

Sobre la electrodeposición metálica a subpotenciales

Maynard J. Kong Moreno

Departamento de Ciencias, Sección Química, Pontificia Universidad Católica del Perú.
Lima 32, Perú

Resumen

La electrodeposición de metales a subpotenciales (underpotential deposition – upd) consiste en la formación de capas iniciales de un depósito bajo condiciones termodinámicamente no favorables, según lo previsto por la ecuación de Nernst. En el presente artículo se hace una revisión sobre los fundamentos de este tipo de deposición; algunos factores que sobre ella influyen, particularmente la transferencia de carga entre el sustrato y la especie adsorbida, así como la influencia de aniones en medio acuoso; comparaciones con el proceso en medios no acuosos, la formación de aleaciones metálicas y algunas aplicaciones en la catálisis electroquímica.

Introducción: ¿Qué es la electrodeposición metálica a subpotenciales?

En este artículo se hace mención a la formación de monocapas por deposición electrolítica a potenciales termodinámicamente no favorables, y en contradicción a lo previsto por la ecuación de Nernst:

$$E_r = E^{\circ} + (RT/nF) \ln C_{\text{ox}} \quad [1]$$

En esta conocida ecuación, E_r representa el potencial reversible de la reducción y deposición en equilibrio de un agente oxidante, independientemente de la naturaleza del electrodo que actúa como sustrato. En esta reducción son transferidos n moles de electrones por mol del agente oxidante que se reduce. E° es el potencial de un estado estándar a la temperatura absoluta T . Respecto a este estado de referencia, la actividad termodinámica del agente oxidante es representada por su molaridad, C_{ox} . Finalmente, R y F son la constante general de los gases ideales y la constante de Faraday, respectivamente.

De acuerdo a la ecuación [1], para que la deposición electrolítica de un catión metálico sea termodinámicamente favorable, es necesario aplicar a la celda un voltaje mayor o igual que E_r . Esta condición permitiría la formación de varias capas del depósito metálico. La misma ecuación no hace mención a la naturaleza del sustrato o electrodo sobre el que se realiza la deposición.

Sin embargo, hay evidencias experimentales sobre la efectiva deposición electrolítica de monocapas, de un metal sobre otro bajo condiciones de equilibrio, al aplicar voltajes de celda menores a este valor de E_r previsto por la ecuación [1]. A este tipo de deposición metálica se le conoce como deposición a subpotencial (*underpotential deposition, upd*), por ocurrir por debajo del valor de voltaje de aplicación, según la ecuación de Nernst.

Como se verá luego, en la deposición a subpotencial (*dsp*), la extensión y estructura que adopta la monocapa formada depende tanto de la naturaleza del sustrato como del voltaje aplicado en la electrólisis. Este comportamiento permite tener un mejor control sobre las propiedades electrónicas y estructurales del depósito electrolítico, y puede tener gran aplicación en diversas técnicas electroquímicas y en la preparación específica de ciertos materiales ópticos y electrónicos.

En el presente artículo se realiza una revisión sobre el tema de la deposición a subpotencial (*dsp*). En las citas bibliográficas se pueden encontrar importantes referencias de revisión¹.

Fundamentos y antecedentes en la investigación sobre deposición metálica a subpotenciales

En 1912, Hevesy², estudiando la deposición de trazas de metales radiactivos sobre superficies de cobre, observó

Dirección e-mail: mjkong@pucp.edu.pe

desviaciones en cientos de milivoltios de la ecuación de Nernst. Luego, Herzfeld³ justificó esta observación asumiendo que la actividad de la fase sólida del sustrato es una función de la fracción o grado de recubrimiento del depósito, θ , siempre y cuando el sustrato no esté totalmente cubierto, $\theta < 1$.

Estudios posteriores^{4,6} sobre remoción de trazas de depósitos de Ag y Cu, formados a partir de soluciones acuosas con trazas de estos metales en el orden de 5×10^{-8} M, y sobre distintos sustratos (Pt, Au, Pd, Rh, W), permitieron confirmar y ampliar el concepto de Herzfeld, adaptando la ecuación de Nernst para la dsp:

$$E_r = E^0 + E_a + (RT/nF) \ln (C_{ox} / \theta) \quad [2]$$

En este modelo, E_a cuantifica el potencial de interacción entre las especies reducidas (el depósito) y la superficie del sustrato. La fuerza de tal interacción puede llegar a ser de tal magnitud que, incluso, formaría aleaciones entre el sustrato y el depósito. Los parámetros C_{ox} y θ representan las actividades termodinámicas del agente oxidante y de la especie reducida, respectivamente, en tanto que la magnitud del subpotencial de deposición queda descrita por los términos $E_a - (RT/nF) \ln (\theta)$ de la ecuación [2]. Es decir, el proceso de dsp depende de la interacción entre depósito y sustrato, y la extensión con que el primero recubre al segundo.

Tal modelo fue confirmado luego por Mills y Willis⁷ quienes, estudiando la formación de monocapas de Pb, Tl, Sb y Ni sobre Au, y de Pb sobre Ag, comprobaron que la fuerte interacción entre la primera capa de cationes de un metal con el sustrato de otro metal permite la deposición electrolítica bajo condiciones de dsp. También en este trabajo, analizando curvas de carga galvanostática en la dsp de Pb sobre Au, las isothermas de adsorción muestran que, conforme se va recubriendo el sustrato, la monocapa del depósito pasa por una sucesión de varias estructuras complejas; es decir, la adsorción ocurre en varios pasos y no solamente en uno.

A partir de diversos trabajos experimentales de dsp se deduce la siguiente conclusión importante: la monocapa del depósito formado se distribuye uniformemente sobre la superficie del sustrato, y no sobre algún sitio activo de esta superficie^{7, 8}. Además, el orden que adopta la monocapa del depósito es determinado por la estructura superficial del sustrato⁵. Este hecho modifica sustancialmente la concepción simplificada de que el sustrato actúa tan solo como un electrodo inerte, incluso para la deposición de capas posteriores.

Al respecto, también se han realizado estudios que relacionan el mecanismo de deposición con la transferencia de carga. Así, por ejemplo, se observó que, para la obtención de la segunda capa de un depósito, se requiere primero completar la primera capa con una carga eléctrica cercana a 250 mC/cm^2 por ion metálico monovalente⁵.

Otro aspecto importante en la generación de una monocapa metálica sobre el sustrato de otro metal bajo dsp es la relación que guardan entre sí los parámetros de celda de ambas redes cristalinas. Conforme se va formando el depósito sobre el sustrato, el desajuste entre los parámetros de ambas redes almacena tensión entre ellos, y esta energía almacenada guarda relación con el valor del voltaje aplicado en la dsp^{5, 9}.

La transferencia parcial de carga entre adsorbato y sustrato

Al ser adsorbido un átomo metálico sobre el sustrato de otro metal, se transfiere sólo parte de su carga debido a diferencias de electronegatividad o, más correctamente, diferencia en sus niveles de energía de Fermi. Los motivos de esta transferencia parcial, y no total, se explicará más adelante. Luego de esta transferencia, y una vez alcanzado el equilibrio electrónico entre sustrato y adsorbato, se genera entre ellos una capa dipolar, la cual modifica las propiedades electrónicas de esta nueva y compuesta superficie.

En la interfase metal-electrolito surge la capa de Helmholtz, donde se distribuye el solvente y los iones solvatados. Las especies contenidas en esta capa de Helmholtz entran en contacto e interactúan con la capa dipolar de la superficie sustrato-depósito. Como resultado de dicha superposición e interacción entre ambas capas, las especies adsorbidas experimentan solo una caída parcial, y no total, de voltaje a lo largo de la capa de Helmholtz. De ahí que la transferencia de carga ocurra tan solo de manera parcial. La magnitud de esta carga parcial transferida es un factor importante en el proceso de dsp, pues determina la magnitud de la interacción sustrato-depósito, el voltaje de aplicación necesario para que ocurra la dsp, así como la estructura que adopta el depósito conforme se forma, expande y crece.

Para la descripción de diferentes modelos y mecanismos de dsp, se suele recurrir a los siguientes parámetros que cuantifican el proceso de formación de estos depósitos:

- el coeficiente de transferencia de carga, δ
- el factor geométrico de ingreso, g
- la valencia de electroadsorción, γ

El coeficiente de transferencia de carga para un ion representa la diferencia entre la carga del ion cuando está como electrólito solvatado en el seno de la solución (Z), y su carga cuando está como adsorbato en contacto con la superficie del sustrato (Z_{ads}):

$$\delta = Z - Z_{ads} \quad [3]$$

Así, el coeficiente de carga puede asumir valores entre cero, en caso de transferencia total de carga, y Z , si la carga transferida fuera nula.

El factor geométrico de ingreso de un ion es un parámetro adimensional que representa cuánto logra penetrar como adsorbato en la capa dipolar. Tal cuantificación se realiza en función de las diferencias de potencial de la especie como adsorbato (φ_{ads}), como electrólito solvatado en el seno de la solución (φ_e), y como especie reducida y depositada en la fase metálica (φ_m):

$$g = (\varphi_{ads} - \varphi_e) / (\varphi_m - \varphi_e) \quad [4]$$

Este factor geométrico es una fracción entre 0 y 1. El factor vale 1 cuando la adsorción del ion ocurre con transferencia total de carga, llegando a la misma superficie del sustrato metálico (el ion atraviesa toda la capa dipolar), y es nulo al no transferirse carga pues el ion no entra a la capa dipolar.

Ambos parámetros, el coeficiente de carga y el factor geométrico, son dependientes, se miden y determinan simultáneamente, y se relacionan con la valencia de electroadsorción, g , mediante la siguiente ecuación¹⁰⁻¹³.

$$Z \gamma = g Z + \delta (1-g) + \kappa_{ads} - \nu \kappa_{solv} - (1/F) \int_{pcn}^E (\partial C_{DCE} / \partial \Gamma_{me}^E) dE \quad [5]$$

En este modelo, κ_{ads} y κ_{solv} son términos de dipolos del adsorbato y solvente, respectivamente; ν representa el número de moléculas del solvente que son desplazados por el adsorbato al situarse en la capa dipolar; C_{DCE} es la capacitancia de la doble capa electroquímica; Γ_{me}^E representa la concentración superficial del adsorbato metálico. En el último término de la ecuación [5], el potencial E varía desde el potencial de carga nula, pcn , hasta el potencial en cuestión.

Bajo condición de potencial carga nula, pcn , y despreciando los términos dipolares, se llega a la siguiente aproximación:

$$\gamma_{pcn} = g + (1-g) \delta / Z \quad [6]$$

Se puede estimar el coeficiente de transferencia de carga conociendo la valencia de electroadsorción (por ejemplo, por medidas de potencial químico vs. potencial electroquímico) y asumiendo ciertas condiciones sobre el factor geométrico. Así, si el adsorbato metálico se descarga totalmente y está fuertemente enlazado al sustrato, se puede suponer que:

$$g \approx 1 \text{ y } \delta \approx Z; \text{ por lo tanto, } \gamma \approx 1.$$

Estos resultados estarían de acuerdo con ensayos realizados en sistemas al vacío.

Schultze y Koppitz^{10,14}, a partir de mediciones de la valencia de electroadsorción, particularmente en el sistema de deposición de Cu sobre Pt, observaron que la valencia de electroadsorción disminuye con el grado de recubrimiento de la superficie. Esto significa que, a medida que aumenta el grado de recubrimiento del Cu adsorbido sobre Pt, el adsorbato interactúa menos con el sustrato, se aleja cada vez más de la superficie metálica y tiende a solvotarse más. Resultados análogos obtuvieron Schmidt y Wüthrich¹⁵ en la formación de Pb sobre Au por dsp. Sin embargo, hay otra explicación que no puede ser totalmente descartada: algunos aniones pueden ser coadsorbidos sobre el sustrato, modificando los valores reales de la valencia de electroadsorción¹⁶.

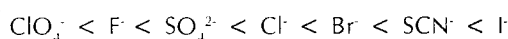
La influencia de aniones sobre procesos de dsp

En dsp, la adsorción simultánea de aniones sobre el sustrato afecta fuertemente la magnitud de interacción entre el catión metálico que se quiere depositar y el sustrato. Esta influencia se manifiesta de dos formas¹⁷.

- Desplazamiento en el voltaje necesario para la dsp, lo cual indica una disminución en la interacción entre el adsorbato metálico y el sustrato, y se debe al aumento de interacción entre los aniones y el sustrato;
- Aumento en la transferencia de carga medida, no por una mayor adsorción de metal, sino por la desorción o remoción de aniones. Así, por ejemplo, en la adsorción por dsp de Pb sobre Ag en solución 0,5M de KCl se midió una

transferencia de carga de 2,5; sin embargo, se observó que sólo 1,9 correspondió a la transferencia por deposición de Pb, y 0,6 a la desorción de cloruro.

En general, los aniones obedecen la siguiente serie de adsorción específica ascendente:



Para tales experimentos se sigue la curva de corriente vs. potencial aplicado, ya sea en la etapa de adsorción o desorción del metal, variando la concentración del electrolito soporte. El adsorbato metálico mostrará una señal de carga (de adsorción o desorción) al mismo valor de potencial aplicado, independientemente de la concentración del electrolito soporte. En cambio, la señal debida a la desorción aniónica se desplazará al variar la concentración del electrolito soporte.

En el caso de algunos aniones, el proceso de interferencia en la carga transferida puede ser mucho más complejo. Por ejemplo, la adsorción por dsp de Pb sobre Au es modificada al aumentar la concentración de cloruro, aparentemente porque este anión induce un cambio de fase en el sustrato¹⁸.

Otro hecho relevante que se observó respecto al efecto de los aniones en los procesos de dsp es que, si bien las mediciones de transferencia de carga pueden sugerir un recubrimiento del orden del 50% por adsorción metálica sobre el sustrato, las interacciones electrostáticas limitan este tipo de adsorción a valores entre 10-20 % del grado de recubrimiento.

Una posible explicación es que una mayor porción de la transferencia de carga detectada se debe a que los aniones se descargan formando compuestos iónicos sobre el sustrato, simplemente por repulsiones. Sin embargo, se ha demostrado que la concentración de haluros sobre estas superficies suele ser muy baja, de modo que lo más probable es que la presencia de aniones debilita la interacción del adsorbato metálico con el sustrato¹⁸.

Procesos de dsp en medios no acuosos

Entre los solventes no acuosos que se han empleado para estudiar los procesos de dsp de metales figuran: metanol¹⁹, acetonitrilo²⁰⁻²² y carbonato de propileno²⁰⁻²⁴. En general, la ventaja de emplear estos solventes es que permiten la deposición de metales que no se obtendrían en medio acuoso

(como Al, Sb, Cd y Sn) pues tienden a reaccionar formando capas de hidróxidos sobre el sustrato, aunque una limitación sería es la baja solubilidad de estos iones metálicos, especialmente si son polivalentes. Otros inconvenientes son los procedimientos de limpieza, y la necesidad de deshidratar los solventes.

Comparando las propiedades de estos solventes en procesos de dsp con agua, se observa que, en general, no hay mayor diferencia entre emplear agua o metanol; en el caso de acetonitrilo, las curvas de adsorción tienden a ser más anchas que las respectivas señales en agua; en los tres casos (agua, metanol y acetonitrilo) el desplazamiento del voltaje necesario para dsp es similar. Esto muestra que es poco probable que las moléculas del solvente participen directamente en la formación de la monocapa metálica, de lo contrario, la capa estaría constituida por iones parcialmente solvatados¹⁵.

Otros solventes donde se han estudiado los procesos de dsp son las sales fundidas y electrolitos sólidos^{25, 26}.

Formación de aleaciones por dsp

Es posible que ocurra la aleación entre sustrato y depósito durante el proceso de dsp, debido a reacciones en sentido opuesto de formación y remoción del depósito bajo condiciones de equilibrio. Sin embargo, esta aleación de la monocapa depositada difiere sustancialmente de la aleación en soluciones sólidas^{27,28}, pues:

- a) La formación de la monocapa es un proceso relativamente rápido, mientras que la aleación sólida debe vencer altas barreras cinéticas de difusión.
- b) En la formación de la monocapa por dsp, el depósito es limitado a una monocapa y con un valor restringido de transferencia de carga. En cambio, en la aleación sólida no surge tal tipo de límites, y la cantidad de aleación aumenta uniformemente.

Monocapas metálicas como catalizadores de reacciones electroquímicas

Paulatinamente se ha ido estudiando la capacidad catalítica de sistemas de ciertas monocapas metálicas creadas por dsp para algunas reacciones electroquímicas, como por ejemplo:

- a) La oxidación de CO en electrodos de Pt cubiertos con As, Sb, Bi²⁹;
- b) La oxidación de HCOOH en electrodos de Pt cubiertos con Hg³⁰, As, Sb, Bi²⁹, Pb, Tl, Bi, Cd, Cu o Ag³¹;
- c) La oxidación de HCOOH en diversos electrodos de metales del grupo VIII cubiertos con Pb³²;
- d) La oxidación de metanol sobre electrodos de Pt y Pd cubiertos con Au y Ru ^{33, 34}.
- e) La reducción de oxígeno sobre electrodos de Au y Pt cubiertos con Pb, Tl, Bi, Cd, Cu o Ag³⁵;
- f) La evolución de hidrógeno sobre electrodo de Pt cubierto con Ag³⁶, y sobre electrodo de Au cubierto con Pd ³⁷;
- g) Reacciones de la óxido-reducción Fe(II)/Fe(III) sobre electrodo de oro cubierto con Ag, y de la óxido-reducción Ti(III)/Ti(IV) sobre electrodo de Au cubierto con Cu³⁸.

En todos estos casos, se estudió la velocidad de la reacción en cuestión sobre el electrodo-sustrato, y luego se procedió a comparar dicha velocidad con la misma reacción llevada a cabo sobre el electrodo cubierto con una monocapa metálica formada por dsp. De esta manera se analizaría la actividad catalítica del depósito metálico.

La actividad del catalizador depende en gran medida del grado de recubrimiento de la monocapa metálica sobre el electrodo-sustrato y, en términos generales, se manifiesta de dos maneras su efecto catalítico sobre la velocidad de reacción:

- a) Disminución significativa del sobrepotencial de la reacción al tener una monocapa metálica sobre el electrodo-sustrato de otro metal. Por ejemplo, para iniciar la oxidación de CO sobre Pt, se requiere aplicar un sobrepotencial de +0,8 V_{ENH}. Sin embargo al introducir trazas de As en forma de monocapas adsorbidas por dsp, la oxidación de CO se inicia a sobrepotenciales de +0,1 V_{ENH}, posiblemente por la adsorción de radicales de O u OH sobre As, en tanto que CO es adsorbido sobre el sustrato de Pt. La cercanía entre CO y los radicales OH facilita la oxidación del primero sobre la superficie metálica²⁹.

- b) Aumento significativo de la densidad de corriente durante la reacción electroquímica catalizada. Así, en la oxidación de HCOOH sobre electrodo de Pt, la densidad de corriente puede aumentar 10 veces al cubrir el sustrato previamente con monocapas de Pb. En este tipo de estudio se justificó la actividad catalítica del adsorbato en el sentido que, al estar presente, impide la ocupación de sitios activos del sustrato por parte de intermediarios de la descomposición de HCOOH. Es decir, la oxidación sobre una superficie de Pt puro estaría envenenada e inhibida. Esta situación se evita con el adsorbato metálico.

Otra aplicación interesante de las monocapas metálicas formadas por dsp es que facilitan la deposición electrolítica de capas del propio sustrato. Por ejemplo, McIntyre y Peck³⁹ estudiaron la deposición de oro sobre el sustrato del mismo metal, y encontraron que la presencia en trazas de impurezas metálicas como Pb y Tl permite obtener depósitos de oro más brillantes, uniformes y de superficie ordenada. La explicación dada al respecto es que las impurezas metálicas se depositan sobre oro bajo condiciones de dsp. Luego, estos adsorbatos actúan como centros de nucleación para próximos depósitos de oro. Sin embargo, debido a que la impureza metálica será termodinámicamente más estable en un sitio de la superficie de oro, en lugar de estar enterrado dentro de la red de oro sólido, no ocurre la aleación de ambos metales, sino que la impureza metálica permanece en la superficie, facilitando la deposición uniforme de más capas de oro.

Conclusión

En este artículo se ha revisado los fundamentos de la deposición metálica a subpotenciales, su justificación termodinámica, la influencia de la estructura y transferencia parcial de carga entre adsorbato y sustrato. Estas mediciones de carga transferida dependen también de la presencia de aniones en el medio electrolítico, los cuales debilitan la interacción entre adsorbato y sustrato. Este tipo de deposición puede también llevarse a cabo en medios no acuosos para la obtención favorable de ciertos depósitos metálicos, aunque presenta ciertas dificultades experimentales. El proceso dsp puede ser útil en la formación de ciertas aleaciones y en la catálisis de reacciones electroquímicas.

Bibliografía

1. D.M. Kolb, *Physical and Electrochemical Properties of Metal Monolayers on Metallic Substrates en Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. 13, Nueva York, 1984, p125.
2. G.V. Hevesy, *Physik. Z.*, **1912**, 13, 715.
3. K.F. Herzfeld, *Physik. Z.*, **1913**, 14, 29 .
4. L.B. Rogers, D.P. Krause, J.C. Griess, Jr., D.B. Ehrlinger, *J. Electrochem. Soc.*, **1949**, 95, 33.
5. R.C. De Geiso, L.B. Rogers, *J. Electrochem. Soc.*, **1959**, 106, 433.
6. L.B. Rogers, A.F. Stehney, *J. Electrochem. Soc.*, **1949**, 95, 25.
7. T. Mills, G.M. Willis, *J. Electrochem. Soc.*, **1953**, 100, 452.
8. M.M. Nicholson, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 7.
9. G.I. Finch, H. Wilman, L. Yang, *Disc. Faraday Soc.*, **1947**, 1, 144.
10. J.W. Schultze, F.D. Koppitz, *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 327.
11. J.W. Schultze, *Proc. 2nd Internatl. Summer School on Quantum Mechanical Aspects of Electrochemistry*, Ohrid, Yugoslavia, 1972.
12. K.J. Vetter, J.W. Schultze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1972**, 76, 920.
13. J.W. Schultze, K.J. Vetter, *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 44, 63.
14. J.W. Schultze, F.D. Koppitz, *Electrochim. Acta*, **1976**, 21, 337.
15. E. Schmidt, N. Wüthrich, *J. Electroanal. Chem.*, **1972**, 34, 377.
16. G. Horanyi, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 55, 45.
17. E. Schmidt, H.R. Gygax, P. Böhlen, *Helv. Chim. Acta*, **1966**, 49, 733.
18. D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *Elektrokhimiya*, **1977**, 13, 700.
19. E. Schmidt, N. Wüthrich, *Helv. Chim. Acta*, **1967**, 50, 2058.
20. D.M. Kolb, M. Przasnyski, H. Gerischer, *J. Electroanal. Chem.*, **1974**, 54, 25.
21. I. Morcos, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 66, 250.
22. D.M. Kolb, H. Gerischer, *Surface Sci.*, **1975**, 51, 323
23. I. Fried, H. Barak, *J. Electroanal. Chem.*, **1971**, 30, 279.
24. M.M. Nicholson, *J. Electrochem. Soc.*, **1974**, 121, 734.
25. G.J. Hills, D.J. Schiffrin, J. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 120, 157.
26. S.D. James, *J. Electrochem. Soc.*, **1975**, 122, 921.
27. J.W. Schultze, F.D. Koppitz, M.M. Lohrengel, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 693.
28. E. Schmidt, *J. Electroanal. Chem.*, **1973**, 47, 441.
29. M. Watanabe, S. Motoo, *Proc. Japan-USSR Seminar on Electrochemistry*, Tokyo, 1974, p239.
30. H. Angerstein-Kozłowska, B. MacDougall, B.E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **1973**, 756.
31. R.R Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic, D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 65, 587.
32. R.R Adzic, D.N. Simic, A.R. Despic, D.M. Drazic, *J. Electroanal. Chem.*, **1977**, 80, 81.
33. M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 60, 259.
34. M. Watanabe, S. Motoo, *J. Electroanal. Chem.*, **1975**, 60, 267.
35. R.R Adzic, A.R. Despic, *Z. Phys. Chem.*, **1975**, 98, 95.
36. N. Furuya, S. Motoo, *Denki Kagaku*, **1973**, 41, 307.
37. N. Furuya, S. Motoo, *Denki Kagaku*, **1973**, 41, 364.
38. R.R Adzic, A.R. Despic, *J. Chem. Phys.*, **1974**, 61, 3482.
39. J.D.E. McIntyre, W.F. Peck, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **1976**, 123, 1800.