

# 12 V蓄電池とアドバンストソーラーホームシステム

## Twelve-volt Batteries for Advanced Solar Home Systems

小 槻 勉\*

Tsutomu Ohzuku

Graduate School of Engineering, Osaka City University

### Abstract

Twelve-volt lead-acid batteries for solar home systems are reviewed in order to understand why current solar home systems consisting of a solar panel, battery controller, and 12 V lead-acid battery have not widely spread in spite of extensive efforts toward the electrification of rural area worldwide during the past 20 years. The system failures are mainly due to poor cycle life of 12 V lead-acid batteries for deep charge and discharge coupled with over-discharge especially in the rainy season. To cope with the problem, long-life twelve-volt lead-free batteries capable to deep charge-discharge cycle and resistant against over-discharge are designed from a fundamental point of views and the reality of 12 V lead-free batteries is discussed. The first-generation 12 V lead-free batteries consisting of five LAMO(Li[Li<sub>0.1</sub>Al<sub>0.1</sub>Mn<sub>1.8</sub>]O<sub>4</sub>)/LTO(Li[Li<sub>1/3</sub>Ti<sub>5/3</sub>]O<sub>4</sub>) cells connected in series and the second generation consisting of four LiNiMO(Li[Ni<sub>1/2</sub>Mn<sub>3/2</sub>]O<sub>4</sub>)/LTO cells connected in series are also highlighted for advanced solar home systems.

*Key words* : Solar home system; Lead-acid batteries; Lithium insertion materials; 12 V batteries

### 1 はじめに

現在、容易に入手可能な蓄電池で 20, 50, 100, 150 Ah クラスのものといえば、何ととっても鉛蓄電池である。150 年以上の歴史を誇る蓄電池で、自動車の起動用、据置用蓄電池としてなくてはならない汎用蓄電池である<sup>1,2</sup>。特に単セル 2 V の鉛蓄電池を 6 セル直列接続した 12 V 蓄電池が一般によく知られている。世界で容易に入手できる 20 Ah 以上の容量の汎用蓄電池は、12 V 鉛蓄電池以外にない。これらは長い歴史の流れの中で鉛蓄電池の特長を活かして深い

充放電を繰り返すことがない用途に限って幅広く用いられている。深い充放電の繰り返しを必要とする電気自動車用電源、ロードレベリング用蓄電設備、ソーラーホームシステム用蓄電池などへも 1970 年代の早い時期に検討され<sup>3</sup>、多くの改良が試みられたもののエネルギー密度が低い、深い放電深度 (DOD; The Depth of Discharge) でのサイクル寿命が短い、など未だに克服できない大きな壁に阻まれている。

一方、エネルギーの有効利用に関する研究も 1970 年代から太陽光、風力、潮力、地熱など幅広く検討されてきた。それらの中で太陽光発電は、夜が明ければ確実に電気を生み出し、その信頼性も高く、しかも設置が容易なところから独立電源システムとして好適で

\* 大阪市立大学 大学院 工学研究科

あるとの立場からソーラーホームシステムが、村落電化の迅速かつ有効な手段として多くの地域で導入が試みられた。このソーラーホームシステムを必要とする地域は、主にアジア、南洋州、アフリカ、南米などの地方村落部である。これらの地域では、電力システムへのアクセス手段もなく未だに電気のない暮らしをしている。1980年代よりソーラーパネル、コントローラ、12V鉛蓄電池、簡単な照明器具の組み合わせで多くのソーラーホームが設置、運用されてきた。しかし、12V鉛蓄電池の寿命が数ヶ月から3年と短く、頻繁に買い換えを余儀なくされるなど利便性に欠けるためソーラーホームを巧く地域住民の生活の中に根付かせ、自立発展を促すことができないのが現状である。また、電池寿命と必要な電気量を考えた場合、12V鉛蓄電池の容量は少なくとも10時間率の定格容量で100Ahが必要となる。その質量は、約35kgと重い。これ以上の大容量つまり重たい蓄電池は人の力で運ぶことが難しいためおおよそ100Ahの蓄電容量がソーラーホームシステム用12V鉛蓄電池の上限である。山岳地帯や島しょ国などでは物品輸送の束縛は更に厳しく、50Ahクラスの12V鉛蓄電池が好んで用いられるのはこのためである。このソーラーホームシステム用12V蓄電池の研究・開発の難易度はそれ程高くない。充電電流の最大値は、使用するソーラーパネルの出力にのみ依存し、放電電流の最大値は、使用する照明器具などの消費電流によって決まる。また、蓄電池は、人々が暮している10~40℃の環境温度に静置され、昼に約8時間ソーラーパネルからの電流を受けて充電、夜に最大8時間照明器具などへの電力供給時に放電するという単純な日々の繰り返しである。ただし、蓄電池寿命は長ければ長いほど良く、少なくとも10年以上のものが望まれる。ソーラーパネルから供給される電気量は、その日の天候に依存し、夜間に消費される電気量は、ほとんど天候に依存しない。このことは、雨の続く季節（雨期）に蓄電池が必ず設計値よりも過放電気味となるため12V鉛蓄電池の場合には、これが電池寿命を著しく害する主因となり、結果として致命的であった。

そこで本稿では、これらの問題解決の一助となるよう現在行っている12V非鉛系蓄電池の考え方について述べる<sup>4-9</sup>。

## 2 ソーラーホームシステムの構成

ソーラーホームシステムの基本構成は、ソーラーパ

ネル、コントローラ、12V蓄電池、照明器具である。地域によっては、用いる機器に保証を義務づけられることもあり、12V鉛蓄電池の場合には3~5年の保証期間が一般的である。このような場合には、電力使用時間の制限や、日々の充放電電氣量に比べて容量の大きな蓄電池が選択される。照明器具も多くの場合、ソーラーホームシステムに付随してきた照明器具がほとんどで、人々がマーケットで購入できるものは少ない。また、近年、携帯電話の普及に伴って、新設されるソーラーホームには携帯電話を充電するための端子が標準装備されている。オプションとして、DC/ACインバータ、扇風機、ラジオ、白黒テレビなどがあり、ソーラーホーム設置時に必要な消費電流、ソーラーパネルの出力および必要な蓄電容量から現地技術者がソーラーパネルと蓄電池を選択し、設置しているのが現状である。近年、一部にLED照明の適用も見られるが、多くの場合、ソーラーランタン程度のものである。

多くの地域で用いられているバッテリーコントローラは、4箇所に動作点がある。ソーラーパネルと蓄電池の接続を遮断する充電終止電圧は、通常14.0~14.4V、蓄電池と照明器具などへの接続を遮断する放電終止電圧は、11.5~11.8Vである。その他に充電終止電圧の約1.5V低い電圧にパネルと蓄電池を再接続する再充電電圧、放電終止電圧の約1V高い電圧に蓄電池と照明器具などを再接続する再放電電圧が設定されている。この放電終止電圧11.5~11.8Vは12V鉛蓄電池を5~10時間率で用いた場合に有効に働くものと考えられる。ただし、10時間率の定格容量試験の放電終止電圧は11.5~11.8Vではなく10.2Vである。鉛蓄電池をソーラーホームに用いる場合、10時間率の定格容量に対して放電深度約30%までの使用が推奨されている。これはサイクル用途に設計された鉛蓄電池を放電深度30%まで放電し、その後直ちに充電するという連続充放電試験の場合には少なくとも2000サイクル、つまり5年間以上使用できるという技術的な裏付けから来ている。しかし、このサイクル寿命を確保するために放電深度を放電終止電圧で規制することは12V鉛蓄電池の場合には難しく、多くの場合、その他の手だてと共に電池寿命を少なくとも5年となるよう工夫されているが、このことが利便性を欠くことにもなっている。しかも、1日の充電電氣量は、その日の天候に左右されるため、夕暮れになれば常に12V鉛蓄電池が満充電状態になるとは限らない。また、雨や曇りの日には、夜間に使用する電力消費を控えようとする人々の心理が働き、このこ

とがかって鉛蓄電池に対して好ましくない結果となっている。

現在、ソーラーホームを構成するソーラーパネル、コントローラ、DC/ACインバータなどは、既に10年使用が見込める水準に来ており、照明器具もDC/ACインバータの使用を考えれば、マーケットで容易に入手できる高効率蛍光灯やLEDの導入も視野に入る。このLED照明は、消費電力も少なく高効率で既に10年使用を見込める水準にある。唯一12V蓄電池のみが未だに10年使用を見込めない。仮に日々の最大充放電容量が50 Ah (600 Wh) および100 Ah (1.2 kWh) の汎用12V蓄電池（耐用年数10年以上）があれば、現在ソーラーホームに設置されている12V蓄電池の交換時期に代替えるだけで今までの多くの課題が一挙に解消される。Fig. 1に耐用年数10年以上の12V蓄電池が実現した場合のアドバンストソーラーホームシステムの概略図を示す。このアドバンストソーラーホームシステムでは、DC/ACインバーターが標準装備され、交流に変換されているので電力積算計の導入も可能で、今までのようにソーラーホーム専用の照明器具などを用いる必要はなく、マーケットで入手可能な汎用高効率照明器具、液晶カラーテレビなどを状況に応じて購入し、用いることができる。つまり必要最小限の束縛条件を理解すれば経済状況に応じてシステムの自己消費電力を除いた電気は、ユーザーが自由に使えるという考え方である。

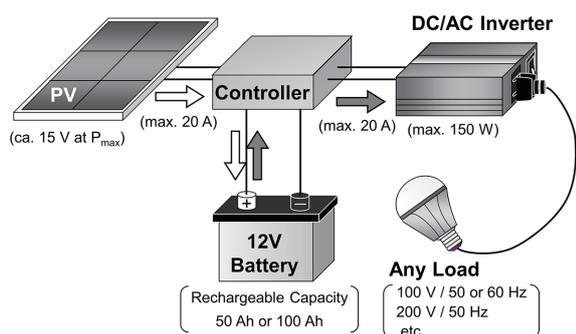


Fig. 1 An illustration of an advanced solar home system consisting of a solar panel, controller, 12 V battery, and DC/AC inverter. Daily maximum rechargeable capacity of 12 V battery is 50 or 100 Ah, so that a maximum of 600 Wh or 1.2 kWh can be used for daily consumption of electricity. Any electric or electronic equipment available in a market can be used under such a condition that the daily electricity to be able to consume is limited.

### 3 ソーラーホームシステム用12V蓄電池の構成

ソーラーホームシステム用12V蓄電池を構成するにあたっては、現在用いられている12V鉛蓄電池に準拠した特性であって、しかも利便性を損なわないためには、現在設置されているコントローラでソーラーホームシステムが正常に作動することが少なくとも必要である。これらの条件を基礎研究過程で考慮すべき項目として列挙すると

1. 作動電圧が、12V以上であること、つまり定格電圧12Vと呼べること、
2. 充電終止電圧14.0~14.4Vで充電が完了すること、
3. 放電終止電圧11.5~11.8Vで十分な電気が供給できること、

また、ソーラーホームで特に雨期に問題となる蓄電池の過放電に対して

4. 放電終止電圧11.5~11.8Vに到達後、仮に機器の自己消費電力によって放電が持続し、過放電状態となった場合においても蓄電池性能に影響をおよぼさないこと、

さらに毎日8時間充電と8時間放電を繰り返して10年後の容量維持率80%、すなわち耐用年数10年、を基礎研究段階で見通すためには、

5. 12V蓄電池に用いる活物質が、過酷な3600サイクル試験に耐えること、
6. 12V蓄電池のサイクル時、自己放電時および経時的な充放電容量減衰の機構が明らかにされ、10年使用が見込める道筋が示されていること、

となる。これらの中で耐用年数10年の実証は容易ではなく、実際のフィールドテストを待たなければならないが、項目5と6である程度見通せるものでなければならない。その他の項目として汎用蓄電池として具備すべき条件があるが、ここでは12V蓄電池を構成するために必要な項目のみを取り扱う。

まず、現行の12V鉛蓄電池の最大の難問であった項目4の放電状態での安定性を確保するためにリチウムイオン蓄電池の動作原理に着目した。リチウムイオン蓄電池は、新しく組み上げた電池の起電力は、ほぼゼロである。この状態で保存しても基本的には何も起こらない。むしろ蓄電池の保存状況としては、好ましい状態である。したがって、リチウムイオン蓄電池の動作原理を用いることによって難題とされていた項目4は難なく突破できそうである。このリチウムイ

オン蓄電池に用いられる電極材料の基礎研究は広範囲に行われ、今では活物質の選択肢は広い<sup>10-12</sup>。これらの材料を巧く組み合わせることによって項目1から3に対処できそうである。しかし、項目5の長寿命の可能性を秘める材料となると報告されている多くの材料の中でもある程度限定される。しかも項目5および6の10年使用までも見込める材料となると今のところ無歪インサージョン材料のリチウム・チタン酸化物(LTO;  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ )のみである<sup>13,14</sup>。そこでまず12V蓄電池を具体化するために負極材料にこのLTOを選択し、このLTOとの組み合わせで項目1から3までを満たす正極材料を探索した。

#### 4 12 V 非鉛系蓄電池 (Twelve-volt Lead-free Batteries)

正極材料の探索にあたっては、項目5と6を考慮し、現時点で材料の完成度が比較的高く、しかも反応機構が明らかなリチウムインサージョン材料を中心に検討した。Fig. 2に条件設定次第で10年使用の可能性を秘める正極材料の作動電圧を示す。12V蓄電池は2, 2.5, 3, 4Vの単セルを各々6, 5, 4, 3セル直列接続することによって構成することができる。現行の12V鉛蓄電池は、2Vの単セルが6個で構成されていることから、2.5Vセルが5個で構成される12V蓄電池を第1世代、3Vセル4個の組み合わせを第2世代、4Vセル3個の組み合わせを第3世代と呼び、鉛蓄電池と識別するために非鉛系蓄電池と呼ぶことにする。

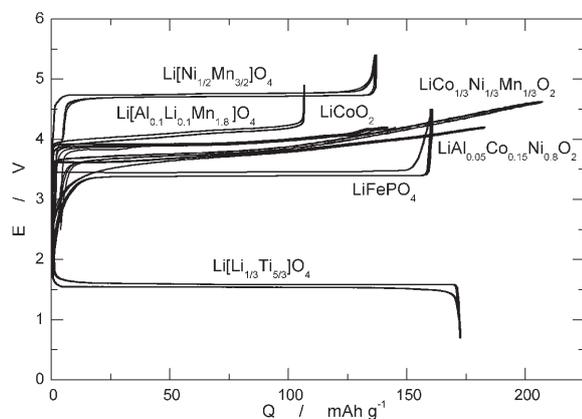


Fig. 2 Potential profiles of lithium insertion materials selected for 12 V batteries. The materials are examined in nonaqueous lithium cells.

LTOと $\text{LiFePO}_4$ <sup>15,16</sup>の組み合わせからなる単セル約2Vの蓄電池は、正極、負極共に強靱でしかも安心して使えるところから長寿命蓄電池として非常に魅力的である。Fig. 3に12V構成とした時の充放電曲線の形状を示す。LTO/ $\text{LiFePO}_4$ セルを6セル直列接続した時の電池の作動電圧は、Fig. 3のように全領域で12V以下となるため項目1を満たさない。したがって、ソーラーホーム用12V蓄電池に適合しない。

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiAl}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ も各々材料の完成度も高く、個性豊かで多くの特長を備えた魅力的なリチウムインサージョン材料である<sup>17-20</sup>。これらをLTOと組み合わせると5セル直列接続することでほぼ12Vと呼べる蓄電池を構成することができ、長寿命も充分期待できそうである。これらの正極材料は、すべて層状化合物であるため項目5を加味してあらかじめ正極の上限電圧が4.1V vs. LiとなるようLTO負極規制とすることで項目2を満たしている。特にLTOと $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の組み合わせからなる12V蓄電池は、その特徴的な電位形状から残存容量を容易に電圧でモニターすることができるのでソーラーホームシステム用12V蓄電池として好適である。しかし、これらの層状化合物はFig. 4から6より明らかなように項目3をクリアすることが難しく前述のソーラーホームシステム用12V蓄電池に合致しない。

Fig. 7にLTOとリチウム・アルミニウム・マンガン酸化物(LAMO;  $\text{Li}[\text{Al}_{0.1}\text{Li}_{0.1}\text{Mn}_{1.8}]\text{O}_4$ )の組み合わせからなる2.5Vセルを5直列接続することによって構

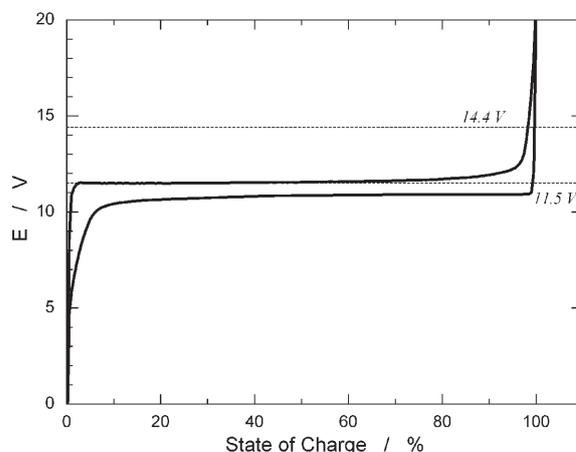


Fig. 3 Potential profile as a function of the state of charge (SOC) for a possible 12 V battery consisting of six LTO /  $\text{LiFePO}_4$  cells connected in series.

成した 12 V 蓄電池の充放電曲線の電位形状を示す。この正極材料の LAMO は、過酷な 3600 サイクル試験にも耐える材料である<sup>21</sup>。図より明らかに項目 1 から 5 の全てを満足していることが分かる。これが第 1 世代 12 V 非鉛系蓄電池の具体的な一つの形である。Fig. 8 に LTO とリチウム・ニッケル・マンガン酸化物 (LiNiMO;  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ )<sup>22, 23</sup> の組み合わせからなる 3 V セルを 4 直列接続することによって構成した 12 V 蓄電池の充放電曲線の電位形状を示す。

この LTO/LiNiMO セルも 3600 サイクルを見通すことができる電池系の一つである<sup>24</sup>。第 1 世代に比べて正極材料およびその電極に改良の余地が残されているものの項目 6 を除く全ての項目をクリアしている。これが具体的な第 2 世代 12 V 非鉛系蓄電池の一つの形である。LTO, LAMO, LiNiMO 共にスピネル類縁結晶の強固な 3 次元骨格を持つのでこれらの材料は、各々充電末期および放電末期に約 1 V の鋭い電圧変動があり、これを利用して直列接続時の 12 V 蓄電池

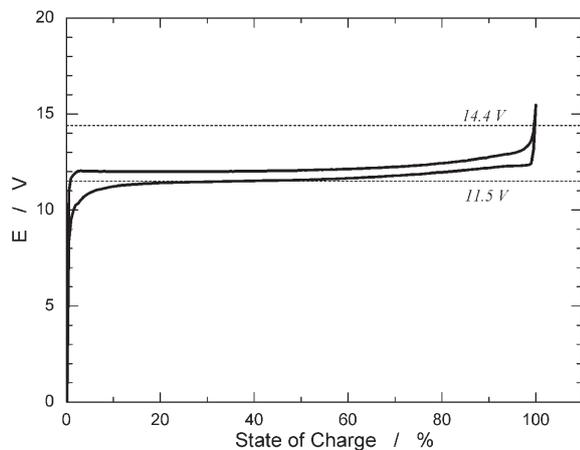


Fig. 4 Potential profile as a function of SOC for a possible 12 V battery consisting of five LTO/LiCoO<sub>2</sub> cells connected in series. SOC 100% corresponds to 130 mAh g<sup>-1</sup> based on the weight of LiCoO<sub>2</sub> for the positive electrode.

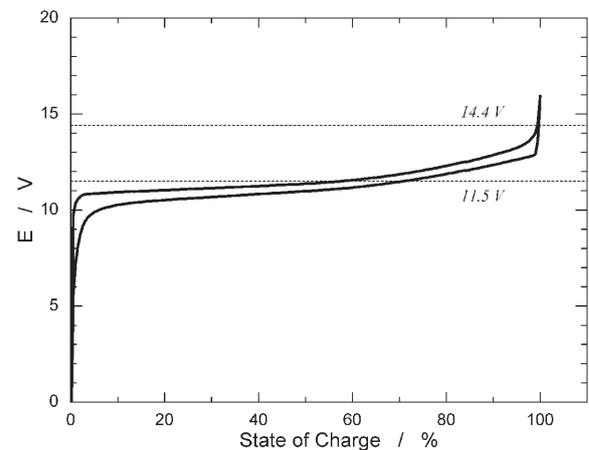


Fig. 6 Potential profile for a possible 12 V battery consisting of five LTO/LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> cells connected in series. SOC 100% corresponds to 140 mAh g<sup>-1</sup> based on the weight of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for the positive electrode.

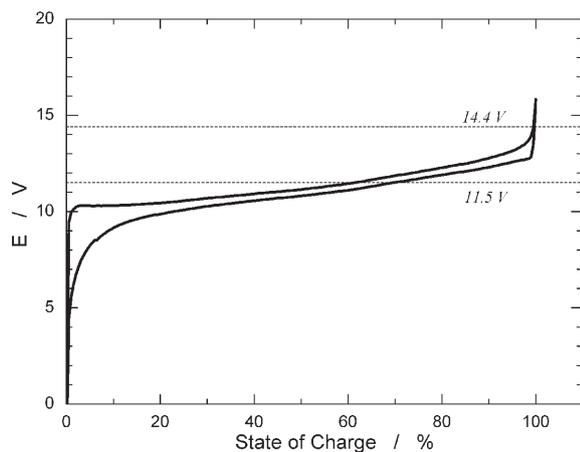


Fig. 5 Potential profile for a possible 12 V battery consisting of five LTO/LiAl<sub>0.05</sub>Co<sub>0.15</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> cells connected in series. SOC 100% corresponds to 175 mAh g<sup>-1</sup> based on the weight of LiAl<sub>0.05</sub>Co<sub>0.15</sub>Ni<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> for the positive electrode.

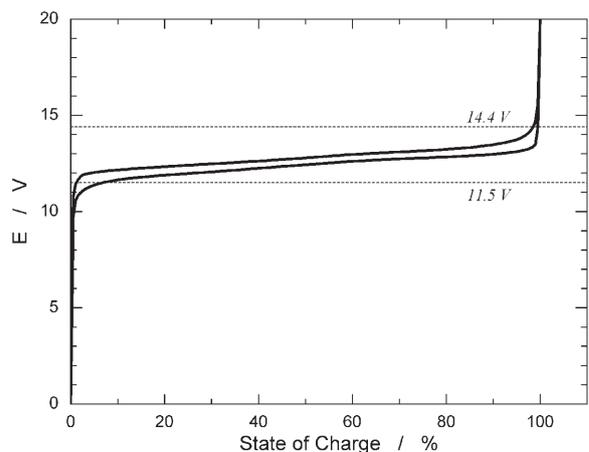


Fig. 7 Potential profile for a possible 12 V battery consisting of five LTO/LAMO cells connected in series. SOC 100% corresponds to 105 mAh g<sup>-1</sup> based on the weight of LAMO for the positive electrode.

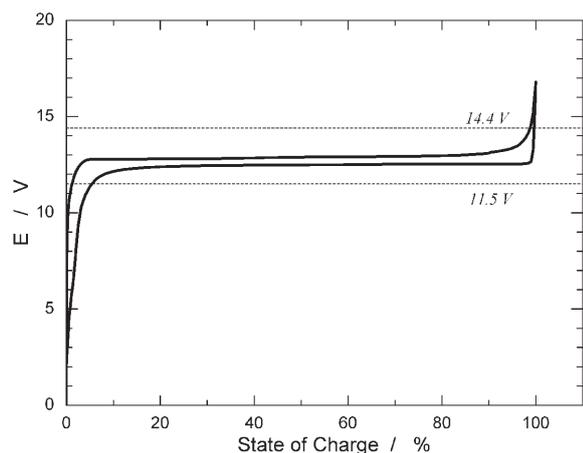


Fig. 8 Potential profile for a possible 12 V battery consisting of four LTO/LiNiMO cells connected in series. SOC 100% corresponds to 135 mAh g<sup>-1</sup> based on the weight of LiNiMO for the positive electrode.

の充電終止電圧の検出も容易である。また、これらの電池は、通常のサイクル試験では材料損傷による容量劣化は全くといって良いほどなく、充放電容量の減少は、正極と負極のリチウムインサージョン反応以外の副反応による正極と負極の充電状態 (SOC; The State of Charge) のズレによるものであることが徐々に明らかとなってきている<sup>25</sup>。さらに、この副反応速度を巧く調整することにより充放電容量の減少を食い止める方法も提案され、10年使用が見込める道筋も示され始めている。

## 5 おわりに

本稿では、ソーラーホームシステム用 12 V 蓄電池について述べた。蓄電池を評価する際にエネルギー密度という表現がよく用いられる。しかし、ここで述べたソーラーホームシステム用 12 V 蓄電池の場合には、それほど重要ではない。それよりも 12 V-50 Ah (100 Ah) の蓄電池であれば毎日最大 50 Ah または 100 Ah の充放電サイクル使用で耐用年数 10 年以上という蓄電池寿命の方が重要なのである。ただし、設置時の蓄電池輸送を考えれば 12 V-100 Ah の蓄電池の重さが現行の半分以下のものが望まれるので、この要望をエネルギー密度に換算すると、エネルギー密度 70 Wh kg<sup>-1</sup> 以上 (3600 サイクル, 10 年使用時) が望ましいという表現となる。なお、LTO と LAMO の組み合わせからなる第 1 世代 12 V 非鉛系蓄電池のエネルギー密度は、70~100 Wh kg<sup>-1</sup>、LTO と LiNiMO

の組み合わせの第 2 世代で 120~160 Wh kg<sup>-1</sup> を期待している。単セル 4 V を 3 直列接続することによって構成する第 3 世代 12 V 非鉛系蓄電池は、まだ基礎研究の初期過程のため何ともいえないが、180~220 Wh kg<sup>-1</sup> を目指している。

1.5 V 級の電池であれば、マーケットで容易に同じサイズの汎用電池を入手することができる。ル克蘭シェ乾電池で充分というユーザーもいれば、不足という意見もある。不足を感じる場合には、塩化亜鉛マンガンド電池、アルカリマンガンド電池をユーザーが試して、良ければ使う。一次電池では、もったいないというユーザーには、ニッケル水素アルカリ蓄電池を選択する余地すらある。つまりユーザーにとっては、たとえば単三サイズを使った機器があり、この機器を動かすために便利な単三サイズの電池が必要なのである。言い換えればユーザーにとっては、電池の化学よりも電池が用途、要望にかなうかどうかの方が重要なのである。現在 12 V 非鉛系蓄電池を構成するのにリチウムインサージョン材料を用いている。しかし、電荷担体はリチウムイオンに限ったことではなく、また、電解質も溶液に限定するものではない。12 V 鉛蓄電池に準拠した電気特性のみが重要なのである。このような意味でリチウムイオン蓄電池と呼ばないで第 1 世代 (5 直列)、第 2 世代 (4 直列)、第 3 世代 (3 直列) 12 V 非鉛系蓄電池と呼んでいるのである。つまり、12 V 蓄電池の場合も汎用 1.5 V 級電池と同様に鉛蓄電池、第 1 世代、第 2 世代非鉛系蓄電池を使ってみて「利便性」と「お得感」で適材適所の用途がユーザーによって見出され、さらにはそれぞれの 12 V 蓄電池の特長を生かした新たな用途、たとえば一般道を 8 時間連続運転できる電気自動車や夜間電力を備蓄し必要に応じて毎日使う独立分散型ロードレベリングなどへの用途もユーザーから生まれるものと期待している。そのためにも基礎研究から応用研究、さらには要素技術を含む 12 V 非鉛系蓄電池開発への円滑な流れが望まれる。

## 文 献

1. G. W. Vinal, Storage Batteries, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
2. 吉沢四郎 監修, 電池ハンドブック, 電気書院, 1975.
3. Y. Miyake and A. Kozawa, Editors, Rechargeable Batteries in Japan, JEC Press, Cleveland, 1977.

4. T. Ohzuku and K. Ariyoshi, *Chemistry Letters*, **35**, 848 (2006).
5. K. Ariyoshi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **174**, 1258 (2007).
6. M. Imazaki, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A780 (2009).
7. T. Ohzuku, M. Imazaki, N. Tsukamoto, and K. Ariyoshi, *Chemistry Letters*, **38**, 1202 (2009).
8. M. Imazaki, L. Wang, T. Kawai, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *Electrochim. Acta*, **56**, 4576 (2011).
9. L. Wang, K. Nakura, M. Imazaki, N. Kakizaki, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1710 (2012)
10. T. Ohzuku and A. Ueda, *Solid State Ionics*, **69**, 201 (1994) and references cited therein.
11. T. Ohzuku, K. Ariyoshi, Y. Makimura, N. Yabuuchi, and K. Sawai, *Electrochemistry* (Tokyo, Japan), **73**, 2 (2005) and references cited therein.
12. T. Ohzuku and R. Brodd, *J. Power Sources*, **174**, 449 (2007) and references cited therein.
13. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
14. K. Ariyoshi, R. Yamato, and T. Ohzuku, *Electrochim. Acta*, **51**, 1125 (2005).
15. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
16. A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224 (2001).
17. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, *Electrochim. Acta*, **38**, 1159 (1993).
18. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4033 (1995).
19. T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, **30**, 642 (2001).
20. N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, 119-121, 171 (2003).
21. K. Ariyoshi, E. Iwata, M. Kuniyoshi, H. Wakabayashi, and T. Ohzuku, *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A557 (2006).
22. T. Ohzuku, K. Ariyoshi, S. Yamamoto, and Y. Makimura, *Chemistry Letters*, **30**, 1270 (2001).
23. K. Ariyoshi, Y. Iwakoshi, N. Nakayama, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A296 (2004).
24. K. Ariyoshi, R. Yamato, Y. Makimura, T. Amazutsumi, Y. Maeda, and T. Ohzuku, *Electrochemistry* (Tokyo, Japan), **76**, 46 (2008).
25. K. Nakura, Y. Ohsugi, M. Imazaki, K. Ariyoshi, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1243 (2011).