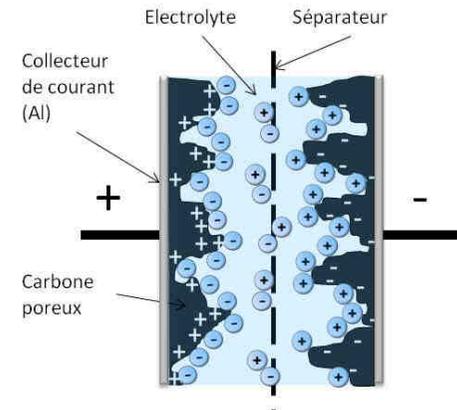
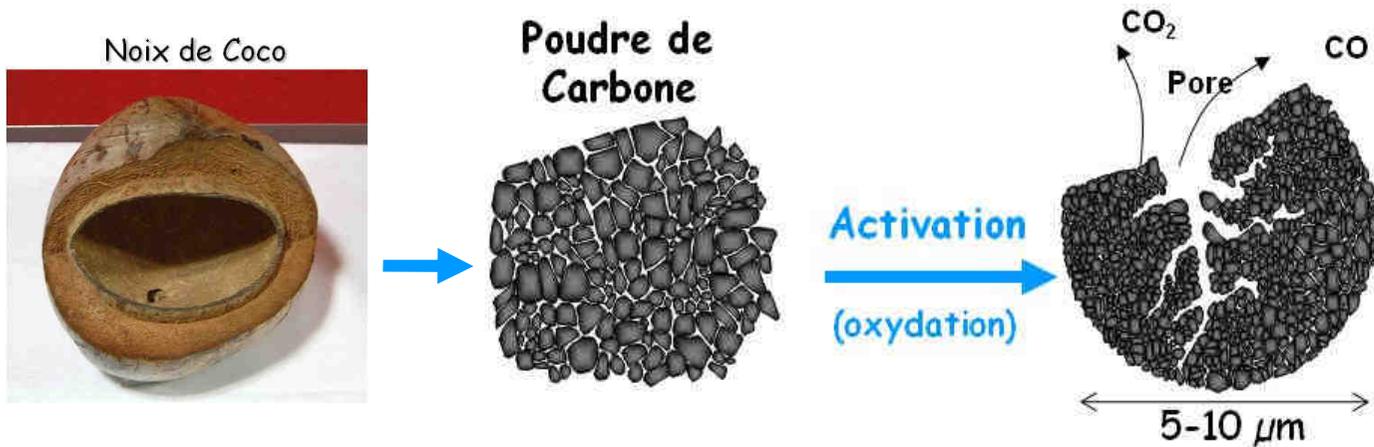


2.1 Le matériau actif : le carbone

Matériau actif : pourquoi le carbone ?

- stable électrochimiquement, conducteur électronique
- possibilité de développer de grandes surfaces ($> 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)

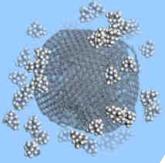
1. Le Carbone activé



Carbone activé =
carbone poreux

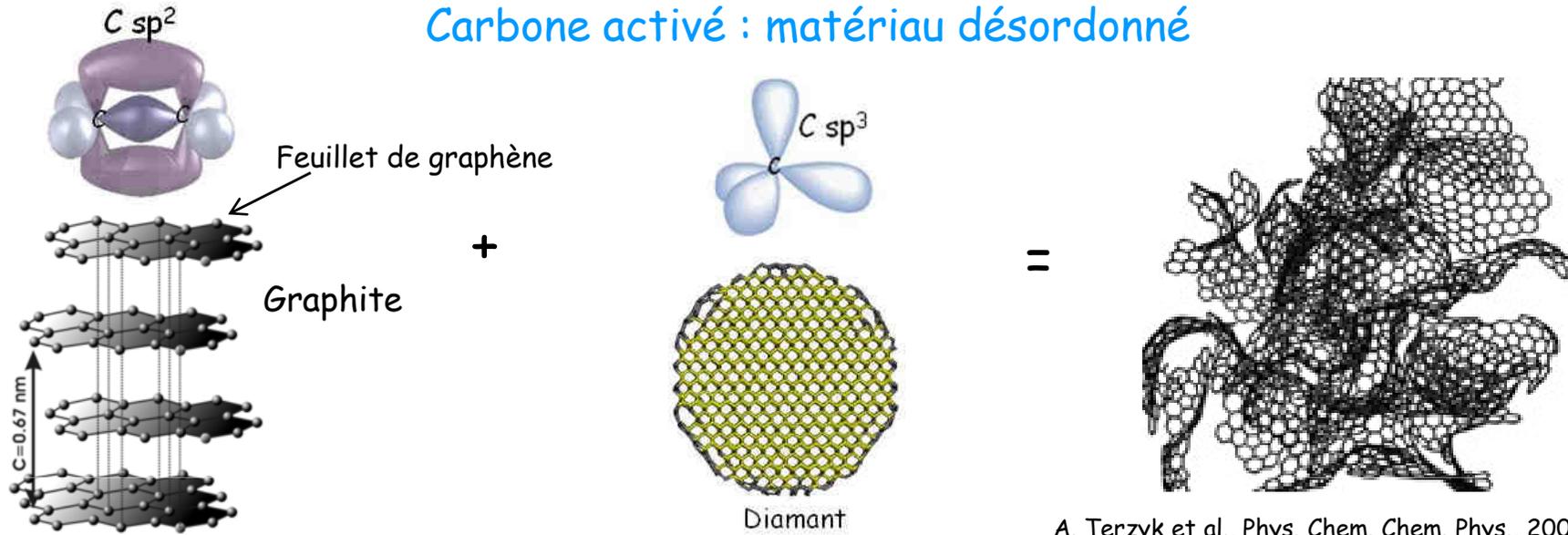


→ *S élevée* $\sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$

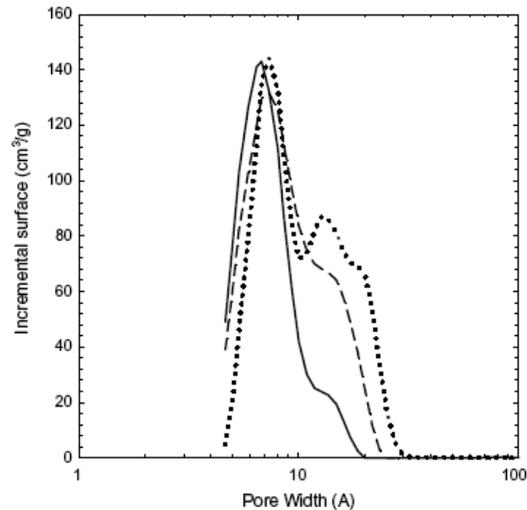


2.1 Le matériau actif : le carbone activé

Carbone activé : matériau désordonné



A. Terzyk et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 5919



O. Barbieri et al. / Carbon 43 (2005) 1303–1310

Carbone activé
↓
Distribution de taille de pore

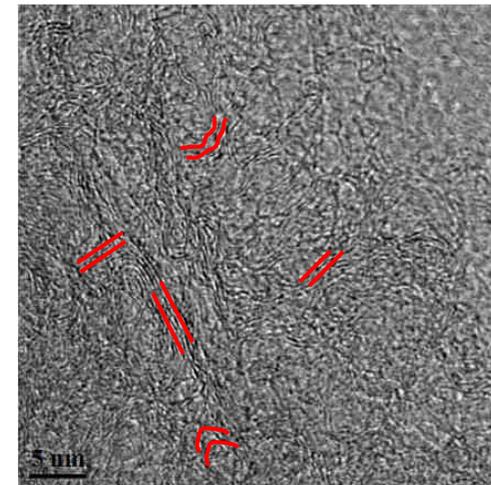
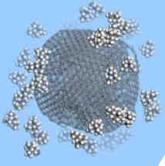


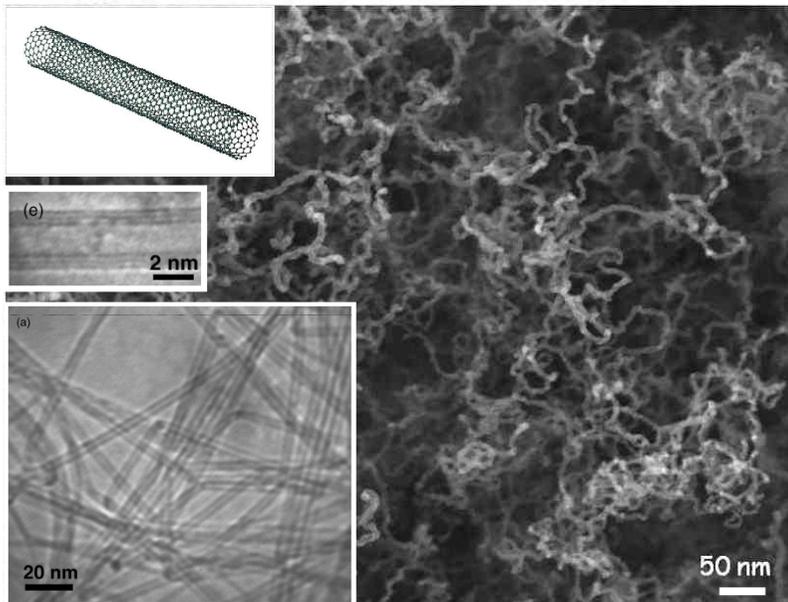
Photo MET d'un CA



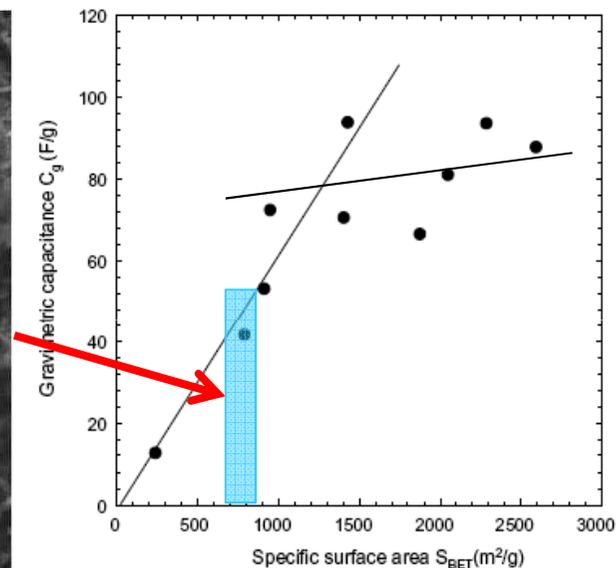
2.1 Le matériau actif : le carbone activé

Comment augmenter la capacité (charge stockée) ?

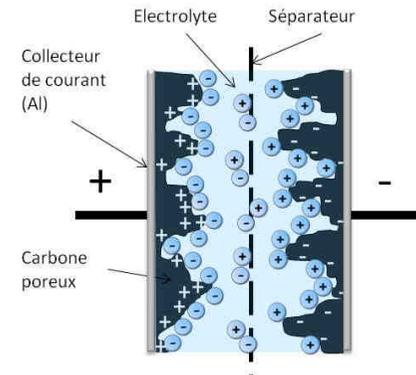
⇒ synthétiser des carbones activés de grande surface



Nanotubes de Carbone



O. Barbieri et al. / Carbon 43 (2005) 1303–1310

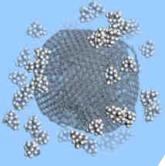


$$C_{dl} = (\epsilon_0 \epsilon S) / \delta$$

Saturation de capacité pour $S > 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ vers $\sim 100 \text{ F/g}$

~~1. Augmenter la surface spécifique des carbones (m²/g)~~

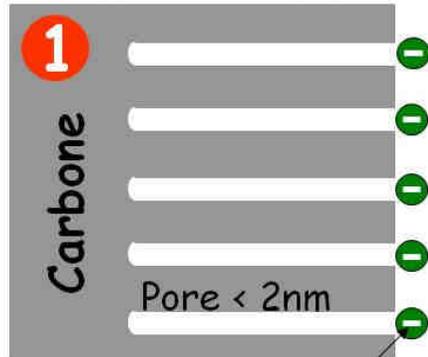
2. Rôle de la taille des pores



2.3 Les carbones poreux pour EDLCs

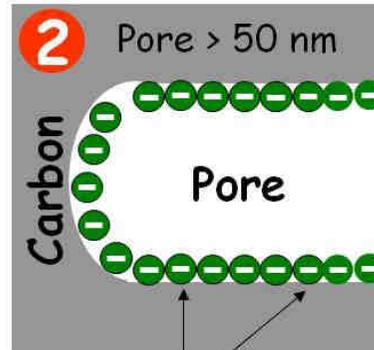
Quelle est la taille de pore optimale pour les Carbones?

Micropores: trop petits



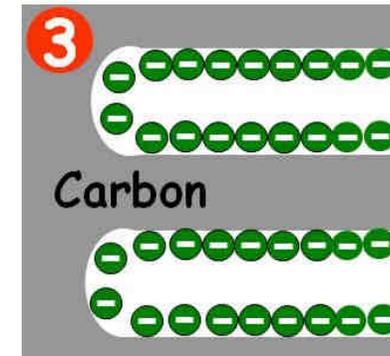
ions solvatés

Macropores: trop larges



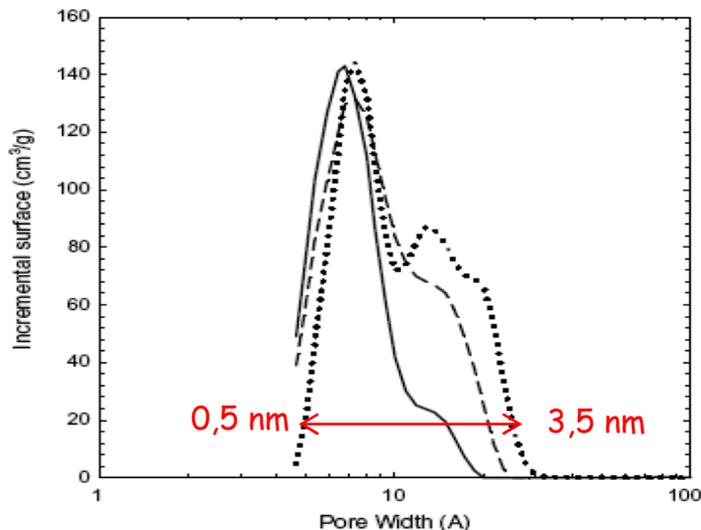
ions solvatés

Mesopores : idéaux



2 < Pore < 5 nm

→ Modèle classique utilisé depuis 20 ans : micropores inactifs

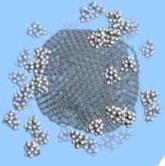


Carbones Activés (CA)

→ distribution de taille de pore (PSD)

⇒ vérification difficile avec CA

→ Besoin de nouveaux carbones



Plan

1. Les supercondensateurs

- principes
- applications

2. Les supercondensateurs carbone / carbone

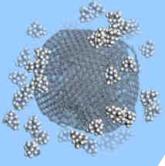
2.1 les différents formes de carbones

2.2 Carbones microporeux : les CDCs

a) électrolyte organique liquide

b) liquide ionique

3. Les supercondensateurs à base d'oxydes



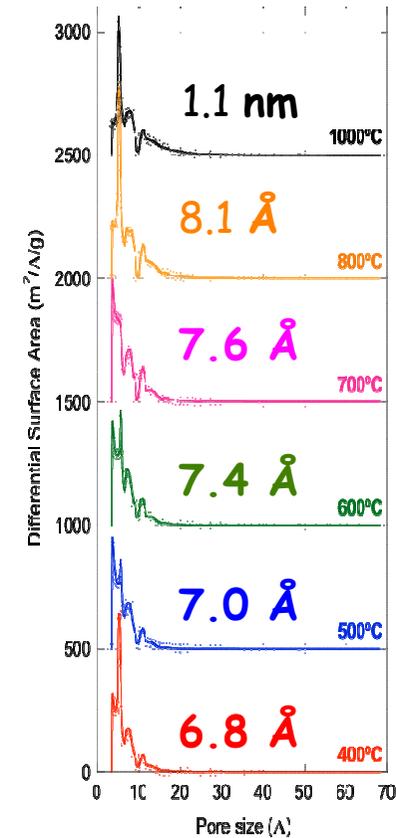
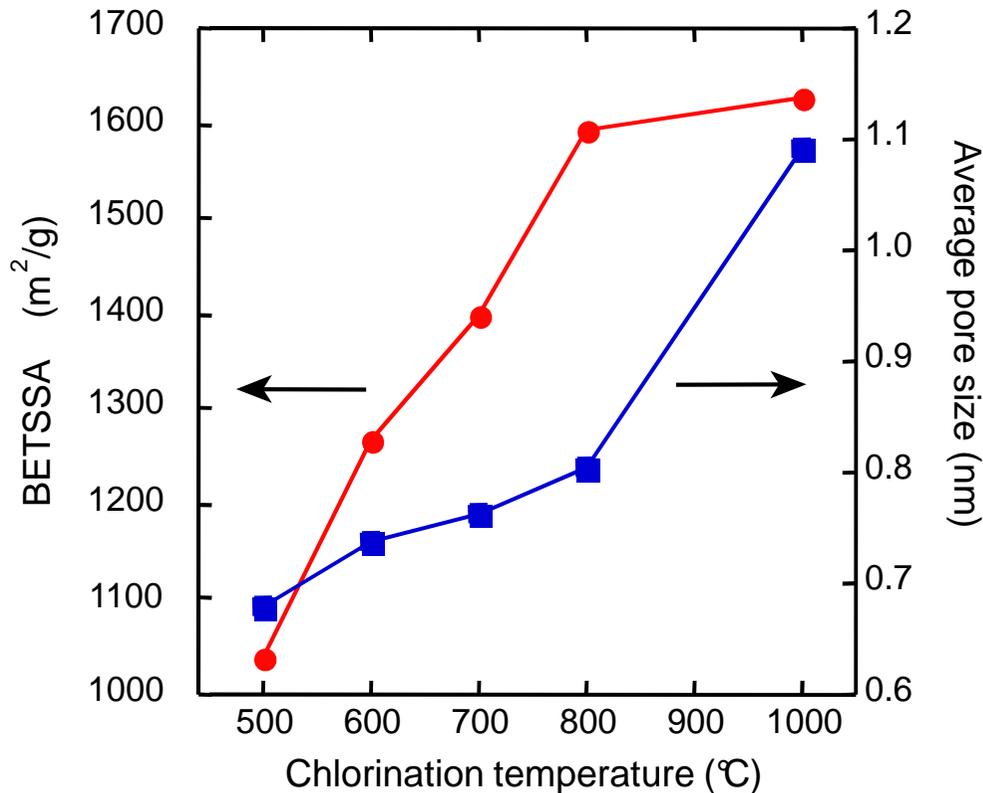
2. Les Carbones Dérivés de Carbure (CDCs)

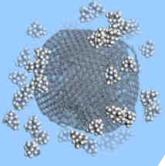
Collaboration : Prof Y. Gogotsi (USA)

Dissolution sélective du métal d'un carbure (TiC, SiC, ZrC...)



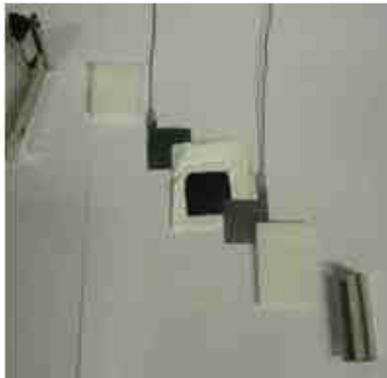
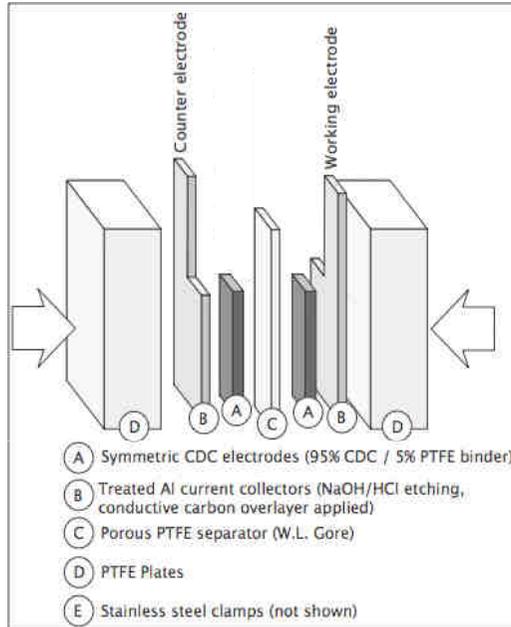
Pourquoi CDCs? → Contrôle précis de la taille de pore + PSD étroite
Pores de 0,6 à 1 nm (< 2 nm)





2.a Les tests

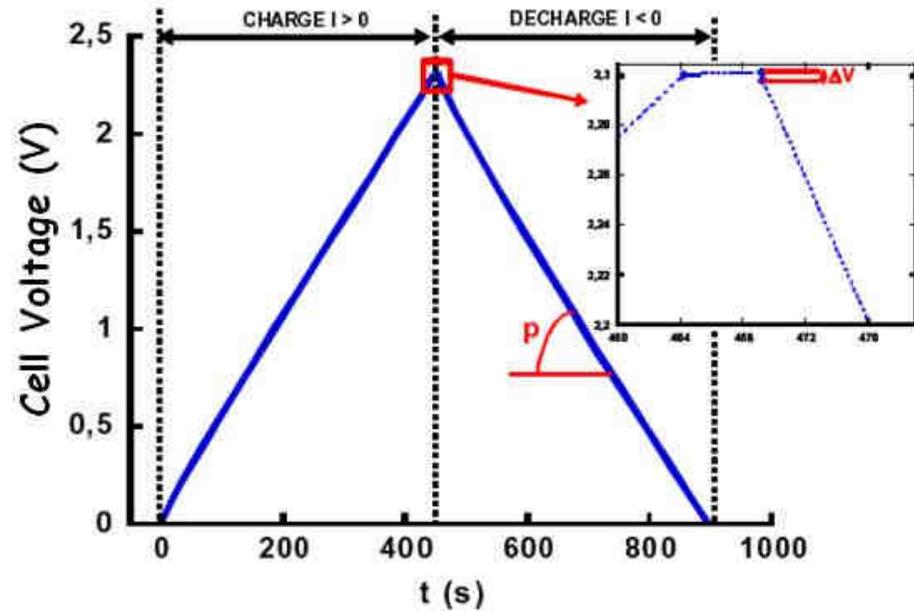
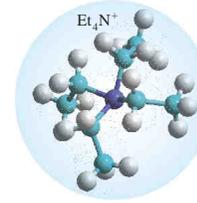
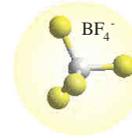
Cellules Labo



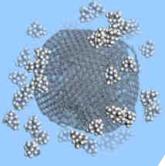
95% CDC, 5% PTFE sur feuille Al
 électrode 4cm², 15 mg/cm²

Electrolyte

(C₂H₅)₄N⁺, BF₄⁻ 1,5M in ACN



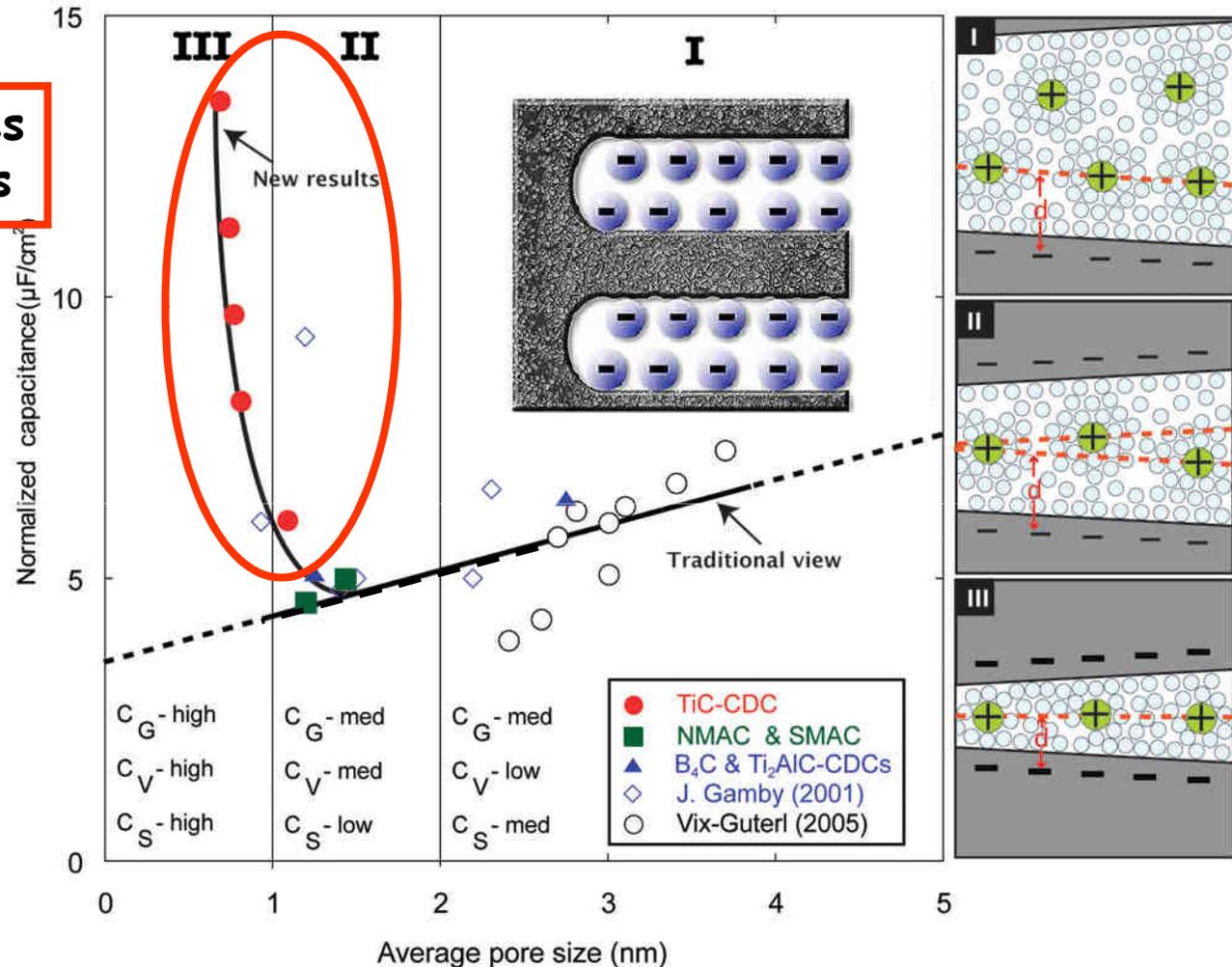
$$C = I / (dV/dt)$$



2.a CDCs: Augmentation de la capacité dans l'électrolyte AN + 1M $(C_2H_5)_4N^+, BF_4^-$

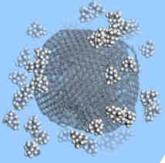
Pores < ions solvatés
accessible aux ions

Capacité \nearrow dans
les micropores
(+50%)



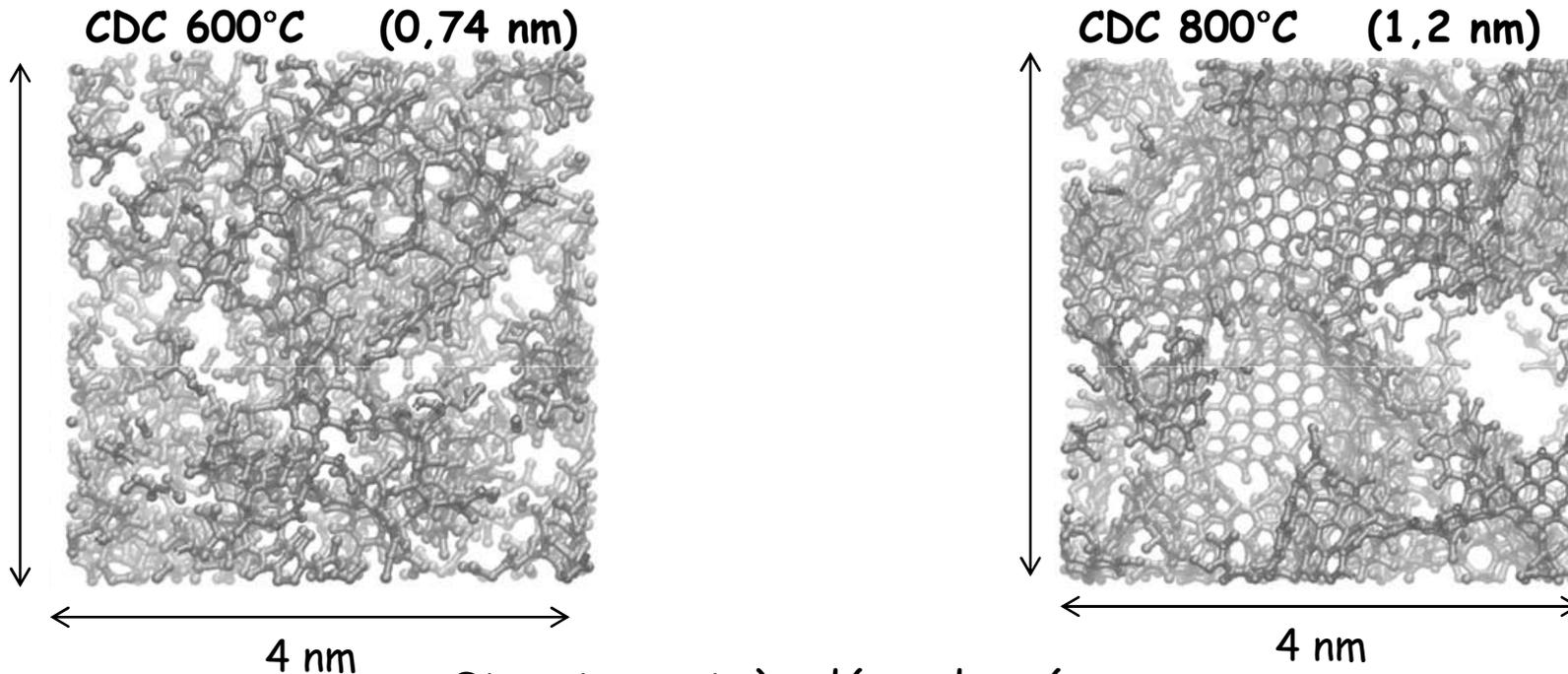
Hypothèse:

→ micropores accessible par déformation de la couche de solvation



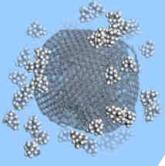
2.a Structure des CDCs ?

Modélisation par Quenched Molecular Dynamics
CDCs 600°C (0,74 nm), 800°C (0,8 nm) et 1200°C



Structures très désordonnées...
(pas de plans graphitiques, pas de pores en fente)

→ structure poreuse interconnectée, ouverte

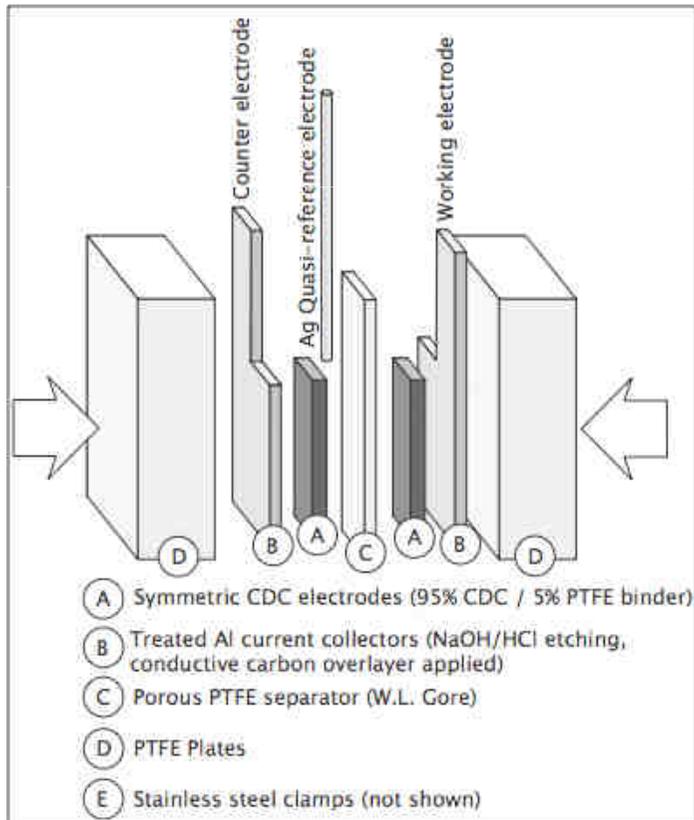


2.a Mesures 3-électrodes, électrolyte TEABF₄

Cellules 2-electrode → mesure de Ccellule

Cellules 3-électrodes → accès à C(+) et C(-)

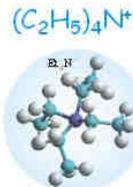
Cellule



Solvant : AN

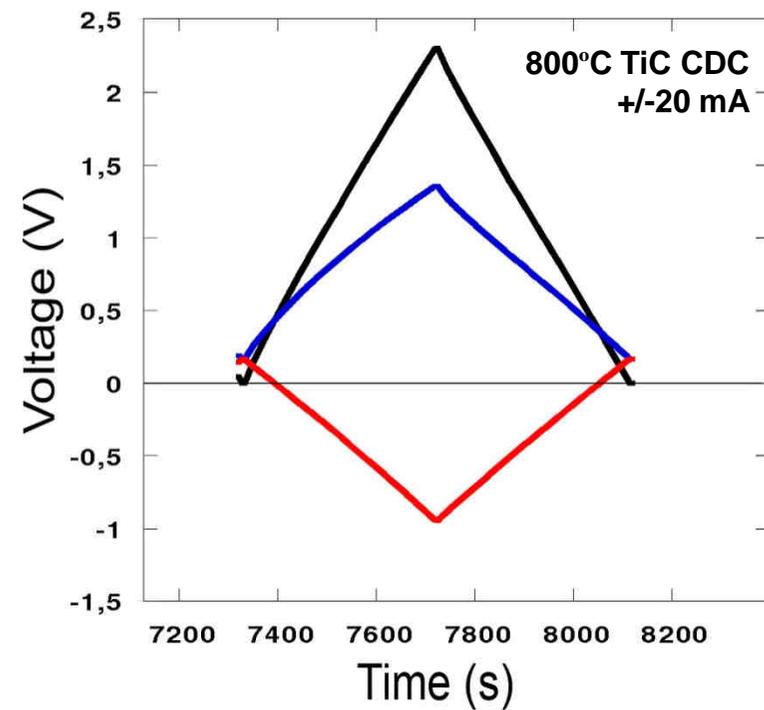


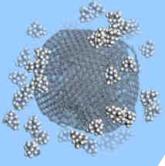
0.478 nm



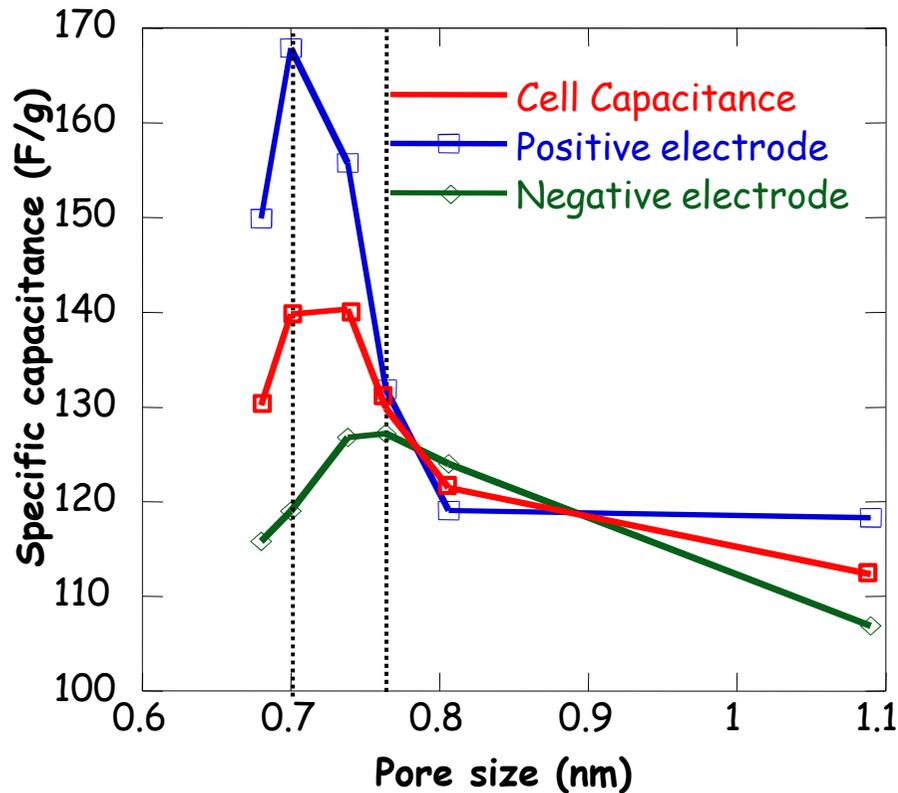
0.674 nm

Cyclage Galva.

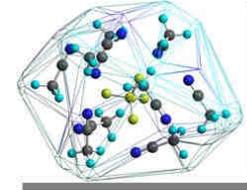
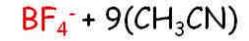




2.a Mesures 3 electrodes, AN+1,5M TEABF₄



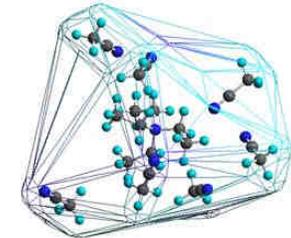
< 0.7 nm <



Diameter: 1.16 nm

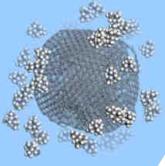


< 0.76 nm <



Diameter: 1.30 nm

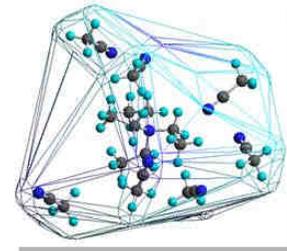
1. Adapter la taille des pores aux ions
2. Ions partiellement désolvatés pour « entrer » dans les pores
3. Cmax pour une taille donnée



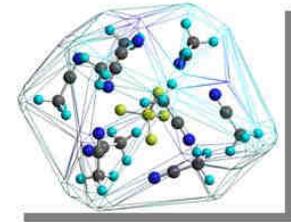
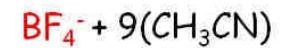
2.b Mesures en milieu liquide ionique

Cellules 3-electrodes dans $(\text{CH}_3)\text{CN} + (\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+, \text{BF}_4^-$

→ ions solvatés



Diameter: 1.30 nm



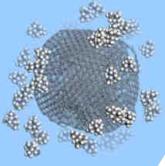
Diameter: 1.16 nm

Liquides Ioniques:

→ Pas de solvant (sels fondus)



Etude du comportement électrochimique des CDCs en ILs

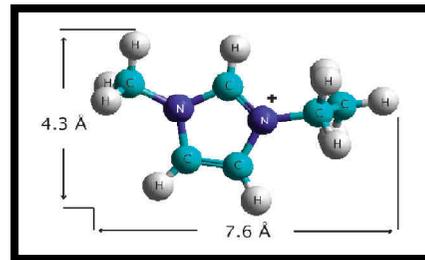
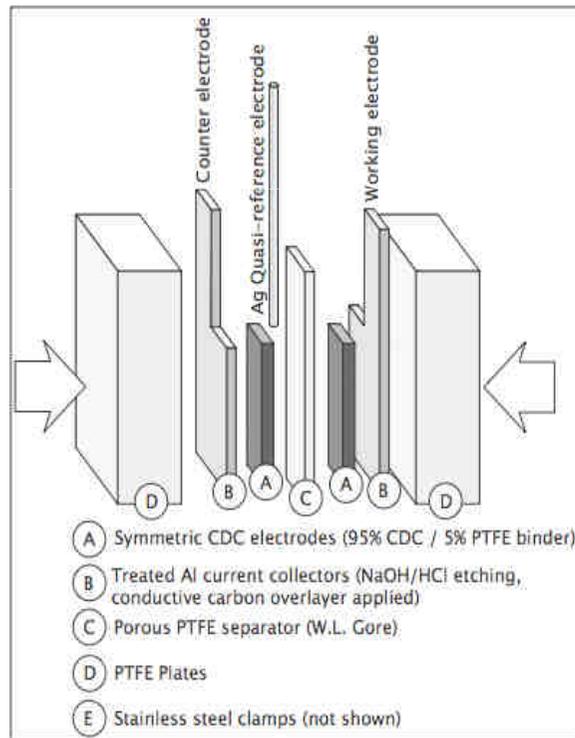


2.b Cellules 3-electrode dans EMI-TFSI

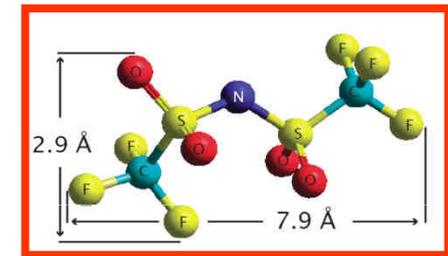
Electrolyte

Ethyl-MethylImmidazolium-TriFluoro-methane-SulfonylImide (EMI-TFSI)

Cellules Labo



EMI⁺



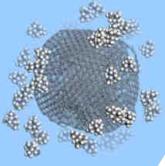
TFSI⁻

EMI⁺ : 0,76 nm (longueur)

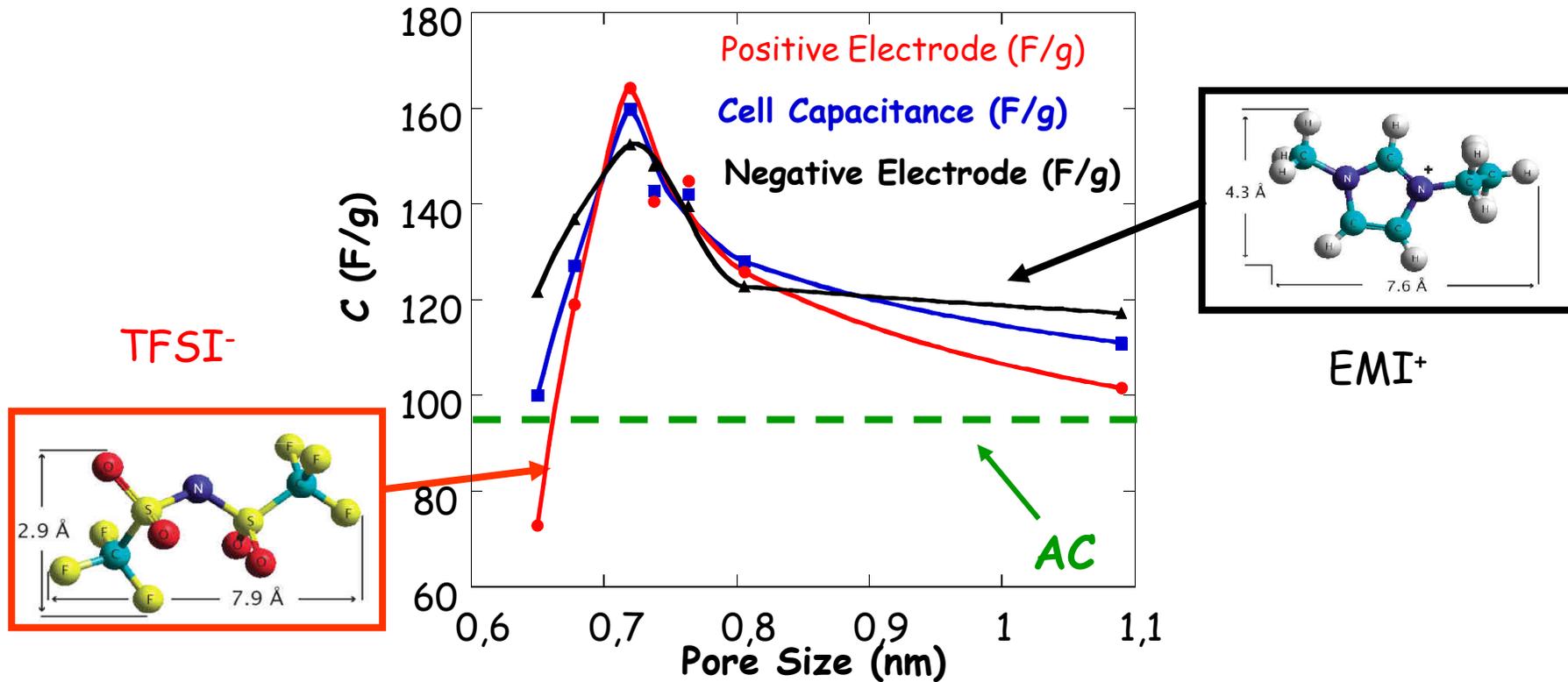
TFSI⁻ : 0,79 nm (longueur)

→ Tailles très proches

Temp. 60°C; Carbones: CDCs



2.b Cellules 3-electrode dans EMI-TFSI

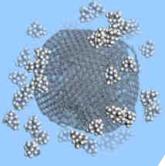


Augmentation de capacité > 50% vs Carbones Activés (AC)

Maximum ~ 0,72 nm → quand taille ion ~ taille pore!!!

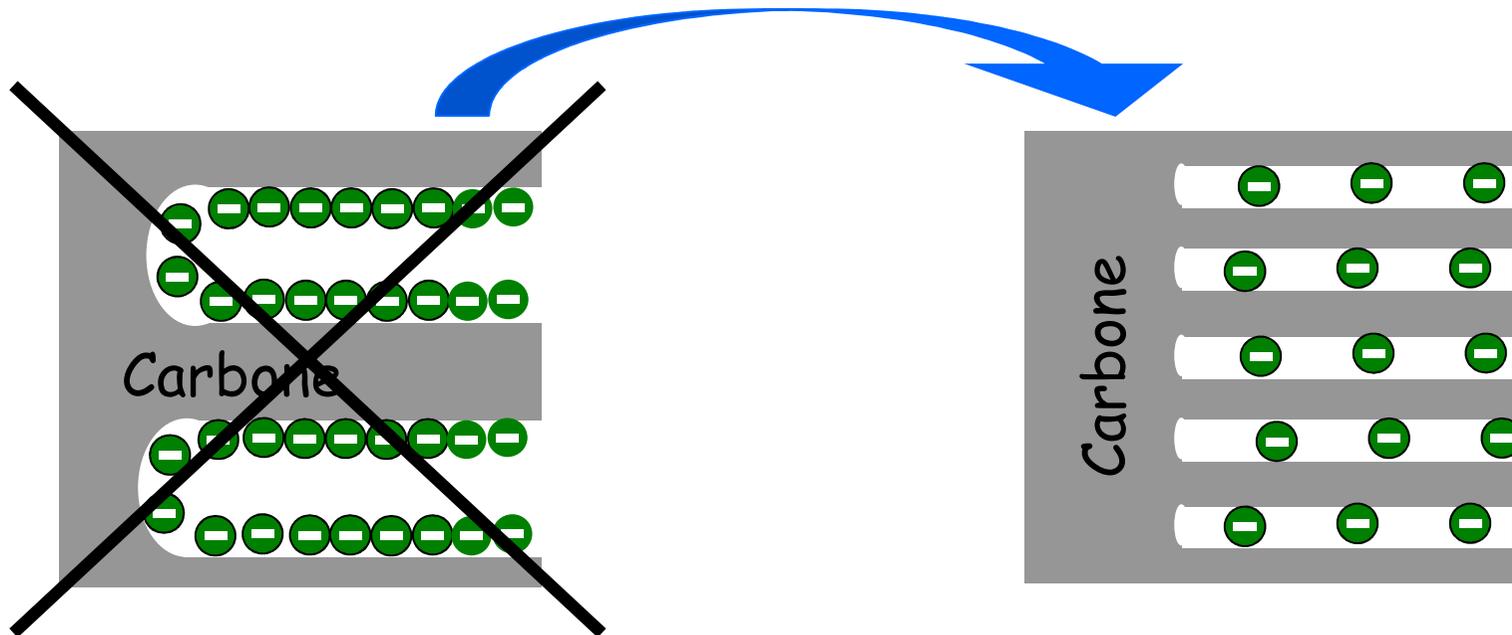
P. Simon, Y. Gogotsi Nature Materials, 7 (2008) 845-854

C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon JACS, 130 (9), 2730 -2731 (2008)



2.b Cellules 3-electrode dans EMI-TFSI

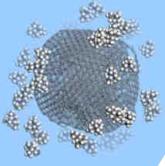
Maximum de Capacité quand taille ion \sim taille pore :



Ions alignés dans les pores = augmentation de capacité (>50%)
Double-couche dans les pores sub-nanométriques ?

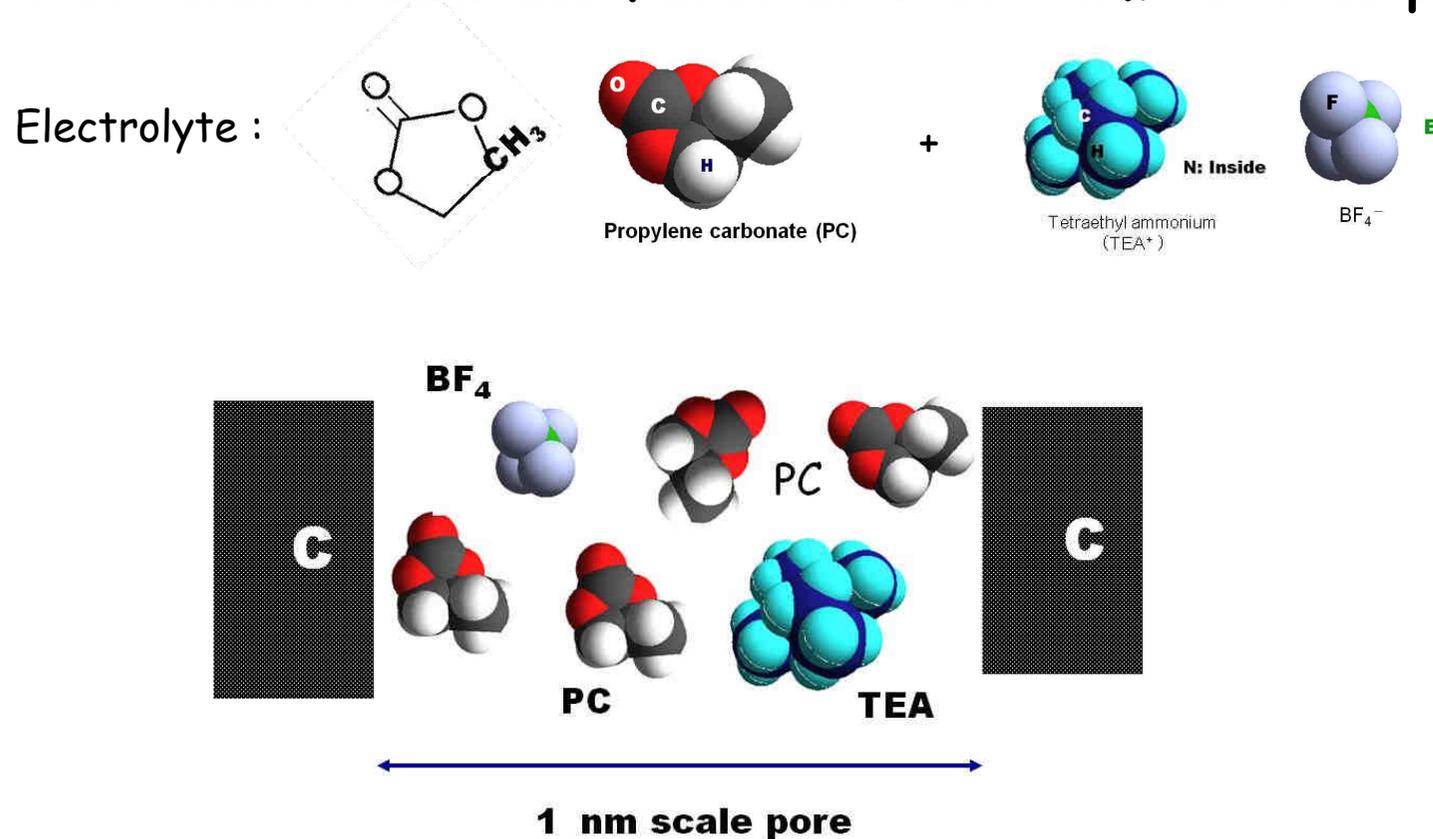
- puit de potentiel (K. Kaneko, Carbon 2009) ?
- écrantage (Kornyshev et al.?)
- exclusions de contre-ions (Shim et al.)

→ **Importance de la modélisation**

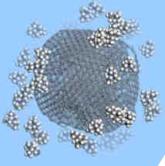


2.c Modélisation par Reverse Monte Carlo

Etude de la solvatation dans des fibres de C de 1 nm taille de pore



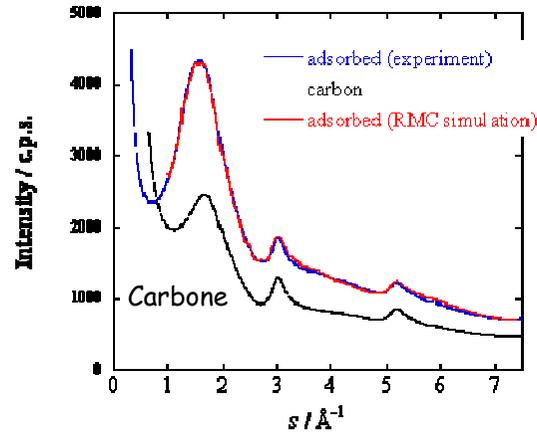
- 1) Immersion des fibres de carbone dans l'électrolyte
- 2) XRD (synchrotron) ; transformée de Fourier
- 3) Reconstruction du diffractogramme par Reverse Monte Carlo



2.c Modélisation par Reverse Monte Carlo

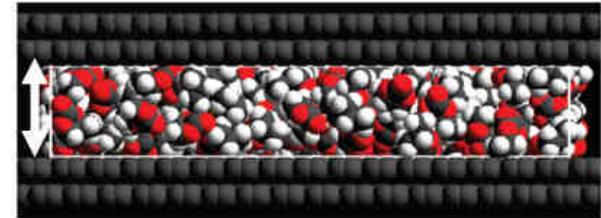
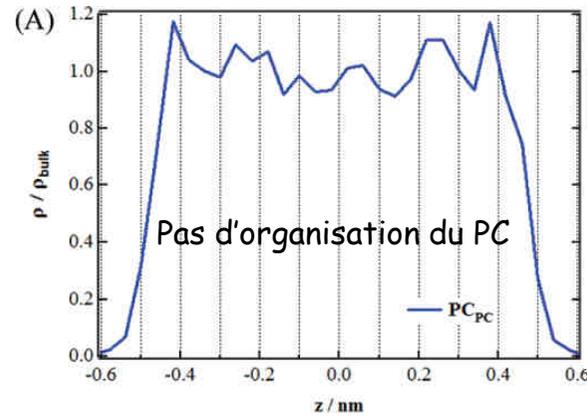
PC seul (sans sel)

XRD

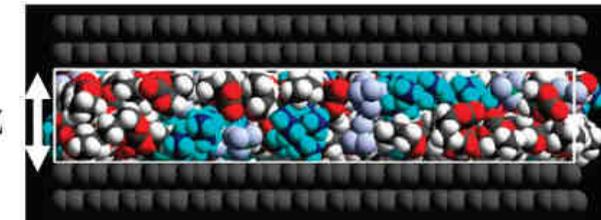
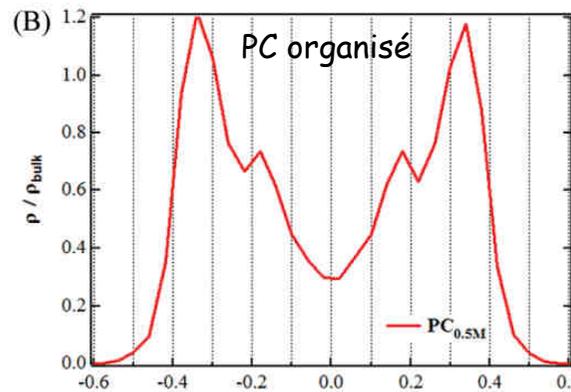
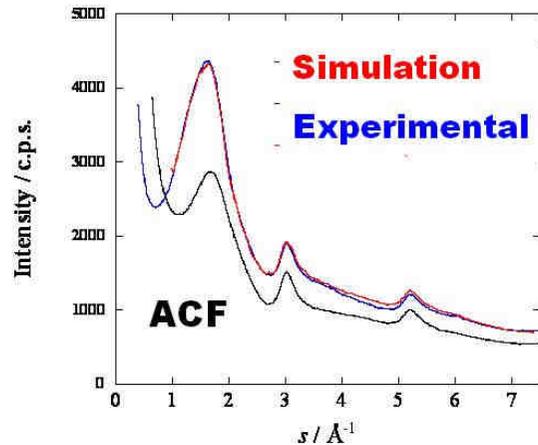


Distribution du PC selon Z

K. Kaneko et al., JACS 132, 2112 (2010)

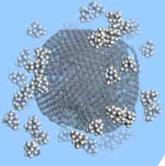


PC+sel



- Molécules de solvant concentrées sur les parois du carbone en présence de sel
- Environnement différent de l'électrolyte libre

Début d'explication sur la structure des ions dans les nanopores ... en cours...!

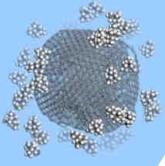


Plan

1. Les supercondensateurs
 - principes et applications

2. Adsorption dans les carbones microporeux (CDCs)
 - a) électrolyte organique liquide
 - b) liquide ionique
 - c) modélisation
 - d) films de CDC massifs**

3. Les supercondensateurs à base d'oxydes

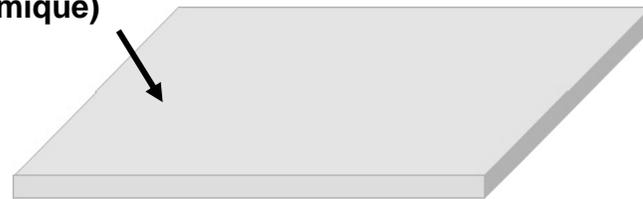


2.d Films massifs de CDCs

Micro-systèmes pour:

- alimenter des MEMS (accéléromètres)
- récupérer l'énergie (vibration)

TiC massif (céramique)

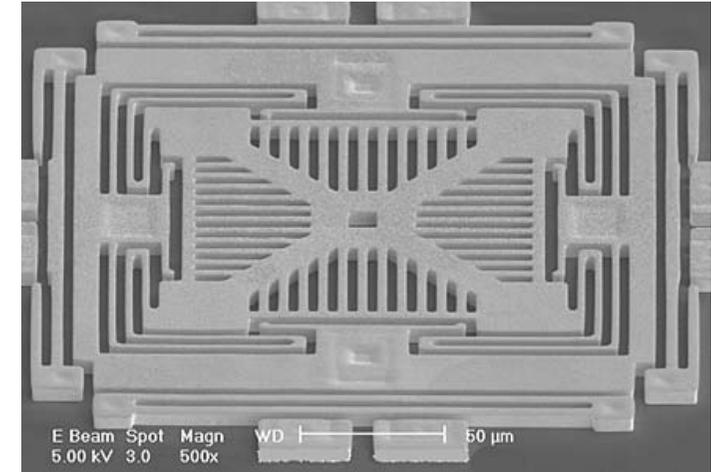
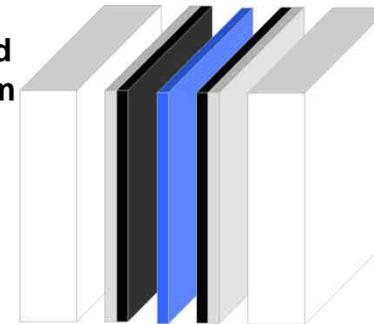


1. Chlorination @ 500°C



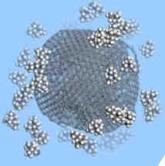
TiC derived carbon film

2. Cellule

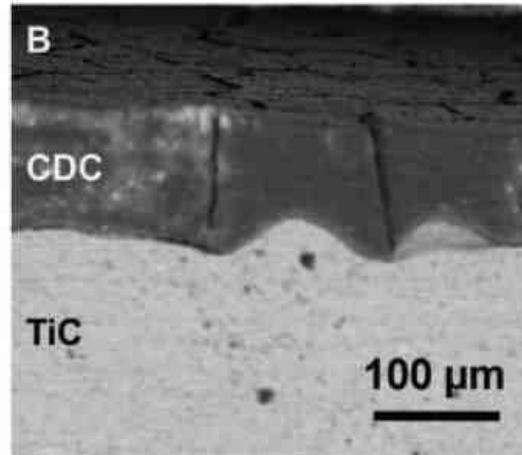
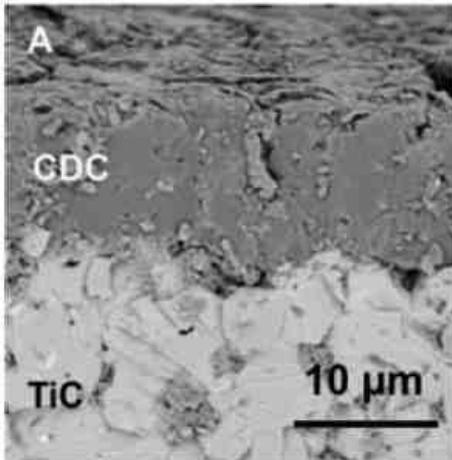


→ Pas de liant, électrode dense

- TiC plate
- CDC film
- Teflon plates
- Electrolyte + separator

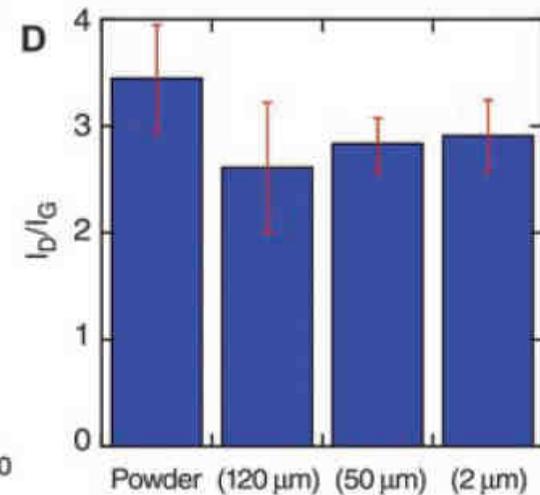
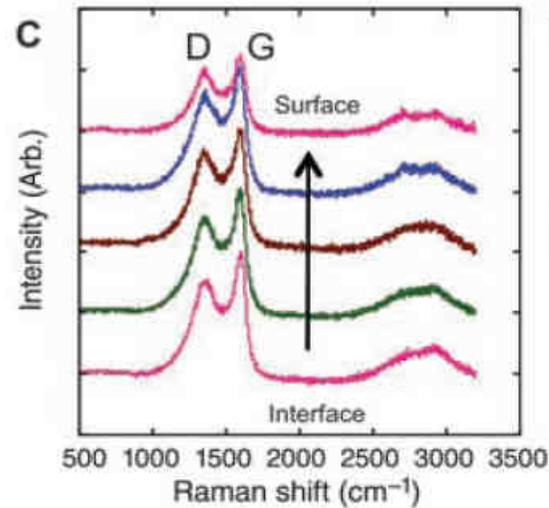


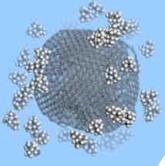
2.d SEM et Raman



Films craquelés
mais adhérents

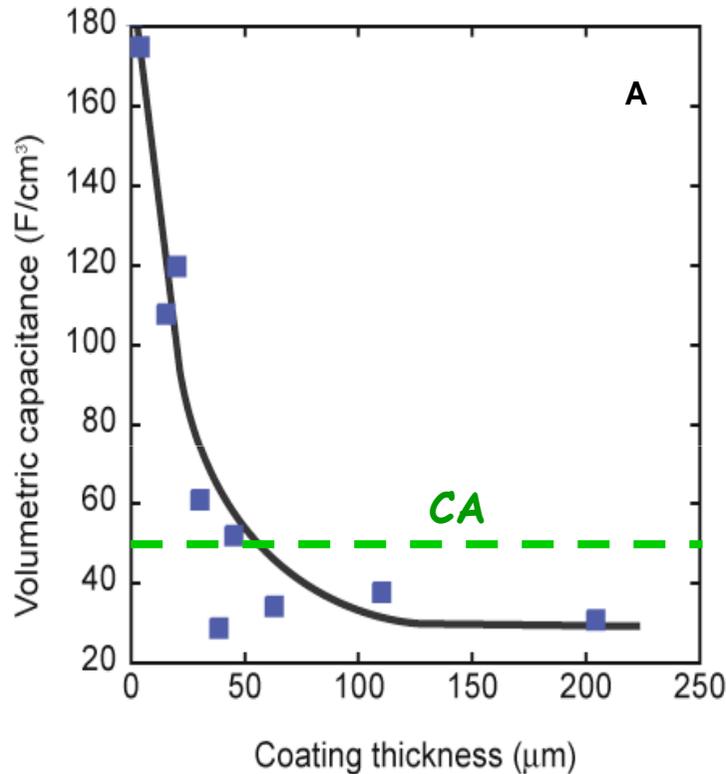
Spectres Raman
similaires dans
l'épaisseur du film



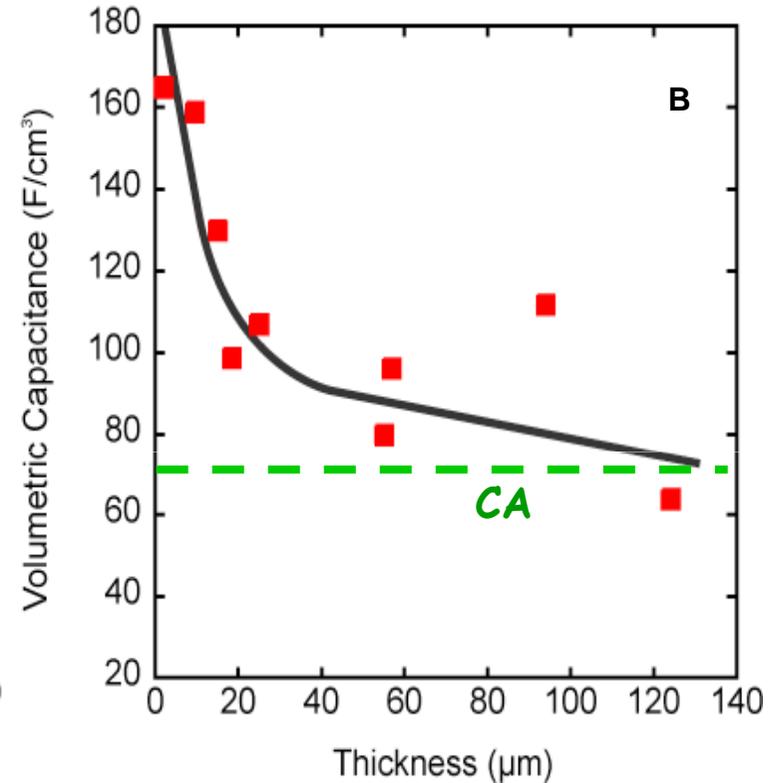


2.d CDCs films : Capacités volumiques

ACN + 1M NEt_4BF_4

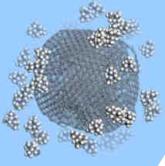


H_2SO_4 1M

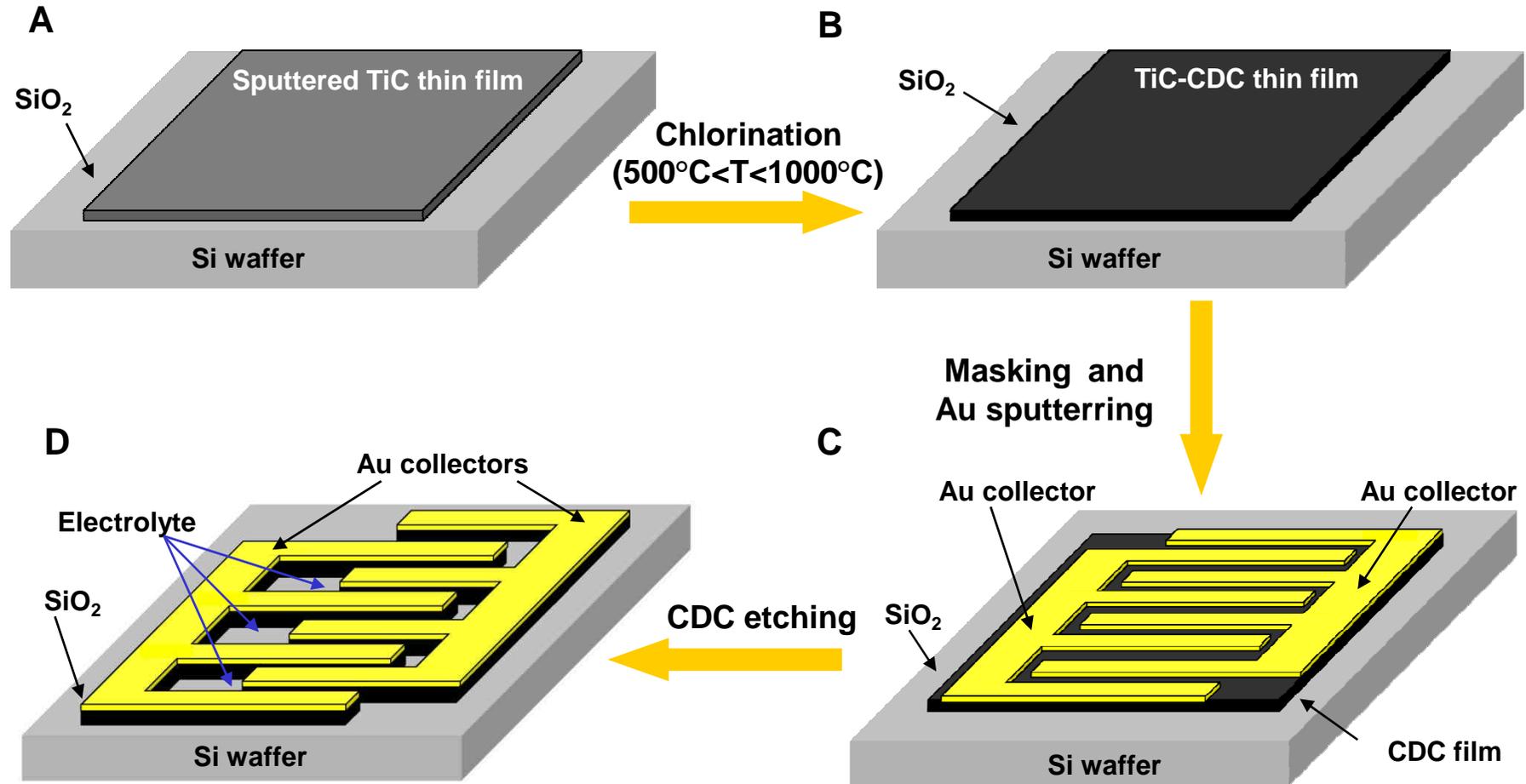


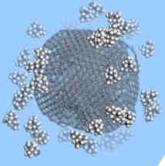
Capacité volumique $180 \text{ F}/\text{cm}^3$ pour $e = 1 \mu\text{m}$ ($\text{CA} = 50 \text{ F}/\text{cm}^3$)

→ Films minces de haute densité d'énergie (+300% !!!)



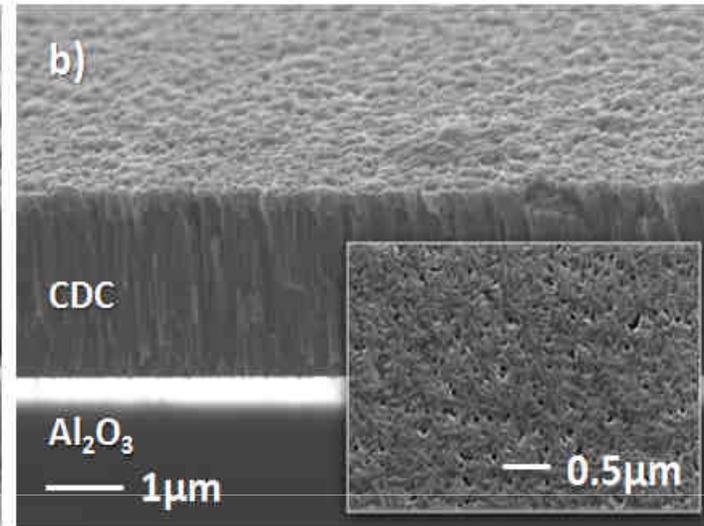
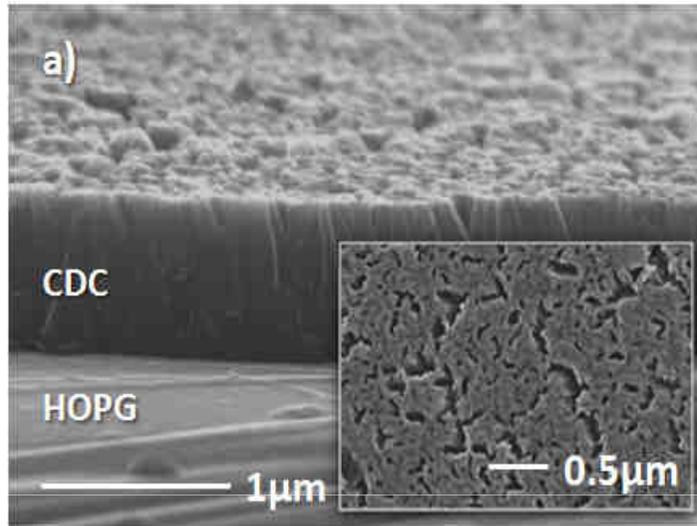
2.d CDCs films : vers SC intégrés sur Si ?



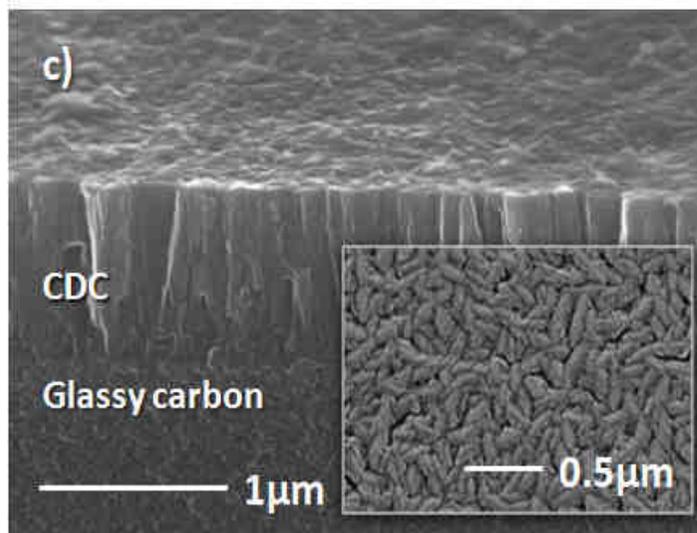


2.d Films minces de CDC sur ≠ supports (PVD)

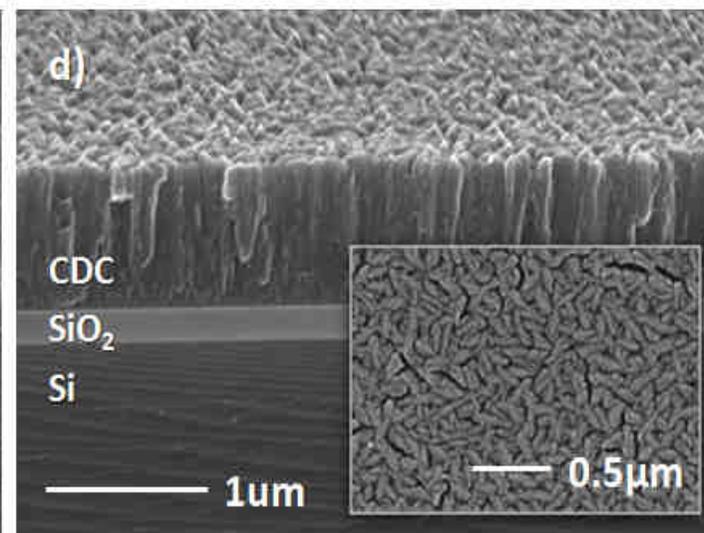
Préparés
@ 500°C



400°C

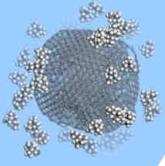


300°C



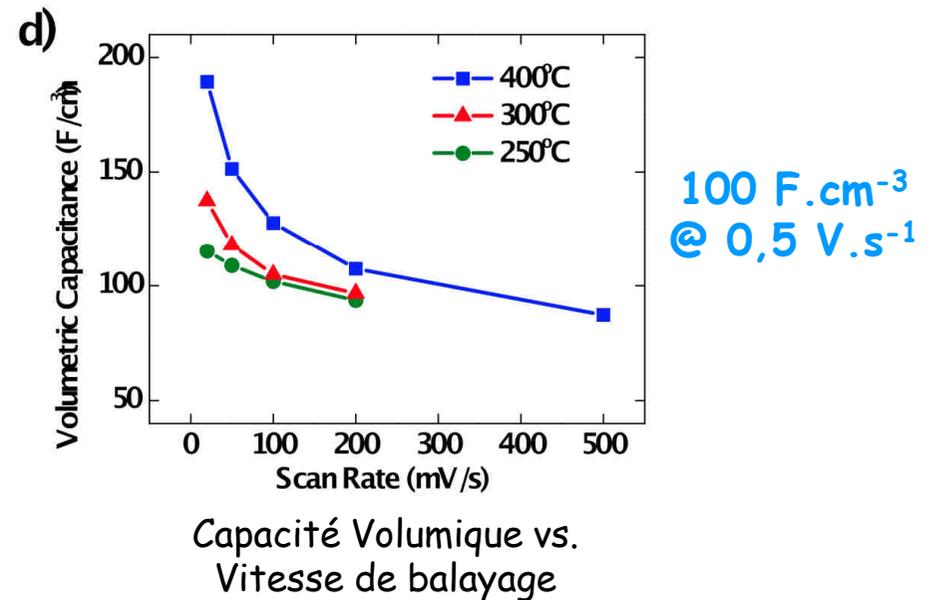
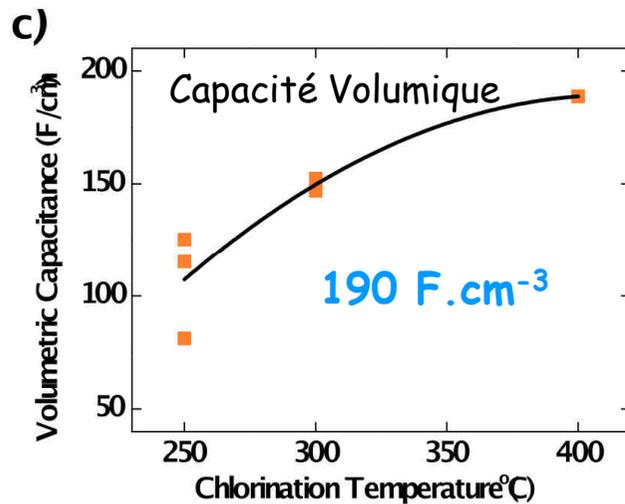
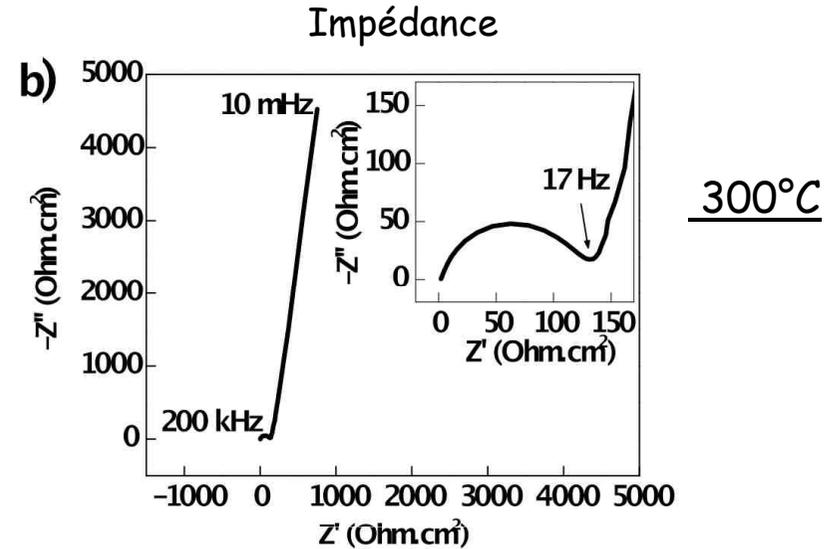
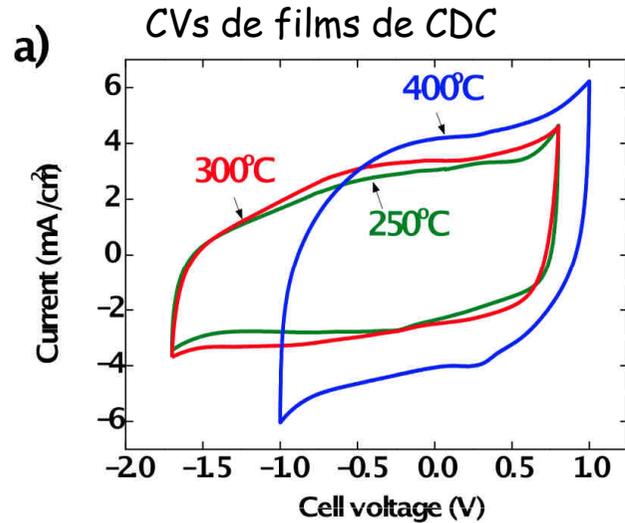
300°C

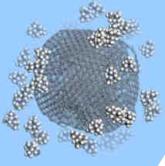
Plusieurs types de substrats peuvent être utilisés...



2.d Couches minces CDC: Electrochimie

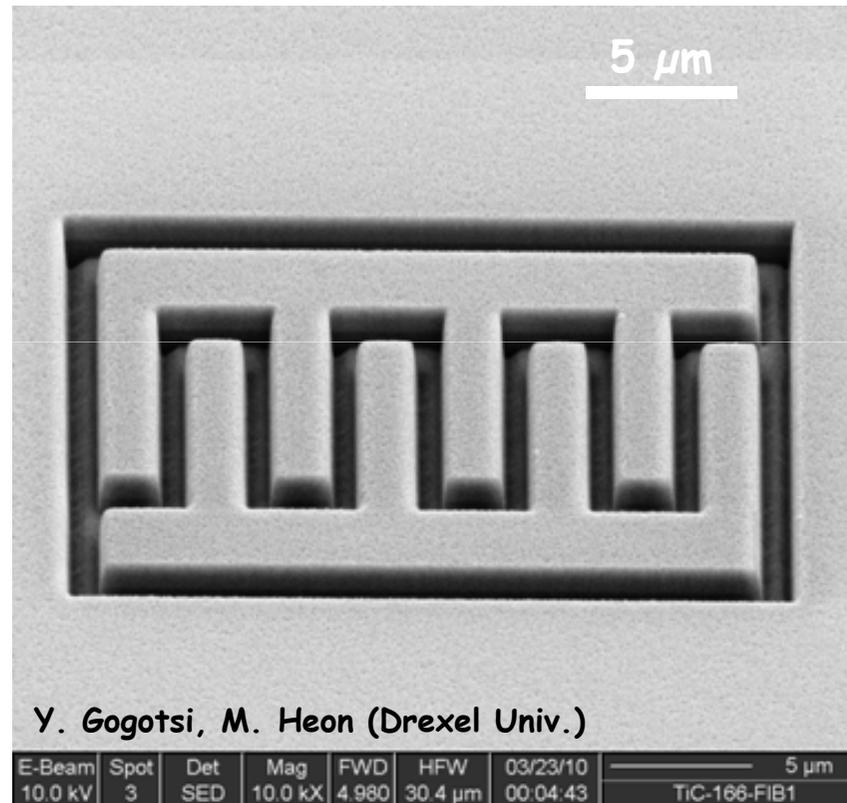
TEA-BF₄
dans ACN



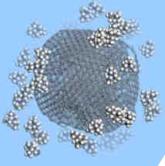


2.d Essais de gravure Laser...

**Patterning (FIB) ; 2 électrodes
inter-digitées.**



→ **Application :**
micro-systèmes intégrés sur Si de haute densité d'énergie

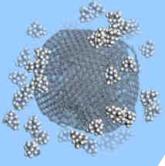


Plan

1. Les supercondensateurs
 - principes et applications

2. Adsorption dans les carbones microporeux (CDCs)
 - a) électrolyte organique liquide
 - b) liquide ionique
 - c) modélisation
 - d) films de CDC massifs

3. Les supercondensateurs à base d'oxydes



3. Autres types de supercondensateurs

Prochains Défis pour les Supercondensateurs

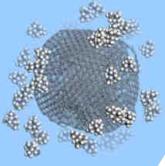
Augmenter la densité d'énergie ($E = 1/2 C.V^2$) > 10 Wh/kg
→ $t_{\text{décharge}} > 10s$

1. Augmenter la capacité des carbones

Travailler sur l'interface carbone / électrolyte

→ relation taille des pores / taille des ions

2. Augmenter la tension de fonctionnement

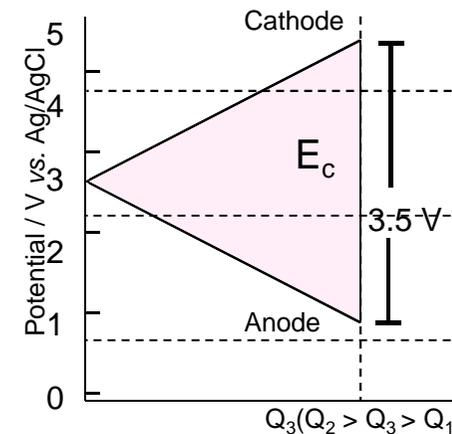
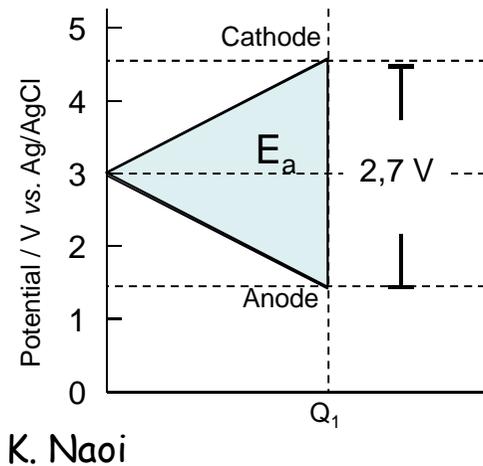


3. Autres types de supercondensateurs

2. Augmenter la tension de fonctionnement

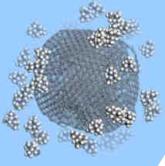
a) Nouveaux électrolytes :

→ Mettre au point des électrolytes stables à haut potentiel



Liquides ioniques : ΔE max = 4 V MAIS peu conducteurs ; OK pour $T > 30^\circ\text{C}$

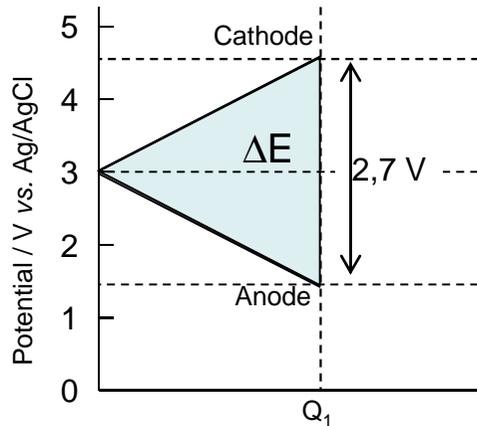
Travaux sur les électrolytes organiques : remplacement AN
Electrolytes aqueux : C/C avec ΔE max = 2V



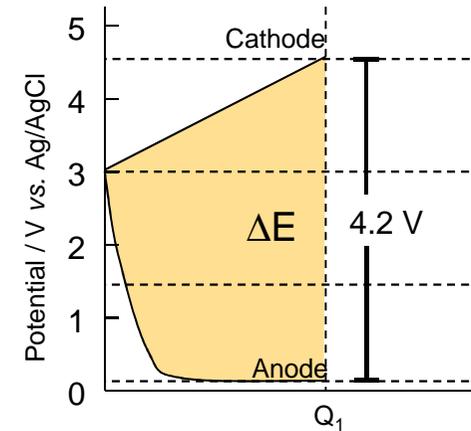
3. Les systèmes hybrides (asymétriques)

b) Systèmes hybrides :

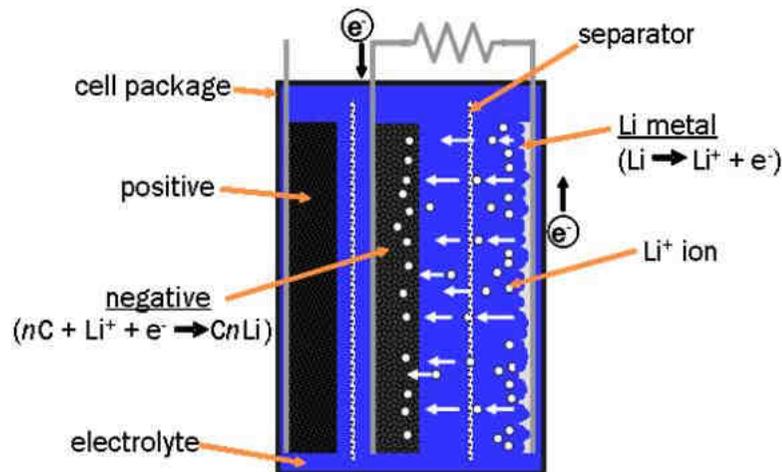
Associer une électrode de carbone à une électrode faradique (type batterie)



Ex. Anode Li-ion



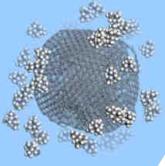
Le "Li-ion capacitor"



Cell Voltage (V)	C (F) / Ah	Energy (Wh/kg)	R_1 kHz ($m\Omega$)	R_{DC} ($m\Omega$)	Power max. (kW/kg)	W. (g)	Vol. (mL)
3.8 - 2.2	2200 / 1	14	1.4	2.3	10	208	124

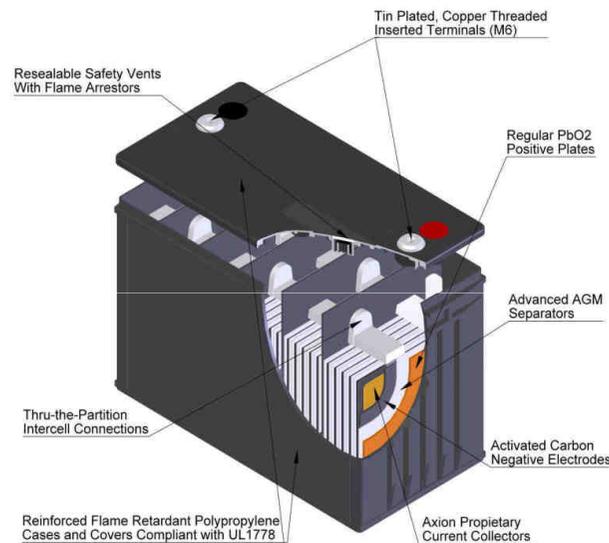
Energie augmentée mais :

- durée de vie limitée
- vitesse de recharge limitée

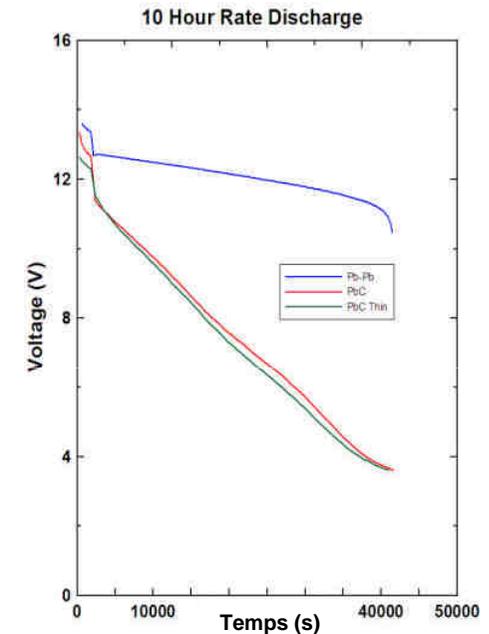
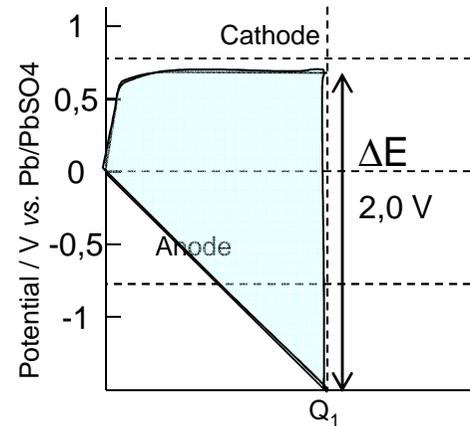


3. Les systèmes C / PbO₂ et C / NiOOH

c) **Systèmes hybrides en milieu aqueux :** Le système Carbone / PbO₂
Accumulateur au plomb Pb/PbO₂ : peu performant (énergie, puissance) mais bas coût
→ Remplacement de la négative pour augmenter la puissance



Axion Power PbC® battery (www.axionpower.com)



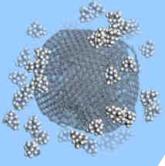
→ Solution pour applications stationnaires

Le système Carbone / NiOOH : remplacement de la négative de Cadmium dans Ni/Cd



Fonctionne en milieu alcalin ; application démarrage à froid des moteurs

<http://www.saftbatteries.com>

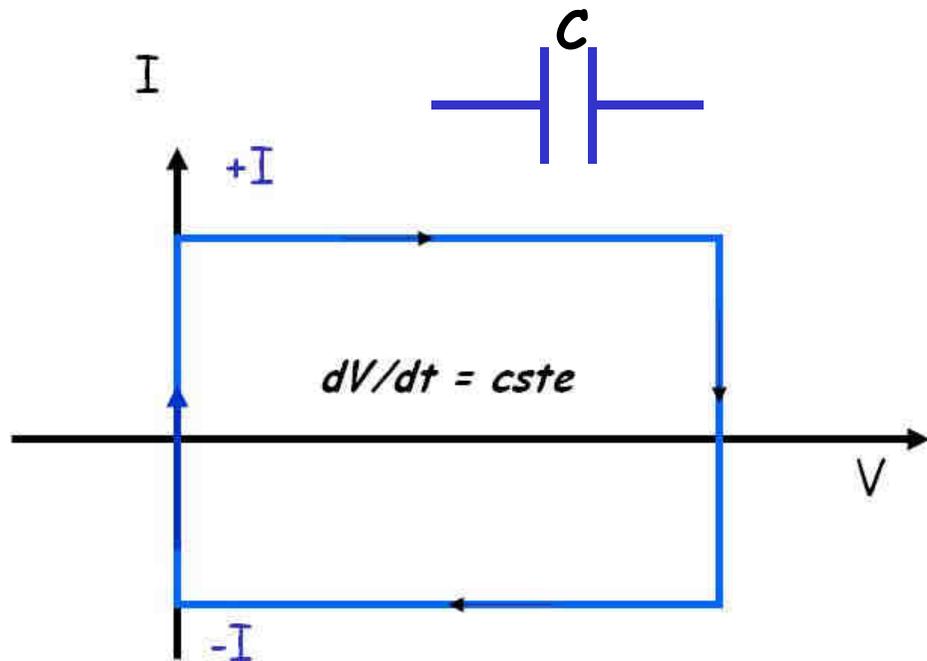


3. Le système C / MnO₂

c) Systèmes hybrides en milieu aqueux :

Les systèmes Carbone / MnO₂

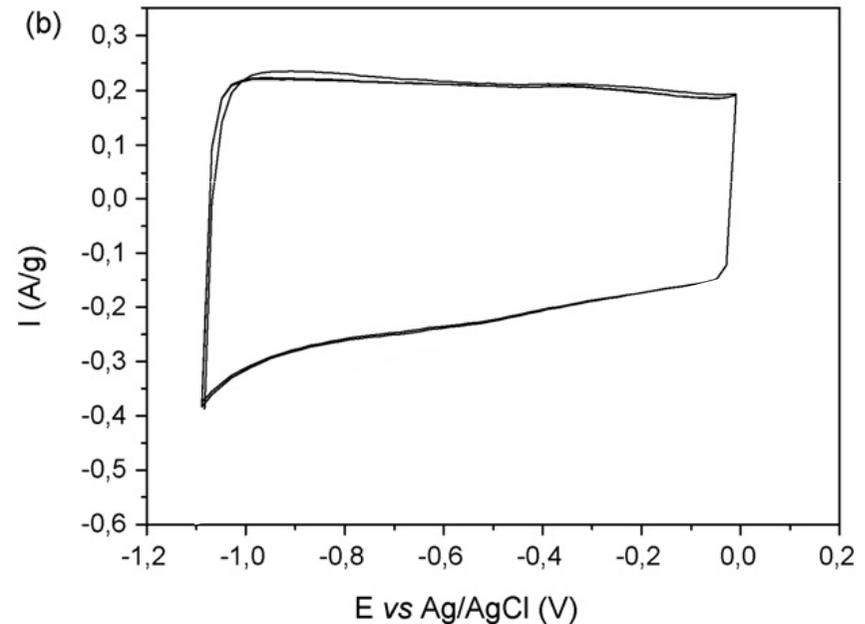
Voltammétrie d'un condensateur parfait

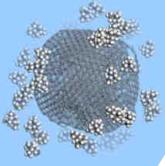


$$I = C \times (dV/dt)$$

Réponse capacitive = CV rectangulaire

Voltammétrie d'une électrode de carbone en milieu aqueux (K₂SO₄ 0,5M)





3. Le système Carbone / MnO₂

c) Systèmes hybrides en milieu aqueux :

Les systèmes Carbone / MnO₂

MnO₂ : stockage électrochimique

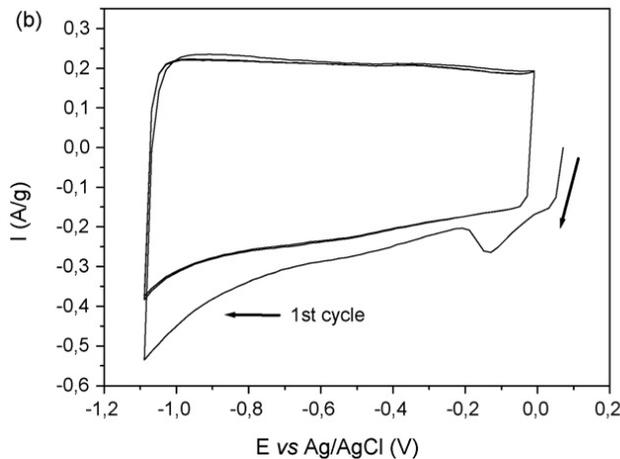
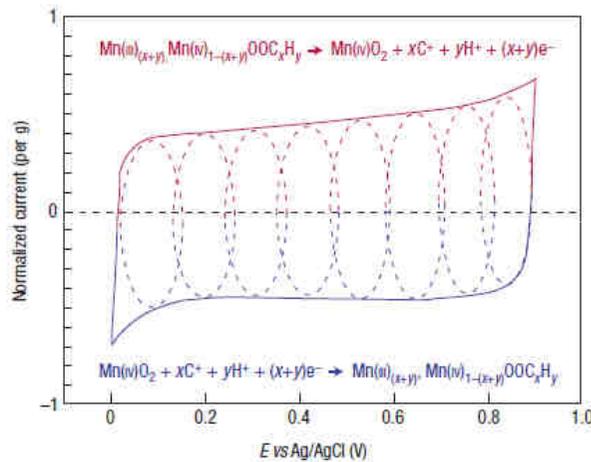


Mais réaction rédox très rapide, de surface



MnOOH_x

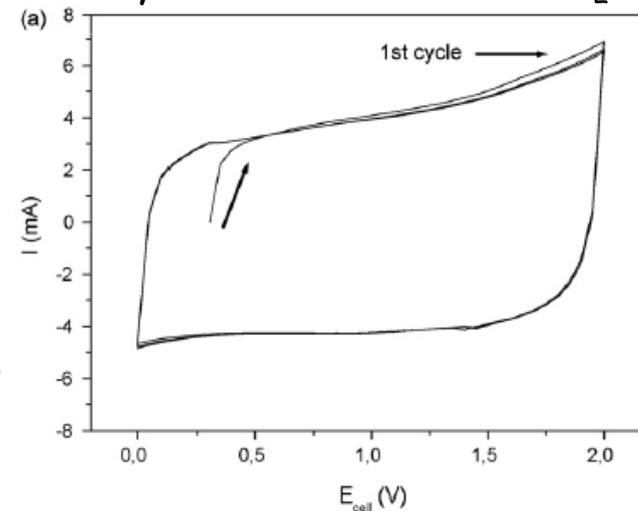
Comportement "Pseudo-capacitif"



MnO₂ (positive)

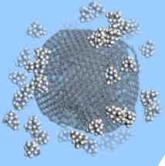
Carbone (negative)

Système Carbone / MnO₂

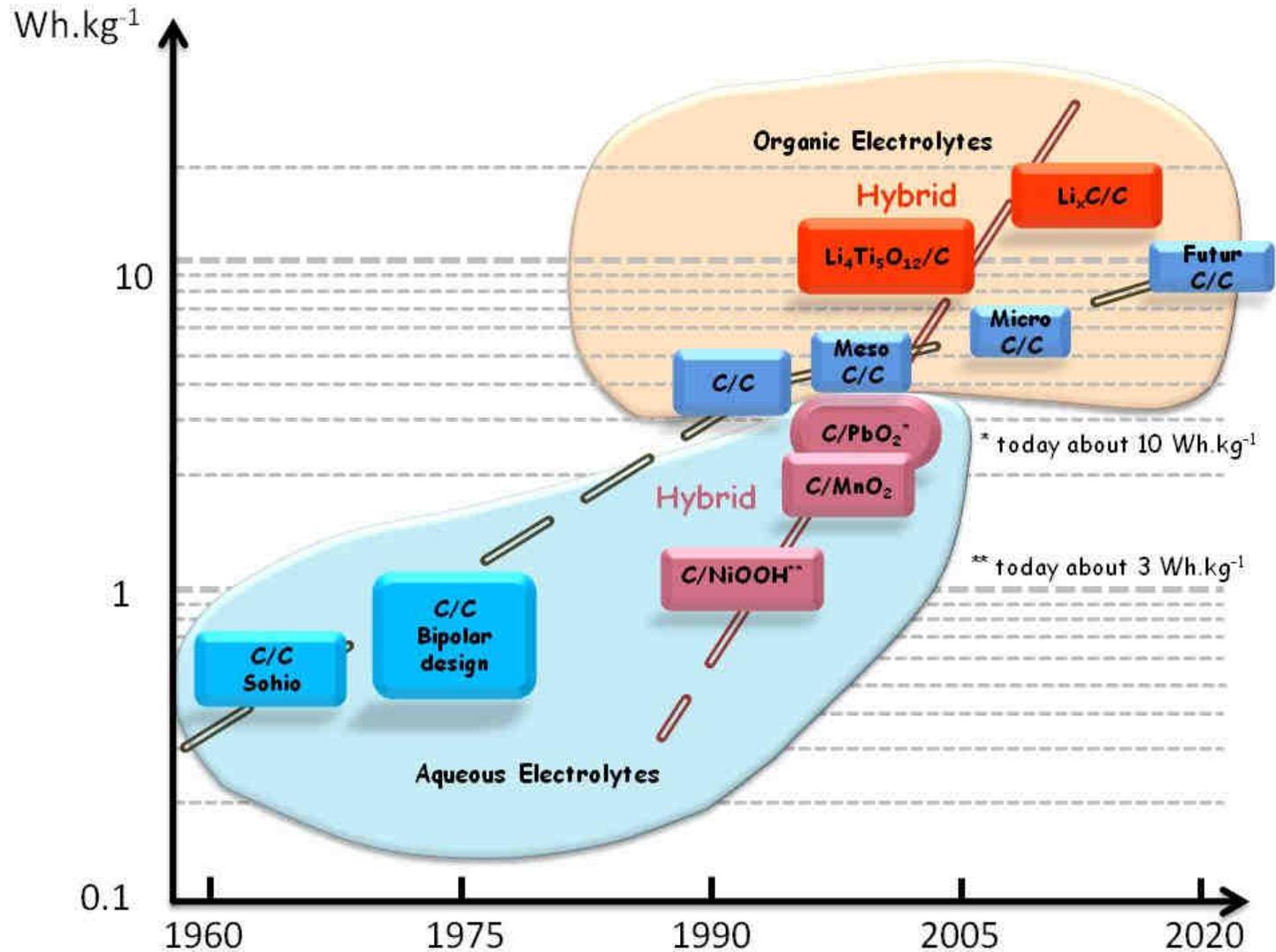


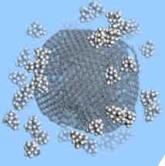
ΔV max \approx 1,5V (milieu aqueux), mais bas coût
 → Alternative pour applications spécifiques

Travaux T. Brousse (IMN), F. Favier (IGC)



Evolution des performances des systèmes





4. Conclusions

Les supercondensateurs à base de carbone (EDLCs)²⁰

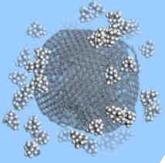
1. Stockage électrostatique en surface ; pas de réaction rédox;
2. Forte P (10 kW/kg) et E = 5Wh/kg ; durée de vie > 10⁶ cycles
→ complémentaire aux batteries (énergie)
3. Récupération énergie (cinétique - freinage -, potentielle ...)

Carbones Microporeux (CDCs) pour les EDLCs

1. Augmentation de capacité grâce à la désolvatation partielle
→ double la capacité volumique ; pas de limitation en puissance
2. Capacité exacerbée quand taille pore ≈ taille ion ; mécanisme ?
→ besoin de modélisations couplées aux expériences (in-situ)
3. Micro-supercondensateurs pour MEMS ou récupération
→ μ -Sc de grande densité d'énergie (x3) avec C microporeux

Systèmes hybrides pour augmenter l'énergie :

1. Carbone / MnO₂, carbone PbO₂ en milieux aqueux : solution faible coût
2. Couplage avec électrode à intercalation de Li : forte E mais pb cyclabilité



THANKS

PUF



ATUPS



CIRIMAT

P.L. Taberna, B. Daffos,
A. Balducci, R. Dugast, P. Huang,
E. Iwama, C. Largeot, R. Lin
C. Portet, J. Ségalini

Drexel University (Philadelphia)

Y. Gogotsi,
J. Chmiola, M. Heon, C. Perez
V. Pressler, Jake Mc Donough

LAAS-CNRS

M. Brunet, D. Pech

Autres...

P. Mattesco, J. Dalenq (EADS-Astrium)
J.P. Bellomo (Alstom), J.F. Cazaux (SkyLab)

Shinshu Univ. (Nagano)

K. Kaneko

Tokyo Univ.

K. Naoi