

CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA ESPECTROELETRÓQUÍMICA TERMOSTATIZADA E SUA APLICAÇÃO PARA ESTUDAR POLÍMEROS ELETROCRÔMICOS

Stefan Härtinger, Dirnei Aparecido Machado e Marco-A. De Paoli

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - CP 6154 - 13083-970 - Campinas - SP

Recebido em 29/4/97; aceito em 14/8/97

THE APPLICATION OF A NEW TEMPERATURE CONTROLLABLE SPECTROELECTRO-CHEMICAL CELL TO THE STUDY OF ELECTROCHROMIC POLYMERS. The construction of a temperature controllable spectroelectrochemical cell is described. Its use in the analysis of the thermodynamic and structural parameters of the electrochromic process of poly(3-methyl thiophene) in the temperature range between -40°C and 60°C is given as an example of application.

Keywords: spectroelectrochemical cell; temperature control; conducting polymers; electrochromism.

INTRODUÇÃO

A combinação de métodos eletroquímicos com técnicas espectroscópicas permite a investigação *in-situ* dos processos fundamentais adjacentes à superfície de um eletrodo opticamente transparente. Desta forma, aplicando potenciais variáveis, a natureza dos produtos eletroquimicamente formados e suas propriedades cinéticas e termodinâmicas podem ser estudadas. Diferentes modelos de células aplicáveis para este fim têm sido apresentados na literatura¹⁻⁴. De modo geral, estas células compõem-se de um recipiente de vidro ou quartzo colocado entre uma fonte de radiação e um sensor fotoelétrico. Um vidro condutor serve como eletrodo de trabalho. O eletrodo auxiliar, muitas vezes um fio de platina com superfície menor do que o eletrodo de trabalho, é colocado fora do feixe óptico. Uma ponte salina ligada ao eletrodo de referência completa o controle eletroquímico.

Estas células apresentam um problema sério, que é o distúrbio do campo elétrico e efeitos da polarização entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar. Assim, a aplicação de técnicas de transientes, como a cronoamperometria e a espectroscopia de impedância, é drasticamente afetada pela assimetria destas células. Além disso, o controle da temperatura, que é necessário para a análise termodinâmica, é pouco viável.

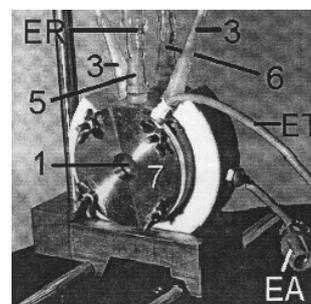
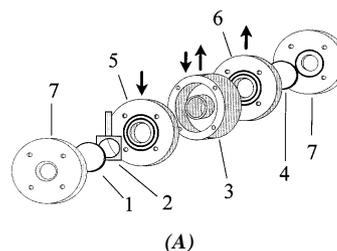
Neste trabalho, é descrita uma célula espectroeletróquímica termostatzada, construída em nosso laboratório, que permite superar estes problemas. Sua aplicação sobre a cinética e a relaxação conformacional do poli(3-metil tiofeno) é investigada através de medidas de cronoamperogramas e espectros de UV-visível em função da temperatura. Os benefícios da construção desta célula são aplicáveis em qualquer outro sistema eletroquímico.

A CÉLULA ESPECTROELETRÓQUÍMICA

Descrição da Construção

A célula espectroeletróquímica desenvolvida em nosso laboratório e sua incorporação no sistema eletroquímico é mostrada na figura 1. A construção tubular orienta-se basicamente numa célula descrita pelo Viel⁵⁻⁶, compondo-se de vários anéis com diâmetro externo de 50 mm feitos de diferentes materiais. Assim, os anéis 3 e 7, feitos de aço inox (tipo AISI 316L da marca Sandivik), e os anéis 5 e 6, construídos de Nylon-6 (marca MGS), têm um furo central de 9 mm de diâmetro formando o corpo da célula. Para sua fixação, cada peça possui 4

furos laterais de 4 mm de diâmetro onde são colocados 4 parafusos de tipo 1/8" x 2". Além disso, estas partes são construídas com cavidades concêntricas de diâmetros 13 mm e 20 mm, que recebem O-rings de borracha quimicamente inerte (tipo nitrílico-F da marca Orion) para a vedação do conjunto. Entre os anéis 6 e 7 é introduzida uma placa de quartzo (parte 4 na figura 1) como janela transparente. Da mesma maneira, os anéis 5 e 7 fixam uma placa de vidro condutor (parte 1 na figura 1), que serve como eletrodo de trabalho, e um coletor metálico (parte 2 na figura 1). Esta folha delgada de espessura 0,3 mm tem um furo central de 15 mm e compõe-se por ouro eletroquimicamente depositado sobre cobre. Assim, com o auxílio de O-rings, esta placa não entra na cavidade cilíndrica da célula e conseqüentemente não entra em contato com o eletrólito.



(B)

Figura 1. Desenho esquemático (A) e fotografia (B) da célula espectroeletróquímica. ET indica o eletrodo de trabalho, EA o eletrodo auxiliar e ER o eletrodo de referência. Os números do esquema A indicam: 1- eletrodo de vidro condutor, 2- coletor metálico, 3- compartimento termostatzado que contém o eletrólito, 4- placa de quartzo, 5 e 6- anéis separadores de Nylon, 7- anéis metálicos para fechar o conjunto com parafusos.

Com a finalidade de introduzir o eletrólito na cavidade e receber o eletrodo de referência, os anéis 5 e 6 são construídos com canais de 1,5 mm, perpendiculares ao furo central destas partes. Na borda exterior dos furos, são fixadas juntas cônicas padronizadas para conectar as juntas de vidro padrões.

O anel 3 é a parte mais complexa. Este cilindro de aço inox possui um rebaixo circular entre o furo central e os 4 furos laterais. Ele é representado como dois “tubos” conectados pela base furada central. O perfil desta escavação tem um diâmetro interno de 10,6 mm e um diâmetro externo de 38 mm. Assim, a espessura do “tubo” interno é 0,8 mm e o corpo externo tem a espessura de 6 mm. Quando o anel 3 for conectado ao anel 5 é formado um cilindro, contendo um furo central com diâmetro de 9 mm e uma cavidade fechada, que serve como camisa de termostatização. Dois canais de 3 mm, perpendiculares à superfície externa, permitem a entrada e saída do fluido termostatizado. A superfície interna do furo central é a única em contato com o eletrodo e serve como eletrodo auxiliar da célula. Para assegurar a inércia deste eletrodo, foi depositada eletroquimicamente uma camada de ouro, com espessura de aproximadamente 0,1 mm.

O caminho óptico através da célula é determinado pelas espessuras das partes 6, 3 e 5. Como os anéis 5 e 6 somente servem como espaçadores isolantes, a espessura deles pode ser minimizada de acordo com as propriedades físico-mecânicas do Nylon, que limita a espessura a 2 mm. Por outro lado, a espessura do anel 3, que serve como dissipador de calor e eletrodo auxiliar, deve ser a maior possível para obter uma relação razoável entre a superfície termostatizada e o volume da célula. Para obter um caminho óptico de comprimento padrão de 10 mm de uma cubeta espectrofotométrica, a espessura do anel 3 será limitada a 4 mm, se as janelas transparentes tiverem a espessura de 1 mm. De considerações geométricas, a relação, Q^V , entre a área do dissipador térmico, A^t , e o volume total da célula, V^c , é dada pela equação 1,

$$Q^V = A^t d / V^c = 4 \left[1 + \left\{ (e_5 + e_6) / e_3^t \right\}^{-1} \right] \quad (1)$$

onde $d = 9$ mm é o diâmetro do furo central, e_3^t é a espessura do anel 3 e as espessuras de anéis 5 e 6 são indicado com $e_5 = e_6 = 2$ mm.

Assim, é claro que uma célula com $e_3^t = 4$ mm teria com $Q^V = 2$ e somente 50% do volume total na vizinhança do anel 3.

Como num experimento espectroeletroquímico as espécies investigadas são limitadas na interface delgada entre o eletrodo e o eletrólito e as concentrações praticamente representam concentrações superficiais, o aumento do caminho óptico introduz somente perdas de energia eletrônica pelas interações não-específicas do raio de luz e as moléculas de solvente. Por outro lado, o aumento de eficiência de troca térmica pelo aumento do e_3^t garante a manutenção de uma temperatura constante. Assim, desprezando a perda de intensidade de luz na superfície do eletrodo, o caminho óptico de nossa célula foi aumentado para 26 mm, usando um anel 3 de espessura $e_3^t = 20$ mm. Com $Q^V = 3.33$ nesta célula, mais que 80% do volume total é diretamente termostatizado pelo volume adjacente ao anel dissipador de calor (anel 3 na figura 1). Esta configuração permite um controle seguro da temperatura numa ampla faixa e o registro *in-situ* de espectros com boas intensidades de luz.

Modo de Operação da Célula Espectroeletroquímica

A maior vantagem desta célula é sua facilidade de ser montada e manipulada. O procedimento começa com a formação do primeiro módulo. Este é formado pelas partes 5, 3, 6, 7 e a janela entre 6 e 7. Para este fim, os 4 parafusos são introduzidos nestes anéis pelo lado do anel 7. Os 4 rebaixos no anel 5 recebem 4 porcas finas que fixam o primeiro módulo, contendo o

eletrodo auxiliar e a janela terminal. Este conjunto pode ser facilmente manipulado e necessita ser desmontado somente na hora de limpeza. Com este conjunto verticalmente orientado, o coletor metálico (peça 2 na figura 1) e o vidro condutor (eletrodo de trabalho, peça 1 na figura 1) devem ser centrados acima da cavidade e finalmente fixados pelo anel 7 e as 4 porcas do tipo borboleta. Como o segundo módulo desta célula somente compõe-se por 3 peças, é fácil vedar o conjunto completo sem perigo de quebrar as janelas finas.

Esta célula é montada numa estante semelhante ao porta cubeta e introduzida no espectrofotometro. A sua incorporação no sistema eletroquímico é mostrada na figura 2.

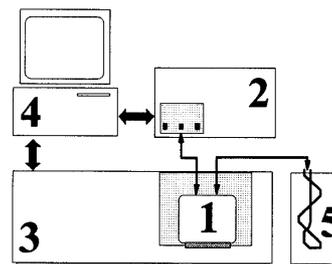


Figura 2. Instrumentos de medição: célula espectroeletroquímica (1), potenciostato (2), espectrofotômetro (3), micro interfaceado aos instrumentos (4) e banho termostatizado (5).

Conexões Elétricas

O coletor de corrente (2 na figura 1) é ligado à entrada do eletrodo de trabalho. O anel 3, que funciona simultaneamente como dissipador térmico e eletrodo auxiliar, é contatado do lado exterior com a entrada do eletrodo auxiliar. Finalmente, uma ponte salina contendo o eletrodo de referência é ligada pela junta de vidro ao anel 5. Opcionalmente, um fio de prata como pseudo-referência pode ser introduzido diretamente neste canal. Recomenda-se o cuidado com contatos metálicos no anel 3, por exemplo o uso de uma gaiola de Faraday, porque este corpo metálico serve como eletrodo auxiliar.

Conexão ao Líquido de Refrigeração e à Alimentação Eletrolítica

Com a finalidade de termostatizar o corpo do anel 3 e o eletrólito, dois reservatórios de vidro foram construídos (figura 3) para permitir a circulação dos líquidos. Estes recipientes são basicamente frascos de tipo Erlenmeyer com uma tampa de 3 bocas, mantidos num banho termostatizado na temperatura de medida. Cada entrada contém um tubo com válvula. Estas válvulas permitem a adição do eletrólito à célula, a desoxigenação do sistema e a circulação do líquido termostatizado.

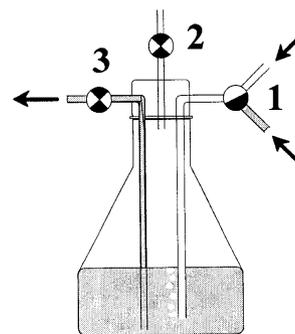


Figura 3. Reservatório de vidro com uma válvula de três vias (1) e duas válvulas simples (2) e (3).

Usando um banho termostático comercial são acessíveis temperaturas na faixa de -10 a 100 °C. Para temperaturas mais baixas devem ser usadas misturas específicas, como a mistura de tolueno com gelo seco em várias proporções. Uma descrição de misturas pouco viscosas que podem ser circuladas sobre o dissipador térmico (anel 3 na figura 1) pode ser encontrado na literatura⁷⁻⁸. Nesta configuração da célula espectroeletroquímica, temperaturas estáveis na faixa de -50 a 100°C podem ser obtidas, dependendo do sistema da refrigeração ou aquecimento. Nas temperaturas mais altas, as propriedades mecânicas do Nylon começam a ser prejudicadas e o perigo da deformação da célula aumenta.

PARTE EXPERIMENTAL

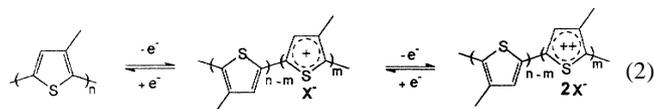
Foram obtidos filmes de poli(3-metil tiofeno), PMT, sobre vidro recoberto com óxido de índio dopado com estanho (ITO tipo IM12, área: 4 cm², marca Nippon Sheet Glass) através da polimerização no modo galvanostático ($i = 50$ mA, $t = 15$ s), usando uma solução 0,05 M de tetrafluoroborato de tetrabutílamônio, (C₄H₉)₄NBF₄ (marca Sigma Aldrich) e de 0,1 M 3-metil tiofeno (marca Sigma Aldrich) em nitrobenzeno (p.a. marca Sigma Aldrich). Nestas condições, obtiveram-se filmes de PMT de ~0,4 μm de espessura⁶. Considerando a área do PMT exposta ao eletrólito (vide a seção de descrição da célula), a área eletroativa é 1,3 cm². Após a lavagem do filme de PMT em acetonitrila e a montagem da célula (vide a seção de modo de operação), uma solução 0,1 M de (C₄H₉)₄NBF₄ em acetonitrila (para HPLC da marca Carlo Erba) foi usada como eletrólito para todas medidas espectroeletroquímicas.

Os potenciais foram controlados usando um potenciostato PAR 273A (EG&G PAR) e um fio de prata como pseudo-referência. Os espectros UV/VIS dos filmes foram monitorados simultaneamente em um espectrofotômetro UV/VIS (Beckman DU70). Para controlar a temperatura do sistema na faixa de -10 a 60°C foi usado um banho ultratermostático (FANEM 111). Para as temperaturas mais baixas foram usadas misturas específicas⁷⁻⁸ estocadas no recipiente da figura 3, as quais foram bombeadas hidrostáticamente para o dissipador térmico (anéis 3 e 5 na figura 1).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A aplicação de técnicas espectroscópicas para estudos *in-situ* do comportamento eletroquímico de polímeros condutores é uma maneira extremamente útil para investigar o grande número de processos complexos que ocorrem simultaneamente ao ciclo redox. Neste trabalho, o comportamento do poli(3-metil tiofeno) é usado como exemplo porque as propriedades eletroquímicas deste material são bem conhecidas^{6,9-12}.

De modo geral, o mecanismo da oxidação do PMT compõe-se da formação de cátions radicais, chamados de pólarons, e de uma segunda etapa da oxidação, formando dicátions, também chamados bipólarons. De acordo com o esquema da equação 2, este processo eletrônico é acompanhado pelo efeito da entrada de ânions eletrolíticos (X⁻) no filme polimérico para manter a eletroneutralidade. Este processo iônico, que também induz uma reestruturação do filme polimérico, superpõe-se ao processo eletrônico e, assim, dificulta a análise eletroquímica do sistema.



Na figura 4 são mostrados os voltamogramas cíclicos do PMT nas temperaturas de 5 e 55°C. Aumentando sucessivamente o limite positivo da polarização, observa-se que a primeira etapa

da oxidação acontece na região entre 0,6 V e 0,95 V. Tipicamente, o ciclo voltamograma do PMT não apresenta um pico anódico bem definido, mas a onda catódica única, C(I), durante a polarização negativa evidencia claramente esta primeira etapa⁶. Ultrapassando este limite de 0,95 V provocamos a oxidação completa do PMT, resultando no pico anódico A(II). No retorno manifestam-se dois picos C(II) e C(I) da redução em etapas, de acordo com o esquema 2.

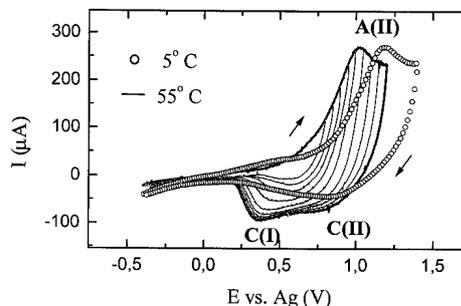


Figura 4. Voltamogramas cíclicos de poli-3-metil tiofeno a 55°C (linha cheia) e a 5°C (linha pontilhada); 0,1 M (C₄H₉)₄NBF₄ em acetonitrila, $dE/dt = 0,1$ Vs⁻¹.

Com o aumento do nível de oxidação, observa-se um deslocamento do pico C(I) para potenciais mais negativos indicando que na temperatura de 55°C a etapa da redução do estado pólaron para o PMT neutro é dificultada. Como será mostrado a seguir, com as técnicas de cronoamperometria e espectrocronoamperometria este fenômeno pode ser explicado pela relaxação conformacional do filme polimérico.

Num experimento eletroquímico clássico, as propriedades termodinâmicas das etapas eletrônicas são normalmente obtidas pela variação da velocidade de varredura usando, por exemplo, o desvio do potencial de picos como base de cálculo³. No caso de polímeros condutores, este método é pouco viável porque em velocidades mais altas, a cinética de transporte de massa e as mudanças estruturais são as etapas determinantes do comportamento eletroquímico, assim, introduzindo um deslocamento dos processos eletrônicos adicionais.

Por outro lado, a variação da temperatura em experimento ciclo voltamétrico com varredura constante permite a determinação de propriedades termodinâmicas sem esta complicação. Comparando os ciclo voltamogramas obtidos em 5 e 55°C a 0,01 Vs⁻¹, observa-se o aumento do potencial do pico A(II) com a diminuição da temperatura, de acordo com a teoria da ativação térmica para a transferência de carga eletrônica. Assumindo a validade da equação 3a para a descrição de uma oxidação quase reversível¹³, o desvio do pico A(II) com a temperatura depende da função complexa $\Psi[\Lambda(T), \alpha]$.

$$E_p = E^0 - \Psi[\Lambda(T), \alpha] (RT / nF) \quad (3a)$$

$$\Lambda(T) = k^0 \cdot \sqrt{(R / nFDv)} \cdot \sqrt{T} \quad (3b)$$

Nesta equação, α indica o coeficiente de transferência eletrônica, k^0 a constante de velocidade, $v = 0,01$ Vs⁻¹ e os outros parâmetros têm convenção padrão. Esta função $\Psi[\Lambda(T), \alpha]$ resulta nos valores elevados necessários para reproduzir o desvio experimental de aproximadamente 40 mV para cada mudança de 10°C, quando os valores de α e k^0 são baixos. Assim, este método de variação da temperatura possibilita a análise cinética com uma única velocidade de varredura e através de técnicas de cronoamperometria e espectrocronoamperometria a separação de efeitos eletrônicos, iônicos e estruturais é viável.

Os cronoamperogramas mostrados na figura 5 foram obtidos por saltos de potencial de 0 V até potenciais sucessivamente mais

positivos na região da oxidação do PMT. Todos mostram características típicas de processos eletroquímicos acompanhados pela relaxação conformacional do filme polimérico¹⁴⁻¹⁶. Assim, os transientes têm três regiões específicas: a queda de corrente capacitiva nos primeiros microssegundos, uma etapa de aumento de corrente nos tempos intermediários indicando a reestruturação do polímero e uma queda exponencial final.

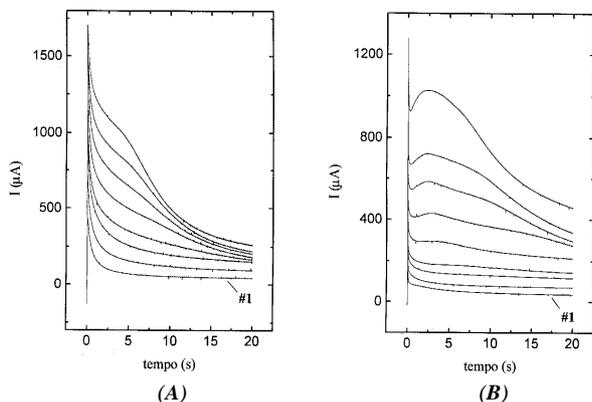


Figura 5. Cronoamperogramas de poli(3-metil tiofeno) a 55°C (A) e a 5°C (B); 0,1 M $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ em acetonitrila. Os saltos de potencial foram de 0,0 V a 0,7 V (#1); 0,85 V; 0,95 V; 1,0 V; 1,1 V; 1,2 V; 1,3 V; 1,4 V (A e B) assim como de 0,0 V a 1,5 V na medida a 5°C (B). Cada medida foi realizada depois da redução de PMT a -0,3 V por 80 s.

Comparando os resultados obtidos em temperaturas diferentes, observa-se que a segunda etapa é mais definida em temperaturas mais baixas (figura 5b). Desta figura, pode ser definido um tempo de transição, t_{max} , onde observa-se o máximo de corrente. Analisando este parâmetro, é observada uma dependência linear de $\ln(t_{\text{max}})$ com o inverso da temperatura. Deste gráfico tipo Arrhenius, podemos calcular as propriedades termodinâmicas deste processo estrutural, como a energia de ativação e a entropia¹⁴⁻¹⁶.

De acordo com os ciclovoltagramas da figura 4, este efeito iônico e estrutural é mais evidente quanto mais baixa for a temperatura. Assim, pela variação da temperatura o modo de controle do comportamento eletroquímico pode ser determinado. Em temperaturas baixas, no caso do PMT $\sim T < 40^\circ\text{C}$, a etapa dominante da velocidade consiste na reestruturação do PMT no estado pólaron. Somente acima de 50°C esta influência torna-se desprezível e a etapa dominante da velocidade consiste na produção de estados bipólaron do PMT.

Com a combinação simultânea da cronoamperometria com métodos espectroscópicos, a natureza e a cinética das espécies eletroquimicamente envolvidas podem ser investigadas. Neste trabalho, os espectros UV/VIS de PMT foram registrados na faixa de 300 nm a 900 nm em função do potencial. A energia correspondente à formação do estado pólaron do PMT (540 nm) foi usada para investigar a cinética da transição eletrônica e estrutural.

Na figura 6 é mostrada a resposta espectroscópica da aplicação de saltos de potencial acima descrita. Estes gráficos mostram principalmente duas características: uma queda de absorção aproximadamente linear, dA/dt , no período inicial e uma queda não-linear final, que passa a ser constante em intervalos de tempo prolongados.

Usando a equação 4 para correlacionar a absorvância, Abs, em 540 nm com a carga envolvida no processo oxidativo (Q), observa-se que o valor de $d\text{Abs}/dt$ é uma medida direta para a cinética da transformação do PMT neutro para o estado pólaron.

$$Q = -(nFA / \epsilon_\lambda) \cdot [\text{Abs}(\lambda, t) - \text{Abs}(\lambda, t = 0)] \quad (4)$$

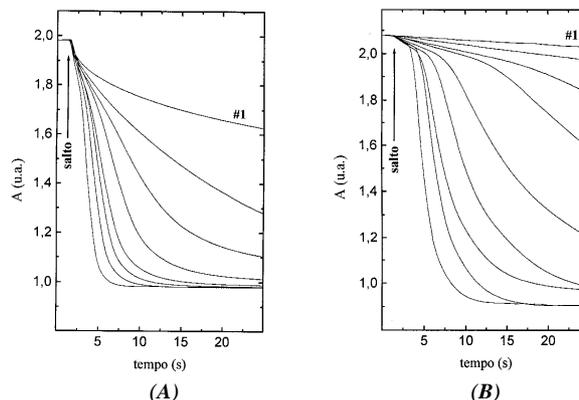


Figura 6. Variação de absorvância em 540 nm com o tempo para o poli(3-metil tiofeno) a 55°C (A) e a 5°C (B) simultaneamente aos cronoamperogramas da figura 5. Vide legenda da figura 5 para as condições experimentais.

Nesta equação, n indica o número de elétrons envolvidos, F a constante de Faraday, A a área, ϵ_λ a absorvância molar da espécie pólaron e t o tempo transcorrido após a aplicação do salto de potencial.

Comparando os resultados obtidos nas temperaturas de 5 e 55°C, observa-se que a velocidade do processo no período inicial é maior quanto mais alta for a temperatura. Considerando os resultados da cronoamperometria, verifica-se que neste período ocorre a relaxação conformacional do filme polimérico. Assim, o aumento da temperatura para 50°C resulta aproximadamente na duplicação da velocidade deste processo. O tempo necessário para completar este processo estrutural depende do potencial aplicado no sistema. Para temperaturas acima de 50°C, o tempo é maior quanto mais positivo o potencial aplicado. Isso parece razoável porque são necessários mais ânions para neutralizar a carga do PMT. Para temperaturas mais baixas, a dependência deste tempo inicial com o potencial aplicado é aparentemente o inverso. Como nas temperaturas abaixo de 40°C o movimento de íons eletrolíticos no filme polimérico é sucessivamente mais impedido, somente os íons já existentes no filme participam deste processo. A quantidade adicional necessária para completar a reestruturação deve ser obtida pelo transporte de íons da interface PMT/eletrolito. Assim, a forma do transiente varia e causa uma segunda dependência com o tempo antes da estabilização. Esta observação concorda com os resultados ciclovoltagemétricos e cronoamperométricos e explica a dependência dos processos de transporte com a temperatura nestas medidas.

CONCLUSÕES

A confecção da célula descrita neste trabalho mostrou ser muito vantajosa, porque permite a construção de uma célula centrosimétrica composta por um conjunto de vários anéis. Assim, o campo elétrico obtido entre o eletrodo de trabalho plano e o contra-eletrodo tubular é bem definido, o que possibilita o uso de técnicas eletroquímicas de transiente em combinação às técnicas espectroscópicas. Além disso, é possível a construção simples de um dissipador térmico eficiente através de materiais metálicos. Pela construção da célula em dois módulos, a manipulação da mesma é muito facilitada comparada com outros modelos descritos na literatura. A possibilidade de usar placas de vidro condutor geometricamente não definidos representa também uma vantagem considerável. A demarcação da área do eletrodo de trabalho através de um sistema de O-rings também exclui os efeitos de borda e assim permite a investigação de um eletrodo homogêneo.

O comportamento desta célula foi testado com o estudo espectroeletroquímico do poli(3-metil tiofeno). Além das

propriedades cinéticas e termodinâmicas do PMT, o uso da técnica de variação da temperatura possibilitou o estudo *in-situ* dos mecanismos de transporte e da variação de estrutura. Os resultados indicam que esta metodologia pode ser usada em outros sistemas com vantagens sobre os métodos usuais.

AGRADECIMENTOS

S. Härtinger e D. A. Machado agradecem ao apoio do CNPq que financiou este trabalho através dos processos nº RHA/E/360396/96-8 e nº 523813/95-3. Os autores também agradecem a Mário Shissun Toma por seu brilhante trabalho na manufatura da célula.

REFERÊNCIAS

1. Paula, M. M. S.; Franco, C. V.; *Quím. Nova* **1994**, *17*, 451.
2. Bockris, J. O. M.; In *Surface Electrochemistry*, Bockris, J. O. M.; Khan, S. U. M., Eds.; Plenum; New York, 1993.
3. Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*; John Wiley; New York, 1980.
4. Greef, R.; Peat, R.; Peter, M. L.; Pletcher, D.; Robinson, J.; *Instrumental Methods in Electrochemistry*, In Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Kemp, T. J., Ed.; Ellis Horwood; Chichester, 1984.
5. Canquis, G.; Genies, E. M.; Viel, E.; *Nouv. J. Chim.* **1977**, *1*, 307.
6. Servagent, S.; Tese de Doutorado, Universidade J. Fourier, Grenoble, 1984.
7. Phipps, A. M.; Hume, D. N.; *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 664.
8. Rondeau, R. E.; *J. Chem. and Eng. Data* **1966**, *11*, 124.
9. Servagent, S.; Viel, E.; *Synth. Met.* **1989**, *31*, 127.
10. Chung, T. C.; Kaufman, J. H.; Heeger, A. J.; Wudl. F.; *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 702.
11. Chen, X.; Inganaes, O.; *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1520.
12. Heinze, J.; Stoerzbach, M.; Mortensen, J.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 960.
13. Matsuda, H.; *Z. Elektrochem.* **1955**, *59*, 494.
14. Otero, T. F.; Grande, H.; *J. Electroanal. Chem.* **1996**, *414*, 171.
15. Otero, T. F.; Grande, H.; Rodriguez, J.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *394*, 211.
16. Otero, T. F.; Grande, H.; Rodriguez, J.; *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 1863.