

ポリマー電池の開発の現状

Present Status of Polymer Battery Research

米 山 宏*
Hiroshi Yoneyama

1. はじめに

1979年ポリアセチレンフィルムを電解液中でアノード分極することにより、ポリアセチレン内に電解質アニオンが取り込まれ（電気化学ドーピング）でフィルムが金属導電性を示すようになることが発表された¹⁾。その後、カソード分極により電解質カチオンのドーピングも可能であること、および、ドーパされたアニオン、カチオンはいずれも電気化学的に容易に電解液中に戻す（電気化学脱ドーパ）ことも可能であることが見出された。そして発見者の MacDiarmid らは、ポリアセチレンの示すこれらの電気化学ドーパ・脱ドーパ反応を電池反応に初めて応用し、図-1に模式図で示すような電池を構成し、従来の鉛蓄電池よりも軽量の二次電池を構成しうる可能性のあることを明らかにした²⁾。

いっぽう、1979年にピロールの電解重合によって電解質アニオンをドーパした導電性ポリピロールを調製できることが報告され³⁾、ついでドーパされたアニオンは可逆的に電気化学脱ドーパを受けることが明らかにされたのを契機に⁴⁾電解重合により電解質アニオンのドーパ・脱ドーパを起こしうる各種導電性高分子を合成する試みがなされるようになった。そして、これらの導電性高分子をポリアセチレンと同様に電池活物質に用いる応用研究も活発になってきた。これら導電性高分子全般の総説⁵⁻⁷⁾やポリマー電池の解説⁸⁻⁹⁾もすでに出版されている。

ここではこれまでの研究報告の概要をまとめることから今後の課題について提言を行ってみたい。電池活物質への応用が検討されている高分子には、電解質イオンをドーパしたときに金属導電性を示すπ共役系高分子、ポリマー鎖中にレドックス反応を起こす活性団が存在している非共役系高分子、および、高分子・ハ

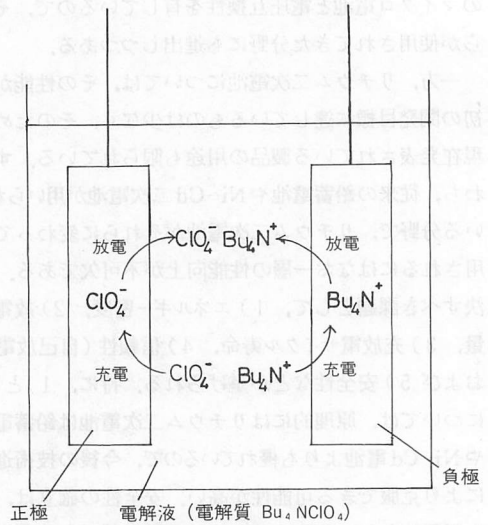


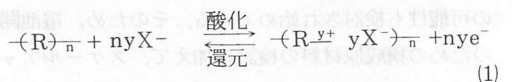
図-1 ポリマーバッテリーの充放電反応
(1), (2)式参照のこと

ロゲン元素付加体（もしくは電荷移動錯体）がある。なお、本解説では、すでに学術雑誌に掲載された論文のみを対象として取り上げた。最近、多くの口頭発表がなされているが、これらについては、電池討論会要旨集等関連の出版物を参照されたい。

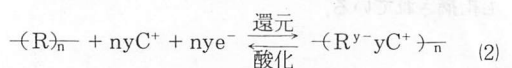
2. 共役系高分子

電池活物質のドーパ・脱ドーパを利用する電池活物質としての反応スキームは、一般式では次のように示される。

アニオンのドーパ・脱ドーパ（正極の反応）



カチオンのドーパ・脱ドーパ（負極の反応）



ここで、Rは共役系高分子の繰り返し構成単位、X⁻は

*大阪大学工学部応用化学教室教授

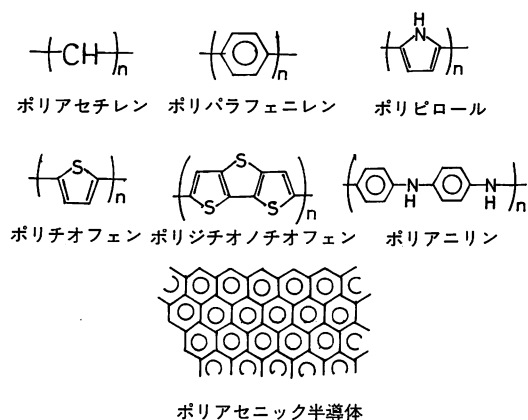


図-2 電池活物質として試験されている代表的な π 共役系高分子

電解質アニオン, C^+ は電解質カチオンであり, y はドーピング率である。活物質として検討されている代表的な高分子を図-2に示す。アニオンのドーピング・脱ドーピングできる導電性高分子は多いが, カチオンをドーピングできるものは, ポリアセチレン, ポリパラフェニレン, ポリチオフエン, ポリアセニック半導体のみである。

2.1 ポリアセチレン

ポリアセチレンは電池活物質として最初に研究された高分子であることもあって, 多数の論文が発表されている。(1)式, (2)式で示したアニオン, カチオンのドーピング・脱ドーピングを起こすので, 正極, 負極ともにポリアセチレンを用いた二次電池を構成できるが, 負極にはリチウムを用いた電池の研究が圧倒的に多い^{10,15}。負極にポリアセチレンを用いると, カチオンのドーピング・脱ドーピング反応が示す電位はリチウム電極が示すものよりも0.5—1 V正である^{2,9}。それゆえ, 正, 負極にポリアセチレンを用いると, 正極にポリアセチレン, 負極にリチウムを用いる電池よりも得られる起電力が小さく, エネルギー密度の小さい電池になる。

ポリアセチレンの電池電極反応に関する研究はかなり行われてきたが, 電極特性を性格づけるクーロン効率(充電電質量に対する放電電質量の比)やエネルギー密度(電池の重量もしくは容積当りに取り出せる電力)などについては, 大幅に異なる値が報告されてきた。そして, この原因を解明する研究も行われた。現時点で, ポリアセチレンの電池電極としての特徴をまとめると以下のものである。(1)クーロン効率はドーピング率により大きく影響される^{11,12}。(2)電解質アニオンのドーピングに際してポリアセチレンのフィブリル中をイオンが拡散する速度は小さい^{13,14}。このため, 急速な

充電(ドーピング)はフィブリル内でのアニオンの分布を不均一にする¹⁵。また, 定電流の放電ではいっばんにクーロン効率が低く, 電極の電位をステップ状に少しずつ変化させるといったようなゆっくりとした放電を行えば, 大きいクーロン効率が達成され易い^{11,19,21}。ドーピングしたポリアセチレンを電解液中に放置すると, ドーピングされているイオンはポリマー内部に拡散し, 見かけ上電位の低下を引き起こす¹⁷。(3)ポリアセチレンのフィブリルはイオンのドーピング率が大きくなると変形, 切断され易くなる。このため, サイクル寿命を大きくするためには, ドーピング率を低く抑えることが必要である¹⁸。通常は, アニオンのドーピング率は10%以下^{1,19,20} 6~7%にとどめることが多い。

正負極にポリアセチレンを用い, 極間に4 Vを印加してドーピング率10~20%まで充電を行い, 1—100 Ω 程度の負荷で放電させると, 充放電のサイクルが増すにつれて, クーロン効率やエネルギー密度が急激に減少する²²。このことから, ポリアセチレンは急速充放電には適さないことが分る。なお, ポリアセチレンへのカチオンのドーピング率は, 電池特性の点から考えると最大15%程度と思われるが²³, ドーピング率がポリアセチレンの電気化学安定性に及ぼす影響については報告されていない。ポリアセチレンは, カチオンをドーピングする還元状態のもとでは電解液と反応し易く²³, 溶媒の選択が重要になる。このような高い反応性を抑えるための方策として, ポリアセチレンの表面をオキシランなどで修飾し, 電解液との接触を減少させる試みがなされている²⁴。

上記のことに加えて, ポリアセチレンは水溶液よりも導電率の小さい非水溶液を電解液に用いなければならない。したがって, 実用に供しうる電池ができるとしても, 電子機器用の補助電源で比較的低率放電に適した分野を対象としたものになるであろう。それゆえ, 室温でも小さいながらイオン伝導性を示す固体電解質を用いて固体電池を構成することも意義があるだろう。この種の電池として, 固体電解質 RbAg_4I_5 などを用いた電池が検討されている²⁵。

2.2 ポリパラフェニレン

ポリパラフェニレンは, ポリアセチレンについて電池への応用がはかられた²⁶。リチウムを負極に用いた電池では出力電圧は4.4 Vでポリアセチレンよりも大きく, また, ドーピング率も30%と大きくできる。しかし, モノマーの分子量が大きいために単位重量当りの容量(比容量)は103 Ah/kgとポリアセチレン(206 Ah/kg)

よりも小さい²⁷⁾。ポリパラフェニレンはベンゼンやピフェニルの電解重合^{28,29)}によっても調製することができ、これを正極に使ったリチウム電池では、 0.1 mA cm^{-2} 以下の充放電で活物質のエネルギー密度 300 Wh/kg が得られている^{30,31)}。

2.3 ポリピロール

ピロールの電解酸化重合により調製されるポリピロールは比較的可逆性良くアニオンのドーブ・脱ドーブ反応を行うことができ、かつ、空気中でも比較的安定である。しかし、カチオンのドーピングは起こらない。

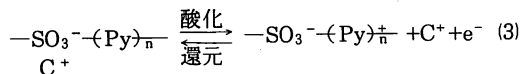
正極にアニオンをドーブしたポリピロール、負極に脱ドーブしたポリピロールを用い、(1)式に示した還元と酸化の反応を行わせる電池を構成すると、見かけ上 2 V まで充電を行うことが可能であるが、放電電圧の平坦性は得られない³²⁾。ポリピロールは、アニオンのドーブ率が最大34%であるが、このときの比容量は $90 \sim 100 \text{ Ah/kg}$ である^{27,33)}。リチウム負極を用いる電池での活物質の最大エネルギー密度は 300 Wh/kg 程度であろう³³⁾。

電解重合でポリピロールを調製するとき、 1 mA cm^{-2} 以下の比較的小さい電流密度を用いると、電極基板上に緻密な膜状でポリピロールが折出する。このような膜を活物質に用いると、膜内でのアニオンの動きが遅いため高率放電には適さず、放電電圧の平坦性が悪く、また、エネルギー効率やクーロン効率の点でも不満足なものになる³²⁾。

電池活物質に適したポリピロールの電解調製法として、以下のことが検討されている。(1)ポリピロールを調製する際の電位を高く(したがって電流密度を大きく)することによって多孔性のフィルムを形成させる³⁴⁾。(2)ピロールの電解重合時には、 PF_6^- のようなアニオンを電解質アニオンに用いてこれを取り込んだポリピロール膜となり、これを電池活物質として用いるときに小さなアニオン(ClO_4^-)の電解質溶液中で酸化還元を行わせる³⁵⁾。(3)ニトリルゴム(NBR)を塗布した電極基板上にポリピロールを折出させると、ポリピロールはNBR中で針状に成長する。その後NBRを除去すると針状のポリピロール電極ができる。このものは電解液との接触面積が大きく、電池電極として良い性能を示す³⁶⁾。

ポリピロールのアルカリ金属イオンを含む電解液中での酸化・還元反応の速度は、カチオン交換膜であるナフィオンと複合した膜を形成させることによって大きくなる³⁸⁾。この場合、ナフィオンのスルホン酸基

が固定したドーパントとして働くことにより、複合膜の酸化・還元反応は(1)式ではなく(3)式に示すように、カチオンの出入りを伴うことによって起こる。



ここで、Pyはピロール分子、 C^+ はカチオンである。アルカリ金属カチオンのポリピロール膜への出入りは、アニオンの出入りよりも容易に起こるので、酸化還元反応の速度が大きくなる。したがって、複合膜を用いると、ポリピロール単独膜よりも高率充放電に適したものとなる可能性がある³⁸⁾。

ポリピロールはFe(III)などの酸化剤を用いる化学重合法によっても調製できる。その粉末をペレット状電極として用いると、電解重合膜とほぼ同じ比容量が得られる^{33,37)}。

2.4 ポリチオフェンと関連高分子

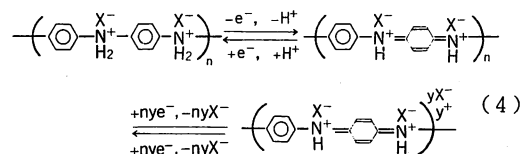
ポリチオフェンはポリピロールよりもアニオンのドーブ・脱ドーブ反応の起こる電位が高いので、これを正極、リチウムを負極に用いると、ポリピロールを正極に用いた電池よりも約 0.5 V 大きな開回路電圧が得られる³⁹⁾。しかし、ドーブ率はポリピロールよりも小さく、約25%であり、その結果、比容量は 80 Ah/kg 程度である。

ポリチオフェンは自己放電が大きく、9%のドーブ率で充電し50時間放置すると、その46%しか残っていない⁴⁰⁾。また、充放電サイクル数の増加に伴う劣化も大きい⁴¹⁾。

チオフェン環を3ヶ有するジチオノチオフェンを電解重合したポリジチオノチオフェンは、アニオンのドーブ率50%を達成でき、その65%程度内で充放電をくり返す限り90—100%のクーロン効率でリチウム電池の正極として働く⁴²⁾。しかし、自己放電の大きい点に致命的な欠点がある^{42—44)}。また、 0.4 mA cm^{-2} 以下の比較的小さい電流密度でもクーロン効率は60—75%であるという報告もある^{44,45)}。

2.5 ポリアニリン

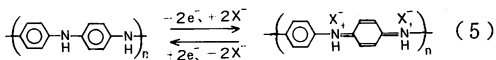
ポリアニリンは上述の共役系高分子とは酸化還元挙動が異っており、とくに、水溶液中ではN位にプロトンの付加・脱離を伴い、そのうえ、高分子全体の共役



系の広がりによるアニオンのドーブ・脱ドーブを伴った酸化還元反応を示す⁴⁶⁾。前者の反応は主として低電位側で起こる。

(4)式で示したプロトンの付加・脱離反応は可逆性良く起こり、酸性水溶液中で100万サイクルでも大きな劣化は起こらない⁴⁷⁾。このように大きい安定性を示す性質は、ポリアニリンを正極に、亜鉛を負極に用いる電池⁴⁸⁾や、酸化鉛(IV)を正極にポリアニリンを負極に用いる電池⁴⁹⁾、のサイクル寿命やクーロン効率などに反映されている。

ポリアニリンは、非水溶液中ではアニオンのドーブ・脱ドーブを伴う酸化還元反応を示す⁵⁰⁾。ポリアニリ



ンを正極に用いたリチウム電池は2-4Vにわたる充放電試験のもとで400サイクルの間、100%のクーロン効率が達成されており、自己放電も4ヶ月で10%と少ない⁵¹⁾。このような優れた特性を有することから、ポリアニリンは、高分子活物質のなかでもっとも有望視されている。しかし、ポリアニリンは酸性水溶液中で高アノード電位に分極すると劣化崩壊するので⁵²⁾、非水溶液中でリチウム電池の正極に用いるときにも、過充電には注意する必要があるかも知れない。

2.6 ポリアセニック半導体

フェノール・ホルムアルデヒド樹脂の非酸化性雰囲気下における熱分解から作られるこの材料は、熱分解温度の制御により化学構造の異った高分子となり、それに応じて比伝導率が $10^{-7} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ と大幅に変化する。電解質のアニオン(ClO₄⁻)やカチオン(Li⁺)のドーブ・脱ドーブを容易に受ける。正極にアニオンをドーブしたもの、負極にカチオンをドーブしたものをを用いると開回路電圧2Vの電池ができる。そして、リチウムを負極に用いた電池では、0.5 mAc⁻²の充放電で4~2Vの間で優れたサイクル特性を示し、また、自己放電も少ないことが見出されている⁵⁴⁾。

2.7 共役系高分子を正極に用いたリチウム電池の性能

各種高分子のリチウム二次電池正極としての特性を表1に示す。充放電試験は研究者により任意の電流密度で行われているために、クーロン効率の値はまちまちである。また、自己放電やサイクル寿命についても表にまとめるにはデータが乏しい。表に示したエネルギー密度は活物質のみについての値であり、しかも予測される最大値である。各高分子の特徴は、それぞれ

表1 π共役系高分子を用いたリチウム二次電池

正極に用いた高分子	最大ドーブ率 (%)	比容量 (Ah/kg)	起電力 (V)	エネルギー密度 (Wh/kg)
ポリアセチレン	0.1	200	3.8	200-350
ポリパラフェニレン	0.3-0.5	100	4.1	300
ポリピロール	0.34	100	3.3	300
ポリチオフェン	0.5	80	3.8	140
ポリアニリン	0.5	150	4.0	540
ポリアセニック半導体	0.06以上	220	4.5	550
鉛蓄電池		235	2.0	(~40)*
Ni-Cl蓄電池		262	1.2	(~40)*

* 電池全体としてのエネルギー密度。高分子電池については、活物質の重さのみで計算

の項で記したことから推量できるであろう。

3. 非共役系高分子

ポリマー鎖が酸化還元反応に関係せずに、酸化還元反応の部位が独立して存在する非共役系高分子は、安定性に優れているが、電気伝導性が悪く、一般に導電剤を加えて電極となし試験に供されている。これまでに検討されたものを図-3に示す。

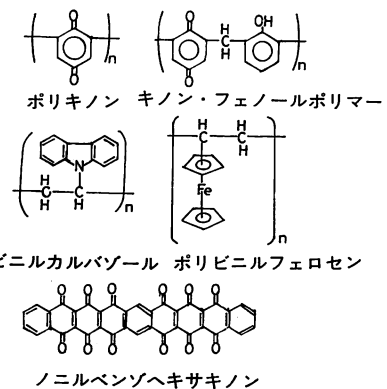
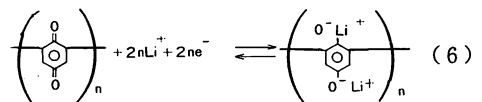


図-3 電池活物質として試験された非共役系高分子

電池試験に供せられたポリキノンはほぼ6量体のものであり、リチウム電池を構成すると約3Vの開回路電圧が得られた。ポリキノンの酸化還元反応は次式で示される。1 mAc⁻²における充放電試験結果によれば、



第1サイクルでは電位の平坦性やクーロン効率などに良好な特性が得られたが、サイクル数の増加につれてこれらは顕著に悪くなった⁵⁵⁾。その原因として、高分子と導電剤としてのカーボン粉末の接触が失われる

かでないように思われる。リチウム二次電池正極活物質として、現在多くの無機化合物も試験されているが、高分子がそれらに勝るといふ点が明確になれば、リチウム電池活物質として立派にその存在を主張できることになる。

このような点から、高分子を用いる電池の用途を想定し、それに見合った特性データの集積や評価を行っていくことが、今後重要となるように思われる。

参考文献

- 1) Nigrey, P. J., MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 594(1979).
- 2) MacIness, Jr., D., Druy, M. A., Nigrey, P. J.; J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 317(1981).
- 3) Kanazawa, K. K., Diatz, A. F., Geiss, R. H., Gill, W. D., Kwak, J. F., Logan, J. A.; J. Chem. Soc. Chem. Commun.; 854(1979).
- 4) Diatz, A. F., Castillo, J. I.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 397(1980).
- 5) 白川英樹; 山邊時雄(編); 合成金属(1980), 化学同人
- 6) 井口洋夫, 倉田篤三, 田中昭二, 笹木和雄(編); 化学総説 No. 42, "伝導性低次元物質の化学", (1983) 学会出版センター.
- 7) 白川英樹; 高分子, **32**, 431(1983); 金藤敬一, 高分子, **31**, 773(1982).
- 8) 山本隆一; 電化, **54**, 307(1986).
- 9) Huq, R. Farrington, G. C.; J. Electrochem. Soc., **132**, 1432(1985).
- 10) Nigrey, P. J., MacIness, Jr., D., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J.; J. Electrochem. Soc., **128**, 1651(1981).
- 11) Kaneto, K., Maxfield, M., Nairns, D. P., MacDiarmid, A. G., Heeger, A. J.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **78**, 3417(1982).
- 12) Kaner, R. B., MacDiarmid, A. G.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **80**, 2109(1984).
- 13) Padala, A., Scorsati, B., Schwartz, M., Pedretti, U.; J. Electrochem. Soc., **131**, 2761(1984).
- 14) Will, F. G.; J. Electrochem. Soc., **132**, 2351(1985).
- 15) Osaka, T., Kitai, T.; Bull. Chem. Soc., Jpn., **57**, 759(1984).
- 16) Kobayashi, Y., Shishikura, T., Nakamura, H., Konuma, H.; Synth. Met.; **18**, 619(1987).
- 17) Osaka, T., Kitai, T.; Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 3386(1984).
- 18) Nagatomo, T., Ichikawa, C., Omoto, O.; Synth. Met., **18**, 649(1987).
- 19) Farrington, G. C., Scorsati, B., Frydrych, D., DeNuzzio, J.; J. Electrochem. Soc., **131**, 7(1984).
- 20) Kaner, R. B., Porter, S. J., MacDiarmid, A. G.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **82**, 2323(1980).
- 21) Maxfield, M., Mu, S. L., MacDiarmid, A. G.; J. Electrochem. Soc., **132**, 838(1985).
- 22) Broich, B., Hocker, J.; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **88**, 497(1984).
- 23) Schacklett, L. W., Toth, J. E., Murthy, N. S., Baughman, R. H.; J. Electrochem. Soc., **132**, 1529(1985).
- 24) Maxfield, M., Wolf, J. F., Miller, G. G., Former, J. E., Schacklette, L. W.; J. Electrochem. Soc., **133**, 117(1986).
- 25) Beniere, F., Boils, D., Canepa, H., Pranco, J., Corre, A. L., Loubouth, J. P.; J. Electrochem. Soc., **132**, 2100(1985).
- 26) Schacklette, L. W., Elsenbaumer, R. L., Chance R. R., Sowa, J. M., Ivory, D. M., Miller, G. G., Baughman, R. H.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 361(1982).
- 27) Passiniemi, P., Osterholm, J. E.; Synth. Met., **18**, 637(1987).
- 28) Dietrich, M., Mortenson, J., Heinze, J., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 11131(1986).
- 29) Satoh, M., Kaneto, K., Yoshino, K.; J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1629(1985).
- 30) Satoh, M., Tabata, M., Kaneto, K., Yoshino, K.; Jpn. J. Appl. Phys., **25**, L73(1986).
- 31) Satoh, M., Tabata, M., Kaneto, K., Yoshino, K.; J. Electroanal. Chem., **195**, 203(1985).
- 32) Mohammadi, A., Inganas, O., Lundstrom, I.; J. Electrochem. Soc., **133**, 947(1986).
- 33) Munstedt, H., Kohler, G., Mohwald, H., Naegele, D., Bitthin, R., Ely, G., Meissner, E.; Synth. Met., **18**, 259(1987).
- 34) Osaka, T., Naoi, K., Ogano, S., Nakamura, S.; Chem. Lett., 1687(1986).
- 35) Osaka, T., Naoi, K., Sakai, H., Ogano, S.; J. Electrochem. Soc., **134**, 285(1987).
- 36) Naoi, k., Ishijima, A., Osaka, T.; J. Electroanal. Chem., **217**, 203(1987).
- 37) Mermilloid, N., Tanguy, J., Petiöt, F.; J. Electrochem. Soc., **133**, 1073(1986).
- 38) Yoneyama, H., Hirai, T., Kuwabata, S., Ikeda, O.; Chem. Lett., 1243(1986).
- 39) Kaufman, J. C., Chung, T. C., Heeger, A. J., Wuld, P.; J. Electrochem. Soc., **131**, 2092(1984).
- 40) Panero, S., Prosperi, P., Klapste, B., Scorsati, B.; Electrochim. Acta, **31**, 1597(1986).
- 41) Takenaka, Y., Koike, T., Oka, T., Tanahashi, M., Kaneto, K., Yoshino, K.; Synth. Met., **18**, 207(1987).
- 42) Buttol, P., Mastragostino, M., Panero, S., Scorsati,

- B. ; *Electrochim. Acta*, **31**, 783(1986).
- 43) Corradini, A., Mastragostino, M., Panero, S., Prosperini, P., Scorsati, B.; *Synth. Met.*, **18**, 605(1987).
- 44) Bisreni, M., Marinangeli, A., Mastragostino, M.; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1597(1985).
- 45) Mastragostino, M., Scrosati, B.; *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1259(1985).
- 46) Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H. ; *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 281(1984).
- 47) Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H. ; *J. Electroanal. Chem.*, **161**, 419(1984).
- 48) Kitani, A., Kaya, M., Sasaki, K. ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1069(1986).
- 49) MacDiarmid, A. G., Mu, S—L., Somasiri, N. L., Wu, W. ; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 187(1985).
- 50) MacDiarmid, A. G., Yang, L. S., Huang, W. S., Humphrey, B. D. ; *Synth. Met.*, **18**, 393(1987).
- 51) Genis, E. M., Lapkowski, M., Santier, C., Wiell, E. ; *Synth. Met.*, **18**, 631(1987).
- 52) Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H. ; *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 293(1984).
- 53) Tanaka, K., Ohzeki, K., Yamabe, T., Yata, S.; *Synth. Met.*, **9**, 41(1984).
- 54) Yata, S., Hata, Y., Sakumi, K., Osaki, T.; *Synth. Met.*, **18**, 645(1987).
- 55) Foos, J. S., Erker, J. S., Rembetsy, L. M. ; *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 836(1986).
- 56) Boschi, J., Pappa, R., Bistonia, G., Tocci, M., *J. Electroanal. Chem.*, **189**, 337(1985).
- 57) Kakuta, K., Shiota, Y., Mikawa, H. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **553**(1985).
- 58) Boshi, T., Pappa, R., Pistoia, G., Tocci, M. ; *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 235(1984).
- 59) Iwakura, C., Kawai, T., Nojima, M., Yoneyama, H. ; *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 79(1987).
- 60) Yamamoto, T. ; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 187(1981).
- 61) Yamamoto, T., Zama, M., Yamamoto, A.; *Chem. Lett.*, 563(1986).
- 62) Mengoli, G., Musiani, M. M., Tomat, R., Valcher, S., Pletcher, D. ; *J. Appl. Electrochem.*, **15**, 697(1985).
- 63) Yamamoto, T., Hishinuma, M., Sugimoto, H., Yamamoto, A., Sukawa, H., *J. Electroanal. Chem.*, **194**, 197(1985).
- 64) Gutmann, F., Hermann, A. M., Rembaum, A. ; *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 323(1967).
- 65) Yamamoto, T., Zama, M., Yamamoto, A. ; *Chem. Lett.*, 1577(1984).
- 66) Czeremoini, A., Pham, C. W., Cunningham, D. D., Lagren—Davidson, Zimmer, H., Mark, Jr., H. B., *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 576(1986).

