

니켈/철 축전지의 철전극에 관한 연구(II)

김운석 · 박성용 · 조원일 · 조병원 · 윤경석

한국과학기술연구원 화공연구부

A Study on Iron Electrode of Ni/Fe Battery(II)

Un Suk Kim, Seong Yong Park, Won Il Cho, Byung Won Cho and Kyung Suk Yun

Division of Chemical Engineerings, Korea Institute of Science and Technology

요 약

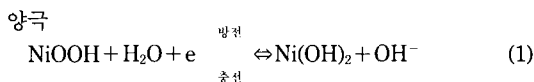
고성능 니켈-철 축전지를 개발하기 위하여 철전극에 대한 충전반응 특성을 전위주사법, SEM, XRD 분석으로 조사하였으며, 또한 전극용량을 정전류 충전 시험법으로 조사하였다. 전해질 온도 및 농도가 전극용량에 크게 영향을 미쳤으며, 특히 온도가 상승함에 따라 1차 방전용량이 증가하였다. 증공제는 전극용량에 거의 영향을 미치지 못하였다. 전극용량은 방전율 0.25 C에서 350 mAh/g (이용율 36%) 이상으로 나타났고, 전극의 안정성도 양호하게 나타났으나 활성화가 느리게 일어났다.

Abstract—To develop high performance nickel-iron secondary battery, the characteristics of charge-discharge reaction of iron electrode were examined by cyclic voltammetry technique, SEM and XRD analysis. The capacity of the test electrodes was determined by the constant current charge-discharge method. It was found that the temperature and concentration of electrolyte were the major determinant factors of electrode capacity, and especially the 1st discharge capacity was increased with the increase of temperature. The effect of pore forming agent on the electrode capacity was negligible. The electrode capacity was above 350 mAh/g(36% utility) at 0.25C discharge rate. The stability of electrode was very good, but the activation occurred slowly.

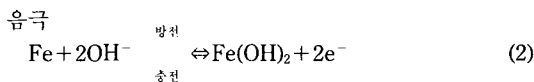
1. 서 론

니켈-철 축전지는 이론적 용량밀도가 매우 높고, 공해가 적으며, 가격이 저렴하다는 장점을 가지고 있어서 근래에 전기자동차용 및 산업용 2차 전지로서 주목을 모으고 있다. 특히 아연을 사용할 때 발생하는 수지상의 성장이나 형태변형이 이루어지지 않는 장점이 있다. 그러나 이러한 장점이 있는 반면에 철은 알칼리 용액 중에서 수소발생전위 보다 약 50 mV 낮은 평형전위를 나타내고, 수소과전압이 낮기 때문에 충전중이나 방전중에 수소가스가 발생하여 충전효율 저하¹⁻¹²⁾ 및 자기방전율이 높은^{4,13,14)} 문제점을 가지고 있다.

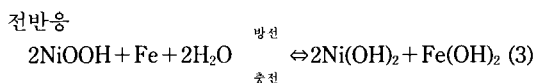
니켈-철 축전지는 양극으로 니켈전극, 음극으로 철전극, 전해액으로는 KOH 수용액을 각각 사용하는 상온 동작형 알칼리 축전지로 그 충전반응은 다음과 같다.



$$E^\circ = 0.490 \text{ V (vs. SHE)}$$



$$E^\circ = 0.88 \text{ V (vs. SHE)}$$



$$E^\circ = 1.37 \text{ V (vs. SHE)}$$

니켈-철 축전지는 이론적 에너지 밀도가 납축전지(170

wh/kg)나 니켈-카드뮴 축전지(210 wh/kg) 보다 높은 270 wh/kg 정도이다. 철 전극은 초기에는 니켈전극과 마찬가지로 paste식을 사용하다가 고이용율화 및 급속 충전방전을 목적으로 근래에는 소결식 전극의 개발에 관심이 모아지고 있다^{15,16}. Westinghouse사에서는 방전특성을 향상시키기 위하여 복합형 전극을 개발하였는데, 이 전극은 금속섬유를 확장금속판(expanded metal sheet) 위에서 소결시켜서 제작한 복합형 집전체에 탄소계 도전재를 혼합한 산화철을 충전하여 환원시킨 후 성형 건조하여 제조하는 다공질전극이다. 수명시험 결과 1000회 이상에서도 안정한 특성을 나타낸다고 보고하였다¹⁵. 일본의 마쓰시다전기(주)에서는 철의 고이용율화를 얻기 위하여 전극재료로 쓰이는 각종 철분에 대한 소결조건을 검토하였는데, 그 결과 시판 각종 철분, 산화철(III), 수산화철(III) (FeOOH) 및 전해질 중에서 수산화철을 환원하여 얻은 다공성 철분 소결체가 가장 높은 이용율을 나타내었으나, 경제적 측면에서 볼 때 전해철이 가장 적합한 것으로 보고하였다^{9-11,13,14}.

본 연구에서는 철전극의 고이용율화를 위하여 분극 특성 및 충전방전특성에 대한 연구를 실시하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

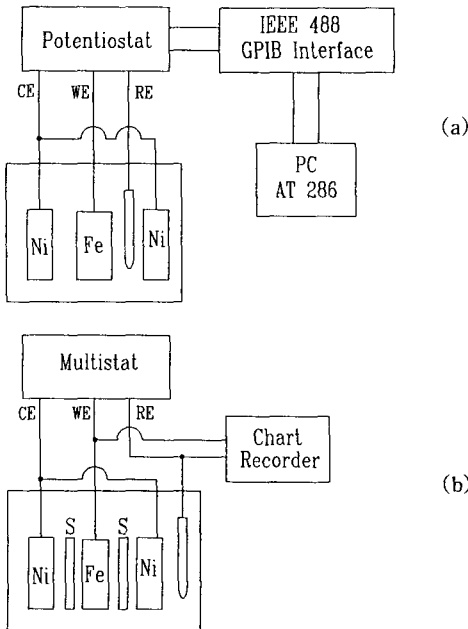


Fig. 1. Experimental apparatus for the investigation of polarization (a) and charge-discharge (b) characteristics of iron electrode.

본 실험에서는 전위주사법에 의한 철전극의 분극특성 및 정전류 충전방전 시험법에 의한 철전극의 충전방전 특성조사 실험을 수행하였는데, 철전극의 분극특성 및 충전방전특성 조사는 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 분극특성곡선은 Potentiostat(EG & G Co., Model 273)을 개인용 컴퓨터와 연결하여 구하였고, 충전방전 실험은 Multistat(영국 Sycopel Scientific Co.) 충전방전 실험기를 사용하여 실시하였으며, 이때 기준전극(Hg/HgO)에 대한 철 전극의 전위변화는 Chart Recorder(Gold Star-Honeywell Co., DPR 500)를 사용하여 기록하였다.

전해조는 용량 216 ml(내부직경 50 mm, 높이 110 mm)의 초자동기를 사용하였으며, 니켈전극은 현재 소형 니켈-카드뮴 축전지에서 사용되는 소결식 니켈전극을 KOH용액과 증류수로 번갈아 가면서 충분히 수세하고 방전지 시험으로 전지성능을 확인한 후 철 전극의 양면에 미국 Hollingsworth & Vose Co.의 Polyimide 분리막을 사이에 두고 설치하였다.

2.2. 실험방법

철 전극은 철의 고이용율화를 위하여 철 페이스트를 도포한 후 수소 분위기 하에서 소결하는 소결식 방법으로 제조하였는데 그 제조공정은 Fig. 2에 나타난 바와 같다. 철분은 전해철(순도 99.9%)을 -325#로 분쇄하여 사용하였으며 집전체인 Ni fibrex는 미국 National-Standard사의 기공도 95%인 제품을 사용하였다. 소결은

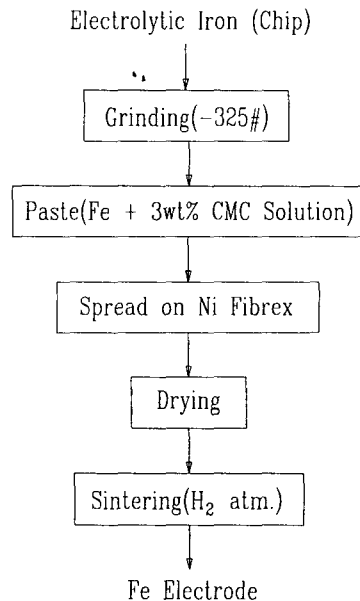


Fig. 2. Manufacturing process of iron electrode.

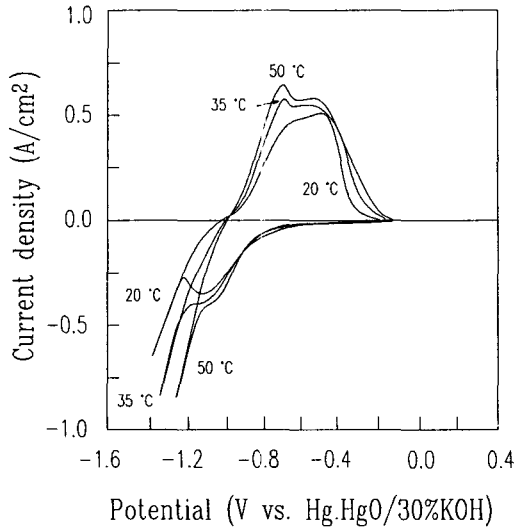


Fig. 3. Polarization curve of iron electrode (30% KOH//30 g/l LiOH·H₂O + 5 g/l Na₂S·9H₂O).

집전체가 삼차원 집전체인 관계로 소결온도를 낮출 수 있으므로 수소분위기에서 600°C, 30분 동안 실시하였다. 이때 철전극의 크기는 20 mm×20 mm로 하였으며, 활물질의 양은 대략 1.0 g 정도가 되도록 하였다.

전위주사법에 의한 철전극의 분극곡선을 구하는데 있어서 전위주사속도는 1 mV/sec로 하여 충방전특성이 잘 나타나도록 하였다. 충방전 실험은 정전류 시험법으로 실시하였는데 충전은 일정전류로 하였으며, 방전은 충전시와 동일한 전류로 철전극의 기준전극(Hg/HgO)에 대한 전위가 -0.75 V(1차 방전) 혹은 -0.6 V(2차 방전)에 이를 때까지 실시하였다. 충전시간은 충방전 효율이 80%가 되도록 하였으며, 실험은 철의 고이용화율을 위하여 전해질 온도효과, 전해질 농도효과, 증공제효과, 전류밀도효과, 활성화 등에 대하여 실시하였다. 전해질은 KOH+LiOH 용액에 5 g/l Na₂S·9H₂O를 첨가한 용액을 사용하였다.

일반적으로 전지는 온도에 영향을 많이 받는데, 전해질 온도효과 실험에서는 전해질의 온도를 20°C, 35°C, 50°C로 변화시켜 분극특성 및 충방전 특성을 조사하였다. 전해질 농도효과 실험에서는 KOH 및 LiOH의 농도를 변화시켜 실험하였는데 KOH의 농도는 20wt%, 30 wt%, 40wt%로 변화시켰고 LiOH의 농도는 10 g/l, 20 g/l, 30 g/l, 40 g/l LiOH·H₂O로 변화시켜 충방전특성을 조사하였다. 증공제효과 실험에서는 증공제로 적절한 α-FeOOH를 1wt%, 2.5wt%, 5wt%, 10wt% 비율로 전해질에 혼합하여 철전극을 제조하여 충방전 특성을 조사하였다. 전류밀도효과 실험에서는 전류밀도를 6.25

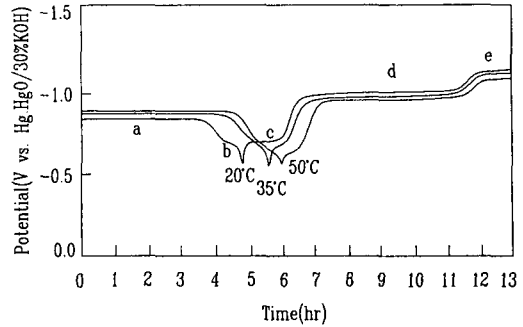


Fig. 4. Charge-discharge curves of iron electrode at different electrolyte temperature(30% KOH + /30 g/l LiOH·H₂O + 5 g/l Na₂S·9H₂O).

mA/cm², 12.5 mA/cm², 20 mA/cm², 25 mA/cm²로 변화시켜 충방전특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 온도효과

전지성능은 일반적으로 온도에 많은 영향을 받으므로 철전극의 충방전특성 및 반응에 미치는 전해질 온도효과를 조사하기 위하여, 전위주사법으로 철전극의 분극특성을 조사한 결과 Fig.3과 같이 나타났다. 방전시의 분극특성을 보면 -0.7 V와 -0.5 V (vs. Hg/HgO)부근의 전위에서 2개의 다소 완만한 정점이 나타났으며, 이는 이미 잘 알려진 바와 같이 철의 방전 반응이 두단계로 이루어져 있음을 나타내고 있다. 또한 온도가 올라 갈수록 -0.7 V 부근에서의 정점은 상대적으로 훨씬 커지는데 반하여 -0.5 V 부근에서의 정점은 별로 커지지 않았다. 이는 온도가 올라감에 따라 1차 방전반응이 빠른 반응속도로 일어난다는 것을 의미하는 것으로 온도가 올라갈수록 고율방전 및 전지용량의 증가를 가져올 수 있는 것을 의미한다. 이에 반하여 충전시에는 두개의 정점이 뚜렷이 나타나지 않고, -1.1 V 부근 전위에서의 정점만 뚜렷하게 나타났다. 또한 정점을 나타낸 후에 전류가 감소하다 다시 증가하였는데, 이는, 수소발생반응이 일어나기 때문이다. 충전시에도 역시 온도가 증가함에 따라 전류가 증가하였다.

철전극의 충방전특성 및 전해질 온도효과를 보다 명확히 조사하기 위하여 정전류 충방전 시험에 의한 특성 조사를 실시한 결과 Fig.4와 같은 충방전곡선이 나타났다. 그림에서 보듯이 방전시에는 2개, 충전시에는 3개의 평탄부가 나타났는데, 방전시에는 Fe가 Fe(OH)₂로 산화되는 1차 방전 (a영역)과 Fe(OH)₂나 Fe₃O₄로 산화되는 2차 방전 (b영역)으로 이루어져 있다. 충전시에는

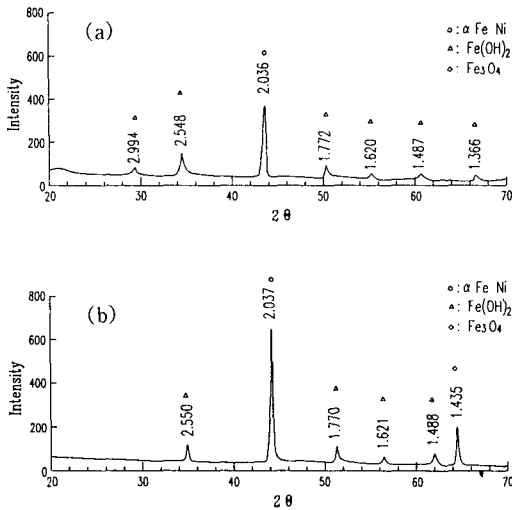
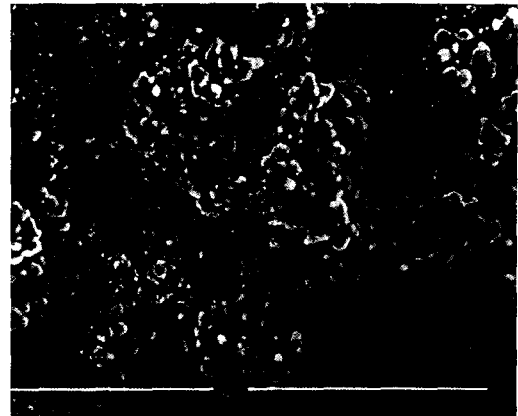


Fig. 5. X-ray diffraction spectra of electrode after 1st discharge (a) and 2nd discharge (b) (Cu target/filter (monochro.), 30 kV/20 mA)

2차방전 생성물인 Fe₃O₄가 Fe(OH)₂로 환원되는 1차 충전 (c영역)과 Fe(OH)₂가 Fe로 환원되는 2차 충전 (d영역)의 두반응으로 이루어져 있으며, 또한 산화철이 거의 환원되어 철로 변화되면 철전극에서 물이 분해하여 수소가스를 발생하는 반응 (e영역)이 일어나게 된다. 방전반응을 명확히 확인하기 위하여 1차 방전과 2차 방전 후의 철전극에 대한 X-ray diffraction분석을 실시한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 1차 방전인 경우는 방전생성물이 주로 Fe(OH)₂이었으며, 2차 방전인 경우는 반응하지 않은 Fe(OH)₂ 일부와 Fe₃O₄로 구성되어 있는 것을 알 수 있었는데, 이를 통하여 상기한 바와 같은 방전 반응이 일어남을 확인 할 수 있었다. 전해질 온도에 따른 충방전곡선을 보면 온도가 상승함에 따라 방전시는 철전극 전위가 증가하였고 충전시는 철전극 전위가 감소하였다. 이같은 결과는 온도가 증가할 수록 충전시에는 충전 전압(에너지 소요량)이 감소하고, 방전시에는 방전전압(사용가능 에너지양)이 증가하는 것을 나타내는 매우 고무적인 현상이다. 이같은 현상은 온도가 증가할 수록 반응속도가 빨라져서 충전시에는 같은 충전전류에서 전위가 감소하고 방전시에는 같은 방전전류에서 전위가 상승하기 때문인 것으로 사료된다. 또한 방전 곡선을 보면 온도가 증가할 수록 방전시간이 증가하였는데 특히 1차 방전의 방전시간이 많이 증가하였다. 그러나 2차 방전의 경우는 온도상승효과가 미약하였다. 이같은 결과는 전위-전류 분극 특성곡선에서 온도가 상승함에 따라 1차 방전의 전류가 크게 상승하고 2차 방전전류 증가는 미약한 것과 같은 결과로 온도가



(a)



(b)

Fig. 6. SEM photographs of iron electrode after charge. (a) and 1st discharge(b)

상승함에 따라 방전시간(전극용량), 특히 1차 방전시간이 증가하는 것을 나타낸다. 철전극의 충전 후 및 1차 방전 후의 전극표면을 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 6과 같이 나타났는데, 1차 방전 후 철입자의 표면이 Fe(OH)₂로 변하면서 팽윤하여 충전 후 보다 그 크기가 커지며 표면 양상도 부풀어져 있는 것을 알 수 있었다. 이같은 양상을 볼 때 온도가 증가함에 따라서 철전극의 용량이 증가하는 것은 반응속도증가때문인 것 뿐만 아니라 온도가 증가함에 따라 전해질의 이온전도도가 증가하여 방전중에 철전극 표면에 형성되는 Fe(OH)₂ 막 내의 이온전도도가 증가한 이유도 있을 것으로 사료된다. 온도가 증가함에 따라 전해질의 이온전도도가 증가하는 현상은 다음절의 전해질 농도효과에서 확인하였다.

온도변화에 따른 철전극의 용량 및 이용율을 정량화한 결과 Fig. 7과 같이 나타났다. 철전극의 용량은 4시간 방전율(0.25C)에서 활물질에 대한 용량으로 350 mAh/g

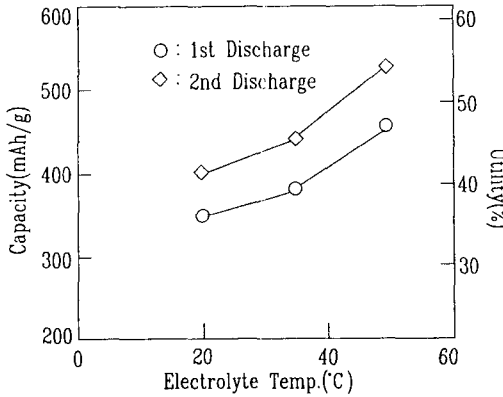


Fig. 7. Effect of electrolyte temperature on the capacity and utility of iron electrode(100mA, 30% KOH+ 30 g/l LiOH H₂O+ 5 g/l Na₂S 9H₂O).

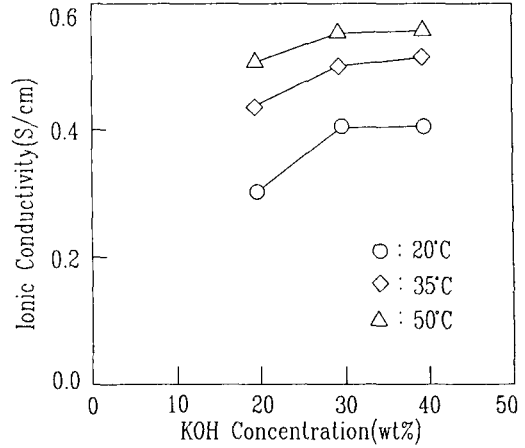


Fig. 9. Effect of KOH concentration on the ionic conductivity of electrolyte at different temperature.

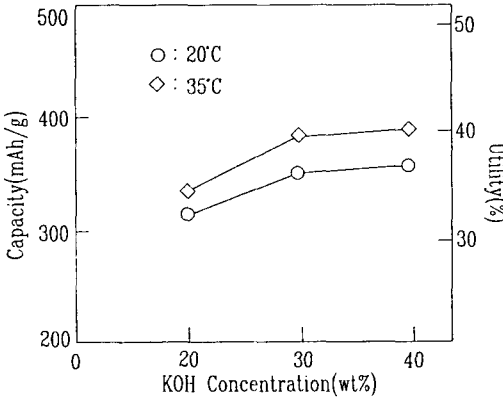


Fig. 8. Effect of KOH concentration on the capacity and utility of iron electrode(100mA, 1st discharge, KOH+ 30 g/l LiOH H₂O+ 5 g/l Na₂S 9H₂O).

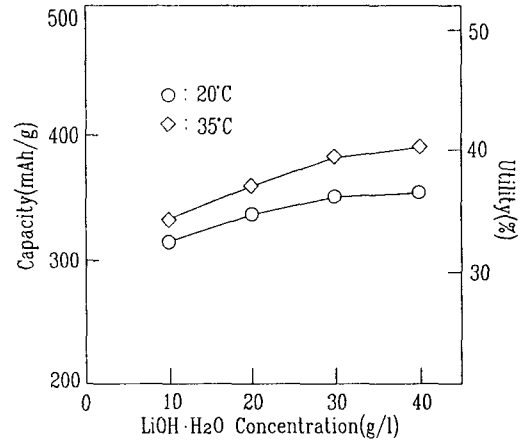


Fig. 10. Effect of LiOH concentration on the capacity and utility of iron electrode(100 mA, 1st discharge, 30 % KOH+ LiOH+ 5 g/l Na₂S 9H₂O).

이상의 매우 높은 전극용량을 나타내었다. 또한 이용율은 철전극의 이론 용량이 1차 방전만 실시할 경우 960 mAh/g이므로 36% 이상의 이용율을 나타내었다. 본 실험에서는 온도를 50°C 까지만 실시하였는데, 그 이유는 60°C 이상의 온도에서는 철전극의 용해가 일어나서 철 이온이 니켈전극으로 이동, 석출하여 전지수명을 단축시키기 때문이며²⁾ 실제로 50°C의 온도에서는 50사이클 이상 수명시험을 수행하였을 때 용액내에 철이 약간 용해 되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

3.2 전해질 농도효과

전해질의 기본 물질인 KOH의 농도변화에 따른 철전극의 용량변화를 Fig. 8에 나타내었다. 상온에서는 KOH농도가 20%에서 30%로 증가함에 따라 용량증가가

뚜렷이 나타났으나 30% 이상에서는 그 증가효과가 미미하였다. 이는 KOH 농도가 증가할수록 용액의 이온전도도가 증가하였기 때문으로 사료되며 이를 확인하기 위하여 용액의 이온 전도도를 측정된 결과 Fig. 9와 같이 나타났다. 그럼으로부터 알 수 있듯이 각 온도에서의 KOH 농도에 따른 이온전도도 변화 곡선이 전극용량 변화곡선과 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 KOH 농도에 따른 용량 변화는 이온전도도 변화로 설명할 수 있다.

전해질내의 KOH양은 축전지의 전체 무게에 영향을 미치는 인자로 KOH양이 많게 되면 전극용량은 다소 증가시킬 수 있으나 전지중량당 용량은 저하되게 되므로

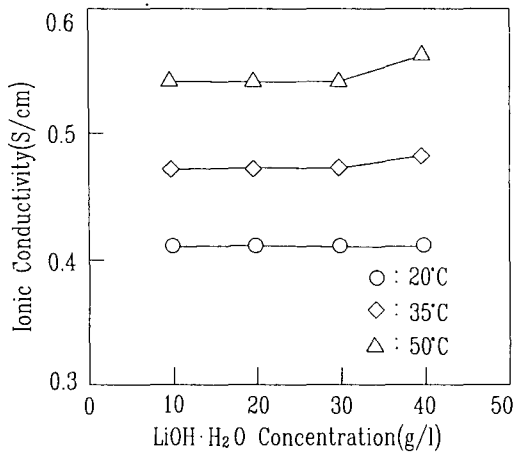


Fig. 11. Effect of LiOH concentration on the ionic conductivity of electrolyte at different temperature.

최적의 농도가 필요하게 된다. 따라서 이상의 결과로 볼 때 최적의 KOH 농도는 30% 정도인 것으로 사료된다.

철전극의 용량증가를 위하여 전해질내에 첨가하는 LiOH의 농도변화에 따른 철전극의 용량변화를 Fig. 10에 나타내었다. LiOH·H₂O의 농도가 증가함에 따라 철전극용량은 증가하였는데 30 g/l 이상의 농도에서는 그 효과가 미미하였다. 이러한 LiOH 농도효과를 설명하기 위하여 LiOH 농도에 따른 용액의 이온전도도를 측정 한 결과 Fig. 11과 같이 나타났는데, 그림에서 보듯이 LiOH 농도변화에 따른 용액의 이온전도도 변화는 거의 없었다. 따라서 LiOH 농도효과는 용액의 이온전도도 증가 효과 보다는 다른 연구자들의 보고¹⁶⁾에서와 같이 Li 이온이 방전시 Fe(OH)₂상의 격자내에 침투되어 Fe(OH)₂의 이온전도도를 급격히 증가시켜서 전극의 용량을 향상시켰기 때문으로 생각된다. 이러한 Li 이온의 침투를 확인하기 위하여 Fig. 5에 나타난 XRD 분석결과를 조사하여 보았으나 Li이나 LiOH 피크는 거의 발견할 수 없었다. 이는 그 침투량이 적었기 때문에 다른 화합물 피크에 혼합되어 나타나므로 XRD 분석으로 구분되어 나타나지 않은 것으로 사료된다. 또한 Li 이온은 니켈양극의 용량 및 안정성을 향상시키고 철이온에 의한 니켈양극의 오염을 방지하는 효과가 있는 것으로 보고¹⁷⁾되어 있으므로 적절한 Li의 첨가가 바람직하며 본 연구결과 30~40 g/l가 적당한 것으로 사료된다.

3.3. 증공제 효과

철전극은 기공도가 높을수록 전극용량이 크게 나타나는 것으로 알려져 있으며, 본 연구에서는 기공도를

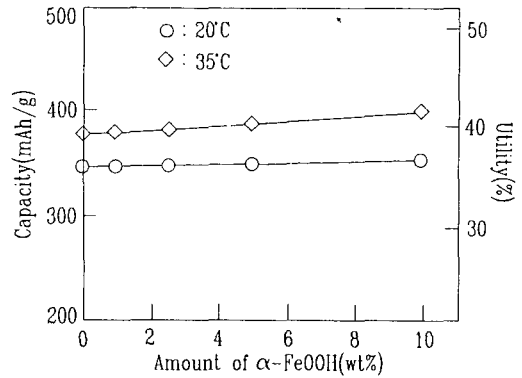


Fig. 12. Effect of α -FeOOH amount in iron on the capacity and utility of iron electrode(100 mA, 1st discharge, 30% KOH + 30 g/l LiOH H₂O + 5 g/l Na₂S 9H₂O).

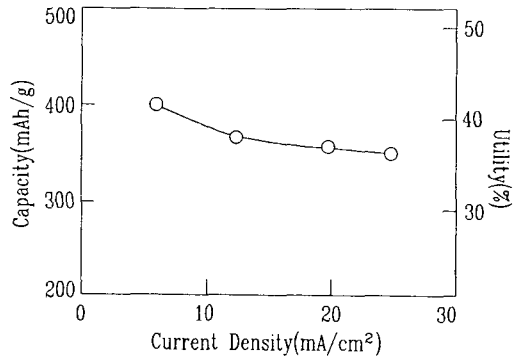


Fig. 13. Effect of current density on the capacity and utility of iron electrode(20°C, 1st discharge, 30% KOH + 30 g/l LiOH H₂O + 5 g/l Na₂S 9H₂O).

높이기 위하여 α -FeOOH를 증공제로 사용하여 전극용량을 측정 한 결과 Fig. 12와 같이 나타났었다. 그림에서 보듯이 증공제 효과가 거의 없었는데, 이는 본 연구에서의 철전극제조에 있어서 소결조건이 600°C 정도로 철전극이 충분한 기공도를 갖기 때문에 증공제를 첨가한 α -FeOOH의 영향이 그다지 없기 때문인 것으로 사료된다. 실제로 증공제를 첨가하지 않은 철전극과 첨가한 철전극의 기공도를 측정(측정방법¹⁸⁾)한 결과 각각 63%와 65%로 거의 비슷하고 또한 매우 높은 기공도를 나타내었다. 따라서 가격이 비교적 고가인 α -FeOOH의 첨가는 필요가 없는 것으로 사료된다.

3.4. 전류밀도 효과

철전극의 용량은 전류밀도 즉 방전율에 따라 달리 나타나게 되며 전류밀도 변화에 따른 전극용량을 측정 한 결과 Fig. 13과 같이 나타났었다. 전류밀도가 증가할수록

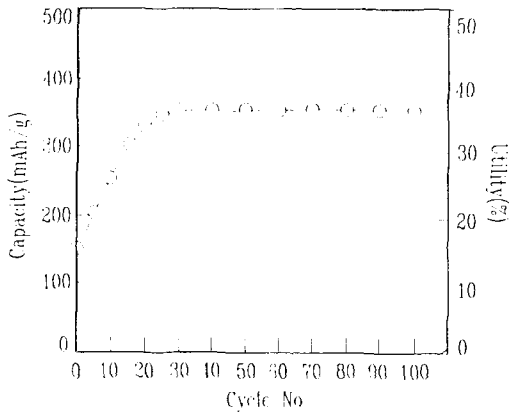


Fig. 14. Variation of capacity and utility of iron electrode with the increase of charge-discharge cycle number (100 mA, 20°C, 1st discharge, 30% KOH+30 g/l LiOH H₂O+5 g/l Na₂S 9H₂O).

전극용량은 감소하였으며, 또한 충전 전류밀도가 높은 경우 전극의 전위가 음(-)의 방향으로 더 이동하여 수소기체가 많이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 충전 전류밀도가 높은 경우에는 충전효율이 저하되어 Fe(OH)₂가 Fe로 충분히 환원되지 못하기 때문에 방전용량이 적게 나타나는 것으로 사료된다. 또한 상기의 이유 뿐만 아니라 전류밀도가 높게 되면 반응물질의 전극표면에서의 물질이동에 제한을 받게되어 전극용량이 적게 나타나게 된다. 그러나 소형 니켈-카드뮴전지에서 전류밀도가 5시간 방전율에서 2~3 mA/cm² 정도인 것에 비하여 철전극에서는 전류밀도가 비교적 높은 편인데도 전극용량 저하가 비교적 적은 것으로 보아 철전극은 고율방전에 상당히 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

3.5. 활성화

철전극의 활성화를 조사하기 위하여 철전극의 충방전 사이클 횟수에 따른 1차 방전시의 용량변화를 조사한 결과 Fig. 14와 같이 나타났다. 이 결과에 의하면 초기에는 150 mAh/g 정도의 용량을 나타내며 약 25회 정도부터 거의 일정한 350 mAh/g 용량(이용율 36%)을 나타내었다. 이는 철전극의 활성화를 기하는데 약 25회 정도의 충방전 사이클이 소요된다는 것을 나타내며 빠른 활성화를 위한 적절한 화성법이 절실히 요청되고 있다.

철전극의 수명을 예측하기 위하여 사이클 횟수를 100 회까지 진행시켜 보았는데 전극용량의 변화가 전혀 없었으며 전지를 분해하여 철전극을 육안으로 조사한 결과 아무 이상이 없는 것으로 보아 전지 수명은 상당히 길 것으로 예상되며, 오히려 철전극 보다는 상대전극인

니켈전극의 장수명화에 초점을 맞추어야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

고성능 니켈-철 축전지의 개발을 위하여 철전극의 고이용율화에 대한 연구를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해질 온도가 증가함에 따라 반응속도 및 이온 전도도가 증가하여 전극용량이 증가하였다.
2. 전해질 온도가 증가함에 따라 1차 방전 용량은 증가하였으나 2차 방전 용량은 거의 변화가 없었다.
3. KOH 농도가 증가함에 따라 용액의 이온전도도가 증가하여 전극용량이 증가하였으며 그 농도는 30 wt% 정도가 적당하다.
4. LiOH 농도가 증가함에 따라 전극용량이 증가하였으며 그 농도는 30~40 g/l 가 적당하다.
5. 증공제 α-FeOOH의 첨가효과는 거의 없었다.
6. 전류밀도가 증가함에 따라 충전효율저하 및 물질 이동억제에 의하여 전극용량이 감소하였다.
7. 전극용량은 방전율 0.25C에서 350mAh/g(이용율 36%)이상으로 나타났고, 전극의 안정성도 양호하게 나타났으나 활성화는 느리게 일어났다.

감 사

이 논문은 1992년도 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발사업의 기술개발결과중 일부를 밝힙니다.

참고문헌

1. C. Chakkaravarthy *et al.*, J. Power Sources, **35**, 21 (1991).
2. I. Krejci *et al.*, *ibid.*, **21**, 77 (1987).
3. P. C. Patil, W. J. Walsh and J. F. Miller, US DOE Rep. (Conf-8610122), **48** (1986).
4. L. Ojefors, Electrochim. Acta, **21**, 263(1976).
5. J. Hombo and Y. Matsumoto, Denki Kagaku, **43**, 264 (1975).
6. P. R. Vassie and A. C. C. Tseung, Electrochim. Acta, **21**, 299 (1976).
7. T. Mitsumata *et al.*, National Technical Report, **24**, 330 (1978).
8. C. S. Tong *et al.*, J. Electrochem. Soc., **129**, 1173 (1982).

9. T. Mitsumata, T. Iwaki and M. Fukuda, *Denki Kagaku*, **53**, 325 (1985).
10. T. Mitsumata and T. Iwaki, *ibid.*, **53**, 413 (1985).
11. T. Mitsumata *et al.*, *ibid.*, **53**, 417 (1985).
12. T. Mitsumata *et al.*, *National Technical Report*, **27**, 911 (1981).
13. T. Mitsumata *et al.*, *Denki Kagaku*, **53**, 491 (1985).
14. T. Mitsumata, N. Hoshihara and T. Iwaki, *ibid.*, **53**, 614 (1985).
15. 高橋祥夫, 二又政之, *大阪工業技術試験所季報*, **37**, 125 (1986).
16. 江黒高志 外, *日本 公開特許公報 平2-75168* (1990).
17. A. K. Sood, *Proc. Symp. Nickel Hydroxide Electrodes*, 90-4, 163 (1990).