

## PENGARUH PENAMBAHAN POLILAKTAT PADA KINERJA BAHAN KATODA KOMPOSIT LiFePO<sub>4</sub>/C

Indra Gunawan

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan  
e-mail : gindra@lycos.com

### ABSTRAK

**PENGARUH PENAMBAHAN POLILAKTAT PADA KINERJA BAHAN KATODA KOMPOSIT LiFePO<sub>4</sub>/C.** Telah dipelajari penambahan polilaktat dan karbon pada precursor LiFePO<sub>4</sub> untuk mempelajari pengaruhnya pada perilaku komposit LiFePO<sub>4</sub>/C. Bahan katoda LiFePO<sub>4</sub> diperoleh dari pengendapan larutan cair LiOH.H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> dan FeSO<sub>4</sub>·7 H<sub>2</sub>O. LiFePO<sub>4</sub> diperoleh dicampur dengan polimer *biodegradable PolyLactic Acid (PLA)* pada perbandingan berat yang divariasi 6 %, 8 %, 10 %, 12 % polimer. *Heat treatment* dilakukan dengan pemanasan satu kali pada 700 °C selama 4 jam. Sifat-sifat kimiafisik material katoda dianalisis dengan menggunakan *Simultaneous Thermal Analysis (STA)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)* dan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Untuk pengukuran konduktivitas dengan menggunakan *High Precision LCRmeter*, komposit katoda disiapkan dengan cara penekanan serbuk LiFePO<sub>4</sub>/C dengan alat tekan hidrolik 200 kg/cm<sup>2</sup>. Analisis TG menunjukkan penurunan berat bertahap pada suhu pembentukan LiFePO<sub>4</sub> pada 470 °C dan pirolisis PLA sisa terus terjadi pada 600 °C. Sebagian besar sampel memberikan data XRD konsisten dengan fase tunggal LiFePO<sub>4</sub>. Hasil SEM memperlihatkan distribusi seragam pada kandungan PLA 6 % dengan konduktivitas 1,99 × 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>.

**Kata kunci:** Metode presipitasi, LiFePO<sub>4</sub>, PLA, Komposit, Karakterisasi kimia fisik

### ABSTRACT

**THE INFLUENCE OF POLYLACTIDE ADDITION TO THE PERFORMEANCE OF LiFePO<sub>4</sub>/C COMPOSITE AS CATHODE MATERIALS.** The polylactide and carbon addition to LiFePO<sub>4</sub> have been studied to investigate the behavior of LiFePO<sub>4</sub>/C composite. The cathode material of LiFePO<sub>4</sub> was prepared by coprecipitation of LiOH.H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> and FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O solution. The resulting LiFePO<sub>4</sub> was mixed with biodegradable polymer PLA in the concentration of 6, 8, 10, 12 % weight of polymer. Heat treatment was done by heating the precursor at 700 °C for 4 hour. The physical chemistry properties of cathode materials analyzed by using Simultaneous Thermal Analysis (STA), X-Ray Diffractometer (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and Particle Size Analyzer (PSA) methods. High Precision LCRmeter was used to perform conductivity measurement, in which the LiFePO<sub>4</sub>/C powder samples were prepared by using 200 kg/cm<sup>2</sup> hydrolic press. TG analysis inform gradually weight decrease at LiFePO<sub>4</sub> temperature formation of 470 °C and pyrolysis of remaining PLA occur at 600 °C. From all samples XRD data indicate pure phase of LiFePO<sub>4</sub>. SEM image shows the uniform distribution particle of sample with 6 % PLA content with conductivity of 1.99 · 10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup>.

**Keywords :** Coprecipitation method, LiFePO<sub>4</sub>, PLA, Composite, Physical chemistry characterization

### PENDAHULUAN

Dalam beberapa tahun terakhir, olivin LiFePO<sub>4</sub> sangat ekstensif dipelajari sebagai bahan katoda untuk baterai Li ion karena kapasitas teoretis tinggi (170 mAh/g), stabil, murah dan ramah lingkungan. Namun, tingkat kinerja yang buruk telah membatasi aplikasinya. Faktor utama untuk tingkat kinerja yang buruk adalah kemampuan yang dikaitkan dengan konduktivitas elektronik intrinsik yang buruk [1]. Perilaku komposit LiFePO<sub>4</sub>/C bergantung pada kemurnian fase bahan aktif, ukuran partikel, struktur karbon aditif, jumlah kandungan karbon, bentuk kontak

karbon dan resep pencampuran dan sintering [2]. Phosphoolivin jenis LiFePO<sub>4</sub> memiliki keterkaitan struktur P-O-Fe yang menghasilkan reaksi redoks Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> dengan energi 3,4 V dibandingkan Li/Li<sup>+</sup>.

LiFePO<sub>4</sub> memiliki struktur tiga dimensi yang berisi jalur untuk ion lithium, namun memiliki kapasitas densitas arus *reversible* tinggi sehingga terjadi kerugian pada kerapatan arus. Ketidakkampuan pemakaian tingkat tinggi pada LiFePO<sub>4</sub> ini dikaitkan dengan konduktivitas elektronik yang rendah dan difusi Li<sup>+</sup> yang lambat di antarmuka [3,4]. Difusi Li<sup>+</sup> di

antarmuka  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ , menyebabkan konsentrasi  $\text{Li}^+$  yang bergerak melalui antarmuka menurun, sehingga tidak cukup untuk mempertahankan arus dan menyebabkan penurunan kapasitas dengan cepat.

Dua pendekatan baru-baru ini telah dicoba untuk mengatasi masalah di atas. Satu pendekatan adalah untuk meningkatkan konduktivitas elektronik dengan penambahan bahan aditif yang bersifat konduktif, yaitu, lapisan karbon dengan melalui sintesis komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  [5-9], dengan penambahan bahan kation selektif *supervalent* [5,6]. Pendekatan kedua adalah, pengontrolan ukuran partikel dengan mengoptimalkan kondisi sintesis [7]. Telah dilaporkan [8,9] bahwa penambahan karbon telah memecahkan masalah. Penambahan karbon sebelum pembentukan fasa kristalin menekan pertumbuhan partikel selama proses sintesis dan meningkatkan konduktivitas elektronik melalui kontak antar partikel.

Berbagai sumber karbon telah dilaporkan untuk membuat komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , seperti *dianhydride naphthalenetetracarboxylic* [10], *hydroxyethylcellulose* [11], *resorsinol formaldehid* gel [12], gula putih [13], karbon hitam [14], *polypropylene* [15] dan sukrosa [10]. Struktur karbon sisa pada partikel  $\text{LiFePO}_4$  merupakan faktor penentu penting dari kinerja elektrokimia bahan ini [11,12]. Hal tersebut menegaskan bahwa pelapisan karbon dengan karakter elektron terluar  $sp^2$  menimbulkan konduksi elektronik relatif tinggi dibanding partikel  $\text{LiFePO}_4$  dengan karakter elektron terluar  $sp^3$ , yang mengakibatkan kinerja elektrokimia meningkat.

Poli (asam laktat) adalah poliester alifatik termoplastik berasal dari sumber daya terbarukan, seperti pati jagung di Amerika Serikat, produk tapioka ubi atau pati di Asia atau *sugarcane* di seluruh dunia. *PLA* dapat terurai dalam kondisi tertentu, seperti kehadiran oksigen, dan tidak sulit untuk didaur ulang. Dalam penelitian ini, *PLA* digunakan sebagai sumber karbon dan *heat treatment* yang diterapkan dalam mempersiapkan bahan komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  ditentukan dengan analisis termogravimetri.

Penelitian ini melaporkan penambahan polilaktat dan karbon pada precursor  $\text{LiFePO}_4$  untuk mempelajari pengaruhnya pada perilaku komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Sebuah metode kopersipitasi diadopsi untuk mempersiapkan  $\text{LiFePO}_4$  dan kompositnya dengan penambahan karbon. Untuk mendapatkan distribusi karbon yang seragam, polimer aditif dilarutkan dalam suatu pelarut untuk membentuk larutan dan kemudian dicampur homogen dengan partikel amorf  $\text{LiFePO}_4$  sebelum pemanasan akhir selama sintesis komposit.

## METODE PERCOBAAN

Bahan-bahan yang digunakan adalah  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (*Aldrich*),  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (*Aldrich*) dan  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (*Aldrich*).

Diendapkan campuran larutan cair  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  dan  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  dengan pengontrolan pH. Endapan kemudian disaring, lalu dicuci dengan air distilasi diperoleh campuran  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  dan  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Setelah itu dilakukan pengadukan dengan kecepatan tinggi sambil dialirkan gas nitrogen, prekursor yang diperoleh kemudian dicuci dan disaring kembali. Bahan katoda  $\text{LiFePO}_4$  dicampur dengan polimer *biodegradable PLA* pada perbandingan berat yang divariasi 6 %, 8 %, 10 % dan 12 % polimer. *Heat treatment* dilakukan dengan pemanasan satu kali pada  $700^\circ\text{C}$  selama 4 jam.

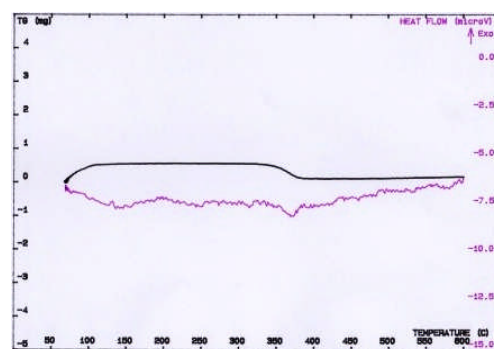
Sifat-sifat fisis material katoda dianalisis dengan menggunakan *Simultaneously Thermal Analysis (STA)*, *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, dan *Particle Size Analyzer (PSA)*. Untuk pengukuran konduktivitas dengan menggunakan *High Precision LCRmeter*, komposit katoda disiapkan dengan cara penekanan serbuk  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan alat tekan hidrolik  $200\text{ kg/cm}^2$ .

## HASIL DAN PEMBAHASAN

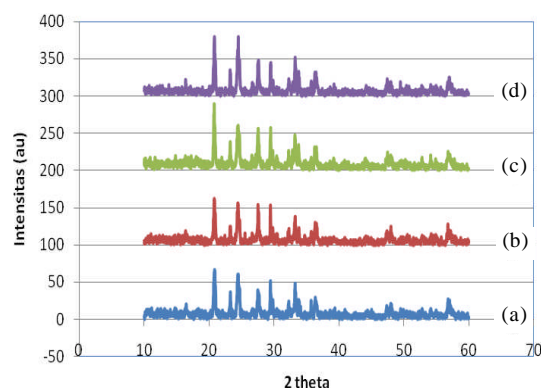
Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh polimer sebagai sumber karbon aditif pada kinerja elektrokimia dan sifat fisik dari komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ . Gambar 1 menunjukkan grafik *Thermogravimetri (TG)* dan analisis *Differential Thermal Analysis (DTA)* komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan penambahan *PLA* 6 %.

Analisis *TG* digunakan untuk menentukan suhu yang tepat dalam perlakuan panas. Kurva *TG* dari prekursor mengandung *PLA* (Gambar 1) adalah khas dari serbuk campuran yang terdiri dari  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  untuk bereaksi menghasilkan  $\text{LiFePO}_4$  [14]. Selain itu, telah dilaporkan sebelumnya [12] bahwa pirolisis *PLA* didalam aliran gas nitrogen terjadi pada suhu  $300^\circ\text{C}$  hingga  $425^\circ\text{C}$  dan bahwa hanya sejumlah kecil residu bertahan di suhu sampai dengan  $450^\circ\text{C}$ . Prekursor  $\text{LiFePO}_4$  dengan penambahan *PLA* mengandung air kristal dari  $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  yang terurai pada suhu kurang dari  $250^\circ\text{C}$ .

Pada jangkauan suhu  $350^\circ\text{C}$  hingga  $420^\circ\text{C}$ , ada penurunan berat karena dekomposisi  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan reaksi dengan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sedangkan *PLA* cepat terurai. Setelah



Gambar 1. Grafik *TG* dan *DTA* komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  dengan penambahan *PLA* 8 %.

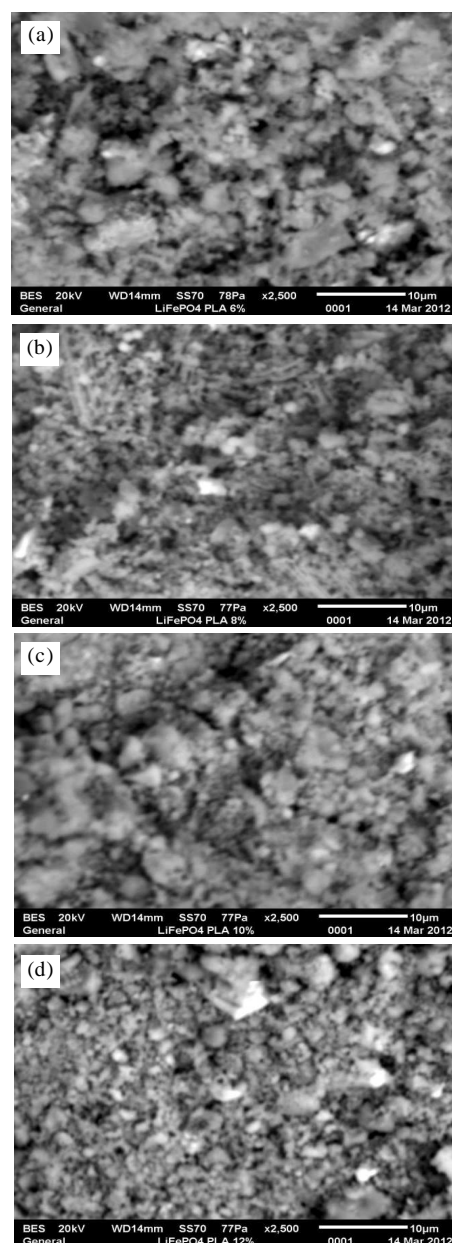


**Gambar 2.** Pola XRD serbuk  $\text{LiFePO}_4$  hasil sintering dengan kandungan PLA (a). 6 %, (b). 8 %, (c). 10 % dan (d). 12 %.

pembentukan  $\text{LiFePO}_4$  pada suhu  $470^\circ\text{C}$ , berat produk menurun sedikit dan sangat landai. Penurunan berat secara bertahap diamati di atas suhu pembentukan  $\text{LiFePO}_4$ . Dengan pirolisis PLA yang tersisa terus terjadi sampai suhu  $600^\circ\text{C}$ . Pola TG juga menunjukkan bahwa pembentukan  $\text{LiFePO}_4$  dan pirolisis PLA terjadi dalam kisaran suhu yang sama. Hal ini menunjukkan bahwa ada kemungkinan terjadi pelapisan karbon bersamaan dengan peruraian PLA dan pembentukan serbuk  $\text{LiFePO}_4$ . Tidak terdapat perbedaan yang nyata pada pola TG/DTA untuk penambahan PLA hingga 12 %. Untuk mengkonfirmasi hasil analisis TG, analisis XRD dilakukan pada serbuk  $\text{LiFePO}_4$  hasil sintering dengan kandungan PLA 6 %, 8 %, 10 % dan 12 %, seperti ditunjukkan pada Gambar 2(a), Gambar 2(b), Gambar 2(c) dan Gambar 2(d).

Sebagian besar sampel memberikan data XRD konsisten dengan fasa  $\text{LiFePO}_4$  tunggal murni dengan pola sedikit fasa pengotor, yang adalah besi fosfida ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ). Terdapatnya pengotor  $\text{Fe}_2\text{P}$  mungkin disebabkan oleh kandungan karbon tinggi dikombinasikan dengan suhu tinggi menyebabkan Fe dan P membentuk  $\text{Fe}_2\text{P}$  aktif [13]. Puncak utama difraksi  $\text{LiFePO}_4$  terjadi pada sudut  $2\theta = 17,04^\circ; 20,7^\circ; 24^\circ; 29,6^\circ; 30,98^\circ; 35,5^\circ$  dan  $42,2^\circ$  sesuai dengan bidang kristal (020), (011), (101), (200), (210), (201) dan (112). Sedangkan puncak utama  $\text{Fe}_2\text{P}$  terjadi pada sudut  $2\theta = 25,748^\circ; 31,287^\circ; 40,317^\circ; 44,225^\circ; 47,347^\circ$  bersesuaian dengan bidang kristal (001), (101), (111), (201), (210). Karbon C hasil pembakaran PLA memiliki puncak utama  $2\theta = 26,403^\circ; 44,43^\circ$  dan  $54,591^\circ$  bersesuaian dengan bidang kristal (002), (101) dan (004).

Penambahan kandungan PLA yang berbeda dapat berpengaruh terhadap susunan butir  $\text{LiFePO}_4$ . Komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  berwarna hitam, berbeda kontras dengan warna abu-abu  $\text{LiFePO}_4$ . Hal tersebut seperti ditunjukkan dengan hasil SEM pada Gambar 3. Strukturmikro  $\text{LiFePO}_4$  menunjukkan adanya perbedaan susunan butir pada kandungan PLA berbeda. Pada kandungan PLA 6 % terlihat jelas terjadinya distribusi partikel yang merata hal tersebut dikarenakan hasil sintesis  $\text{LiFePO}_4$  menggunakan metode pengendapan sehingga

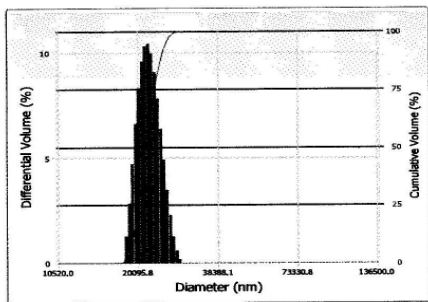


**Gambar 3.** Susunan butir dari  $\text{LiFePO}_4$  terhadap kandungan PLA berbeda (a). 6 % PLA, (b). 8 % PLA, (c). 10 % PLA dan (d). 12 % PLA.

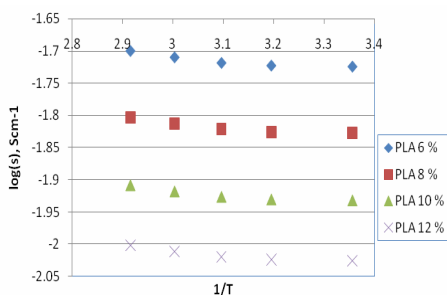
menghasilkan ukuran butir yang seragam. Pada kandungan PLA lebih besar yaitu 8 %, 10 % dan 12 % distribusi partikel menyebar dengan tidak merata hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan partikel  $\text{LiFePO}_4$  mengikat PLA dalam jumlah yang lebih banyak. Dengan 6 % berat PLA pada bahan awal, berat 7,06 % unsur karbon ditemukan di komposit  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  pada satu langkah perlakuan panas  $700^\circ\text{C}$ .

Distribusi partikel  $\text{LiFePO}_4$  dengan menggunakan analisis distribusi volume dari PSA terlihat di Gambar 4. Dari analisis distribusi volume diperoleh ukuran rata-rata partikel tersebut adalah  $21,9\ \mu\text{m}$ .

Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan menggunakan High Precision LCR-meter yang



Gambar 4. Analisis volume distribusi dengan menggunakan Particle Size Analyzer (PSA).



Gambar 5. Grafik dari log  $\sigma$  terhadap  $1/T$  dari sistem  $\text{LiFePO}_4/\text{PLA}$ .

dihubungkan ke komputer untuk akuisisi data. Pengukuran dilakukan dalam rentang suhu  $25^\circ\text{C}$  hingga  $70^\circ\text{C}$ . Konduktivitas tertinggi  $1,99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  yang diperlihatkan oleh katoda berbasis  $\text{LiFePO}_4$  dengan konsentrasi  $\text{PLA}$  6 % berat. Namun, konduktivitas cenderung menurun dengan penambahan  $\text{PLA}$  lebih banyak. Hal ini mungkin disebabkan oleh terbatasnya mobilitas pembawa muatan dan pembentukan pasangan ion netral dan ion aggregates.

Salah satu sifat penting dari sebuah elektroda polimer yang harus dipelajari adalah sifat ketergantungan suhu terhadap perilaku konduktivitas ionik. Grafik log  $\sigma$  dibandingkan  $1/T$  dari sistem ditunjukkan pada Gambar 5. Grafik tersebut menunjukkan nilai konduktivitas yang menurun seiring bertambahnya  $\text{PLA}$  ditambahkan. Konduktivitas  $\text{LiFePO}_4$  sebelum ditambahkan  $\text{PLA}$  adalah  $4 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  menjadi  $1,99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  pada penambahan  $\text{PLA}$  6 % atau terjadi peningkatan sebesar hamper 50 kali dari harga konduktivitas awal. Grafik tersebut juga menunjukkan bahwa konduktivitas meningkat seiring dengan kenaikan suhu. Grafik kecenderungan konduktivitas terhadap suhu mengikuti bentuk empiris *Vogel Tammann Fulcher (VTF)*, yaitu migrasi ion terutama pada gerakan segmental dari rantai polimer di wilayah amorf. Perilaku ini dapat dijelaskan dengan menggunakan model volume bebas.

Pada peningkatan suhu, luas muka polimer bertambah menghasilkan volume bebas semakin luas. Hal ini menyebabkan peningkatan mobilitas ion dan mobilitas segmental yang membantu transportasi ion dan mengakibatkan peningkatan konduktivitas.

## KESIMPULAN

Dari hasil percobaan yang dilakukan, diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Dari analisis *TG/DTA* air kristal dari  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  terurai pada suhu  $< 250^\circ\text{C}$ . Pada rentang suhu  $350^\circ\text{C}$  hingga  $420^\circ\text{C}$ , ada penurunan berat karena dekomposisi  $\text{FeC}_2\text{O}_4$  dan reaksi dengan  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  sedangkan *PolyLactic Acid (PLA)* cepat terurai. Penurunan berat secara bertahap diamati di atas suhu pembentukan  $\text{LiFePO}_4$  pada  $470^\circ\text{C}$ , dimana pirolisis  $\text{PLA}$  yang tersisa terus terjadi sampai suhu  $600^\circ\text{C}$ .
2. Sebagian besar sampel memberikan data *XRD* konsisten dengan fasa tunggal  $\text{LiFePO}_4$  dengan pola sedikit fasa pengotor, yang adalah besi fosfida ( $\text{Fe}_2\text{P}$ ).
3. Strukturmikro  $\text{LiFePO}_4$  menunjukkan adanya perbedaan susunan butir pada kandungan  $\text{PLA}$  berbeda. Pada kandungan  $\text{PLA}$  6 % terlihat jelas distribusi partikel yang merata dan seragam. Pada kandungan  $\text{PLA}$  lebih besar yaitu 8 %, 10 % dan 12 % distribusi partikel menyebar dengan tidak merata hal ini disebabkan oleh ketidakmampuan partikel  $\text{LiFePO}_4$  mengikat  $\text{PLA}$  dalam jumlah yang lebih banyak.
4. Dari analisis distribusi volume diperoleh ukuran rata-rata partikel adalah  $21,9 \mu\text{m}$ .
5. Pengukuran konduktivitas dilakukan dengan menggunakan *High Precision LCRmeter* dalam rentang suhu  $25^\circ\text{C}$  hingga  $70^\circ\text{C}$ . Konduktivitas tertinggi  $1,99 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  diperlihatkan oleh katoda berbasis  $\text{LiFePO}_4$  dengan konsentrasi  $\text{PLA}$  6 % berat.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Diucapkan terimakasih kepada Drs. Bambang Sugeng, MT atas pengukuran dan penyediaan data referensi *XRD*.

## DAFTAR ACUAN

- [1]. STRIEBEL K., SHIM J., SRINIVASAN V. and NEWMAN J., *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A664
- [2]. HU Y., DOEFFM., KOSTECKI R. and FINONES R., *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1279-1285
- [3]. ONG C.W., LIN Y.K. and CHEN J.S., *J. Electrochem. Soc.*, **154** (6) (2007) A527-A533
- [4]. PROSINI P.P., CAREWSKA M., SCACCIA S., WISNIEWSKI P., PASSERINE S. and PASQUALI M., *J. Electrochem. Soc.*, **149** (7) (2002) A886-A890
- [5]. AIHARAY. and FARRINGTON G. C., *Chem. Eng. News*, May 20 (1985) 42
- [6]. JAIPAL R.M., SREEKANTH T. and RAO U.S., *Solid State Ionics*, **126** (1999) 55-63

- [7]. SHRIVER D.F., KODAMA M., NAKAHARA K., OKISE H. and MURATA K., *J. Power Sources*, **65** (1997) 143
- [8]. MICHAEL M.S., JACOB M.M.E., PRABAHARAN S.R.S. and RADHAKRISHNA S., *Solid State Ionics*, **98** (1997) 167
- [9]. RAMESH S. and AROF A.K., *Solid State Ionics*, **136-137** (2000) 1197
- [10]. SUKESHINI A.M., NISHIMOTO A. and WATANABE M., *Solid State Ionics*, **86-88** (2002) 98
- [11]. RAJENDRAN S. and UMA T., *J. Power Sources*, **88** (2000) 282
- [12]. MIYAMOTO T. and SHIBAYAMA K., *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 5372
- [13]. ZHANG D., HARAN B.S., DURAIRAJAN A., WHITE R.E., PODRAZHANSKY Y. and POPOV B.N., *J. Power Sources*, **91** (2000) 122
- [14]. THOMAS M.G.S.R., BRUCE P.G., GOODENOUGH J.B., *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1521