ピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布のリチウムイオン電池負極への応用

The use of a novel mesophase pitch-based carbon-fiber web as the negative electrode in lithium-ion batteries

北野高広^{a),b)}, 岩田 彰^{c)}, 沖野不二雄^{d),*}
Takahiro Kitano^{a),b)}, Akira Iwata^{c)} and Fujio Okino^{d),*}

The electrochemical performance of a novel mesophase pitch-based carbon-fiber web as an anode material in lithium-ion batteries was investigated. The web has been prepared using an aqueous solution of polyvinyl alcohol without organic solvents. The dispersion of mesophase pitch in a PVA water solution was electrospun to form a web of nanofibers. The web was heat-treated at 2800 °C in argon. Electrically conductive web-based electrodes were fabricated without a copper current collector and binder, which will lead to more compact and economical LIBs. The reversible capacity for a graphite powder used for comparison was larger than that for the web at lower rates (50-100 mA/g), but the capacity for the web was larger than that for the graphite powder at higher rates (100-3000 mA/g). The results are partially attributable to the difference in their specific surface areas. The capacity and the rate performance of the mesophase pitch-based carbon-fiber web at higher rates improved when the web was pulverized due to an increase of the specific surface area.

KEYWORDS: Lithium-ion battery, Negative electrode material, Mesophase pitch-based carbon-fiber web, Electrospinning, Polyvinyl alcohol

1. 緒 言

リチウムイオン二次電池 (Lithium Ion Batteries, LIBs) は携帯電話やラップトップコンピュータに広く用いられている。近年ではプラグインハイブリッド電気自動車 (Plug-in Hybrid Electric Vehicles, PHEVs) や電気自動車 (Electric Vehicles, EVs) としての開発が進んでいる。ポータブルデバイスとは違って PHEVs や EVs では急速充電や高出力が要求される。高電流が必要とされる場所では正負極材料の表面積ないしは比表面積を大きくすることが有効な方法であり、正負極材料の高比表面積化は高出力 LIBs の開発につながる。LiCoO₂ のナノ粒子などをエネルギー密度向上のため LIBs の正極材として適用した研究がなされている^{1),2)}。一方、負極材料としては単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Nanotubes, SWNTs), C₆₀@SWNTs (C₆₀ ピーポッド), 多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled Nanotubes, MWNTs), グラファイトフレークなどが検討されて

いる^{3),4)}。

エレクトロスピンニング法では静電ポテンシャルを利用して高分子の連続したナノファイバーをマットや不織布の形状で得ることができる⁵⁾⁻¹¹⁾。そのような比表面積が大きくアスペクト比が大きな繊維からなる不織布膜はセンサー^{12),13)}、高機能フィルター^{14),15)}、分離膜^{16),17)}などに利用されている。

多くの LIBs の正極材料もこの方法によって作られている。たとえば、ナノ構造 LiCoO₂ ファイバー¹⁸⁾、LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ナノファイバー¹⁹⁾などであり、コア-シェル繊維²⁰⁾や中空同軸繊維²¹⁾なども作製されている。

Endo らのグループはポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素ナノファイバーウェブをエレクトロスピンニング法によって作製し LIBs の負極としての性能を調べた²²⁾。PAN 系炭素ナノファイバーウェブは大きな可逆容量とハイレート容量をもっている。炭素繊維だけではなく金属粒子 (MnO_x^{23),24)}, Si^{25),26)}, SiO₂²⁷⁾, SnO₂²⁸⁾, Fe₃O₄²⁹⁾) を含んだ繊維や、エレクトロ

* Corresponding Author, E-mail: fuokino@shinshu-u.ac.jp

(平成24年11月5日受理, 平成25年2月22日採択)

a) 平松産業株式会社: 〒929-0124 石川県能美市浜町又161-4

Hiramatsu Sangyo Co.: 161-4 Nu, Hamamachi, Nomi, Ishikawa 929-0124, Japan

b) 信州大学大学院総合工学系研究科: 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

c) 中部電力株式会社: 〒461-8680 名古屋市東区東新町1番地

Chubu Electric Power Co., Inc.: 1 Higashishinmachi, Higashi-ku, Nagoya 461-8680, Japan

d) 信州大学繊維学部化学・材料系応用化学課程: 〒386-8567 長野県上田市常田3-15-1

Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University: 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567, Japan

http://dx.doi.org/10.7209/tanso.2013.135

スピニング法によって得られた金属氧化物 ($\text{Co}_3\text{O}_4^{30}$, SnO_2^{31} , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}^{32}$) などのナノファイバーも LIBs の負極として研究されている。

アーク放電法や化学蒸着法 (CVD) ではナノファイバーを合成する際に金属触媒が用いられるが、エレクトロスピンニング法は金属触媒を必要としないため不純物として金属が混ざらないので、LIBs の電極の作製に適した方法であるといえる。PAN は *N,N*-ジメチルホルムアミド (*N,N*-dimethylformamide, DMF) などの有機溶媒に溶けるのでエレクトロスピンニングに適した高分子であり、PAN 系炭素繊維が負極材料の研究によく用いられている。しかしながら、DMF は大規模で用いた場合は発火の危険性も高くなるので、特に工業的に好ましいものではない。

われわれはメソフェーズピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布を、ポリビニルアルコールの水溶液を用いて作製した³³⁾。水を溶媒として用いることは環境に優しく工業化にも適している。繊維の直径は 300~800 nm 程度であり、カーボンナノチューブよりも大きく、かつ一般的な炭素繊維よりも小さくなっている。サブミクロン繊維が絡みあった導電性不織布からなる電極を作製することにより、銅箔などの集電体やバインダーが不要な負極となり、製造コストが従来よりも低く、よりコンパクトな LIBs が可能となる。ここでは、ピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布およびその解砕物のリチウムイオン電池負極としての電気化学的性質について報告する。

2. 実験

メソフェーズピッチ系サブミクロン炭素繊維不織布は平松産業株式会社製のものをを用いた。これは PVA を溶解したメソフェーズピッチの水分散液をエレクトロスピンニング法によって紡糸し、250 °C で空気酸化、アルゴン雰囲気下 800 °C で炭素化、2800 °C で黒鉛化したもの (以降、CF2800-W とする) である³³⁾。2800 °C の熱処理は超高温電気炉 (SCC-110/150, 倉田技研製) を用いて行った。CF2800-W の粉末は不織布をメノウの乳鉢で解砕したのち篩 (目開き 25 μm) にかけてのものをを用いた (以降、CF2800-P (Powder) とする)。比較粉末黒鉛試料として塊状人造黒鉛 (MAG (Massive Artificial Graphite), 日立化成工業株式会社製、(以降、Graphite-C (Comparison) とする) をを用いた。Graphite-C は粒子内に結晶化度が高い扁平な黒鉛結晶が等方的に並んだ構造をもち、高容量で高速充放電性能が高いという特徴をもつ³⁴⁾。

試料のモルホロジー、構造、比表面積は、SEM (VE-8800, 株式会社 KEYENCE 製, 20 kV), XRD (RINT2200, 株式会社 リガク製, $\text{CuK}\alpha$), 窒素吸着測定装置 (BET 法, Autosorb-1, Quantachrome 社製) を用いて行った。

電気化学測定はサイクリックボルタンメトリーには 3 極セル (HS3 極セル, 宝泉株式会社製), 充放電容量, レート特性の測定には 2 極セル (HS セル, 宝泉株式会社製) をを用いた。CF2800-W ではパンチング (直径 11 mm) で打ち抜いたものを、銅箔やバインダーを用いずに、そのまま作用極とした。粉末

試料である CF2800-P および Graphite-C ではバインダーとしてポリフッ化ビニリデン (Polyvinylidene Fluoride, PVDF, アルドリッチ社製) を用いて、90/10 (wt%) になるように混合し *N*-メチルピロリドンを追加してペースト状にした後、銅箔上に塗布した。対極にはリチウム金属箔 (厚さ約 0.4 mm), 電解液には 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (Ethylene Carbonate, Diethyl Carbonate, 体積 1:1, キンダ化学株式会社製) をを用いた。作用極とセパレーター, スプリング, スペーサー, ガスケットなどの電極セル部材を、100 °C で 12 時間真空乾燥したのちグローブボックス内に入れてテストセルを組んだ。サイクリックボルタンメトリーでは走査速度 0.1 mV/s にて、2.5 V (vs. Li/Li^+) から 0 V まで卑な方向にまず走査したのち、貴な方向に走査して 2.5 V に戻した。サイクリックボルタンメトリーについては、1.5-0 V (vs. Li/Li^+) の電位範囲で走査速度 0.05 mV/s の条件でも測定を行った。充放電容量はポテンショスタット/ガルバノスタット (8CH 電池充放電システム, HJ-1001SD8, 株式会社北斗電工製) を用いて定電流密度 50 mA/g にて測定された。レート特性は電流密度 50~3000 mA/g の範囲で測定された。サイクル特性の電流密度は CF2800-W については 45 mA/g, CF2800-P については 300 mA/g で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に熱処理後の CF2800-W の写真を示す。縦横のサイズはおよそ 150 mm $\times$ 100 mm, 厚さは約 30 μm である。2800 °C での熱処理前後の SEM 像および TEM 像をそれぞれ Fig. 2 と Fig. 3 に示す³³⁾。熱処理前の炭素繊維の直径は 200~500 nm, 2800 °C での熱処理後は繊維が 1 μm 程度の単位で折れ曲がって縮れたようになっている。その 1 μm 程度の折れ曲がりの単位のなかに黒鉛化したメソフェーズピッチのサブミクロンオーダーの複数個の粒子が TEM 像で観測されている。黒鉛化した粒子は PVA の炭素化残留物に覆われて繊維を形成しており直径は 200~800 nm である。その繊維径は LIBs に通常用いられている黒鉛粉末の 1/10 以下である。2800 °C で熱処理をした CF2800-W の層間距離 (d_{002}), ラマンスペクトルの D バンドと G バンドの強度比 ($R_I(I_D/I_G)$), BET 比表面積はそれぞれ 0.341 nm, 0.29,

Fig. 1 Photograph of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C.

Fig. 2 SEM images of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C at magnifications of (a) 2000× and (b) 5000×.

Fig. 3 TEM images of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C at magnifications of (a) 20000× and (b) 500000×.

10.4 m²/gであった³³⁾。

Fig. 4にCF2800-Wを解砕して得られたCF2800-Pおよび比較に用いた黒鉛粉末Graphite-CのSEM像を示す。CF2800-P (**Fig. 4(a)**)は粒状ではなく短繊維の集合体になっており、サブミクロンの炭素繊維のテクスチャーが観測される。この粉末試料のBET比表面積は15.2 m²/gであり、解砕前のCF2800-Pの約1.5倍であった。Graphite-C (**Fig. 4(b)**)の粉末のサイズは10~20 μm程度であるが、厚さが1 μmよりずっと薄い扁平な微粒子が集まって粉末粒子が構成されていることがわかる。Graphite-Cの d_{002} , $R_f(I_D/I_G)$, BET比表面積はそれぞれ0.336 nm, 0.18, 4.3 m²/gであった。CF2800-WとGraphite-Cの d_{002} , $R_f(I_D/I_G)$ の値より、Graphite-Cの黒鉛化度は2800 °Cで熱処理をしたCF2800-Wよりもかなり高いのに対し、BET比表面積はCF2800-W, CF2800-Pのほうが2~3倍大きくなっている。

Fig. 5にCF2800-WおよびGraphite-Cについての電位走査速度が0.1 mV/sのサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。Gnanarajら³⁵⁾によれば、電解質の分解は1.1 V (vs. Li/Li⁺)で始まり、引き続き溶媒の還元と電気的には絶縁性であるがイオン伝導性である固体電解質界面 (SEI (Solid Electrolyte Interface))の形成が0.56 Vまで起こる³⁶⁾。Winterら³⁷⁾によれば、電位0.56-0.2 V (vs. Li/Li⁺)で溶媒和したリチウムがホストの表面に近づき引き続いて電解質分子の還元が起こる。電位0.2 V以下では、ステージング構造がより明確な形でリチウムイオンがインターカレーションする。この電圧範囲にはホスト、リチウムイオン、電解質の非可逆的な相互作用とリチウムイオンのホストへのインターカレーション反応が含まれ、通常の作動条

Fig. 4 SEM images of (a) pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C and (b) graphite powder used for comparison at a magnification of 2000×.

Fig. 5 Cyclic voltammograms at a scan rate of 0.1 mV/s for (a) mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C and (b) graphite powder used for comparison.

件下でLIBsの負極で起こる典型的な過程である。第一サイクルにおけるSEIの形成などに伴う不可逆的な還元を反映して、CF2800-Wでは0.8-0.6 Vに、Graphite-Cでは1.2-0.6 Vにブロードなピークが観測された。SEI膜の形成は両者とも約0.55 Vまで続いている。SEI膜の形成のピークはGraphite-Cに比べてCF2800-Wでは低電位に位置し電流密度も小さくなっている。

リチウムイオンのインターカレーションに対応する可逆的な還元ピークがCF2800-Wでは0.06 V, Graphite-Cでは0.17 Vと0.09 Vに観測された。0.07-0.09 Vのピークは第二ステージ層間化合物の生成に対応し、0.17 Vのピークは高ステージ層間化合物の生成に対応する^{38),39)}。Graphite-Cの黒鉛化度はCF2800-Wより高いために、高ステージ層間化合物の生成に対応するピークが観測されている。

CF2800-Wでは、第一、第二サイクルに比べて第一サイクルでは0.2 V以下に大きな還元波が観測され、それに対応するよ

うな0.1 Vにピークをもった酸化波が観測されている。走査速度が0.1 mV/sでは、ステージング現象に対応する可逆的な還元・酸化ピークの対の観測は容易ではなく、ここでは第一サイクルにおいてステージ1からステージ2へ変化するようなりチウムイオンの脱離が観測された後に、ホストに何らかの非可逆的な変化が起こったものと考えられる。CF2800-Wがサブミクロンサイズであるのでリチウムイオンの移動に対する応答が速いために、この0.1 Vの酸化ピークが観測された可能性がある。リチウムイオンのインターカレーション反応に関するピークをより詳しく調べるために、電位走査速度を0.05 mV/sにし

Fig. 6 Cyclic voltammograms at a scan rate of 0.05 mV/s for mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C.

Fig. 7 First- and second-cycle charge-discharge curves for mesophase pitch-based carbon-fiber webs heat-treated at 2800 °C (CF2800-W), pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated 2800 °C (CF2800-P) and graphite powder used for comparison (Graphite-C) at a current density of 50 mA/g.

て得られたCF2800-WについてのCVをFig. 6に示す。Fig. 5(a)同様、0.7 V付近にSEI形成に伴う不可逆的なブロードな還元電流ピークが観測された。第二サイクル以降では0.06 Vに第一ないしは第二ステージのリチウムのインターカレーション反応に対応するピークが明確に観測された³⁸⁾。しかしながら、この試料では、Fig. 5(a)の第一サイクルのみに観測された0.2 V以下の大きな還元波と0.1 Vにピークをもった酸化波は観測されなかった。

Fig. 7にCF2800-W, CF2800-P, Graphite-Cの第一および第二サイクルの充放電曲線を示す。Table 1には放電容量 (Li^+ の挿入)、可逆容量 (充電容量, Li^+ の脱離)、不可逆容量、クーロン効率の値を示す。Graphite-Cの可逆容量は一番大きく第一サイクルでは311 mAh/g、不可逆容量は80 mAh/gあった。Graphite-Cでは、バインダーと電解液が今回の実験のものと異なった場合、容量360 mAh/g、不可逆容量25 mAh/g程度のデータが得られており、特にバインダーがPVDFの場合、初回充電時に副反応が起こりやすく、不可逆容量が大きくなる傾向にある³³⁾。

CF2800-Wの初回の Li^+ 放電容量は158 mAh/gであり可逆容量は121 mAh/gであった。熱処理温度 (2800 °C) のわりには容量がかなり低い、その原因の一つは、CF2800-Wの層間距離 (d_{002}) は0.341 nmであり、熱処理温度 (2800 °C) のわりに黒鉛化度があまり高くないことが考えられる。その層間距離 (0.341 nm) は、たとえばMCMBs (Mesocarbon Microbeads) の2200 °C程度の熱処理温度に相当する⁴⁰⁾。F2800-Wの黒鉛化度の低さの原因は定かではないが、エレクトロスピンニングによって不織布を作製する際に用いたPVAが関与している可能性がある。メソフェーズピッチ由来のサブミクロンの黒鉛粒子はPVAの炭素化残留物に覆われており、熱処理過程においてピッチ微粒子表面のカルボキシ基とPVAのヒドロキシ基のエステル結合によってPVAが架橋され、PVAの熱分解が抑制されるとともに³³⁾、ピッチの黒鉛化が妨げられることが考えられる。PVAのナノファイバーの構造やその電気化学的性質への影響はさらなる研究が必要である。

CF2800-Wを解砕したCF2800-Pでは可逆容量は第一、第二サイクルでそれぞれ237, 249 mAh/gであり、CF2800-Wの二倍程度になっており、上述した層間距離に対応する2200 °Cで熱処理をしたソフトカーボンの一般的な可逆容量と同等かそれ以上

Table 1 First and second discharge (C_{DC})-charge (C_{REV}) and irreversible capacities (C_{IRR}), and Coulombic efficiency (C.E.) of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-W), and pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated 2800 °C (CF2800-P) and graphite powder used for comparison (Graphite-C) at a current density of 50 mA/g.

Sample	Cycle number	C_{DC} (mAh/g)	C_{REV} (mAh/g)	C_{IRR} (mAh/g)	C.E. (%)
CF2800-W	1	158	121	37	77
	2	139	133	6	96
CF2800-P	1	373	237	136	64
	2	282	249	33	88
Graphite-C	1	391	311	80	80
	2	302	288	14	95

である^{39),41)}。CF2800-WとCF2800-Pの結晶化度はほぼ同じであるので、CF2800-Wの可逆容量の低さは、不織布の状態ではPVAの炭素化残留物などのために黒鉛化したメソフェーズピッチ

Fig. 8 Rate performances for mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-W), pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated 2800 °C (CF2800-P), and graphite powder used for comparison (Graphite-C).

Fig. 9 Cyclability of charge/discharge capacities for mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-W), pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-P).

Fig. 10 SEM images of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C after cycle test at magnifications of (a) 2000× and (b) 5000×.

チ端面へのリチウムイオンのアクセスが困難であることが主な原因であると考えられる。CF2800-Wでは銅箔などの集電体やバインダーが不要なコンパクトな負極の作製が可能となったが、不織布の形状のままで容量を上げるためには、物理的ないしは化学的な修飾を加えることによって、リチウムイオンの黒鉛端面へのアクセスを容易にする必要があると考えられる。

不可逆容量は電解質の分解とSEI膜の形成と関連しており、その目安となる第一サイクルでのクーロン効率はGraphite-C, CF2800-W, CF2800-Pの順に低くなっているが、88%以上の値を示している。

CF2800-W, CF2800-P, Graphite-Cについての電流密度50～3000 mA/gにおける初回のレート特性を**Fig. 8**に示す。低いレート（50～100 mA/g）ではGraphite-Cの容量が大きくなっているが、高いレート（100～3000 mA/g）ではCF2800-Wのほうが大きき容量を示している。さらにCF2800-Wを解砕して得られたCF2800-Pでは、解砕前のCF2800-WやGraphite-Cより同じ電流密度ではかなり容量が大きくなっている。リチウムイオンの負極へのインターカレーションの速度の依存因子の一つは負極材料の比表面積であるので、高電流密度では、CF2800-Pでその効果が顕著に表れたものと考えられる。さらに、CF2800-Wの粉砕時に、黒鉛化したメソフェーズピッチを覆っているPVAの炭素化残留物を取り除かれて、リチウムイオンの脱離サイトが多くなったこともその要因であると考えられる。

Fig. 9にCF2800-W, CF2800-Pについてのサイクル試験の結果を示す。両サンプルともに、80回の充放電サイクル後、大きな容量低下は見られず、良好なサイクル特性を示した。なお、サイクル特性の電流密度がCF2800-Wについては45 mA/g, CF2800-Pについては300 mA/gで行ったため、容量の絶対値はCF2800-Wのほうが大きくなった。**Table 2**にはCF2800-WとCF2800-Pの80サイクルの試験を行った後の放電容量（Li⁺の挿入）、可逆容量（充電容量、Li⁺の脱離）、不可逆容量、クーロン効率の値を示す。CF2800-Pは電流密度がCF2800-Wに比べ高かったにもかかわらず99%以上の効率を示していた。**Fig. 10**にサイクル特性試験後、アセトンで洗浄したCF2800-WのSEM像を示す。試料の形態はサイクル特性試験前のもの³³⁾ (**Fig. 2**)とほとんど変化はないが、繊維径が若干大きくなっている。

4. まとめ

メソフェーズピッチ系サブミクロン炭素不織布のLIBs電池の負極としての性能の評価を行った。この不織布はメソフェーズピッチとPVAという安価材料を用いて、水溶液系でのエレ

Table 2 Discharge (C_{DC})–charge (C_{REV}) and irreversible capacities (C_{IRR}), and Coulombic efficiency (C.E.) of mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-W), and pulverized mesophase pitch-based carbon-fiber web heat-treated at 2800 °C (CF2800-P) after 80th cycle.

Sample	Cycle number	C_{DC} (mAh/g)	C_{REV} (mAh/g)	C_{IRR} (mAh/g)	C.E. (%)
CF2800-W	80	188	182	6	97
CF2800-P	80	149	148	1	99

クトロスピンニングによって工業的に生産されたものである。不織布は高電流密度 (100~3000 mA/g) において、比較に用いた黒鉛粉末よりも高いレート特性を示した。さらに、不織布を解砕して粉末にすると比表面積の増加に伴いレート特性がさらによくなることが示された。これらのことより、メソフェーズピッチ系炭素繊維およびその解砕物は高出力電池の負極材料として適していることがわかった。また、この不織布は銅箔などの集電体やバインダーが不要な負極となり、製造コストが従来よりも低く、よりコンパクトなLIBsが可能であることが示された。

謝 辞

本研究は (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から受託したプロジェクト「新エネルギーベンチャー技術革新事業」に関するものであり、関係者の皆様に感謝の意を表する。リチウムイオン電池用炭素負極MAGをご提供いただいた日立化成工業株式会社ならびに、貴重なご助言をいただいた同社の西田達也氏に謝意を表します。

文 献

- 1) M. Jo, Y.-S. Hong, J. Choo and J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A430-A434.
- 2) H. Sclar, D. Kovacheva, E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Lavi, G. Kimmel, J. Grinblat, O. Girshevitz, F. Amalraj, O. Haik, E. Zinigrad, B. Markovsky and D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A938-A948.
- 3) J. Li, C. Wu and L. Guan, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 18431-18435.
- 4) De. Pan, S. Wang, B. Zhao, M. Wu, H. Zhang, Y. Wang and Z. Jiao, *Chem. Mater.* **21** (2009) 3136-3142.
- 5) P. Supaphol and S. Chuangchote, *J. Appl. Polym. Sci.* **108** (2008) 969-978.
- 6) S. R. Coles, D. K. Jacobs, J. O. Meredith, G. Barker, A. J. Clark, K. Kirwan, J. Stanger and N. Tucker, *J. Appl. Polym. Sci.* **117** (2010) 2251-2257.
- 7) A. Arecchi, S. Mannino and J. Weiss, *J. Food Sci.* **75** (2010) 80-88.
- 8) N. Li, X.-H. Qin, L. Lin and S.-Y. Wang, *Polym. Eng. Sci.* **48** (2008) 2362-2366.
- 9) A. Holzmeister, A. Greiner and J. H. Wendorff, *Polym. Eng. Sci.* **49** (2009) 148-153.
- 10) F. Cengiz, T. A. Dao and O. Jirsak, *Polym. Eng. Sci.* **50** (2010) 936-943.
- 11) A. Holzmeister, A. L. Yarin and J. H. Wendorff, *Polymer (Guildf.)* **51** (2010) 2769-2778.
- 12) M. Ahmad, C. Pan, Z. Luo and J. Zhu, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 9308-9313.
- 13) J. Gong, Y. Li, Z. Hu, Z. Zhou and Y. Deng, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 9970-9974.
- 14) T. Uyar, R. Havelund, Y. Nur, J. Hacaloglu, F. Besenbacher and P. King-shott, *J. Membr. Sci.* **332** (2009) 129-137.
- 15) A. A. Vetcher, R. Gearheart and V. N. Morozov, *Polym. Adv. Technol.* **19** (2008) 1276-1285.
- 16) T.-H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase and T. Sakai, *J. Power Sources* **181** (2008) 155-160.
- 17) K. Gao, X. Hu, C. Dai and T. Yi, *Mater. Sci. Eng. B* **131** (2006) 100-105.
- 18) Y. Gu, D. Chen and X. Jiao, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 17901-17906.
- 19) Y. Ding, P. Zhang, Z. Long, Y. Jiang and D. Gao, *J. Alloys Compd.* **462** (2008) 340-342.
- 20) Z. Yang, C. Cao, F. Liu, D. Chen and X. Jiao, *Solid State Ionics* **181** (2010) 678-683.
- 21) Y. Gu and F. Jian, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 20176-20180.
- 22) C. Kim, K. S. Yang, M. Kojima, K. Yoshida, Y. J. Kim, Y. A. Kim and M. Endo, *Adv. Funct. Mater.* **16** (2006) 2393-2397.
- 23) L. Ji, A. J. Medford and X. Zhang, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 5593-5601.
- 24) Z. Lin, L. Ji, M. D. Woodroof and X. Zhang, *J. Power Sources* **195** (2010) 5025-5031.
- 25) L. Wang, C. X. Ding, L. C. Zhang, H. W. Xu, D. W. Zhang, T. Cheng and C. H. Chen, *J. Power Sources* **195** (2010) 5052-5056.
- 26) L. Ji, K.-H. Jung, A. J. Medford and X. Zhang, *J. Mater. Chem.* **19** (2009) 4992-4997.
- 27) L. Ji, Z. Lin, A. J. Medford and X. Zhang, *Carbon* **47** (2009) 3346-3354.
- 28) Z. Yanga, G. Du, Z. Guo, X. Yu, Z. Chen, P. Zhang, G. Chen and H. Liu, *J. Mater. Res.* **25** (2010) 1516-1524.
- 29) L. Wang, Y. Yu, P. C. Chen, D. W. Zhang and C. H. Chen, *J. Power Sources* **183** (2008) 717-723.
- 30) Y. Gu, F. Jian and X. Wang, *Thin Solid Films* **517** (2008) 652-655.
- 31) Z. Yanga, G. Du, C. Feng, S. Li, Z. Chen, P. Zhang, Z. Guo, X. Yuc, G. Chen, S. Huang and H. Liu, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5485-5491.
- 32) N. Zhu, W. Liu, M. Xue, Z. Xie, D. Zhao, M. Zhang, J. Chen and T. Cao, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5813-5818.
- 33) T. Kitano, A. Iwata and F. Okino, *TANSO* **2012** [No.254] 160-164 [in Japanese].
- 34) Y. Murnaka, T. Nishida, A. Ueda and K. Souma, *Hitachi Hyoron* **87** (2005) 83-86 [in Japanese].
- 35) J. S. Gnanaraj, M. D. Levi, E. Levi, G. Salitra, D. Aurbach, J. E. Fischer and A. Claye, *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) A525-A536.
- 36) F. Fong, U. von Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2009-2013.
- 37) M. Winter, P. Novak and A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 428-436.
- 38) A. Mabuchi, H. Fujimoto, K. Tokumitsu and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 3049-3051.
- 39) H. Fujimoto, *J. Power Sources* **195** (2010) 5019-5024.
- 40) A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1041-1046.
- 41) J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science* **270** (1995) 590-593.