高性能二次電池の開発*

藤谷 伸**、吉村精司**

Development of secondary batteries toward high performance
Shin Fujitani, Seiji Yoshimura

Trend of growing market and demand of high performance for secondary batteries used for mobile devices like cellular phones and note PCs are surveyed for three major batteries, nickel-cadmium, nickel-metal hydride and lithium ion systems.

From a view point of energy density in volume base or weight base, which are vital figures for the future mobile device with higher performance, discussion on development of secondary batteries toward high performance is focused on lithium ion batteries based on new electrode materials leading toward high energy density.

1. はじめに

1980年代に登場したノートPCや携帯電話などの情報通信関連機器の高性能化、軽薄短小化は1990年代になって益々加速し、限られたスペースにいかに二次電池を搭載するか、そして二次電池の限られたエネルギーをどのように使いこなしていくかが機器設計上の重要なポイントとなっている。

電池は、半導体や液晶と並んで電子機器のキーコンポーネントの一つであり、その性能が機器全体の設計を左右するようになってきている。携帯電話では顧客満足度にあたる二次電池の影響度合いは16%にも及ぶという調査結果¹⁾もある。

ここでは、小型民生用二次電池の市場動向と、今後も携帯電話などのモバイル機器市場の成長の中で最も重視されている高エネルギー密度化に焦点を当て、その牽引力であるリチウムイオン電池の開発状況を、著者の電極材料をベースにした開発成果の一部も含めて述べる。

2. 電池市場の動向

二次電池の国内生産金額²⁾は、2000年に8,495億円に達し、中でも携帯機器用の主流であるニッケル-カドミウ

*平成15年6月5日 本会第110回例会において発表

**三洋電機株式会社 コンポーネント企業グループ

モバイルエナジーカンパニー R&D ビジネスユニット
平成15年4月15日受理

電池は、1991年の市場投入以来、1996年には早くも1,000億円、翌年の1997年には2,000億円を越える国内生産金額に達し、2000年は3,000億円に迫る急成長を遂げている。2001年以降はITバブルの崩壊にともない、やや市場規模が縮小しているが、それでもなお、上記の3種の二次電池で約3,700億円の市場規模をたもっている。表1に、2002年の電池の国内生産高を示す。

表1 2002年の電池の国内生産高²⁾

電池種別	個数(億個)	金額(億円)
マンガン乾電池	11.3	217
アルカリマンガン乾電池	13.7	739
リチウム電池	11.0	531
酸化銀電池	9.8	105
その他	0.8	39
一次電池小計	46.6	1,631
鉛蓄電池	0.4	1,462 ³⁾
アルカリ蓄電池	4.8	603 ³⁾
ニッケル・水素蓄電池	5.4	638
リチウムイオン電池	5.7	2,500
二次電池小計	16.3	5,167
合 計	62.9	6,798

²⁾ 61%が自動車用鉛電池

³⁾ 93%がニッケル-カドミウム電池

この背景には、携帯電話やノートパソコンに代表される携帯機器の多様化と高性能化があるが、逆にニッケル・水素蓄電池やリチウムイオン電池などの新しい二次電池の登場がモバイル機器の高機能化、高性能化と市場成長をうながしてきたともいえる。

小型民生用二次電池の重要な性能として、エネルギー密度、出力、充放電サイクル寿命や信頼性(電解液が漏液しない密閉性など)がある。この中で、機器の利便性を大きく左右する駆動時間、言い換えれば電池のエネルギー密度は最も重要な性能であり、二次電池の開発の歴史は高エネルギー密度化の歴史であるといえる。

図1に、円筒型のニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池及びリチウムイオン電池の質量あたりのエネルギー密度の推移を示す。新しい電極材料を用いた新しい電池系が、エネルギー密度の大きな増大をもたらしている。つまり、エネルギー密度を大きく飛躍させるには新しい電極材料と電池系の開発が最も重要であると

いえる。

図1 民生用小型二次電池のエネルギー密度の推移
(三洋電機(株)のカatalog値)

この中で、リチウムイオン電池は体積エネルギー密度及び質量エネルギー密度の両面での優位性と 3.6V という高い放電電圧から、特に国内では携帯電話やノートPCなどの高性能・高機能モバイル機器用電池の主流となっている。

しかし、シェーバーや電動工具などを含めたコードレス機器全般について見れば、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池及びリチウムイオン電池は、出力や耐久性などの性能面での特長とコストメリットに応じて使い分けられている。特にニッケル・水素蓄電池はバランスのとれた性能からハイブリッド電気自動車で本命視されている。

3. リチウムイオン電池の原理と特徴、及び開発動向

以下、リチウムイオン電池について原理と特徴を述べ、この特徴から見た開発動向を新しい電極材料技術を中心に述べる。

3-1. リチウムイオン電池の原理

そもそもリチウムイオン電池の名前の由来は、図2に示すように、リチウムイオンがリチウムイオン導電性の有機系電解質を介して正極と負極の間を行き来する充放電反応を用いているところから来ている。

歴史的には、金属リチウムを負極に用いた二次電池系の研究開発が先行していたが、後述するように、充放電の繰り返して生じるリチウムデンドライトとこれによる内部短絡の抑制が困難なため、現在では、このように電気化学的ポテンシャルの異なるリチウム化合物を正負極とするリチウム二次電池系の開発が主流である。

図3に、現在、携帯電話に広く用いられている角型リチウムイオン電池の構造³⁾とその原理を示す。ノートPCなどに使われる円筒型リチウムイオン電池も基本的には同じ構造である。

図2 リチウムイオン電池の充放電反応

図3 リチウムイオン電池の構造³⁾

正極には、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やマンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) などの Li をあらかじめ含有した金属酸化物の粉末を集電体であるアルミニウム箔に塗布したシートが、負極には炭素 (C) の粉末を集電体である銅箔に塗布したシートが用いられている。正負極ともに放電状態で組み立てるため、空気中でも安定であり、特別に雰囲気制御を必要がない点も工業的に有利である。なお、負極の炭素材料には、黒鉛とコークスが使われてきたが、現在では結晶性が高く放電時の電圧が平坦な黒鉛が主流となっている。

充放電反応は次のように表され、右側が充電状態、左側が放電状態である。 Li^+ は図2に示したように、充電時には C の層間に、放電時には LiCoO_2 の層間に入る。

負極の反応式で C が結晶性のよい黒鉛の場合、 $n=6$ で 372mAh/g の理論比容量となる。黒鉛より結晶性の低いコ

ークス、難黒鉛化炭素あるいは非晶質炭素などでは、 $n < 6$ となって大きな容量が期待できるが、後述の初期充放電効率が低い、電位が平坦でない、などの問題がある。また、充電時に充電電圧を上げていくと正極から Li^+ が脱離する量は多くなるが、酸素面同士が対向して構造が不安定となるため、 $x=1$ まで Li^+ を脱離させることはできない。現在、正極の主流である LiCoO_2 の場合は、 $x=0.5$ 程度で使われている。

この反応系は、実用的な電流レベルである $0.2 \sim 1\text{C}$ (IC は、定格電池容量を 1h かけて放電する電流値) でも $4.1\text{--}4.2\text{V}$ の充電電圧で $3.6\text{--}3.8\text{V}$ の放電電圧を持つ。このため、電解質には 4V 以上の電池電圧でも分解しないカーボネート類などの有機化合物を溶媒として、これにフッ素を含むリチウム塩をリチウムイオン導電性を担う溶質として溶かした非水溶液が用いられている。実際の電池は、放電状態の正極及び負極シートをポリエチレンやポリプロピレン製の多孔質膜セパレータ⁴⁾を介して重ね、これを巻き取ってコイル状にしてステンレススチールや軽量なアルミニウム製のケースに入れ、電解質を注入した後に密閉化される。なお、充電電圧が高い程、上記の反応式で引き抜く Li 量 x が大きくなり、電池の放電容量は大きくなるが、高すぎると $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ が構造的に不安定となり充放電サイクル寿命の劣化などを招く。このため、現在のところ充電電圧は 4.2V 以下、 x は 0.5 以下に抑えられている。

リチウムイオン電池の理論エネルギー密度は、正極と負極の電極電位と、それぞれの電気化学的比容量で決まり、実際のエネルギー密度は、これに集電体やセパレータなどの実際の電極や電池の構成要素が加わって決まる。これはニッケル-カドミウム電池、ニッケル・水素蓄電池でも同様である。図1で示した電池でのエネルギー密度の増大は、これらの要素すべての改良が総合された結果である。

3-2. リチウムイオン電池の技術的な特徴

高エネルギー密度化を目指すリチウムイオン電池の技術開発動向を把握する上では、次の3つの点が重要である。すなわち、

- (1) 多くの単体元素あるいは化合物はリチウムと化学的に反応し化合物を形成する。このため新しい電極材料の候補⁵⁾は非常に多い。
 - (2) しかし、リチウムイオン電池に使えるのは、①の反応が電気化学的に完全な可逆性を持つ場合に限られる。(実用レベルのサイクル寿命特性は 500 サイクル)
 - (3) その可逆性は用いる電解質により大きく影響される。
- (1), (2) に関して正極、負極材料、(3) に関して電解質

という分類でみると研究開発は、たとえば2002年の電池討論会⁶⁾における講演内容(表2)に見られるように全体としてバランスよく行われている。

カドミウムや水素を電極反応に使うニッケル-カドミウム電池やニッケル・水素蓄電池などに比べて、リチウム二次電池系では電極材料の選択枝が広く、エネルギー密度を飛躍的に高める新しい反応系はリチウム二次電池系から出てくる可能性が高い。このため、国内外の電池技術に関する学会では、ここ数年、リチウムイオン電池の関連の関連技術の割合が半分以上を占めている。

表2 2002年の電池討論会におけるLi二次電池関係の講演内容⁶⁾

技術領域	材料系	件数	備考
負極 51件	炭素	24	Li合金系の負極が増加
	Li合金 (Si, Sn, etc.)	18	
	Li金属, その他	9	
正極 63件	LiMn_2O_4 $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$	18 17	現在、使われている LiCoO_2 系に類似の材料系がなお主流
	Olivine-type LiCoO_2	8	
	Others (S, polymer, etc.)	4	
		16	
電解質 46件	Liquid electrolyte (Additive etc)	15	固体電解質が徐々に増加
	Polymer, Gel	21	
	SPE, Other	10	
高出力化	炭素負極/LiCoO ₂ 系正極	11	市場の顕在化に合わせて増加

以下、電解質に関しては適切な総説⁷⁾にゆずり、ここでは正負極材料について述べる。

(1) 正極材料

現在のリチウムイオン電池の電極材料の電気化学的比容量は、負極の炭素材料では 350mAh/g 程度であるのに対し正極の LiCoO_2 では 150mAh/g 程度しかなく、大きく負極過剰となっている。また、充電時に正極から移動するリチウムをリチウム金属に還元することなく負極で完全に吸蔵できるよう、単位面積あたりの負極の容量を大きくとっている。すなわち、電池の容量は電池の中の正極の容量であり、正極材料の電気化学的な比容量の増大は直接、電池容量やエネルギー密度の増大につながる。

炭素負極の電位は $0 \sim 0.2\text{V vs. Li/Li}^+$ でリチウム金属電極に非常に近いため、正極の電位と比容量の積がエネルギー密度を直接決める要素となる。したがって正極材料の開発で現在のリチウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を実現するためには、 LiCoO_2 正極の電位と放電容量の積(比容量: 150mAh/g 、密度: 4.9g/cm^3 、電位: 3.8V として、約 570mWh/g 、約 2800mWh/cm^3)を越える物質を探索する必要がある。特に、携帯電話などの機能性の高いモバイル機器では、コンパクトさがより重視さ

れる傾向にあり、材料の体積あたりの Wh 容量 2800mWh/cm^3 が重要である。

正極 LiCoO_2 における Co に着目すると、充電状態と放電状態で Co の平均価数が 2 価と 3 価の間で変化する。このように遷移金属元素と酸化力のある酸素や硫黄などの化合物であって、Co を Ni や Mn で置換したものや V-O 系や Ti-O 系、Ti-S 系など Li と反応できるものはすべて正極材料の候補として考えられる⁹⁾。このような構成の既知の材料の中では、現時点で LiCoO_2 の 2800mWh/cm^3 を大きく超え、しかも実用レベルの寿命特性を持つものは見出されていない。

(2) 負極材料

リチウムイオン電池が上市される 1992 年以前から、理論比容量の大きい Al⁸⁻⁹⁾ や Sn あるいは Si¹⁰⁾ などが電気化学的に Li と合金化する反応を利用した Li 合金負極材料が検討されているが、多くは、充電で Li と化合する際に生じる大きな体積膨張と、これによる微粉化及び導電性の低下により、初期 1 サイクル目の充放電効率は概ね 80% 以下である。つまり正極にあらかじめ含有されている Li のうち 20% 以上がその後の充放電反応に関与しなくなり、容量、エネルギー密度がそれだけ減少する。このため、これらを負極に用いる場合は、充放電容量を理論比容量よりもかなり低く抑える必要がある。そのような一例として現在、携帯機器のメモリーバックアップ用に使われている Li-Al 合金を負極に用いたコイン型リチウム二次電池⁹⁾があげられる。

以上のように、現在のリチウムイオン電池に匹敵する電池を構成できる電極材料は現在でも非常に限られており、負極では理論比容量に近い放電容量を持ち、しかも実用的なサイクル寿命特性を持つものとして炭素材料、中でも比較的結晶性の良い黒鉛系の材料¹¹⁾ やスズ系の酸化物¹²⁾ を、正極材料では 3V 以上の放電電位を持つものとしてリチウムイオン電池で主流である LiCoO_2 ¹³⁾ や現在もなお、高出力化などを目指して活発に開発が進められている LiNiO_2 ¹⁴⁻¹⁵⁾、 LiMn_2O_4 ¹⁶⁾ 及びこれらの部分置換型化合物¹⁷⁾ を数えるに過ぎない。

4. 新しいリチウム二次電池用電極材料の開発

ここでは、高エネルギー密度化を目指す新しい電極材料の開発状況と、具体的な開発の例として最近著者らが開発した新しい電極材料について述べる。

4-1. 正極材料

現在のリチウムイオン電池の正極材料の主流である LiCoO_2 は、高価で資源が偏在しているコバルトを含むためニッケル系¹⁴⁾ 及びマンガン系¹⁶⁾ の正極材料の開発が現在のリチウムイオン電池が上市される以前から進めら

れている。日本は米国につぐコバルトの消費国であり、しかも全世界の消費量の約 5% を国内の電池製造で消費している¹⁸⁾。よって、電気自動車などによる今後の二次電池の急激な市場拡大を考えた場合、コバルト含有量の少ない電極材料の開発は大きな課題といえる。

LiNiO_2 は、比容量が大きく、しかも安価な正極活性物質として注目されている。しかし、 LiNiO_2 は LiCoO_2 に比べて結晶構造の安定性が低く、充放電サイクル寿命特性や過充電時あるいは誤用で生じる 100℃ 以上の高温での安定性の確保が課題であった。

筆者らは、ニッケル、コバルト、マンガンを含むリチウム複合酸化物正極を合成方法から検討した¹⁹⁾。原材料として複合水酸化物である $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及び LiOH を用い、これらを混合して酸素雰囲気中で焼成して得た $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ において、それぞれ 165mAh/g、170mAh/g の放電容量を得た。また、図 4 に示すように、この $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を正極に用いた 18650 型の円筒型試験電池（直径 18mm、高さ 65mm）において、平均放電電圧は 3.5-3.6V で LiCoO_2 を正極に用いた場合に比べて 0.1-0.2V 程度低いものの、4.2V までの充電では、従来の LiCoO_2 正極にくらべて数% 大きい約 1700mAh の容量を得た。この時の高温での安定性も従来の LiCoO_2 を正極に用いた場合に比べて同等であった。

図 4 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 複合酸化物を正極活性物質に用いた円筒型試験電池の放電曲線

また図 5 に示すように 500 サイクル経過時に初期の 80% 以上の容量を維持する実用レベルの優れた充放電サイクル特性を示した。

最近では、この $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ 複合酸化物が、高い熱安定性を備えた高容量正極材料として再び注目されている²⁰⁾。

図5 ニッケル系正極 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) を用いた円筒型試験電池のサイクル寿命特性¹⁹⁾

4-2. 負極材料

負極材料で最もエネルギー密度を高くできるのは、金属 Li そのものである。この金属 Li 電極では、充電に相当するリチウムイオンの金属 Li への還元反応で生じる樹枝状のデンドライトと、これによる不活性化や内部短絡をいかに抑制するか、が課題である。現在もなお、電解質を主とする研究²¹⁻²²⁾が続いており、今のところ金属 Li 負極は、有害ではあるがヘキサフルオロ砒酸リチウム (LiAsF_6) を溶質に用いると優れた充放電効率を示す²³⁾ことが知られている。また、電極を加圧することによりデンドライトの生成を抑制できる²⁴⁾とする報告もある。

電気化学的比容量と電気化学的な可逆反応の実現可能性の点で、この金属 Li 負極と現在のリチウムイオン電池の主流である黒鉛負極の中間に位置する負極材料系として Li 合金負極が考えられる。実際、Li と Sn, Si などの二元合金化合物から計算される電気化学容量は、図 6²⁵⁾に示すように体積あたりでは金属リチウムそのものよりも大きい。

図6 リチウム合金の電気化学的比容量²⁵⁾

筆者らは、数 μm 程度の適度な凹凸を持つように粗化した銅箔上に電解共析したスズ合金の電極特性を検討した²⁶⁻²⁷⁾。その結果、図 7 に示すように、Sn-Co 電解共析

メッキ負極で、従来の粉体を用いた Sn 負極¹⁰⁾では実現できなかった 90%以上の高い初期充放電効率と 2 サイクル目以降、ほぼ 100%の充放電効率を得た。またこの時の放電容量は $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ の理論比容量に近い 900mAh/g であった。これは、黒鉛負極の理論容量である 372mAh/g の約 2.5 倍である。

これらが従来の合金負極にない安定なサイクル寿命特性を示した要因として、1 回目の充放電で図 8 に示す柱状の微細な構造が自己形成されこれが、Li との反応により生じる大きな体積変化でもたらされる応力を緩和し、集電体として機能する銅箔からの脱離が防がれることを見出した。同様の結果は、スパッタ法や CVD 法で形成した Si 負極でも得ている²⁷⁻²⁸⁾。

図7 電解共析したスズ合金負極の充放電サイクル寿命特性²⁷⁾

図8 電解共析したスズ合金負極の 1 回目の充放電後の断面²⁷⁾

現在、これらの新しい合金負極の実用化レベルのサイクル寿命特性の評価、改良とこれを用いた新しいリチウム二次電池の開発を進めている。

5. むすび

体積及び質量エネルギー密度の両面で優位性のあるリチウムイオン電池とその技術は、高エネルギー密度化を最重要課題とする二次電池の技術開発の最先端に位置づけられる。

エネルギー密度を飛躍的に向上させる新しいリチウム系の二次電池系は未だ模索の段階であり、正極ではLi(Ni,Co,Mn)O₂系複合酸化物など、負極ではLi合金負極で実用化を狙えるもある。また、鍵となる電極材料や電解質の多様性を考えるとリチウム系二次電池の分野は未知の大きな飛躍の可能性を秘めている。

このような状況の中で、ここで示した電気化学的比容量や反応の可逆性に関する基準を踏まえて、この可能性をいかに現実的な開発シナリオに絞り込んでいくか、が新しいエネルギー密度の高い二次電池の開発と実用化を合理的に進める上で重要である。

また、資源的には、今回のべたリチウム系二次電池のみならず、電池は一般にコバルトやニッケルなどの希少金属元素を多く含んでおり、電池応用市場の拡大と多様化にともなって、リサイクル（（社）電池工業会のWebsite²⁾参照）はますます重要な課題となる。

参考文献

- 1) J.D. Power and Associates,
<http://www.jdpacom/presspass/pr/pressrelease.asp?ID=2002116>
- 2) (社)電池工業会,
<http://www.baj.or.jp/total/9/index.html>
- 3) 三洋電機（株）、リチウムイオン電池カタログ、2002年10月
- 4) 竹原善一郎監修、高密度リチウム二次電池、テクノシステム、205-214、1998年
- 5) J.M. Tarascon and M. Armand, Nature, vol.414 15 November, 359(2001)
- 6) 第43回電池討論会 講演要旨集（平成14年10月）、電気化学会電池技術委員会
- 7) 松田好晴、竹原善一郎編、電池便覧、丸善、355-364、2001年
- 8) J.O. Besenhard, P. Komeda, A. Paxon, E. Wudy, Solid State Ionics, 18&19, 823(1986)
- 9) 中根育郎、藤田泰浩、能間俊之、渡辺浩志、山本祐司、古川修弘、雨堤徹、寺司和生、生川訓：第30回電池討論会 講演要旨集（平成元年9月）、157(1989)
- 10) H. Ikuta, T. Morita, A. Modeki, M. Wakihara, Extended Abstract of 9th International Meeting on Lithium Batteries, 1-58 (1998)
- 11) 藤本正久、能間俊之、高橋昌則、西尾晃治、斎藤俊彦、電池技術、5、109(1993)
- 12) Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Science, 276, 1395(1997)
- 13) K. Muzushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15, 783(1980)
- 14) J.B. Goodenough, D.G. Wockman, W.J. Croft, J. Phys. Chem. Solids, 5, 107(1958)
- 15) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, J. Electrochem. Soc., 140, 1862(1993)
- 16) T. Ohzuku, S. Kitano, T. Hirai, J. Electrochem. Soc., 137, 40(1990)
- 17) H. Watanabe, T. Sunagawa, H. Fujimoto, N. Nishida, T. Nohma, Sanyo Technical Review, Vol.30, No.1, 34(1998)
- 18) 金属工業事業団
http://www.mmaj.go.jp/miric_web/current/99_16.html
- 19) S. Fujitani, H. Fujimoto, T. Nohma, K. Nishio, Mat. Res. Soc., 1999 Spring Meeting, Symp. Proc., 21(2000)
- 20) T. Ohzuku, Y. Makimura, Chemistry Letters 2001, 642(2001)
- 21) T. Nakajima, B. Zemva, A. Tressaud: Advanced Inorganic Fluorides, Elsevier, 521(2001)
- 22) A. Kominato, E. Yasukawa, N. Sato, T. Ijuin, H. Asahina, S. Mori, J. Power Source, 68, 471(1997)
- 23) P.G. Glugla, B.B. Owens, N. Malgalit, Proc. Symp. Ambient Temperature Lithium Batteries, ECS, Pennington, NJ, 179(1981)
- 24) T. Hirai, I. Yoshimatsu, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 141, 611(1994)
- 25) M. Fujimoto, S. Fujitani, H. Ikeda, Y. Domoto, H. Yagi, H. Tarui, N. Tamura, R. Ohshita, M. Kamino, I. Yonezu, HBC2002 Proc., January 8-11, 2002, in Big Island Hawaii
- 26) N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, and I. Yonezu, J. Power Source, 107, 48(2002)
- 27) 池田博昭、藤本正久、藤谷伸、堂本洋一、八木弘雅、樽井久樹、田村宜之、大下竜司、神野九男、米津育郎：第42回電池討論会 講演要旨集（平成13年11月）282(2001)
- 28) Hisaki Tarui, Hiromasa Yagi, Katsunobu Sayama, Masahisa Fujimoto and Shin Fujitani：第43回電池討論会 講演要旨集（平成14年10月）24(2002)