気相成長炭素繊維を負極に用いるリチウム二次電池と TEMによる動作メカニズムの解析

正 員 遠藤守信 (信州大)
 非会員 雀部豊 (信州大)
 非会員 稲垣道夫 (北海道大)

正 員 中村順一 (信州大)
 非会員 高橋哲哉 (信州大)

Lithium secondary battery using vapor grown carbon fibers as a negative electrode and analysis of the electrode mechanism by TEM observation

Morinobu Endo, Jun-ichi Nakamura, Member, Yutaka Sasabe, Tetsuya Takahashi, Non-member (Shinshu University),
 Michio Inagaki, Non-member (Hokkaido University)

Lithium secondary batteries using carbon as negative electrode based on Li insertion have been developed. In the present paper vapor-grown carbon fibers (VGCF), as an ideal carbon material in structure, with different crystallographic structure are applied as a negative electrode for the lithium secondary batteries with 1 mol LiClO_4 /propylene carbonate electrolyte. The battery performances of the fibrous electrode are characterized as a function of the microscopic structure of the carbon fibers. And the c-axis repeat distances of the TEM pictures of lithium charged as well as the host carbon fibers are treated by using image analysis system. It is shown that Li are stored to form the 1st stage three dimensional intercalation compounds in well-ordered VGCF, on the contrary, in disordered VGCF electrodes Li are inserted between carbon layers. VGCF has been evaluated as one of the promising negative electrode material for Li secondary battery.

キーワード：炭素繊維，リチウム二次電池，インターカレーション，TEM，画像解析

1. まえがき

電子機器の軽量化，コードレス化に対応する高性能電源，電気自動車用電源，また環境問題など様々な要求に応え得る二次電池の開発が望まれている。中でもリチウム二次電池は理想的な電池として，各方面で活発な研究開発が行われている。リチウム二次電池の開発において，起電力，エネルギー密度など主な特性は正極に大きく依存するため，まず正極活物質の研究開発が各方面で活発に行われてきた。そして幾つか興味のある，またかつ有望な活物質が開発されている⁽¹⁾。ところが負極にリチウム金属を用いたこれらの二次電池では，リチウム金属のデンドライト析出によるサイクル特性の劣化や放電容量の低下等の問題が生じている。また最悪の場合，デンドライトがセパレータを貫通して両電極を短絡して発火する危険性があり実用電池として解決されるべき大きなテーマとなった。すなわち，リチウム電池の二次電池化に関する課題は負極にあると改めて認識され，Li 金属に代わる負極活物質の研究開発が活発

化した^{(2)~(4)}。ことに最近，リチウム金属に代わって炭素材料を負極に用い，リチウムイオンを炭素構造内に挿入，保持，放出する電池系が開発され⁽⁵⁾，デンドライトによるサイクル特性の劣化，安全面などの問題を解決して実用化が始まった。そして，Li 二次電池の重要性と，Li 金属に代わる炭素負極の有効性があいまって応用分野の拡大が大いに期待され，更なる研究開発が各方面で活発に行われている。これら電池系では正極材料として， LiCoO_2 ， LiMn_2O_4 ， LiNiO_2 等の化合物が実用化，または研究されており (1) 式に示す反応が進行する。また，Li 金属に代わる負極材料として，低結晶性から高結晶性まで，また出発原料の異なる種々の炭素材料が考えられているが，その反応は (2) 式で示される。本論文は，(2) 式が適用される炭素材料に関するものでそこでのリチウム挿入，放出の機構と電池特性，多様な構造の炭素材料におけるこれらの挙動の解明に関するものである。理想的黒鉛を負極として用いる場合の最大の Li の導入量は，第 1 ステージ黒鉛層間化合物の化学量論比 LiC_6 であるが^{(6)~(8)}，ホスト黒鉛のミク

口、マクロな構造、あるいは本研究で対象とするような電池系では必ずしも明確ではない。

ここに、 $x \leq 1$

ところで、気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon fiber ; VGCF) はその結晶化度の制御が容易に可能で、1つの理想的炭素物質とみなされている。特に高結晶性 VGCF をホストに用いることにより様々な黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compounds ; GIC) が良好に形成されることが見出されている^{(9),(10)}。さらに、VGCF をホストとしてリチウム一次、二次電池用正極材料となる GIC が良好に得られ、優れた電池特性を示すことが明らかとされている^{(11)~(15)}。高結晶性 VGCF を正極に用いたリチウム二次電池^{(13)~(15)}では、充電時に過塩素酸イオンを黒鉛層間に取り込んだ GIC を形成し、放電電位の平坦性に優れ、放電容量が大きく、また放電効率の高い電池系を構成できることを示したきた。このように、過塩素酸-GIC を応用した正極の挙動から類推して、VGCF をリチウム二次電池の負極に用いることにより、リチウムイオンを炭素構造内に挿入、保持、放出するリチウム-GIC(Li-GIC) 負極が高性能であることが期待される^{(16),(17)}。ところで、高結晶性炭素材料をホストとする Li-GIC^{(6)~(8)}の構造はX線回折により十分解明されており、また理論的にも解明されている。しかし、低結晶性炭素材料をホストとした場合、その挙動はほとんど明らかとはされていない。

かかる観点から、ここでは Li 金属に代わる負極活物質として実用上も期待される VGCF に関し、その結晶性と電池特性の関係について充放電特性、ボルタンメトリーにより検討した。また合わせて、充電により形成される Li-GIC に対し X 線回折により構造解析を行った。さらに Li-GIC の TEM 像の画像処理⁽¹⁸⁾を併用することにより、高結晶性炭素繊維だけでなく、低結晶性炭素繊維に対してその構造を解析し、Li イオンが炭素内部にどのように保持されているかを解明した。

2. 実験

<2・1> 電池構成 リチウム二次電池負極炭素材料として VGCF を用いた。これら炭素繊維の構造を表1に示した。試験用リチウム二次電池の構成は、図1に示すようにガラス製の容器の中央に試験電極となる作用極、その両端に一对のリチウム対極を配置した。この容器に後述の有機電解液を電極が十分に浸るように適量注入して実験に供した。電極特性の測定は、高純度アルゴンガスを流し、五酸化りん (P_2O_5) によって水分除去を極力行ったグローブボックス内で行った⁽¹³⁾。

表1 用いた試料の構造
Table 1. Structural parameters of the samples.

試料	熱処理温度 (°C)	直径 (μm)	層間間隔 d_{002} (Å)	結晶子の厚さ L_{c002} (Å)
NV11	1100	~0.1	~3.52	33
VGCF NV26	2600	~0.1	3.381	270

図2(a) に炭素繊維作用極の概略図を示す。ニッケルメッシュ (Nilaco製) を折り曲げ ($10 \times 10 \text{ mm}^2$)、ポリエチレンチューブで絶縁被膜したニッケル線 ($0.3 \text{ mm } \phi$; Nilaco製) を電極端子とした電極活物質ホルダーを構成した。充放電特性のための試料は、炭素繊維に 20wt.% のポリエチレンをバインダーとして加えた。そしてこのホルダーに所定量のポリエチレン混合物を挟み込み、 200 kgf/cm^2 で圧縮して作用極を形成した。またX線回折、TEM 観察用の試料は、炭素繊維のみをニッケルメッシュに袋状に閉じ込み作成した。これらを 24 時間 80°C で真空乾燥して測定に供した。また、リチウム対極はブロック状の高純度金属リチウムを薄板状に切り出し、ニッケルメッシュでサンドイッチ状に挟み圧延加工して形成した。電極端子はニッケルメッシュにあらかじめ接続したニッケル線を使用し、作用極と同様にポリエチレンチューブで絶縁被膜した。圧延加工後のリチウム対極は図2(b)の形状になる。参照電極も

図1 実験用電池の構成

Fig.1. Experimental cell.

図2 電極の構造

Fig. 2. Experimental electrodes.

リチウムとし、リボン状のニッケルメッシュにリチウムを圧着した。電解液は溶媒にプロピレンカーボネート (PC)、電解質には過塩素酸リチウム (LiClO_4 ; 富山薬品工業製、電池グレード) を使用し、その濃度は 1 M である。

<2・2> 電池特性、および Li-GIC の形成 炭素繊維負極の電池特性、Li-GIC の形成は 3 電極法により、ガルバノスタットを用いた定電流法で行った。実用電池では LiCoO_2 等の正極 / 1M- LiClO_4 -PC / 炭素負極の系になるが、ここでは負極特性を評価するために、Li / 1M- LiClO_4 -PC / 炭素負極の系で等価的に行った。この場合の電極反応は (3)、(4) 式で表される。

ここに、 n ; 自然数, $x \leq 1$

作用極に黒鉛を用いる場合、理論組成が LiC_6 であるので (2) 式で示されるが、低結晶性炭素を用いる場合、その組成は明確にされていないため、(3) 式のように $n\text{C}$ で示した。また対極は便宜的に Li とした。

測定電位はリチウム参照電極を基準とする作用電極の単極電位である。充放電電流は 30 mA/g、充放電は作用電極電位、2.8~0 V の間で行った。またボルタノメトリーは電池特性と同一の電池構成により、電極炭素繊維重量は約 1 mg とし電位走査速度 1 ないし 0.3 mV/min で行った。ただし、電池構成時の負極電位は約 3 V であり、充電により電位を所定電位まで降下させた後に測定を行った。

<2・3> X線回折測定 充電により炭素繊維負極で形成された Li-GIC は水分と反応し分解するため、X線回折測定は空気中の水分を遮断するための高分子膜に包み、測定に供した。X線の線源は $\text{CuK}\alpha$ 線である。

<2・4> TEM 観察および画像解析 GIC を実際に視覚的にとらえる手段として、透過型電子顕微鏡 (TEM) が挙げられる。黒鉛のような高結晶性炭素材料においては c 軸方向に積層した黒鉛層や、インターカレート層が確認でき、その面間隔も測定することが可能である。しかしこの面間隔に関しては X線回折測定の方がより精度の高い測定が可能である。これらに対し、黒鉛化度の非常に低い非晶質な炭素材料に関しては、X線回折測定ではブロードなピークが得られるのみで、十分な測定精度を得ることが困難である。そのため、これら炭素材料に対しては多くの情報を有す TEM 像が有効である。TEM 像には多くの定性的な情報が含まれるが、これを定量化するために画像処理が用いられている⁽¹⁰⁾。ここでは加速電圧 400kV により TEM 像を得た。これを ITV カメラを介してワークステーションに入力し、画像解析システム TOSPIX-s (東芝製) により処理を行った⁽¹¹⁾。これら一連の画像解析装置を図 3

図3 画像処理システムの構成
Fig. 3. Image analysis system.

に示す。

3. 結果ならびに考察

<3・1> 充放電特性 図4に VGCF 負極の第2サイクルの充放電特性を示す。NV11 電極の充電曲線は約 1.35 V (対 Li 参照電極) まで降下した後、徐々に電位が低下し 0 V に近づく。また 0 V 付近で充電電位の平坦部が存在する。これらはサイクリックボルタモグラムと対応することができる。図5(a) は NV11 電極の第2サイクルのボルタモグラムである。電池構成時の電極電位は約 3 V であるが、

図4 NV11, NV26 電極の充放電特性
Fig. 4. Comparison of charge-discharge characteristics for the carbon and graphite fiber negative electrodes, respectively.

図5 (a) NV11 電極のボルタモグラム
Fig. 5. (a) Voltammogram of the carbon fiber electrode (NV11).

充電によって電位を 1.5V まで低下させた後の測定結果であり、この 3~1.5V の間では還元電流はほぼ 0 であり、リチウムの炭素繊維内部への挿入に起因する反応は生じていない。NV11 負極への Li イオンの挿入反応は約 1.3V 以下で起こり、還元電流、すなわち炭素繊維内部へ Li イオンが挿入される充電電流は徐々に増加する。そして 0V 近傍において還元電流のピークが存在しており、リチウムイオンの挿入反応が大量に生じていることが伺われる。すなわち充電曲線において、1.3V 付近より徐々に電位が低下し、また 0V 付近の平坦部がこれらに対応している。またこれら還元電流において特に目立ったピークは認められず、1.3~0V の全域における炭素内部への単なる挿入反応であると考えられる。

これに対し結晶性の高い NV26 負極の充放電特性は、第 1 サイクルの充電カーブに電解液 PC の分解による平坦部が 0.8V 付近に認められる^{(19),(20)}が、第 2 サイクル以降はその平坦部は認められない。そして約 0.1V において Li イオンのインターカレーションによる電位の平坦部が認められた⁽³⁾。またこの反応電位は図 5 (b) に示すボルタモグラムによって確認した。すなわち、約 0.16V から還元電流が増加し始め、明瞭なピークは認められないが第 3 ステージを含む高ステージの GIC を形成していると考えられる。0.17V 付近の酸化電流ピークはこれに対応していると考えられる。また還元電流は 0.12V より第 3 から第 2 ステージ GIC へ移行する電流ピークが、また 0.09V より第 2 から第 1 ステージ GIC へ移行する電流ピークが認められ⁽²¹⁾、これらに対応して酸化電流ピークが 0.08, 0.12V に認められた。一方、図 4 の充電曲線ではインターカレーション反応に起因する階段状の電位変化は認められなかった。これは電流が 30mA/g と大きく、また電極に用いた炭素繊維すべての反応が一様に進行しないことが原因と考えられる。しかし、これらボルタメトリーの結果から明らかなように、VGCF 負極への充電反応はその結晶性により異なり、低結晶性 VGCF では Li イオンの挿入反応

であり、高結晶性 VGCF ではインターカレーション反応であることが確認された。

<3・2> X線回折による Li-GIC の構造解析 充電により形成された Li-GIC の構造を X 線回折により解析した。試料は 0V まで充電した後、電極より取り出し X 線回折に供した。NV26 の場合図 4 に示したように第 1 ステージ GIC の理論容量より小さいが、PC の分解により充電されない炭化リチウムが部分的に生成すること⁽²⁰⁾、また充電電位が 0V まで低下したことを考慮すると、第 1 ステージ GIC が形成されていると考えられる。線源は CuK α 線であり強度は 30kV, 20mA に設定し、学振法に準じて行った。図 6 に NV26 を宿主とした Li-GIC の X 線回折パターンを、未処理のものと比較して示した。Li-GIC 形成後は 25.08° に第 2 ステージに相当する回折ピークが、またグラファイトの 002 回折ピークが認められた。

図 6 NV26 を宿主とした Li-GIC の X 線回折パターン

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Li-GIC using host graphite fiber (NV26).

図 5 (b) NV26 電極のボルタモグラム

Fig. 5. (b) Voltammogram of the graphite fiber electrode (NV26).

図 7 Li を充電して得られた NV11 の X 線回折パターン

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of Li charged carbon fiber (NV11).

これは測定に供するまでに、層間の Li イオンの一部が抜け出したためと考えられる。そしてこの GIC のピークから求められるインターカレート層の面間隔は $3.71\text{\AA}$ である。

これに対し、NV11 にリチウムを充電して得られた炭素繊維の X 線回折パターンを、未処理のものと比較して図 7 に示した。低結晶性炭素繊維 NV11 は乱層構造で小さな炭素網面が無秩序に配向しているため、 $2\theta = 26^\circ$ 付近の 002 回折ピークはブロードである。これに Li を充電した場合、面間隔が広がり 24° 付近に回折ピークが期待されるが、ここではそのようなピークは認められなかった。そこでこのような低結晶性炭素材料に対し、構造解析を可能にするため、次に示すような TEM 像の画像処理を検討した。

<3・3> TEM 観察とその画像解析 まず画像解析における一般的な留意点を示す⁽²²⁾。第一に離散化にともなう誤差であり、Nyquist 周波数より大きくなるように測定間隔を小さくする必要がある。ここで入力した画像データのサンプリング周期、すなわち 1 画素の長さは約 $0.28\text{\AA}$ であり、黒鉛の面間隔である $3.35\text{\AA}$ や Li-GIC の面間隔 $3.70\text{\AA}$ を検出するために充分短いサンプリング周期であり、エイリアシングの問題はない。第二に測定画像の範囲による誤差であり、一般に FFT などの統計解析を行う場合、解析するデータ量による誤差を考慮する必要がある。すなわち試料の一部を観察した TEM 像に対し、またその一部を入力する画像の解析の結果のみでは、誤った論議をする恐れがある。そのため可能な限り多くのデータ量に対し解析する必要がある。しかしここではグラファイトや、リチウムが挿入されたグラファイトの層面間隔に着目しているため、その理論値である $3.35\text{\AA}$ 、 $3.7\text{\AA}$ になる TEM 画像について検討し、観察中に Li が抜け出したこと等の原因により、GIC の面間隔がホストファイバーのそれと同一の TEM 像は特に除外した。一方、NV11 のような結晶性の低い炭素繊維の場合格子欠陥が多く含まれ、かつ面間隔も均一でない。そこで、S/N 比を増大させるため、より多くの情報量、すなわち広い面積の画像が必要である。しかし、すでに示したように 1 画素の長さがここでは $0.28\text{\AA}$ に決められ、また入力画像の画素数は 512×512 の制限がある。

図 8 画像解析の処理手順
Fig. 8. Process of image analysis.

そこで試料の数力所から得られた何点かの TEM 像に対し、それぞれの像より数力所の画像を入力し、画像処理、FFT 解析を行った。またこれにより得られるパワースペクトルは三次元の値を有し、一般的な時系列データのパワースペクトルのような理解が困難であるため、ここでは同一周波数を積算する周回積分を行った。最後にこれらを積算平均することで平均的な面間隔を検討した。図 8 にこれら処理の手順を示す。

図 9 (a) に NV26, (b) にこれをホストとする Li-GIC の TEM 像を、またこれらに対し画像処理して得られた二値化像をそれぞれ (c), (d) に示す。また、図 10 に NV26 と、これをホストとする Li-GIC のパワースペクトルを示す。これは二次元 FFT をそれぞれ周回積分することにより得られるパワースペクトルである。ここでパワースペクトルから求まる面間隔は小数点以下 1 桁であり、その誤差はここでは約 $0.1\text{\AA}$ である。また、図 10 のパワースペクトルの横軸の距離は (5) 式で与えられる。

$$\text{距離 } L = \frac{(1 \text{ 画素の長さ}) \times (\text{入力画像の 1 辺の画素数})}{N} \quad \dots \dots (5)$$

ここで、 $0 \leq N \leq 255$ (整数)

すなわちパワースペクトルの横軸の距離は離散値で与えられ、かつ入力画像の 1 辺の画素数は 512 の制限がある。1 画素の長さを約 $0.28\text{\AA}$ としたが、より高い精度を得るためにはこれを短くすればよい。しかしこの場合算出される距離の間隔が $3.5\text{\AA}$ 付近で大きくなり、小数点以下は意味を持たなくなる。逆に 1 画素の長さを長くすると小数点以下 2 桁程度まで得られるが、処理する上で誤差が生ずる恐れがある。これらを考慮して、1 画素の長さを $0.28\text{\AA}$ とした。得られたパワースペクトルにおいて、ホストファイバーは $3.4\text{\AA}$ にピークが現れ、Li-GIC の場合 $3.4\text{\AA}$ のピークは消失し、新たに $3.6\text{\AA}$ に第 1 ステージ Li-GIC (LiC₆) に相当するピークが認められた。これは先に示した X 線回折結果とほぼ同様である。すなわち充電により形成された Li-GIC の構造が、TEM 像からの画像処理により良好に解析することができる。

一方、図 11 (a) に NV11 の、(b) にこれを用い Li を充電後の TEM 像を、またこれらを画像処理して得られた二値化像を (c), (d) に示す。そして図 12 に NV26 の場合と同様にして得られたパワースペクトルを示す。ホストファイバー NV11 のパワースペクトルは $3.6\text{\AA}$ 付近にピークが認められ、X 線回折より得られた (002) ピークの $3.517\text{\AA}$ とほぼ一致する。また Li を充電後のパワースペクトルは $3.8\text{\AA}$ 付近にそのピークが認められ、Li-GIC の面間隔である $3.706\text{\AA}$ とほぼ一致する。これは、X 線回折測定では得られなかったものであり、低結晶性炭素繊維 NV11 をホストとし Li を充電後の炭素の層面間隔を、TEM 像を用いた画像処理によって解析することができた。すなわち Li-GIC の解析において、X 線回折と同様に画像処理の有

(a) 未処理の NV26 の TEM 像

(b) NV26 をホストとした Li-GIC の TEM 像

(c) NV26 の TEM 像を画像処理して得られた二値化像

(d) NV26 をホストとした Li-GIC の TEM 像を画像処理して得られた二値化像

図9 NV26 とこれをホストとして得られた Li-GIC の TEM 像および画像処理による二値化像

Fig. 9. TEM lattice image of NV26 and the Li-GIC, and corresponding images obtained by image analyzer fringes.

図10 NV26 をホストとした Li-GIC の FFT パワースペクトル

Fig. 10. FFT power spectra of NV26 and the Li-GIC.

図12 Li を充電後の NV11 の FFT パワースペクトル

Fig. 12. FFT power spectra of NV11 and the Li charged fiber.

効性が明らかとなった。また、高結晶性炭素材料をホストとした Li-GIC が第1ステージ構造を形成することと同様に、低結晶性炭素材料においても、小さな炭素層と炭素層の間に Li イオンが入り込むことが確認された。

4. まとめ

リチウム挿入反応をリチウム二次電池負極に応用し、Li 金属に代わる負極活物質として結晶性の異なる気相成長炭素繊維を用いて電極特性を検討した。また電池反応でのリチウムイオンの挿入あるいはインターカレーションを X 線回折、および画像処理により解析し、その面間隔を評価し

(a) 未処理の NV11 の TEM 像

(b) Li を充電した NV11 の TEM 像

(c) NV11 の TEM 像を画像処理して得られた二値化像

(d) Li を充電した NV11 の TEM 像を画像処理して得られた二値化像

図11 NV11 とこれに Li を充電後の TEM 像および画像処理による二値化像

Fig. 11. TEM lattice image of NV11 and Li charged fiber, and corresponding image obtained by image analyzer fringes.

た。得られた知見は以下のようにまとめられる。

(1) 気相成長炭素繊維 (VGCF) をリチウム二次電池の負極に応用した。リチウムの挿入、放出反応に基づく充放電特性は電極の結晶性に依存し、低結晶性 VGCF の場合充放電曲線は電位が徐々に変化するが、高結晶性 VGCF の場合非常に平坦な、リチウム金属に近い電位を示すことを確認した。

(2) VGCF にリチウムをインターカレーションすることにより得られた Li-GIC の TEM 像に対し画像解析を行い、X線回折結果と比較した。高結晶性 VGCF の場合、X線回折結果と同様に約 3.6 Å の面間隔を得た。一方、低結晶性 VGCF の場合、X線回折では測定できなかった Li を充電後の層間間隔が画像解析により検出され、その面間隔は約 3.8 Å であった。すなわち Li-GIC の解析において、X線回折のみならず画像解析の有効性を明らかにした。

(3) 低結晶性 VGCF を用いた場合、小さな炭素層と炭素層の間に Li イオンが入り込むことが、TEM 像の画像処理により確認された。

ここで示した電解液はプロピレンカーボネートであり、充電によりグラファイト表面で分解し高結晶性炭素繊維負極の充放電特性は十分に得られない。今後は分解しない電

解液による検討が課題である。また、これまでに正極材料として炭素繊維をホストとした酸化黒鉛、フッ化黒鉛、また高温で熱処理した VGCF の有効性を示してきた。これらは繊維状であるため電池電極として内部抵抗が小さく電極物質の利用率が高いなどの効果が期待でき、これらのことから、Li 二次電池の負極材料としても、電解液の分解の影響を考慮すると繊維状炭素の有効性が応用上大いに期待できる。また、TEM 像を用いた画像処理により炭素材料のミクロな構造の解析が可能となり、リチウム以外の層間化合物の解析への応用、また層間化合物に限らず、複雑な構造を有する他の炭素材料自体の解析にも有効である。

(平成 6 年 5 月 2 日受付)

文 献

- (1) 吉野：「導電性高分子の電子・光物性と機能応用」，応用物理，56, 11, 1433 (昭62)
- (2) 野口・宮下・遠藤：「973Kで焼成したPPP(Poly Para Phenylene)のリチウム電池用負極としての特性」，炭素，No.155, 315 (平4)
- (3) R.Fong, U.von Sacken & J.R.Dahn："Studies of Lithium Inter-calculation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells"，

J. Electrochem. Soc., Vol.137, No.7, 2009 (1990)

- (4) 遠藤・中村・稲垣, 執筆担当:「炭素材料を電極に用いたリチウム二次電池」, 炭素素原料科学の進歩V, CPC研究会, p.74 (平5)
- (5) T.Nagaura & K.Tozawa: "Lithium Ion Rechargeable Battery", Progress in Batteries & Solar Cells, Vol.9, 209 (1990)
- (6) G.G.Tibbetts, M.Endo & C.P.Betz, Jr.: "Carbon Fibers Grown From The Vapor Phase", SAMPE Journal, Sept./Oct., Vol.22-5, 30 (1986)
- (7) M.Endo: "Grow Carbon Fibers in The Vapor Phase", CHEMTECH, American Chemical Society, 18, 568 (1988)
- (8) 遠藤・中村・東原・森本:「酸化グラファイトファイバを正極とするリチウム一次電池」, 電学論A, 108, 81 (昭63-3)
- (9) 遠藤・中村・東原:「第二ステージ形フッ化グラファイトファイバを用いた高電位リチウム一次電池」, 電学論A, 109, 450 (平元-10)
- (10) 遠藤・中村・岡田:「正極にグラファイトファイバを用いた高起電力リチウム二次電池の研究」, 電学論B, 109, 499 (平元-11)
- (11) M.Endo, Y.Okada & H.Nakamura: "Lithium Secondary Battery and Electric Double Layer Capacitor Using Carbon Fibers Electrode", Synthetic Metals, 34, 739 (1989)
- (12) 遠藤・中村・江守・石田・稲垣,「各種グラファイトファイバを正極としたリチウム二次電池の性能評価」, 炭素, No.150, 319 (平3)
- (13) M.Endo, J.Nakamura, A.Emori & M.Inagaki: "Lithium Secondary Battery Using Carbon Fibers As a Negative Electrode", 21st Biennial Conference on Carbon, Extended Abstracts and Program, p.608 (1993)
- (14) M.Endo, J.Nakamura, A.Emori, Y.Sasabe, K.Takeuchi & M.Inagaki: Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol.245, 171 (1994)
- (15) D.Guerard & A.Herold: "Intercalation of Lithium into Graphite and Other Carbons", Carbon, Vol.13, 337 (1975)
- (16) 渡辺 編: グラファイト層間化合物, 近代編集社 (昭61)
- (17) 炭素材料学会編: 黒鉛層間化合物, リアライズ社, p.129 (平2)
- (18) K.Oshida, M.Endo, T.Nakajima, S.L.di Vittorio, M.S.Dresselhaus & G.Dresselhaus: "Image Analysis of TEM Pictures of Fluorine-Intercalated Graphite Fibers", J.Mater. Res., Vol.8, No.3, 512 (1993)
- (19) A.N.Dey & B.P.Sullivan: "The Electrochemical Decomposition of Propylene Carbonate on Graphite", J.Electrochem. Soc., Vol.117, No.2, 222 (1970)
- (20) M.Arakawa & J.Yamaki, "The Cathodic Decomposition of Propylene Carbonate in Lithium Batteries", J.Electroanal. Chem., 219, 273 (1987)
- (21) J.R.Dahn, "Phase Diagram of Li_xC_6 ", Phys. Rev. B, Vol.44, No.17, 9170 (1991)
- (22) 日野: スペクトル解析, 朝倉書店, p.177 (昭52)

遠藤 守信

に従事。この間、フランスCNRS客員研究員、MIT招へい研究員。

(正員) 1946年9月28日生。1971年信州大学大学院工学研究科修士課程電気工学専攻修了。(株)日立製作所を経て、1972年5月信州大学工学部助手、同講師、同助教授。1990年4月電気電子工学科教授。工学博士。オルレアン大学博士。炭素材料およびニューセラミックスの電気・電子物性とそのエネルギー工学への応用研究

中村 順一

(正員) 1963年6月6日生。1987年3月信州大学工学部電気工学科卒業。1989年3月同大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。同年4月花王(株)入社。1992年3月同社退社、新光電気工業(株)入社。同年4月信州大学大学院工学系研究科博士後期課程材料工学専攻入学。炭素繊維、リチウム電池の研究に従事。

雀部 豊

(非会員) 1969年6月21日生。1993年3月信州大学工学部電気電子工学科卒業。同4月同大学院工学系研究科博士前期課程電気電子工学専攻入学。リチウム電池の研究に従事。

高橋 哲哉

(非会員) 1971年3月4日生。1994年3月信州大学工学部電気電子工学科卒業。同4月同大学院工学系研究科博士前期課程電気電子工学専攻入学。リチウム電池の研究に従事。

稲垣 道夫

(非会員) 1935年10月4日生。1963年名古屋大学大学院博士課程修了。名古屋大学工学部助教授を経て、1978年豊橋技術科学大学教授。1990年北海道大学工学部教授。炭素・黒鉛材料の構造・組織、黒鉛層間化合物の合成・利用に関する研究に従事。