

# Espectroscopía de Impedancia 'IN SITU' Herramienta para el Análisis de Celdas de Combustible

Nilson Marriaga\*  
Fiderman Machuca\*\*

## RESUMEN

Se estudió el desempeño de una Celda de Ácido Fosfórico mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) aplicada en forma "in situ" en conjunto con técnicas de modelado matemático. Los resultados obtenidos muestran que la técnica (EIE) representa un gran potencial para su uso como herramienta de investigación en el desarrollo de la tecnología de celdas de combustible.

**Palabras Clave:** Celdas de Combustible, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Modelado Matemático.

\* MSc. - Ingeniero Químico - Profesor Escuela de Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería - Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.  
E-mail:marriaga@univalle.edu.co

\*\* Ph.D. - MSc. Ingeniero Químico - Profesor Escuela de Ingeniería Química - Facultad de Ingeniería - Universidad del Valle, Santiago de Cali, Colombia.  
E-mail:fiderman@univalle.edu.co

Fecha de recepción: Noviembre 21 de 2003  
Fecha de aprobación: Abril 30 de 2004

## ABSTRACT

It was possible to study the performance of a Phosphoric Acid Fuel Cell with the "In Situ" Electrochemical Impedance Spectroscopy Technique. The technique has a great potential as a effective tool to carry out studies in the fuel cell field.

**Key Words:** Fuel Cell, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Mathematical Modelling.

## 1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de celdas de combustible ofrece una solución atractiva para la generación de energía eléctrica<sup>[1,2]</sup>, sin embargo, el desempeño de ésta debe ser perfeccionado para asegurar una alta densidad de corriente. Las celdas son operadas generalmente en configuraciones compactas a temperaturas elevadas; por tanto, los electrodos no pueden ser observados o examinados en una forma satisfactoria. Por esto, son deseables técnicas electroquímicas *in situ* que permitan la caracterización de los electrodos sin alterar permanentemente las características de desempeño de la celda.

Las medidas de impedancia *in situ* permiten extraer información de los parámetros de transferencia másica y cinética directamente. Las medidas de impedancia pueden ser interpretadas a través de un modelo matemático basado en ecuaciones diferenciales parciales, representando los balances de masa y potencial o aplicando un circuito eléctrico equivalente compuesto de elementos que representen teóricamente el comportamiento de la impedancia.

Se considera que el primer método es más adecuado por cuanto las características físicas y químicas del sistema están incluidas de forma objetiva en el modelo. Mientras que para el circuito equivalente no existe aún una metodología clara que permita el análisis de los datos; por el contrario, para un mismo conjunto de datos se pueden obtener distintos tipos de circuitos.

## 2. LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIE)

La técnica de impedancias ha sido utilizada regularmente en el estudio de semiconductores, fenómenos de corrosión, análisis de baterías, estudios de electrodeposición, síntesis electroorgánica, evaluación de recubrimientos y, recientemente, en la caracterización de electrodos de celdas de combustible<sup>[5,7]</sup>.

Dos técnicas experimentales pueden ser implementadas para desarrollar las medidas de impedancia: la primera técnica en el dominio de la frecuencia y la segunda en el dominio del tiempo. La técnica en el dominio de la frecuencia es el método más utilizado, ésta utiliza una señal de perturbación rica en frecuencias y los datos de corriente y voltaje medidos en el tiempo son convertidos al dominio de la frecuencia por un algoritmo de transformación apropiado, normalmente el de la Transformada Rápida de Fourier.

## 3. MODELO MATEMÁTICO

J. A. Prins-Jansen *et al*<sup>[8,9]</sup> derivaron un modelo matemático pseudohomogéneo para electrodos porosos de difusión gaseosa aplicando una técnica de promedio matemático a las ecuaciones de transporte en las tres fases en el electrodo(gas, líquido y sólido). Con esto se elimina la necesidad de describir y representar la configuración microscópica del medio. De Vidts y White<sup>[10]</sup>, posteriormente aplicaron este concepto a ecuaciones de transporte más generales involucrando convección y migración. Por limitaciones de espacio se remite al lector a las referencias dadas para profundizar sobre los detalles del modelo original.

No obstante, los parámetros ajustables involucrados en el modelo han sido determinados habitualmente con medidas de impedancias electroquímicas obtenidas en condiciones de circuito abierto. Por ende su validez se restringe a estas condiciones, ignorando el potencial de la técnica aplicada en

forma "in situ", es decir, corriente alterna superpuesta en celdas bajo carga<sup>[11,12]</sup>.

Si la celda de combustible se somete a sobrepotenciales directos ( $\bar{\eta}$ ) éste será causado principalmente por la reacción de reducción del oxígeno que se realiza en el cátodo, por tanto, se considera un sobrepotencial catódico. De esta manera la ecuación de Butler-Volmer linealizada corresponde a:

$$i_F = i_o e^{-\alpha_c \phi \bar{\eta}} [1 - \alpha_c \phi (\eta - \bar{\eta})] \quad (1)$$

Definiendo variables de perturbación se tiene:

$$\tilde{\eta} = \eta - \bar{\eta} \quad \gamma \quad \tilde{C}_{O_2} = \frac{C_{O_2} - \bar{C}_{O_2}}{\langle C_{O_2}^* \rangle} \quad (2)$$

Normalizando las variables y reemplazando en el modelo original<sup>[9,10]</sup> se tiene:

$$\langle C_{O_2}^* \rangle \frac{\partial \tilde{C}_{O_2}}{\partial t} = \frac{D_{O_2}^{ef}}{h^2} \left[ \langle C_{O_2}^* \rangle \frac{\partial^2 \tilde{C}_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_{O_2}}{\partial x^2} \right] + \frac{\sigma_e i_o}{4F} e^{-\alpha_c \phi \tilde{\eta}} [1 - \alpha_c \phi \tilde{\eta}] \quad (3)$$

$$\sigma_e C_d \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial t} = \frac{k_e}{h^2} \left[ \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{\eta}}{\partial x^2} \right] - \sigma_e i_o e^{-\alpha_c \phi \tilde{\eta}} [1 - \alpha_c \phi \tilde{\eta}] \quad (4)$$

Pero en estado estable:

$$\frac{D_{O_2}^{ef}}{h^2} \frac{\partial^2 \bar{C}_{O_2}}{\partial x^2} + \frac{\sigma_e i_o e^{-\alpha_c \phi \bar{\eta}}}{4F} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{k_e}{h^2} \frac{\partial^2 \bar{\eta}}{\partial x^2} - \sigma_e i_o e^{-\alpha_c \phi \bar{\eta}} = 0 \quad (6)$$

Simplificando se tiene el siguiente modelo a circuito cerrado:

$$\frac{h^2}{D_{O_2}^{ef}} \frac{\partial \tilde{C}_{O_2}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \tilde{C}_{O_2}}{\partial x^2} - \left( \frac{h^2 \sigma_e i_o \alpha_c}{RTD_{O_2}^{ef} \langle C_{O_2}^* \rangle} e^{-\alpha_c \phi \tilde{\eta}} \right) \tilde{\eta} \quad (7)$$

$$\frac{\sigma_e C_d h^2}{k_e} \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial t} = \frac{\partial^2 \tilde{\eta}}{\partial x^2} + \left( \frac{h^2 \sigma_e i_o}{k_e} e^{-\alpha_c \phi \tilde{\eta}} \right) \tilde{\eta} \quad (8)$$

Condiciones de frontera en el colector de corriente ( $x=0$ ):

$$\tilde{C}_{O_2} = 0 \quad \gamma \quad \tilde{\eta} = V_o e^{i\omega t} \quad (9)$$

Condiciones de frontera en la matriz ( $x=l$ ):

$$\frac{\partial \tilde{C}_{O_2}}{\partial x} = 0 \quad \gamma \quad \frac{\partial \tilde{\eta}}{\partial x} = 0 \quad (10)$$

Para el sistema en circuito cerrado (ecuaciones 7-10) se aplica la transformada de *Fourier* para trasladar el sistema al dominio de la frecuencia, con lo cual se tiene la siguiente expresión:

$$\frac{d^2 N(x, w)}{dx^2} + \left[ a_4 \frac{a_2}{a_1} \Delta x^2 e^{-0.01265 \tilde{\eta}} - a_3 w i \right] N(x, w) + a_3 \tilde{\eta}(x) = 0 \quad (11)$$

Donde los parámetros representan:

$$a_1 = \frac{D_{O_2}^{ef}}{h^2} \quad a_2 = \frac{\sigma_e i_o}{4F} \quad (12)$$

$$a_3 = \frac{\sigma_e C_d h^2}{k_e} \quad a_4 = \frac{\sigma_e i_o h^2}{k_e} \quad (13)$$

Para las condiciones de frontera, se tiene:

$$N(0, s) = 2\pi V_o \delta(w) \quad (14)$$

$$\frac{dN(l, s)}{dx} = 0 \quad (15)$$

Donde  $\delta(w)$  representa la función impulso unitario. Es conveniente anotar en este punto que la ecuación (11) es una ecuación diferencial ordinaria con coeficientes y variables complejas. La corriente global compleja se calcula según la ley de Ohm como:

$$I(w) = \frac{A(1-\epsilon_g)k_e}{h} \frac{dN(x, w)}{dx} \Big|_{x=0} \quad (16)$$

Donde  $A$  representa el área superficial del electrodo. La impedancia compleja  $Z_{\text{modelo},k}$  se obtiene del cociente del potencial de perturbación aplicado y la corriente global

compleja. Igualmente, se incluye un término resistivo,  $R$ , que incluye la resistencia del electrolito y del ánodo.

$$Z_{\text{modelo},j} = \frac{V(w)}{I(w)} \quad (17)$$

$$Z_j = Z_{\text{modelo},j} + R' \quad (18)$$

Para efectos de ajuste de parámetros, se minimiza el error que se presenta entre la impedancia analítica y la experimental por medio de la siguiente expresión:

$$E_{\text{total}} = \frac{\sum_{k=1}^n |Z_k - Z_k^{\text{exp}}|^2}{\sum_{k=1}^n |Z_k^{\text{exp}}|^2} \quad (19)$$

#### 4. EXPERIMENTACIÓN:

Las pruebas fueron realizadas en una estación experimental FCT-2000MFC Fuel Cell Test Station by Ballard System. Los datos de impedancia se obtuvieron con un equipo PC3/750 Potenciostato/Galvanostato/ZRA (Gamry Instrument). La experimentación fue realizada a presión ambiente (680 mm de Hg) y a una temperatura constante de 204 °C. La celda de combustible utilizó ácido fosfórico 85 % v/v (Marca MALLINCKRODT -AR). Las respuestas AC y DC fueron registradas con O<sub>2</sub> 50 % v/v (balanceado con nitrógeno) y H<sub>2</sub> 100%. El oxígeno se diluyó con nitrógeno para evitar altas densidades de corriente buscando con esto incrementar la vida útil de los electrodos.

El flujo de las corrientes reactivas se mantuvo constante durante la experimentación. Los electrodos utilizados (Electrochem's Electrodes ref. EC-10-05-10) tienen una carga de platino de 0.5 mg/cm<sup>2</sup>, área geométrica aparente de 5x5 cm<sup>2</sup>, 10 % p/p Pt/Vulcan XC-72, área electroquímica 140 m<sup>2</sup>/g y área superficial real de 1.75 m<sup>2</sup>.

#### 5. RESULTADOS:

A partir del análisis de *tafel* y las características de corriente-sobrepotencial, se determinó la densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) y el

coeficiente de transferencia aparente ( $\alpha_c$ ). véase la figura 1. en la región de *tafel*, donde la contribución catódica es la que prevalece, la ecuación de *butler-volmer* puede expresarse como:

$$\ln i = \ln i_0 - \frac{4\alpha_c F}{RT} \bar{\eta} \quad (20)$$

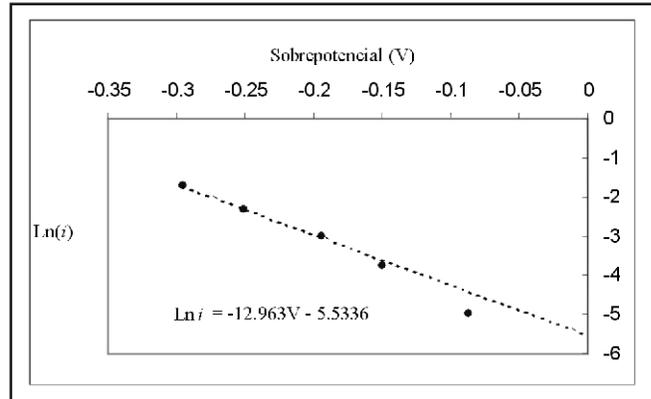


Figura 1. Característica de corriente-sobrepotencial

Puede deducirse a partir del intercepto y la pendiente de la figura 1, y la ecuación (20), que  $i_0 = 3.95 \cdot 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>, y que  $\alpha_c = 0.13$ . Así mismo, se obtiene el valor de la pendiente de *Tafel*  $\{2.303RT/(4\alpha_c F)\}$  igual a 182.02.

A continuación se resume el procedimiento de resolución del modelo y las técnicas numéricas implementadas con ayuda de MATLAB. La tabla 1 presenta los datos utilizados para la solución del modelo.

- ☑ El perfil de sobrepotencial directo se resolvió utilizando una rutina de *Runge Kutta* de cuarto orden (Estado no perturbado).
- ☑ El modelo en circuito cerrado en el dominio de la frecuencia se resolvió utilizando el método del disparo (Estado perturbado).
- ☑ Para el ajuste de parámetros se utilizó la rutina de optimización de *Levenberg Marquardt*.

El espectro utilizado para el ajuste se obtuvo con 90 mV de sobrepotencial directo y una señal de perturbación de 5 mV rms con un barrido de frecuencia de 0.05 1000 Hz. Los espectros de

impedancia fueron validados con ayuda de las *Transformadas de Kramers-Kronig*<sup>(15,14)</sup>. En la figura 2 se muestra la magnitud de la impedancia experimental y la impedancia ajustada con el modelo. Igualmente se muestra en la figura 3 la desviación de los datos predichos por el modelo y los experimentales.

Tabla 1. Parámetros para la solución del modelo

Datos de entrada		Propiedades calculadas	
h (m)	$5 \cdot 10^{-5}$	$\sigma_e (m^{-1})$	$5.92 \cdot 10^3$
$i_0 (A/m^2)$	39.5	$\epsilon_g$	0.77
$\alpha$	0.13	$C_d (F/m^2)$	7.08
F (C/eq)	96495	$k_e \approx k^{ef} (S/m)$	3.18
R (J/mol K)	8314	R ( $\Omega$ )	0.03
T (K)	477		

Se grafica a continuación la magnitud de la impedancia experimental y la impedancia calculada operando a 150 mv de sobrepotencial directo donde logra demostrarse una correspondencia válida entre los dos tipos de datos, véase la figura 4. Nótese que en el extremo de las bajas frecuencias la precisión en la predicción es menor. El análisis de los errores residuales (figura 5), entendidos como el porcentaje de desviación de los valores experimentales, permite confirmar la incapacidad del modelo para predecir con exactitud el valor de la impedancia a bajas frecuencias. Resulta también importante registrar el perfil de sobrepotencial al interior del cátodo operando a estas condiciones (150 mv de sobrepotencial), véase la figura 6. Como es lógico, la gráfica sugiere que el sobrepotencial se incrementa a medida que se avanza hacia el lado de la matriz por cuanto la concentración de oxígeno disminuye en esa dirección.

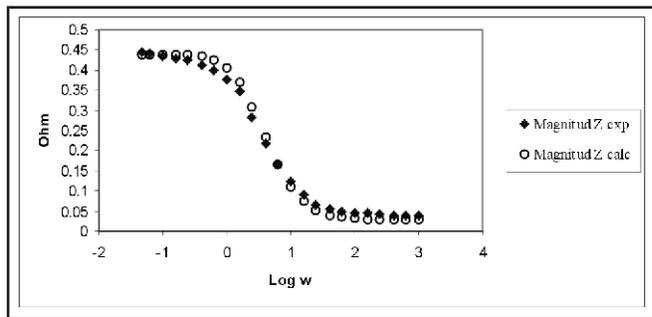


Figura 2. Curva experimental y calculada para la impedancia. Sobrepotencial directo 90 mV.

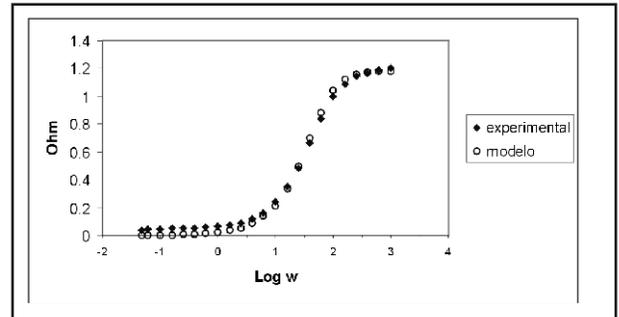


Figura 4. Comparación entre la impedancia calculada y experimental (5 Voltios rms, 0.05 - Hz, voltaje de operación 800 mV).

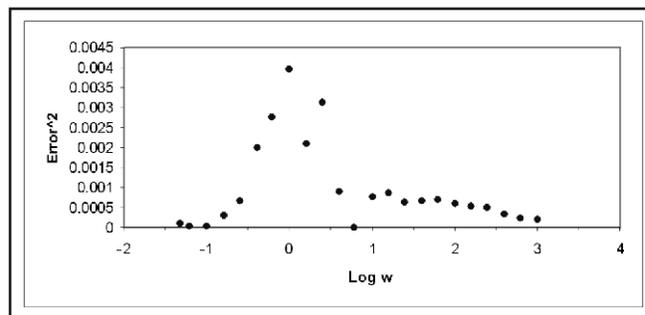


Figura 3. Desviaciones de los datos calculados respecto de los datos reales.

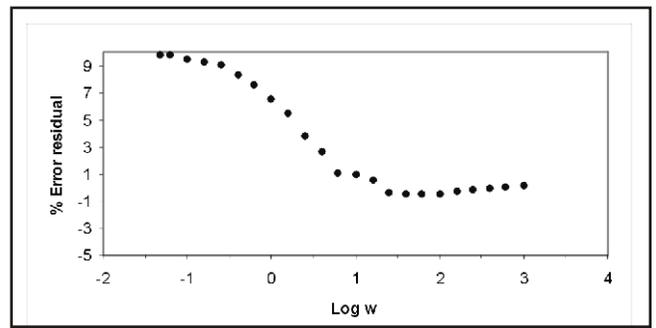


Figura 5. Análisis residuales (5 Voltios rms, 0.05-1000 Hz, 800 mV)

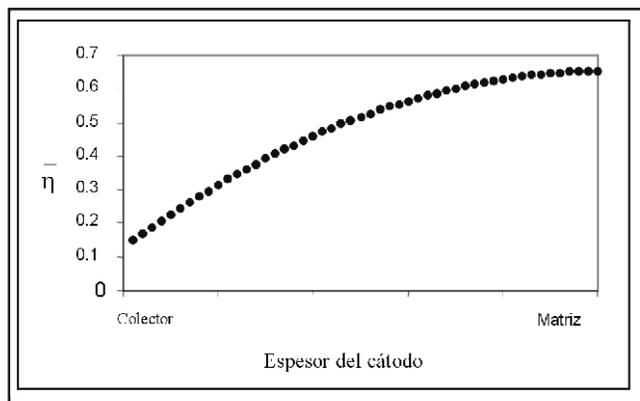


Figura 6. Sobrepotencial directo en el cátodo (150 mV en el colector)

## 6. DISCUSIÓN:

Los parámetros calculados a partir del ajuste del modelo permiten obtener información del electrolito y del cátodo a partir de la respuesta electroquímica de la celda. Los valores obtenidos son comparables a los hallados por otros autores en condiciones similares de experimentación<sup>[15-17]</sup>. El área superficial húmeda ( $\sigma_e$ ), que representa el área cubierta por electrolito en el interior del cátodo por volumen de capa catalítica, presenta un valor menor en dos ordenes de magnitud al reportado en la literatura<sup>[15]</sup>. Así mismo, se encontró un valor de ocupación de gas en el cátodo  $\epsilon_g = 0.77$ , lo que sugiere que, posiblemente, la humectación del electrodo durante la experimentación fue deficiente comparado con el reportado en la literatura<sup>[15]</sup>  $\epsilon_g = 0.64$ . Esto incrementaría severamente la polarización debido a que existirá menor área reactiva disponible para la reacción. Este mismo efecto se encuentra cuando el flujo de reactivo es escaso, ambos casos contribuyen a que la pendiente de *Tafel* sea de mayor magnitud que la normal. Usualmente se reportan pendientes de *Tafel* de 90 mV/década cuando no existen problemas de difusión u ocupación de ácido, por el contrario cuando ellos se presentan, la pendiente se incrementa hasta valores de 180 mV/década<sup>[16]</sup>. El valor obtenido en este estudio es de aproximadamente 182 mV/década lo que eventualmente soportaría las sospechas mencionadas en principio.

Para la densidad de corriente de intercambio en electrodos de difusión gaseosa, específicamente para la reducción de oxígeno, no existe un valor estrictamente aceptado por los investigadores y en realidad se maneja un intervalo de valores que oscila entre los ordenes de  $10$  y  $10^{-3}$  A/m<sup>2</sup>, por lo tanto la comparación de estos datos con los obtenidos aquí no es del todo acertada, aun cuando el valor obtenido es de 39.5 A/m<sup>2</sup> que resulta superior a los reportados hasta ahora.

El valor de capacitancia obtenido es de 7.08 F/m<sup>2</sup>, mayor que los reportados (0.1-0.2 F/m<sup>2</sup>) en la literatura<sup>[17]</sup>. No obstante, los mismos autores reportan un valor de pseudocapacitancia causado por fenómenos de adsorción del orden de 6.2 F/m<sup>2</sup> a sobrepotenciales menores a 200 mV. Para la conductividad efectiva, que se aproxima al valor de la conductividad iónica del electrolito, el resultado de 3.18 S/m es comparable al dato de conductividad iónica del ácido a 204 C reportado en la literatura<sup>[18]</sup> que es de 5 S/m.

Con ayuda del diagrama de *Nyquist*, en el extremo donde la frecuencia es máxima, se obtuvo el valor de la resistencia conjunta del electrolito y el ánodo cuando éste se considera un electrodo plano, esta resistencia corresponde a 36.6 mW. Por ser despreciable la contribución del ánodo, esta resistencia es comparable a la obtenida con el modelo que es de 30 mW.

Por último cabe recalcar que al trabajar en la zona de *Tafel* son excluidos del estudio los efectos de la concentración de oxígeno sobre el desempeño del electrodo, con lo cual si se desea continuar con el desarrollo del modelo se deben planear experimentaciones y tratamientos matemáticos adicionales con sobrepotenciales mayores donde sean consideradas las limitaciones difusionales.

## 7. CONCLUSIONES:

Con la aplicación de la técnica de Espectroscopía de Impedancia *in situ* y la adecuación e implementación del modelo pseudohomogéneo de tres fases, para su aplicación en situaciones donde la celda de combustible esté operando, se

lograron identificar los parámetros que posiblemente son los responsables del sobrepotencial causado. Este procedimiento permite valorar el desempeño de la celda ante cambios en el diseño o fabricación de nuevos electrodos.

### Notación:

$A$	Área superficial real ( $m^2$ )
$C_j$	Concentración de especie $j$ ( $mol/m^3$ )
$C_{j(\Omega)}$	Concentración de la especie $j$ en la fase $\Omega$ . ( $mol/m^3$ )
$C_d$	Capacitancia de doble capa ( $F/m^2$ )
$\bar{C}_{O_2}$	Variable de apertura para la concentración de oxígeno
$\bar{C}_{O_2}$	Concentración de oxígeno afectada por el sobrepotencial directo
$D_{j(\Omega)}$	Coefficiente de difusión de la especie $j$ en la fase $\Omega$ . ( $m^2/sg$ )
$D_{ef}$	Coefficiente de difusión efectivo ( $m^2/sg$ )
$F$	Constante de Faraday (96495 C/mol)
$h$	Espesor de cátodo (m)
$IF$	Densidad de corriente faradaica ( $A/m^2$ )
$i_o$	Densidad de corriente de intercambio ( $A/m^2$ )
$I$	Corriente eléctrica (A)
$K$	Conductividad en la fase $\Omega$ . ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>-1</sup>
$K_{ef}$	Conductividad eléctrica efectiva global ( $\Omega \cdot m$ ) <sup>-1</sup>
$R$	Constante de los gases (J/mol.K)
$R'$	Resistencia eléctrica combinada del electrolito y el ánodo ( $\Omega$ )
$t$	Tiempo (sg)
$s$	Parámetros de Laplace
$T$	Temperatura (K)
$V$	Voltaje (V)
$V_o$	Representa la magnitud del voltaje rms de la señal de perturbación (V)
$W$	Frecuencia (Hz)
$ Z $	Impedancia ( $\Omega$ )
$Z'(w)$	Impedancia real ( $\Omega$ )
$Z''(w)$	Impedancia imaginaria ( $\Omega$ )
$ Z $	Módulo de impedancia ( $\Omega$ )

### Símbolos Griegos:

$\epsilon_g$	Fracción de ocupación de gas en el electrodo
--------------	--

$\eta$	Sobrepotencial total
$\bar{\eta}$	Sobrepotencial directo
$\bar{\eta}$	Variable de desviación para el sobrepotencial (V)
$\alpha$	Coefficiente de transferencia
$x$	Coordenada espacial adimensional
$\sigma_e$	Área superficial húmeda ( $m$ ) <sup>-1</sup>

### 8. BIBLIOGRAFÍA:

1. D. RAISTRICK, *Impedance studies of porous electrodes*, *Electrochimica acta*, V. 35, 1579(1993).
2. D. Raistrick, *Impedance studies of porous electrodes*, *Electrochimica acta*, V. 35, 1579 (1993).
3. G. L. Lee and J. R. Selman, *AC-Superimposed-on-DC characteristics of fuel cell electrode reactions- part I. Partially submerged smooth electrode*, *Electrochimica acta*, V. 38, 2281(1993).
4. G. S. POPKIROV AND R. N. SCHINDLER. *A new approach to the problem of "good" and "bad" impedance data in electrochemical impedance spectroscopy*. *Electrochimica Acta*. Vol 38. No. 7. 861(1993).
5. J. A. Prins-Jansen, et al., *An AC impedance study of dense and porous electrodes in molten carbonate fuel cells*, *Electrochimica acta*, V. 41, 1323(1996).
6. J. A. PRINS-JANSEN ET AL. *Cathodes in Molten-carbonate Fuel Cells: Mathematical Modelling and Experimental Characterization*. Ph.D. thesis. Delf University of Technology. Netherlands(1996).
7. J. A. PRINS-JANSEN ET AL. *Cathodes in Molten-carbonate Fuel Cells: Mathematical Modelling and Experimental Characterization*. Ph.D. thesis. Delf University of Technology. Netherlands(1996).

8. \_\_\_\_\_ *A three phase homogeneous model for porous electrodes in molten carbonates fuel cells*, Journal of Electrochemical Society. Vol 143. No 5. 1617(1997).
9. J. A. PRINS-JANSEN, ET AL., *An AC impedance study of dense and porous electrodes in molten carbonate fuel cells*, Electrochimica acta, V. 41, 1323(1996).
10. J. R. Selman and Y. P. Lin, *Application of AC impedance in fuel cell research and development*, Electrochimica Acta, v. 38, 2063(1993).
11. L. J. BLOWEN AND M. N. MUGERWA; *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, 1993  
J. APPLEBY. *Fuel Cell Technology: Status and Future Prospect*. Energy, Vol. 21. No 7-8. 521. jul-aug 1996.
12. M. URQUIDI-MACDONALD, S. REAL AND D. MACDONALD. *Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data-III stability and linearity.* . Electrochimica Acta. Vol 35. No. 10. 1559(1990).
13. P. DE VIDTS AND R. E. WHITE. *Governing equations for transport in porous electrodes*, Journal of Electrochemical Society. V. 144, 1343(1997).
14. W. Jenseit, et al, *Impedance spectroscopy: A method for in situ characterization of experimental fuel cells*, Electrochimica acta, V. 38, 2115(1993).