

백금 전극에 입힌 폴리아닐린의 전기화학적 임피던스

千井鈞* · 閔丙勳†

한국외국어대학교 자연과학대학 화학과

† 동양화학주식회사 중앙연구소

(1995. 7. 3 접수)

Electrochemical Impedance Analysis of Polyaniline-Film on Platinum Electrodes

Jung-Kyoon Chon* and Byoung Hoon Min†

Department of Chemistry, Hankuk University of Foreign Studies, Kyung-ki 449-791, Korea

(Received July 3, 1995)

요 약. 순환 전압-전류법으로 합성한 폴리아닐린 막의 전기화학적 임피던스 측정을 0.1 M 황산 용액에서 수행하였다. 전기 전도성을 갖는 퍼텐셜 영역에서 전하-이동 저항은 낮은 값을 나타냈으며, 따라서 교환 전류 밀도는 큰 값으로 측정되었다. 고분자의 축전 용량은 이중층 축전 용량 보다 크게 나타났으며 이 값은 전극 퍼텐셜에 따라 변하였다. 측정된 임피던스 데이터로부터 전극의 등가 회로를 추정하였으며, 이 등가 회로를 토대로 하여 폴리아닐린 막내에서 혼입된 이온의 물질 이동 파라미터를 산출하였다.

ABSTRACT. The electrochemical impedance spectra of polyaniline film prepared by cyclic voltammetry have been investigated in 0.1 M aqueous sulfuric acid solution. Charge transfer resistances were rather low at the oxidized states in agreement with the conductive behavior reported at these potentials. The corresponding exchange current densities were very high. Large values of capacitance associated with the polymer have been found which vary as a function of the electrode potentials. An equivalent electrical circuit has been deduced from the impedance data. It was therefore possible to obtain the parameters of the ionic mass transport within the film.

서 론

많은 전도성 고분자는 일반적인 전기화학적 기법으로 쉽게 합성된다.¹ 이러한 전도성 고분자는 퍼텐셜에 따라 산화상태가 변하며 산화상태에 따라 전도도가 크게 다르므로, 응용에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다.² 전도성 고분자에 대한 대부분의 전기화학적 정보는 순환 전압-전류법(cyclic voltammetry, CV), 정전압(potentiostatic) 또는 정전류(galvanostatic) 측정법과 같은 직류(DC) 측정법으로 조사되었으며, 비교적 근래에 교류 임피던스(ac impedance) 측정법을 적용하여 연구하고 있다.³⁻⁵

폴리아닐린(PANI)은 많은 연구자들에 의하여 가장 폭 넓게 연구된⁶⁻¹⁵ 전도성 고분자 중의 하나이다.

그러나 임피던스 측정에 의한 연구는¹⁶⁻²¹ 아직 미비한 실정으로, 전하 이동 저항(charge transfer resistance, R_{ct}), 이중층 전기용량(double layer capacitance, C_{dl}), 교환 전류 밀도(exchange current density, i_0) 등의 전기화학적 특성을 측정할 정도이다.

본 저자는 황산 용액에서 백금 전극을 사용하여 아닐린의 전기화학적 중합에 관한 연구 보고를 하였으며,¹⁵ 이 보고에서 저자는 아닐린의 초기 단계 산화 환원 반응 구조, 폴리아닐린(PANI)의 성장 구조와 분해반응 구조, 그리고 산화 상태에 따른 구조 모형(structural model)과 산화-환원 기구(redox scheme)를 제안하였다. 이 논문에서는 백금전극에 입혀진 PANI($1.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$ thick)의 전기화학적 임피

던스(electrochemical impedance) 정보를 측정하고, Pt/PANI-film의 전기화학적 거동을 규명하기 위한 등가회로(equivalent circuit)를 제안하였다.

실 험

본 연구에 사용된 아닐린은 Fluka사 제품을 두번 진공 증류한 후에 질소 대기압 하의 어두운 곳에 보관하였다. 지지전해질로 사용된 황산은 분석급 시약으로 더 이상 정제하지 않고 사용하였다. 모든 전해질 용액은 전도도가 $10^{-7} S/cm$ 이하인 이차 탈염수를 사용하여 제조하였다. PANI-film은 겔보기면적이 $1 cm^2$ 인 백금 전극을 사용하여 0.1 M 아닐린을 포함한 1.0 M 황산 용액에서 순환 전압-전류법(cv)으로¹⁵ 제조하였으며, Stilwell 등¹²의 결과에 의하면 생성된 PANI-film의 두께는 $1.0 \pm 0.2 \mu m$ 이었다.

모든 전기화학 실험은 3-전극 셀인 EG&G사의 Princeton Applied Research(PAR) Model 377A Coulometric Cell System을 부착한 PAR Model 273 Potentiostat/Galvanostat를 사용하여 수행하였다. 기준전극은 Luggin 모세관을 통한 포화 카로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 본 논문에서 나타낸 모든 퍼텐셜은 이 기준전극에 대한 값이다. 모든 실험은 상온 질소 대기압 아래서 수행하였다.

임피던스 측정은 potentiostat에 연결된 Solatron 1255 Frequency Response Analyzer를 통하여 10 mV의 교류 신호(ac signal, 0.05 Hz < f < 100 kHz)를 걸어 주면서 측정하였다 이 때 사용한 프로그램은 EG&G M398이었다.

결 과

Nyquist plots. 두께가 약 $1.0 \mu m$ 인 PANI-film의 순환 전압-전류 그림(cv)은 Fig. 1과 같이 측정되었다. Fig. 1의 cv는 이미 보고된 결과와^{12,15} 같이 약 0.2 V와 0.8 V 부근의 준가역적인(quasireversible) PANI의 산화-환원 피크를 보이고 있다. SCE에 대하여 -0.2 V에서 0.9 V 사이의 일정한 퍼텐셜(E_{app})를 걸어준 PANI-film의 임피던스를 측정하였다. 대표적인 Nyquist 그림을 Fig. 2와 3에 표시하였다. Z_w 에 대한 Z_{im} plots은 0.5 V(Fig. 3)의 경우를 제외한

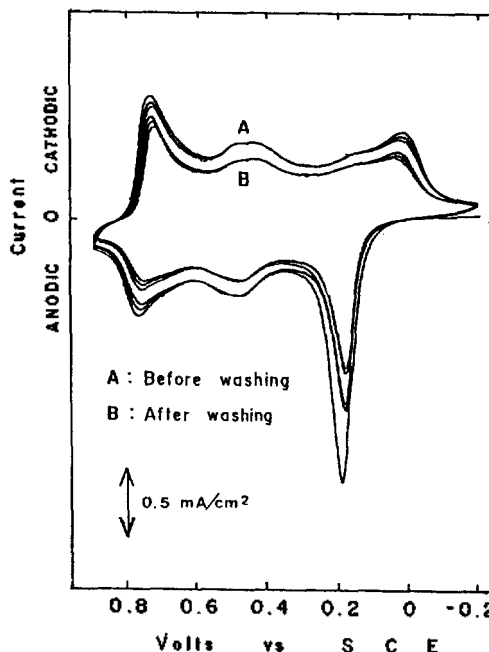


Fig. 1. Typical cyclic voltammograms of PANI in 1 M H₂SO₄.

대부분의 경우(Fig. 2) 높은 주파수(high frequency) 영역에서 병렬로 연결된 RC 회로에 의한 반원(semi-circle)을 보이고 있으나, 이 반원의 억제각[depression angle, θ , $\tan\theta = \text{center } Z_{im} / (\text{center } Z_w - Z_w(\omega \rightarrow 0))$]이 $-10 \sim -20 \text{ deg.}$ 로 크게 억제된 반원이 측정되는 것은 생성된 PANI-film의 다공성(porosity)에 의한 표면적 증가에 기인하는 것으로 보고되었다.^{19,21} Fig. 2(a)에서 E_{app} 가 증가함에 따라 반원의 반경은 감소하며, PANI의 첫번째 산화 피크(Fig. 1)에 해당하는 0.2 V에서 최소의 반경을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 2(b)에서 E_{app} 가 다시 증가함에 따라 반경이 증가하다가 다시 PANI의 두번째 산화 피크(Fig. 1)인 0.8 V에서는 다시 감소하였다. 이는 PANI의 산화반응이 일어나는 피크 퍼텐셜에서는 산화반응에 대한 전하-이동 저항(charge transfer resistance, R_c)이 최소값을 갖기 때문으로 생각된다. 낮은 주파수(low frequency) 영역에서 Z_{im} vs. Z_w plot 이 기울기가 45 deg.인 비례관계를 나타낼 때, 이는 확산-지배 과정(diffusion controlled process)으로 인한 현상으로 알려져 있으며 Warburg 임피던스(Z_w)라 한다. 그러나 매우 낮은 주파수 영역에서는 유한한 두께(fi-

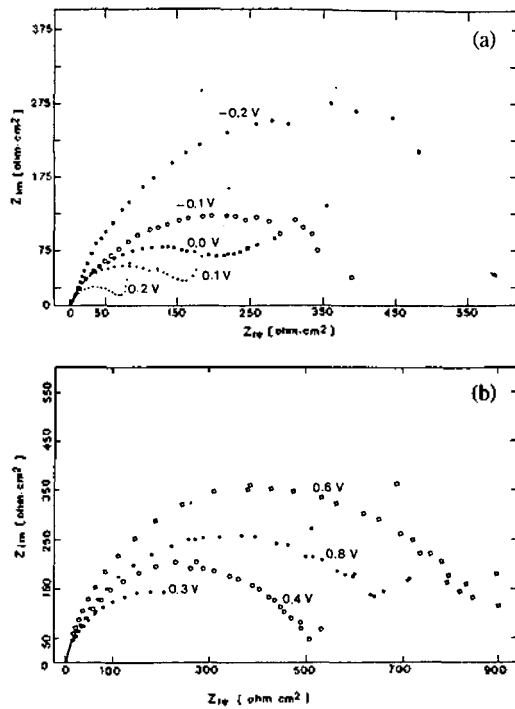


Fig. 2. Typical Nyquist plots of PANI on platinum in 1M H_2SO_4 . Film thickness $L=1.0\pm 0.2\ \mu m$, surface area $A=1.0\ cm^2$. (A) $-0.2\ V$ to $0.2\ V$, (B) $0.3\ V$ to $0.8\ V$.

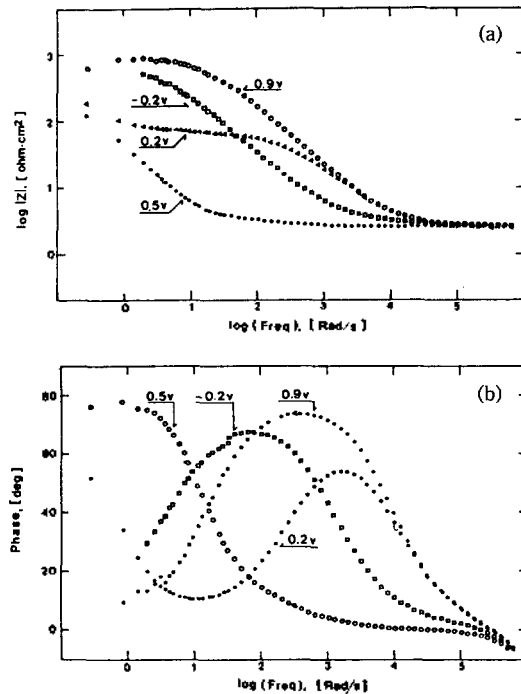


Fig. 4. Typical Bode plots of PANI on platinum in 1M H_2SO_4 . Film thickness $L=1.0\pm 0.2\ \mu m$, surface area $A=1.0\ cm^2$. (A) impedance vs frequency, (B) phase vs. frequency.

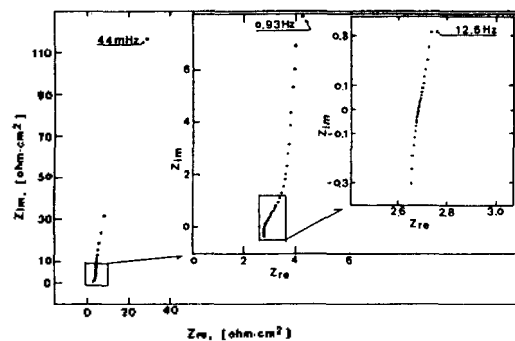


Fig. 3. Nyquist plot of PANI at $0.5\ V$.

nite thickness)의 영향으로 직렬로 연결된 RC 회로에서 나타나는 축전기 효과(capacitive effect)를 보이며, 이를 유한-확산(finite diffusion)이라 한다. PANI-film과 같이, 두께가 균일하지 않은 다공성 고분자 물질의 경우 이상적인 Warburg 또는 이상적인 유한 확산에서 약간 벗어나는 현상이 관측된다.^{17,21,22} 특히 Fig. 3($E_{app}=0.5\ V$)에서 볼 수 있듯이

90 deg.에 가까운 기울기는 산화된 PANI의 축전기(capacitor) 성질을 나타내고 있다.

Bode plots. E_{app} 에 따른 대표적인 Bode plots은 Fig. 4(a) [Z vs. ω] 및 4(b) [phase vs. ω]와 같이 측정되었다. 높은 주파수에서의 임피던스($Z_{\omega\rightarrow\infty}$)는 E_{app} 에 무관하게 거의 같은 값을 보이고 있으며 이 값은 용액의 저항(R_s)를 가리키고 있다. R_s+R_{ct} 값을 나타내는 낮은 주파수에서의 임피던스($Z_{\omega\rightarrow 0}$)는 PANI의 전도성 영역으로 알려진¹⁵ $0.2 < E < 0.6$ 에서는 작은 값을 보이는 반면, 전도성이 나쁜(insulating) 영역으로 알려진¹⁵ $E < 0.2\ V$ 와, $E > 0.6\ V$ 에서는 큰 값을 보이고 있다. 이는 PANI의 전도도에 따른 전하이동 저항, R_{ct} 의 차이로 인하여 나타나는 것으로 생각된다. 축전기 성질에 의하여 나타나는 중간 주파수(intermediate frequency) 영역에서 $d[\log(Z)]/d[\log(\omega)]$ 는 E_{app} 에 따라 -0.7 에서 -0.9 사이에서 관측되어 Z_{ω} 의 경우(-0.5)와 순수한 축전기용량(capacitance)의 경우(-1.0) 사이에 분포되는 값으로

앞에서 언급한 이상적인 현상에서 벗어나는 점을 입증하고 있다. Fig. 4(b)에서 $E_{app}=0.5\text{ V}$ 경우를 제외하면 거의 한개의 이완 시간 상수(relaxation time constant, τ , $\tau=R_{ct} * C_{dl}=1/\omega_{0=\max}$) 값을 보이고 있으며, PANI의 산화 피크 전위에서 극소값을 나타내고 있다.

고찰

전극의 동가회로. 앞에서 측정된 Nyquist와 Bode plots의 임피던스 데이터로부터 Fig. 5와 같은 Randles-형 동가회로(equivalent circuit)를 제안할 수 있으며, 각 구성 성분은 Table 1에 요약하였다. 여기서 R_{ct} 은 전해질의 저항, R_{ct} 와 C_{dl} 은 전해질과 film 사이에서 일어나는 전하-이동 저항과 이중층

축전용량, R_L 과 C_L 은 혼입된 이온(doping ion)이 film 기질(matrix)의 제한된 두께 안에서 일어나는 유향 확산에 의한 film의 저항과 축전용량이다.

전해질의 저항(R_{ct}). Nyquist plots(Fig. 2)의 반원에서 실수 축(Z_r)과 만나는 높은 주파수의 저항, 또는 Bode plots(Fig. 4)에서 높은 주파수의 임피던스 데이터로부터 R_{ct} 을 측정하였다. 본 실험에서 걸어준 E_{app} 의 범위($-0.2\sim 0.9\text{ V}$)에서는 일정한 값 $2.73\pm 0.02\text{ cm}^2$ 이었다(Table 1 참조). PANI-film의 산화상태에 상관없이 일정한 R_{ct} 값이 나타나는 것으로 보아 film의 저항(R_f)이 포함되지 않은 순수한 전해질 용액의 저항으로 생각된다. 이는 film의 저항이 산화 상태에 따라 다르지만, film의 두께가 약 $1\mu\text{m}$ 로 얇은데 반해 표면적이 넓어(겉보기 면적= 1 cm^2) R_{ct} 에 비해 R_f 가 무시할 수 있을 정도이기 때문일 것이다.

전하-이동 저항(R_{ct})와 교환 전류(exchange current, i_0). R_{ct} 는 Nyquist plots(Fig. 2)의 반원의 직경으로부터 산출하여 Table 1에 나타내었다. 낮은 주파수에서 산란된 Nyquist 데이터가 나타난 -0.2 V 와 -0.1 V 에서의 R_{ct} 는 10% 오차범위였으나, 0.0 V 이상의 전위에서 얻어진 R_{ct} 는 $\pm 2\%$ 오차범위 안에 있었다. 그러나 0.5 V 에서 측정된 Nyquist plot(Fig. 4)만은 직렬(series) RC 회로에서 나타나는 현

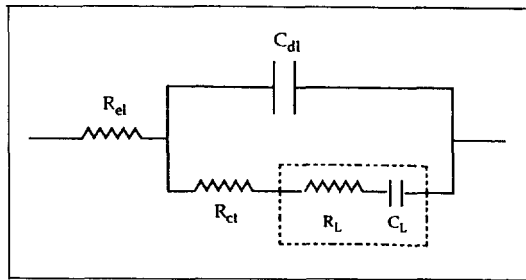


Fig. 5. Proposed equivalent circuit.

Table 1. Impedance data of a PANI-film ($1.0\mu\text{m}$ thick) in $1.0\text{ M H}_2\text{SO}_4$

E_{app} (Volt)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_0 (μA)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	C_L (mF/cm^2)	R_L ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	D ($10^8\text{ cm}^2/\text{s}$)
-0.2	2.7	670	77	(150)			
-0.1	2.7	450	110	24			
0.0	2.7	210	240	26		150	
0.1	2.7	140	370	27	3.5	80	1.2
0.2	2.7	65	790	29	9.6	46	0.8
0.3	2.7	360	240	29	9.5		
0.4	2.8	490	110	24	7.3	39	1.2
0.5	2.7	<1	>52 ^a		11	28	1.1
0.6	2.8	840	61	21	0.8	55	7.7
0.7	2.8	910	56	24		120	
0.8	2.7	640	80	25		70	
0.9	2.7	920	30	30			
(av.) = 2.7 ± 0.05		(av.) = 26 ± 3					

^amA.

상과 유사하여 R_s 값($<1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)을 정확히 측정할 수 없었다. 이는 다른 연구자들의 보고^{17-19,21}와 거의 일치하고 있다. 0.5 V에서는 PANI와 전해질 사이의 전하-이동 반응보다, PANI 기질(matrix) 내에서 일어나는 분극자(polaron)와 쌍분극자(bipolaron) 사이의 불균등화(disproportionation) 반응이 가역적으로 일어나기^{15(b)} 때문에 R_s 가 매우 작아서 나타나는 현상일 것이다.

R_s 값으로부터 i_0 는 $i_0 = RT/(R_s nFA)$ 관계식을 이용하여 계산하였으며 Table 1에 표시하였다. 여기서 $T = 298 \text{ K}$ 를 가정하면 RT/F 는 0.0257 V 이고 A 는 사용한 백금전극의 겉보기 면적인 1 cm^2 이었다. PANI의 산화-환원 반응은 Fig. 1의 순환 전압 전류 곡선에서 볼 수 있듯이, 0.2 V 부근에서는 leucoemeraldine \rightleftharpoons emeraldine, 0.8 V 부근에서는 emeraldine \rightleftharpoons pernigraniline의 변화로 알려졌다.⁶⁻¹⁵ 따라서 아닐린 단위체(monomer) 한 개당 이동하는 전자는 $0.5 e$ 이므로 $n = 0.5$ 로 취하였다.

이중층 축전용량(C_d)과 Film의 redox 축전용량(C_r)과 저항(R_L). PANI-film과 전해질 계면에 형성되는 전기 이중층의 축전용량은 Nyquist 반원 꼭지점 이전의 높은 주파수에서 보이는 $(Z_{im})_{\omega \rightarrow \infty} = 1/(\omega C_d)$ 의 관계에서 구하였으며 Table 1에 나타내었다. PANI-film의 겉보기 면적을 사용한 백금전극의 겉보기 면적과 같다고 가정할 때, 완전히 환원된 상태로 보이는 -0.2 V 의 경우($150 \mu\text{F}/\text{cm}^2$)를 제외하면 E_{app} 에 무관하게 $26 \pm 3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 이었다. Glarum¹⁶ 등은 PANI-film의 두께에 무관하게 $46 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, Pistoia¹⁸ 등은 -0.1 V 에서 $360 \mu\text{F}/\text{cm}^2$, 그리고 Schultze¹⁹ 등은 $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 두께에 대한 변화가 매우 작다고 보고하였다. 이는 사용한 PANI-film의 실제 면적이 다를 수 있으므로 발생할 수 있는 오차라고 생각되며, 따라서 본 연구 결과는 Schultze의 측정 결과와 유사한 것으로 보인다.

Nyquist 반원이 지난 후에 주파수의 감소에 따라 다시 Z_{im} 가 증가하는, 즉, $Z_{im} = 1/(\omega C)$ 와 같은 관계식이 성립하는 낮은 주파수 영역에서 축전용량(C)를 구할 수 있다. 전도성 고분자의 경우 이 값은 고분자의 산화-환원 축전용량(C_r)에 의하여 나타난다.²³ Nyquist plots에서 $R_L C_r$ 의 직렬 회로처럼 나타나는 낮은 주파수 영역에서 최대의 Z_{im} 가 실수 축과 만

나는 Z_{re} 값을 R_L 이라 할 때 $R_L = R_s + R_e + R_L$ 의 관계식에서 R_L 을 계산하여^{23,24} Table 1에 표기하였다.

PANI 기질 안에 혼입된 이온의 확산계수를 D , film의 두께를 L 이라고 할 때, $R_L C_r$ 은 유한 확산의 경우 $R_L C_r = L^2/3D$ 의 관계를 충족한다.¹⁷ 이 관계식에서 확산계수를 계산하여 Table 1에 나타내었다. 퍼텐셜에 따라서 약간의 차이가 있지만 0.1 V에서 0.6 V 사이에서 대체적으로 혼입 이온의 확산 계수(D)는 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 정도의 크기이었다. E_{app} 0.2 V 영역에서 $L \approx 0.2 \mu\text{m}$ 의 경우 Glarum 등은¹⁶ $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$, Rubinstein 등은¹⁷ $10^{-8} \sim 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 보고하였으며, Pistoia 등은¹⁸ 본 연구와 유사한 퍼텐셜인 0.1 V에서 0.55 V 범위 안에서 $L = 8 \sim 80 \mu\text{m}$ 의 경우 $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 보고하였다. 일반적으로 PANI film은 다공성으로¹¹ 알려졌다. 따라서 사용한 film의 두께가 두꺼울 수록 확산 계수는 실제보다 더 크게 관측될 수 있으므로, 약 $1 \mu\text{m}$ 의 film을 사용한 본 연구의 측정 결과($10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$)가 참값에 더 가까울 것으로 생각된다.

결 론

순환 전압-전류법으로 백금 전극위에 입힌 폴리 아닐린 막(Pt|PANI, 약 $1.0 \mu\text{m}$ 두께)의 교류 임피던스를 1.0 M 황산 용액에서 걸어준 퍼텐셜(E_{app})에 따라 측정하였으며 유한 확산에 의한 파라다익 임피던스(faradaic impedance) R_L 과 C_r 을 포함한 등가회로(Fig. 5)를 제안하였다.

전해질의 저항은 $2.7 \pm 0.05 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로 Pt와 PANI 사이의 접촉저항은 무시할 수 있었다. 전하-이동 저항은 PANI의 산화-피크 퍼텐셜보다, polaron과 bipolaron 사이에 불균등화 반응이 일어나는 0.5 V 부근에서 가장 낮은 값($<1 \Omega \cdot \text{cm}^2$)으로 측정되었다. 따라서 용액과 PANI 사이의 계면에서 보다 PANI 기질내의 산화-환원 반응이 훨씬 빨리($i_0 > 52 \text{ mA}$) 일어나는 것으로 보인다.

이중층 축전용량은 $26 \pm 3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 로 일반적인 전기화학 반응과 유사하게 측정되었으나, PANI-film 자체의 축전용량이 0.5 V에서 $11 \text{ mF}/\text{cm}^2$ 로 전도성 고분자의 특성을 잘 나타내고 있다. 아울러서 PANI의 산화-환원에 수반되는 기질내 이온의 확산 계수는 약 $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 이었다.

본 연구는 학술진흥재단의 대학부설 연구소 육성 연구비(1995)에 대한 대응 연구비로 지급한 한국외국어대학교의 교내 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Evans, G. P. in *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Gerisher, H.; Tobias, C. W., Ed.; VCH Publisher: New York, U. S. A., 1990; Vol. 1, p 11.
2. References in Ref. 1.
3. Nagasubramanian, G.; Distefano, S.; Moacanin, J. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 305.
4. Osaka, T.; Naoi, K.; Maeda, M.; Nakamura, S. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, *136*, 1385.
5. Miller, D. L.; Bockris, J. O. *J. Electrochem. Soc.* **1992**, *139*, 967.
6. Diaz, A. F.; Logan, J. A. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, *111*, 114.
7. Kobayashi, T.; Yoneyama, H.; Tamura, H. *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *177*, 293.
8. Genies, E. M.; Tsintavis, C. *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *195*, 109.
9. Kitani, A.; Yano, J.; Sasaki, K. *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *209*, 227.
10. MacDiarmid, A.; Yang, L. S.; Huang, W. S.; Humphry, B. D. *Synth. Metals* **1987**, *18*, 393.
11. Lacroix, J.-C.; Diaz, A. F. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 1457.
12. (a) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2254. (b) Stilwell, D. E.; Park, S.-M. *J. Electrochem. Soc.* **1988**, *135*, 2491.
13. (a) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **1987**, *235*, 259. (b) Zotti, G.; Carttarin, S.; Comisso, N. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *239*, 387.
14. Nunziante, P.; Pistoia, G. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 223.
15. (a) Chon, J.-K.; Kim, J.-D. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1988**, *9*, 64. (b) Chon, J.-K.; Min, B.; Paik, W. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1990**, *11*, 105.
16. Glarum, S. H.; Marshall, J. H. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 142.
17. (a) Rubinstein, I.; Rishpon, J.; Gottesfeld, S. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 729. (b) Rubinstein, I.; Sabatani, E.; Rishpon, J. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 3078.
18. Fiordiponti, P.; Pistoia, G. *Electrochim. Acta* **1989**, *34*, 215.
19. Genz, O.; Lohrengel, M. M.; Schultze, J. W. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 179.
20. Grzeszczuk, M. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1809.
21. Biazio, S. R.; Oliveira, C. L. I.; Aguirre, M. J.; Zagal, J. H. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 1059.
22. Gao, Z.; Kvransstrom, C.; Ivaska, A. *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 1419.
23. Barbero, C.; Tucceri, R. I.; Posadas, D.; Silver, J. J.; Sereno, L. *Electrochim. Acta* **1995**, *40*, 1037.
24. Tanguy, J.; Mermilliod, N.; Hoclet, M. *Syn. Met.* **1987**, *18*, 7.