高次 Co 酸化物によるアルカリ蓄電池用 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極の表面修飾

矢野 睦^{a,*}, 小笠原 毅^a, 馬場 良貴^b, 田所 幹朗^b, 中堀 真介^b

^a 三洋電機(株)ニューマテリアル研究所 (〒573-8534 枚方市走谷 1-18-13)

^b 三洋電機(株)ソフトエナジーカンパニーテクノロジー事業部 (〒771-0213 徳島県板野郡松茂町豊久 139-32)

Surface Modification of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Positive Electrode with Highly Oxidized Co Oxide for Alkaline Secondary Batteries

Mutsumi YANO,^{a,*} Takeshi OGASAWARA,^a Yoshitaka BABA,^b Motoo TADOKORO,^b and Shinsuke NAKAHORI^b

^aSanyo Electric Co., Ltd. New Materials Research Center (1-18-13 Hashiridani, Hirakata city, Osaka 573-8534, Japan)

^bSanyo Electric Co., Ltd. Soft Energy Company Technology Division (Toyohisa, Matsushige-cho, Itano-gun, Tokushima 771-0213, Japan)

Received May 16, 2001 ; Accepted July 23, 2001

In order to improve the active material utilization of non-sintered type $\text{Ni}(\text{OH})_2$ positive electrode for alkaline storage batteries, we studied the effect of an oxidation treatment of $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ by using air of various temperatures and NaOH aqueous solution spray on the conductivity, and examined its application to surface modification of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles. Cobalt oxide after the oxidation treatment over 60°C showed higher specific conductivity than $\beta\text{-CoOOH}$. The chemical composition and formation process of the cobalt oxide were investigated with X-ray diffraction (XRD), atomic absorption spectrometry, iodometry and a transmission electron microscope (TEM), and the origin of the high conductivity was clarified. Surface modification of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ particle with the cobalt oxide was examined and then the effect on the active material utilization was evaluated by the aid of the single electrode method.

Key Words : Cobalt Oxide, Oxidation Treatment, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Electrode, Active Material Utilization

1 緒 言

ニッケル-水素蓄電池は、高いエネルギー密度と優れたサイクル寿命特性を有することからデジタルカメラやパーソナルコンピューターなどの携帯機器の電源として広く用いられている。

近年、電子機器の急速な小型軽量化に伴い、電池の高エネルギー密度化が益々強く望まれている。

これらのアルカリ蓄電池を密閉化するために、正極である $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の容量を負極の容量よりも少なくし、過充電時に正極から発生する酸素ガスを負極で消費させる構成がとられている。したがって、電池の高エネルギー密度化には電池の容量に直接比例する $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極の容量の増加が効果的である¹⁾。

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極は、焼結式と非焼結式に大別できる²⁾。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を多孔度 95% 以上の発泡ニッケル基体に直接充填した非焼結式電極は、焼結式電極と比較して活物質を多く充填でき、現在民生用途のニッケル-水素蓄電池用の正極に主力として用いられている。

この非焼結式電極において $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は、それ自体の電子伝導性が乏しいため導電剤として $\text{Co}(\text{OH})_2$ や CoO などのコバルト酸化物が添加されている³⁾。

押谷らは、種々のコバルト酸化物を検討し、 CoO の添加が活物質利用率の増加に最も効果があることを報告してい

る⁴⁾。 CoO は、電解液に一旦 HCoO_2^- イオンとして溶解し、再び $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ として $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子表面に析出する。そして、初回の充電時に酸化されて $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子間に導電性の高い $\beta\text{-CoOOH}$ のマトリクスを形成し放電深度を増加させる。しかも、この $\beta\text{-CoOOH}$ の酸化還元電位は $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極よりも約 200 mV 卑であるため充電・放電サイクルを繰り返しても導電剤として機能する^{5,6)}。一方、Pralong らは、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を NaOH と NaClO の混合水溶液で酸化処理することにより高い導電性を有するコバルト酸化物が生成することを報告している^{7,8)}。

著者らは、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極の活物質利用率の増加には、コバルト酸化物の導電性の向上が効果的であると考え、NaOH 水溶液と種々の温度の空気による $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末への酸化処理がコバルト酸化物の導電性に及ぼす影響を検討した。さらに、得られたコバルト酸化物の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子への表面修飾が活物質利用率に及ぼす影響を検討した。

2 実験方法

2.1 コバルト酸化物の作製方法及び定性及び定量分析

100 g の $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ (平均粒径 0.2 μm) を、一般に CaCl_2 や NaOH の造粒に使用される多機能型流動造粒乾燥装置 (Multi functional fluidized bed granulator ホソカワミクロン製)^{9,10)} に投入した。そして、試料を 25°C から 100°C の空

気で流動させながら, 30 mass%NaOH 水溶液 50 g を噴霧した後, 30 分間反応させ酸化処理を行った. そして, 水洗後, 80℃ で乾燥し, コバルト酸化物を得た.

比較試料としての β -CoOOH を, β -Co(OH)₂ を電気化学的に酸化することにより作製した. すなわち, β -Co(OH)₂ と 0.1 wt% の HPC (ヒドロキシプロピルセルロース) 水溶液を 9:1 の質量比で混合したものを 100 μ m から 500 μ m の孔径を有する厚さ 1.2 mm の発泡基体に充填し, 80℃ で乾燥した. これを, 0.65 mm に圧延し, 27 mm×32 mm に切断し試験極とした. なお, 試験極中の β -Co(OH)₂ が 1 g となるよう充填量を調整した. この β -Co(OH)₂ 電極を, ナイロン製のセパレータを介して β -Co(OH)₂ に比べて十分大きい容量を持つ Cd 極と対向させて密閉型のセルを構成した. 電解液として, 30 mass%KOH 水溶液を用いた. この試験セルを 150 mA (1/2 C) の電流にて 3 時間充電した. なお, 充電電流は, $\text{Co(OH)}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{CoOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ の 1 電子反応に基づく電気量 (289 mAh/g) を基準に求めた. そして, 電極を取り出して水洗し, 80℃ にて乾燥して β -CoOOH を作製した.

コバルト酸化物の結晶構造は, CuK α 線を用いた粉末 X 線回折法 (島津製作所製 XD-610) で同定した. また, コバルト酸化物の形態を透過型電子顕微鏡 (日立製 H-7100FA) を用いて解析した. 試料は, 粒子を均一に分散させるためメチルアルコールを溶媒として用いた懸濁法を用いて調製した¹¹⁾.

コバルト酸化物の比導電率は, 40 N·cm⁻² の一定加圧下で測定した.

一方, コバルト酸化物の平均価数が 3.0 を越えた場合, 結晶中には 3 価と 4 価の Co が混在し, 電気的な中性を保つため酸化処理に使用した溶液中のイオンがインターカレーションされることが知られている^{7,8)}. そこで, コバルト酸化物の組成を, ヨードメトリー法¹²⁾によるコバルト原子の価数分析と原子吸光法による Na イオン含有量の定量分析から求めた. 試料は, コバルト酸化物を 1N の塩酸に溶解し, 溶液中の Na イオンを原子吸光法 (島津製作所製 AA-640-13) により定量分析した.

2.2 コバルト酸化物を表面修飾した Ni(OH)₂ 粉末の作製

純度 99% の CoSO₄ を所定量溶解した水溶液に, 攪拌しながら平均粒径が 10 μ m の球状の β -Ni(OH)₂ 粉末を投入した.

この水溶液に 30 mass% の NaOH 水溶液を滴下し, 溶液の pH を 9 に保持し 1 時間攪拌して Ni(OH)₂ 粒子に Co(OH)₂ を表面修飾した. これをろ過, 水洗及び 80℃ で乾燥した後, 得られた粉末 100 g を多機能型流動造粒乾燥装置^{9,10)}に投入した. そして, 試料を 80℃ の空气中で流動させながら, 30 mass%NaOH 水溶液 50 g を噴霧した後, 30 分間反応させ酸化処理を行った後, 水洗後, 80℃ で乾燥してコバルト酸化物を表面修飾した Ni(OH)₂ 粉末を得た.

2.3 活物質利用率の測定

2.2 で得たコバルト酸化物を表面修飾した Ni(OH)₂ 粉末と, 結着剤として 0.1 mass% の HPC (ヒドロキシプロピルセルロース) 水溶液を 9:1 の質量比で混合したこと以外は, 2.1 に記載した β -CoOOH の作製方法と同様の方法で試験極を作製した. また, 比較として CoO を Ni(OH)₂ に添加した試験極を作製した.

Ni(OH)₂ 粉末と CoO (平均粒径 1 μ m) を 9:1 の質量比

で混合したものを活物質として用いたこと以外は, 上記と同様にして CoO を添加した Ni(OH)₂ 試験極を作製した. なお, これらの電極当たりの活物質の充填量を約 1 g となるように調製した.

そして, これらの電極をナイロン製のセパレータを介して Ni(OH)₂ 極に比べて過剰の容量を持つ Cd 極と対向させて密閉型のセルを構成した.

そして, これらの試験セルを 30 mA/g の電流で 16 時間充電し, 100 mA/g の電流で電圧が 1.0 V に達するまで放電を行うサイクルを繰り返した. 得られた放電容量と Ni(OH)₂ + e⁻ $\rightleftharpoons$ NiOOH + H⁺ の 1 電子反応に基づく電気量 (289 mAh/g) を基準に活物質利用率を求めた.

3 結果及び考察

3.1 酸化処理がコバルト酸化物の物性に及ぼす影響

25℃ から 50℃ の空气中で処理して得られたコバルト酸化物の比導電率は, 約 $1 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の一定値を示した. しかし, 60℃ 以上では, 比導電率は急激に増加し, β -CoOOH より 3 桁以上高い $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の一定値を示した.

Fig. 1 には, 25℃, 50℃, 60℃, 80℃ の各空气中で処理して得られたコバルト酸化物の粉末 X 線回折パターンを示す. 比較として, 酸化処理をしていない β -Co(OH)₂ 及び β -CoOOH の粉末 X 線回折パターンも合わせて示す. 25℃ から 50℃ の空气中で処理して得られたコバルト酸化物は, β -CoOOH と同じピークが認められた. しかし, 回折ピークは

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Co(OH)₂ after oxidation treatment at (a) 25℃, (b) 50℃, (c) 60℃, (d) 80℃ and (e) β -CoOOH, (f) Co(OH)₂ without oxidation treatment.

Table 1 Cobalt valence and Na ion content of $\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at various temperatures.

Sample	Cobalt valence	Na ion content
		mass%
$\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 25°C	3.00	—
$\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 50°C	3.00	—
$\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 60°C	3.15	3.6
$\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 80°C	3.15	3.6
$\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 100°C	3.15	3.6
$\beta\text{-CoOOH}$ (1/2 C)	3.00	—
$\text{Co}(\text{OH})_2$ without oxidation treatment	2.00	—

処理温度とともに弱くなり、60°C以上の空気で処理した場合では、最強線である(002)面の弱いピークがほとんど消失した。

Pralongらは、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ をNaOHとNaClOの混合水溶液で酸化処理して得られたコバルト酸化物を検討している。このコバルト酸化物は、 $\text{Co}_x^{4+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{OOH}$ ($x \leq 0.2$)の組成で3価と4価のCoが混在している。結晶中にはNaイオンがインターカレーションされて格子欠陥が生じp型半導体となるため、 $\beta\text{-CoOOH}$ に比べて3桁比導電率が上昇することを報告している^{7,8)}。一方、Bensonらは、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を室温で空気酸化またはKOH水溶液中でアノード酸化して得られたコバルト酸化物を検討している。これらのコバルト酸化物は、同じ結晶構造と組成を有するが室温で空気酸化して得られた酸化物の比導電率は、アノード酸化して得られたものよりも5桁小さい。このことから、室温で空気酸化して得られたコバルト酸化物を CoHO_2 、アノード酸化して得られた酸化物を $\beta\text{-CoOOH}$ と区別している^{13,14)}。

そこで、ヨードメトリー法にてCo原子の価数、原子吸光法にてNaイオンの含有量を定量分析した。その結果をTable 1に示す。25°Cから50°Cの空気で処理して得られたコバルト酸化物及び $\beta\text{-CoOOH}$ には、Naイオンは含有されておらず、Co原子の平均価数は3.0価であった。一方、60°C以上の空気で処理して得られた酸化物中には、Naイオンが3.6 mass%含有されており、Co原子の平均価数は3.15であった。

以上のことから、60°C以上の空気で酸化処理した場合には、Pralongらが得た酸化物と同様の $\text{Co}_{0.15}^{4+}\text{Co}_{0.85}^{3+}\text{OOH}$ の組成と高い導電性を持つコバルト酸化物が得られるものと考えられる。一方、60°C未満の空気で処理して得られた酸化物は、導電性が $\beta\text{-CoOOH}$ よりも低いこと及びCo原子の平均価数が3.0価であることから CoHO_2 であると考えられる。

3.2 コバルト酸化物の生成過程

Pralongらは、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を酸化処理して得られる種々のCo酸化物の形状及び形態の変化をTEM及び電子線回折により解析を行い、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ をNaOHとNaClOの混合水溶液で酸化処理して得られた酸化物($\text{Co}_x^{4+}\text{Co}_{1-x}^{3+}\text{OOH}$ ($x \leq 0.2$))は、酸化処理前後でモザイク状の粒子形状に変化がなく単結晶であることから固相内でのプロトンの脱離反応で生成することを報告している^{7,8)}。

また、この中で $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を充電して得られる $\beta\text{-CoOOH}$ の生成過程が電流値により異なることを報告してい

Fig. 2 TEM image and electronic diffraction image of (a) $\text{Co}(\text{OH})_2$ after oxidation treatment at 80°C, (b) $\beta\text{-CoOOH}$, 1/100 C charge, (c) $\beta\text{-CoOOH}$, 1/2 C charge and (d) $\text{Co}(\text{OH})_2$ without oxidation treatment.

る。すなわち、1/100 Cの電流で充電した場合には、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の粒子形状がモザイク状からポーラスに変化し、単結晶と多結晶の両方の回折線を示すことから $\beta\text{-CoOOH}$ が固相内及び溶解析出反応の組み合わせにより生成するとされている。これは、一部の $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ では固相内でのプロトンの脱離反応が生じると同時に、充電速度が遅いため一部が電解液に HCoO_2^- イオンとして溶解し、溶存酸素により酸化されて CoOOH として電極表面に析出するためである。一方、1/2 Cの電流で充電した場合、充電前と粒子形状に変化がなく単結晶であることから固相内反応で生成する。これは、充電速度が早いいため、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ の溶解反応を伴わずにプロトンの脱離反応のみが進行するためである。

Fig. 2には、 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ と80°Cの空気で酸化処理して得られたコバルト酸化物の粒子形状をTEMにて観察した結果を示す。制限視野電子回折線像も併せて示す。 $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を1/100 C及び1/2 Cの電流で充電して得られた $\beta\text{-CoOOH}$ についても同様に観察し、比較した。

Fig. 3 Formation process of various cobalt oxide.

β -CoOOH については、Pralong らの報告と同様に 1/100 C の電流で充電した場合、粒子形状はモザイク状からポーラスに変化し、単結晶と多結晶の両方の回折線を示した。また、1/2 C の電流で充電した場合も同様に、充電前と粒子形状に変化がなく単結晶であった。一方、80℃ の空気で酸化処理により得られたコバルト酸化物については粒子形状は、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を 1/10 C で充電して得られた β -CoOOH の場合と同様にモザイク状から不定形に変化し、電子線回折像は単結晶と多結晶の両方を示した。

以上のことをまとめ、Fig. 3 に示す。 $\text{Co}(\text{OH})_2$ を NaOH 水溶液と 60℃ 以上の空気で酸化して得られるコバルト酸化物（以下、高導電性コバルト酸化物と記す）は、 β -Co(OH)₂ を Pralong らが 1/10 C で充電して得た β -CoOOH と同様に固相内及び溶解析出反応の組み合わせにより生成するものと思われる。

また、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ への Mn や Al など 3 価の価数を有する元素の固溶化は高次ニッケル酸化物である γ -NiOOH の生成量が増加することが知られており^{15,16)}、予めこれらの元素を固溶した $\text{Co}(\text{OH})_2$ に今回の酸化処理を施すことにより、さらに導電性の高いコバルト酸化物の合成できる可能性がある。

3. 3 高導電性コバルト酸化物の表面修飾が活物質利用率に及ぼす影響

次に、80℃ の空気で酸化処理して 10 mass% の高導電性コバルト酸化物を表面修飾した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を用いて試験セルを作製し、電極反応が安定する 3 サイクル目の活物質利用率を測定した。比較として、CoO を 10 mass% 添加した場合についても同様の測定を行った。

高導電性コバルト酸化物を表面修飾した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極の活物質利用率は 110%、CoO を添加した場合には 100% となり高導電性コバルト酸化物の表面修飾により活物質利用率は 10% 増加した。

押谷らは、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極に種々のコバルト化合物を添加した活物質利用率の測定から、特に CoO の添加が式 (1) に示すように $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子が導電性の高い β -CoOOH で表面修飾され放電深度が増加するため、活物質利用率の増加に大きな効果があることを報告している⁴⁾。

Fig. 4 Charge-discharge curves for $\text{Ni}(\text{OH})_2$ electrode modified with highly conductive cobalt oxide (—) and with CoO added conventionally (----). (Charge: 30 mA 16 h, Discharge: 100 mA cutoff 1.0 V, 25℃)

Fig. 5 Influence of the amount of the highly conductive cobalt oxide on active material utilization (—○—) and on specific conductivity of active materials (---●---).

Fig. 4 には、3 サイクル目の充電・放電曲線を示す。充電・放電は、30 mA の電流で 16 時間充電し、100 mA の電流でセル電圧が 1.0 V 達するまで放電を行うサイクルを繰り返した。

高導電性コバルト酸化物を表面修飾した場合、単に CoO を添加した場合に比べて充電時の酸素発生電位が約 20 mV 上昇した。しかし、両者とも充電容量が約 330 mAh/g で酸素ガスの発生が認められた。このことから、高導電性コバルト酸化物の表面修飾により活物質利用率が増加した要因は、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子表面の導電性の上昇に伴う放電深度の増加によるものと思われる。

3. 4 高導電性コバルト酸化物の表面修飾量が活物質利用率に及ぼす影響

次に、高導電性コバルト酸化物の表面修飾量が活物質利用率と導電性に及ぼす影響を検討した。

Fig. 5 には、表面修飾量と 3 サイクル目の活物質利用率及び試験開始前の活物質粉末の比導電率を測定した結果を示す。表面修飾量が 1 mass% から 5 mass% まで増加するに伴い活物質利用率は 90% から 110% に単調に増加するが 5 mass% 以上の修飾量では 110% の一定値を示した。また、表面修飾量が 1 mass% から 5 mass% の範囲では比導電率は $1.0 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ から $1.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ に単調に増加するが 5 mass% 以上では $1.0 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の一定値を示した。

これは、高導電性コバルト酸化物の表面修飾量が5 mass%以上では、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子表面の導電性の増大効果が飽和するためと思われる。

4 結 論

非焼結式 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 極の容量の増大を目的として、 NaOH 水溶液と種々の温度の空気により $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ 粉末を酸化処理し、これを $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粒子へ表面修飾した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 正極活物質の利用率を検討した結果、以下の結論を得た。

1. $\beta\text{-Co}(\text{OH})_2$ を、 NaOH 水溶液と 60°C 以上の空気で酸化することにより $\text{Co}_{0.15}^{4+}\text{Co}_{0.85}^{3+}\text{OOH}$ の組成を有し、 $\beta\text{-CoOOH}$ より3桁高い $1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ の比導電率が高いコバルト酸化物が合成できる。
2. この高導電性のコバルト酸化物は、固相内及び溶解析出反応の組み合わせにより生成する。
3. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をこの新しいプロセスで作製した高導電性コバルト酸化物で表面修飾すると、放電深度の増加により活物質利用率を約10%増大できる。

文 献

- 1) 松田好晴, 竹原善一郎編, 電池便覧, 丸善(株), p.7 (1990).
- 2) I. Matsumoto, S. Ikeyama, T. Iwaki, and H. Ogawa, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **54**, 159 (1986).
- 3) P. Oliva, J. Leonadri, J. F. Laurent, C. Delmas, and J. J.

- Braconnier, *J. Power Sources*, **8**, 229 (1982).
- 4) M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, and Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590 (1989).
- 5) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, p.325 (1962).
- 6) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibrium*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, p.333 (1962).
- 7) V. Pralong, A. Delahaye-Vidual, B. Beaudoin, B. Gerand, and J-M Tarascon, *J. Mater. Chem.*, **9**, 955 (1999).
- 8) V. Pralong, A. Delahaye-Vidual, B. Beaudoin, J-B Leriche, and J-M Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1306 (2000).
- 9) D. E. Wurster, *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.*, **48**, 451 (1959).
- 10) 辻本広行, 横山豊和, 粉体工学会誌, **33**, 476 (1996).
- 11) 板東義男, セラミックス, **20**, 1111 (1985).
- 12) D. A. Corrigan and S. L. Knight, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 613 (1989).
- 13) P. Benson, G. W. D. Briggs, and W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta.*, **9**, 275 (1964).
- 14) P. Benson, G. W. D. Briggs, and W. F. K. Wynne-Jones, *Electrochim. Acta.*, **9**, 281 (1964).
- 15) L. Indria, M. Dixit, and P. Kamath, *J. Power Sources*, **52**, 93 (1994).
- 16) V. Kumar, N. Munichandraiah, P. Kamath, and A. K. Shukla, *J. Power Sources*, **56**, 111 (1995).