

THIS DOCUMENT

TRN FL1102290

כדיקת ההיתכנות של הפרדת יוניס על-פני אלקטרודות פחם

ל' אורן, א' סופר

תמוז תשל"ט - יוני 1979

English title and abstract included



LEGAL NOTICE

This publication is issued by the Nuclear Research Centre - Negev, Israel Atomic Energy Commission. Neither the Nuclear Research Centre - Negev, nor its contractors, nor any person acting on their behalf or on behalf of the Israel Atomic Energy Commission

make any warranty or representation, express or implied, with respect to the accuracy, completeness, or consistency of the information contained in this publication, or that the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication will not infringe upon privately owned rights, or

assume any liability with respect to the use of, or the damages resulting from the use of any information, apparatus, method or process disclosed in this publication.

Mention of commercial products, their manufacturers, or their suppliers in this publication does not imply or constitute approval or disapproval of the products by the Nuclear Research Centre - Negev or by the Israel Atomic Energy Commission.

הודעה משפטית

פרסום זה מתוך סדר עלייה הקריה לחקר גרעיני - מב, הודעה למגזר האטומית של ישראל

הקריה לחקר גרעיני - מב והתגלים מטעמה או בשמה או בשם הודעה למגזר האטומית של ישראל או בשם

אינם אחראים או שרים, אחריות או שרבות כלשהי, במפורש או שילם במפורש, לזכות, לשלמות ולערי משימת של חידוק הכלול במפורש זה או לכל עשייתו בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנתון במפורש זה אם יבא במפורש משימת של אחרים.

הינם מקבלים על עצמם כל החזייתות מזה הן שיטה או פיקי השימוש בכל מידע, מכשיר, שיטה או תהליך הנתון במפורש זה.

הנתון על מחרים פטוריים, של עשייתו או של עשייתו במפורש זה אין עשיתו איתה המחרים עליה הקריה לחקר גרעיני - מב או עלייה הודעה למגזר האטומית של ישראל.

This publication and more information about its subject matter may be obtained at the following address:

Scientific and Technical Information Department
Nuclear Research Centre - Negev
P. O. Box 9050
Be'er Sheva, Israel

ניתן להשיג את הפרטים חוץ וכן פרטים נוספים על ידי מכתב למעלה:

מחלקת מידע מדעי וטכני
מרכז המחקר הגרעיני - נגב
דואר 9050
ב'ר שבע, ישראל

בדיקת ההיתכנות של הפרדת יונים על-פני אלקטרודות פחם

י' אורן, א' סופר

תמוז תשל"ט - יוני 1979

תקציר

במטרה לברר את היתכנות ההפרדה של יונים באמצעות ספיחה על-פני אלקטרודות פחם, נבדקה ספיחה אלקטרוכימית של היונים Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} ו- Mg^{2+} . נמצא שאין הבדלים משמעותיים בספיחת יונים אלו על-פני שני סוגים של אלקטרודות העשויות אבקת פחם, ועל כן אין אפשרות לנצל אלקטרודות אלו להפרדת איזוטופים. מוצע לבדוק אלקטרודות פחם אולטראמיקרופורוזי וכן אלקטרודות TiS_2 .

THE FEASIBILITY OF ION SEPARATION BY CARBON ELECTRODES

Yoram OREN, Abraham SOFFER

June 1979

ABSTRACT

The feasibility of ion separation through adsorption on carbon electrodes was investigated by electroadsorption of the following ions: Li^+ , Na^+ , Sr^{2+} and Mg^{2+} . No meaningful differences were observed in the adsorption of these ions on two types of carbon powder electrodes. Therefore, these electrodes cannot be used for isotope separation. Examination of ultra-microporous carbon electrodes as well as TiS_2 electrodes is suggested.

עמודתוכן העניינים

1	מבוא	1
1	סקירת ספרות	1.1
2	ספיחת חומרים שונים על אלקטרודות	1.2
4	מהלך הניסויים	2
4	שיטת העבודה	2.1
4	המערכת הניסויית	2.2
8	תוצאות ודיון	3
12	מסקנות	4
14	סימוכין	

1.1 סקירת ספרות

ניצול תהליכים אלקטרוכימיים לצורכי הפרדה הוא נפוץ למדי, והתהליך המוכר ביותר הינו הפרדת איזוטופים של מימן באמצעות אלקטרוליזה של מינו. בעשור השנים האחרון התפרסמו מספר עבודות המזארות שימוש באלקטרודות בעלות שטח גדול לצורכי הפרדה. הדרישה לאלקטרודות כאלו נובעת מהצורך באלקטרודות בעלות החזק חומר (hold up) גדול ככל האפשר, לצורך פיתוח תהליך אלקטרוכימי רב-שלבי.

Strohl ו-Bleadel⁽¹⁾, היו הראשונים אשר כנו עמודה מעבדתית לאלקטרוליזה רציפה. האלקטרודה היתה עשויה מגרפיט טחונה, ועל פניה הזרימו באופן רציף את התמיסה אשר את מרכיביה רצו להפריד. Roe⁽²⁾ כנה עמודה מגדגירי ניקל אשר עליהם שכבה דקה של כספית. הכספית בצורה הזו, עונה, לדעתו, על הדרישות מאלקטרודה כעמודת הפרדה: יחס גדול של שטח לנפח; מוליכות חשמלית טובה; תחום רחב של פוטנציאלי עבודה; אינרטיות. בעבודות מאוחרות^(3,4) מתואר שימוש בפחם בעל שטח פנים גדול לשם בניית עמודה אלקטרוכימית אשר בה משקעים וממיסים, לסירוגין, את החומרים הדרושים להפרדה.

המערכת האלקטרוכימית בנויה כך שלאורך העמודה ישנו מפל פוטנציאליים, ותוך כדי הזרמה מתבצע שיקוע הדרגתי של מרכיבי התמיסה בהתאם לפוטנציאלי השיקוע שלהם. היפוך הקוטביות של האלקטרודה תוך כדי הזרמת תמיסת אילוציה, גורם להמסה ולאיילוציה הדרגתית של המרכיבים השונים על-פי מיקומם לאורך העמודה.

מערכות מן הסוג שתואר, מזכירות בעצם מערכות של flow-through electrodes, אשר נחקרות כיום בעיקר בכיוון של סילוק יונים מתערובת, בין אם הם נמצאים בכמות גדולה או בריכוז של אי-ניקיונות. מרבית המחקרים הנעשים בנושא זה הם תיאורטיים ומכוונים לחישוב מישטרי הזרימה של התמיסה והזרם החשמלי כמערכות אל^(5,6).

1.2 ספיחת חומרים שונים על אלקטרודות

תהליך ההפרדה המוצע, שלא בדומה לעבודות שנעשו עד כה, בהן משקעים את החומרים הטעונים על פני האלקטרודה, הוא תהליך של ספיחה אלקטרוכימית, שהוא מטבעו רברסיבילי וכללי.

ספיחה אלקטרוכימית היא תהליך של קישור אלקטרוסטטי של יונים, קרוב לפני האלקטרודה. את איזור המעבר שבין האלקטרודה לתמיסה נוהגים להגדיר כקבל, אשר צידו האחד הוא האלקטרודה הטעונה, וצידו השני הוא התמיסה הטעונה במטען יוני נגדי למטען האלקטרודה. זהו איזור השכבה החשמלית הכפולה. קיימים מספר טיפולים תיאורטיים עבור ההתנהגות החשמלית של השכבה הכפולה. מהם נביא את אחד הפשוטים, המודל של Gouy-Chapman עם המודיפיקציה של Stern⁽⁷⁾. על-פי מודל זה השכבה החשמלית הכפולה מורכבת משני קבלים המחוברים בחיבורי טורי. אחד מן הקבלים, הקרוב לאלקטרודה, רוחבו כמרחק התקרבות מינימלי של יון לאלקטרודה, ובו ישנה התחלקות ליניארית של הפוטנציאל לרוחב הקבל. בקבל השני, הרחוק מן האלקטרודה, ישנה התחלקות של הפוטנציאל על-פי Poisson. הקיבול הדיפרנציאלי המתקבל משקולים אלו, עבור אלקטרוליט Z-Z' וריכוזי תמיסה נמוכים, נתון על-ידי הביטוי הבא:

$$C = 228.5 \cdot |Z| \cdot (C^S)^{\frac{1}{2}} \cdot \cosh(19.46 |Z| \phi_2)$$

כאשר:

Z הוא מספר המטען של הion;

C^S הוא ריכוז היונים בתמיסה;

ϕ_2 הוא הפרש הפוטנציאלים על הקבל הפנימי.

מתוך הביטוי האחרון ברורה, אם-כן, התלות הצפויה של הקיבול הדיפרנציאלי במטען היוני ובריכוז התמיסה.

ספיחה השוואתית של יונים שונים על-פני אלקטרודות נקוביות ככלל, ואלקטרודות

פחם בפרט, עדיין לא נחקרה די הצורך. לעומת זאת קיים מידע רב לגבי ספיחת

יונים שונים על אלקטרודות כספית^(8,9). בחלק מן המיקרים, תלות הקיבול הדיפרנציאלי

במטען היון היא על-פי המודל הנ"ל⁽¹⁰⁾, ובחלקם, במיוחד במיקרים בהם קימת ספיחה ספציפית⁽¹¹⁾, קיימות טטיות מן המודל. כדאי להדגיש עוד, כי במודל שהוצג כאן לא הובאה בחשבון אנרגיית ההידרטציה של היונים, כלומר, העובדה שהיון בהתקרבו אל פני האלקטרודה מאבד חלק ממי ההידרטציה שלו, ויונים שונים מאבדים את מי ההידרטציה בהתאם לחוזק הקשר יון-מים. זהו מנגנון נוסף הגורם לספיחה שונה של יונים על-פני האלקטרודה.

טבלה 1 מפרטת את חום ההידרטציה ואת מספרי ההידרטציה ליונים שאמם עכדנו, וממנה אפשר ללמוד על ההשפעה הצפויה של שכבת ההידרטציה על הקיבול הדיפרנציאלי בתמיסות השונות.

טבלה 1 מספרי ההידרטציה וחום ההידרטציה של יונים שונים.

היון	מספר ההידרטציה הראשוני	חום ההידרטציה (kcal/gr)
Li ⁺	7 (LiCl)	-121
Na ⁺	5.3 (NaCl)	-95
Sr ²⁺	15 Sr(ClO ₄) ₂	-376
Mg ²⁺	13.7 (MgCl ₂)	-490

בנקודה זו כדאי להדגיש, כי בניגוד למיעוט המידע הקיים לגבי ספיחת יונים מתוך תמיסה על פחם, הרי קיים מידע רב לגבי ספיחת חומרים שונים מתוך פאזה גזית על פחם.

אמנם השיקולים לגבי מידת הספיחה במערכת גז-מוצק הינם שונים מן השיקולים במערכת תמיסה-מוצק, אך ההצלחות בהפרדה של תערובות גזים מעודדות בדיקת היתכנות של הפרדה אלקטרוכימית של יונים על גבי אלקטרודות פחם.

2 מהלך הניסויים

במטרה לברר את ההתכנות של ספיחה בררנית של יונים על גבי אלקטרודות פחם, נערכה סידרת הניסויים המתוארת להלן.

2.1 שיטת העבודה

לקביעת מידת הספיחה נבחרה שיטת הקביעה של הקיבול הדיפרנציאלי (הקיבול החשמלי בפוטנציאל מסוים) של אלקטרודות פחם. זוהי שיטה רגישה, מדויקת ומהירה, המבוססת על העובדה שהשכבה החשמלית הכפולה מתנהגת כקבל. כמות המטען, בה יש צורך לטעון את האלקטרודה כדי להביאה לפוטנציאל מסוים (כלפי אלקטרודת ייחוס) בתמימה מלח כלשהי, תלויה במידת ההתקרבות (הספיחה) של היון אל פני האלקטרודה. אם מפעילים בין אלקטרודות הפחם לבין אלקטרודה הייחוס מתח המשתנה באופן קבוע עם הזמן, אזי מתקיים:

$$I = C \cdot \frac{dV}{dt}$$

כאשר:

C הקיבול;

I עוצמת הזרם.

באמצעות הזרם, I, העובר בין אלקטרודות הפחם לאלקטרודת עזר, ניתן לקבל באופן ישיר את הקיבול של אלקטרודות הפחם בפוטנציאלים שונים (\cong הקיבול הדיפרנציאלי). השוואה של הקיבול הדיפרנציאלי המתקבל בתחום פוטנציאלים מסוים בתמימות של מלחים שונים, תיתן מושג על ההבדלים במידת הספיחה של היונים השונים.

2.2 המערכת הניסויית

לקביעת הקיבול הדיפרנציאלי, נבנה תא אלקטרוכימי מיוחד, שבו ניתן לבדוק את התכונות של אבקת פחם. אבקת פחם שקולה הונחה בין שתי פיסות לבד גרפיט, אשר השטח הכולל שלהן זניח בהשוואה לשטח הכולל של אבקת הפחם. הקשר בין אלקטרודה זו לבין מערכות המדידה היה באמצעות תיל זהב דק. כאלקטרודה נגדית שימש תיל

פלטינה ואילו אלקטרודת הייחוס היתה $Ag/AgCl$, טבולה בתמיסת $NaCl$ מ-0.1. כדי להביא לחילוף התמיסה בתוך אלקטרודת הפחם בזמן הטעינה, היה צורך לכנות מערכת שאיבה מיוחדת. שאיבת התמיסה דרך האלקטרודה נעשתה בעזרת פעימות של לחץ ארגון ווקואום (ממשאבת מים), לסירוגין, כך שחלק מן התמיסה עבר דרך האלקטרודה הלון וחזור והתערבב בשארית התמיסה בתא. קצב הפעימות נקבע על-ידי קוצב זמן, אשר פיקח על כרז אלקטרומגנטי. בצירור 1 מובא תיאור סכימטי של התא.

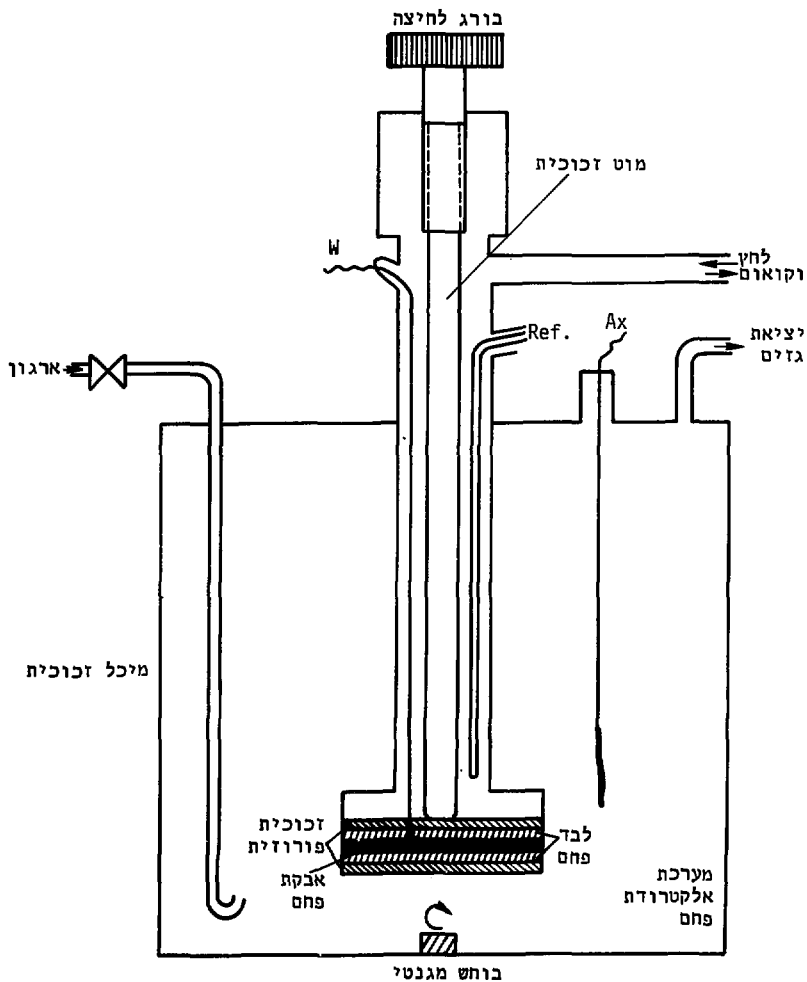
מערכת המדידה כללה: פוטנציוסטט; pump generator; ספק מתח; רשם. בעזרת ה-pump generator וספק המתח אפשר היה לתת לפוטנציוסטט בקרה ליניארית של הפרש הפוטנציאלים עם הזמן, בין האלקטרודה הנבדקת לבין אלקטרודת הייחוס, בתחומי פוטנציאלים שונים. הפרש פוטנציאלים המשתנה נמסר לציר y של הרשם. הזרם שעבר בין אלקטרודת העזר לבין האלקטרודה העובדת נרשם על ציר x של אותו רשם, כמפל מתח על-פני נגד טורי.

תיאור סכימטי של מערכת המדידה ניתן בצירור 2. מדידות נעשו בשני תחומים של הפרש פוטנציאלים כנגד אלקטרודת הייחוס: ± 250 mV ו- ± 700 mV, ובתחום רחב של מהירויות סקירה: 2.2-111.2 mV/sec.

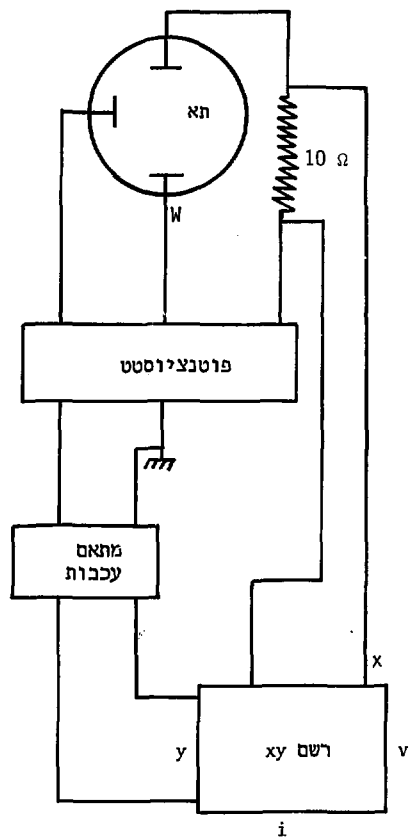
המדידות בוצעו בשני סוגי אבקת פחם:

- (א) Carbo-pack מתוצרת Supelco בעל שטח ספציפי של 100 m²/g, אשר חלקיקיו אינם נקבוביים. כלומר, כל השטח הוא למעשה השטח החיצוני של גרגירי הפחם. משקל האלקטרודה העשויה מפחם זה הוא 45 mg. אלקטרודה זו כונתה A1.
- (ב) Analabs בגודל 50-60 mesh, בעל שטח ספציפי של 945 m²/g, וזהו פחם נקבובי. משקל האלקטרודה היה 28.1 mg. אלקטרודה זו כונתה A2.

המלחים בהם השתמשנו היו כלורידים של ליתיום, מגנזיום, נתרן וסטרונציום, כולט בכיכז של 0.1N.



ציר 1 תיאור סכימטי של התא עם אלקטרודת פחם.
 Ax - אלקטרודת עזר מפלטינה
 W - חוט זהב מחובר לאלקטרודת הפחם.
 Ref. - אלקטרודת ייחוס



ציור 2 מערכת המדידה.

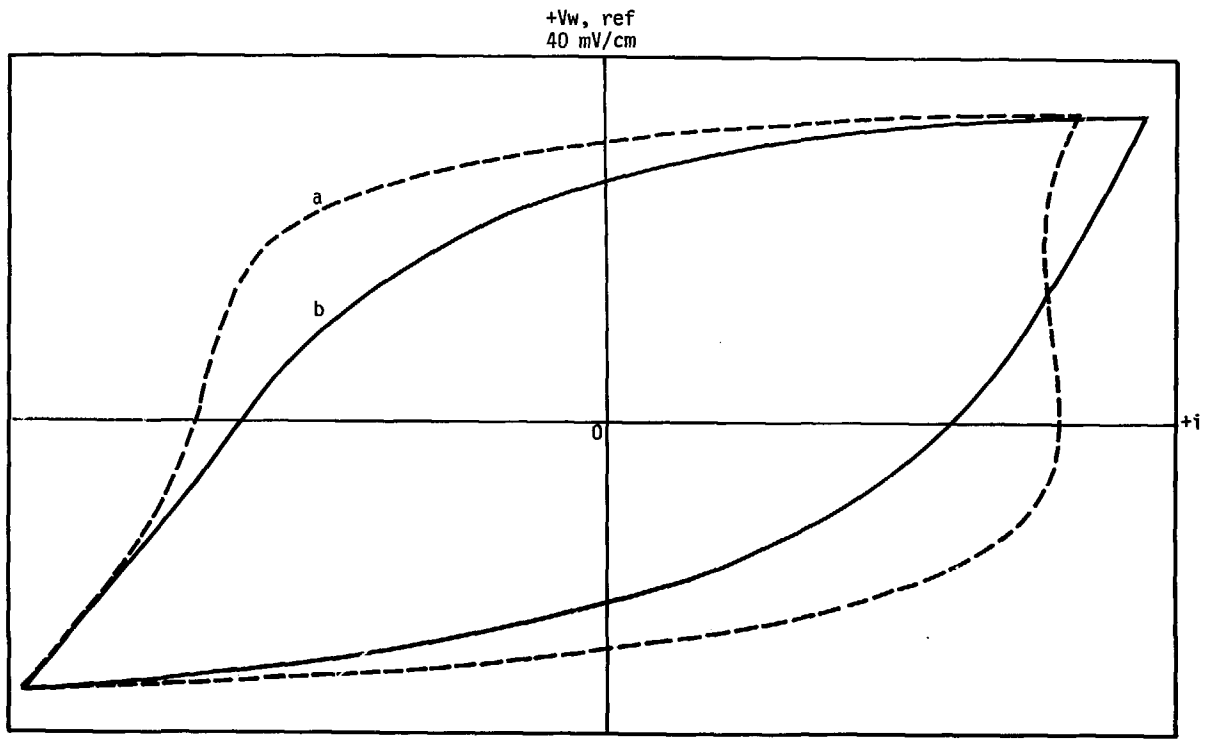
3 תוצאות ודיון

ציר 3 מציג וולטמוגרמות ציקליות אופייניות עבור אלקטרודה A1 בתמיסת NaCl, במהירויות סקירה שונות. ציר 4 מציג וולטמוגרמות ציקליות עבור אלקטרודה A2 באותה תמיסה.

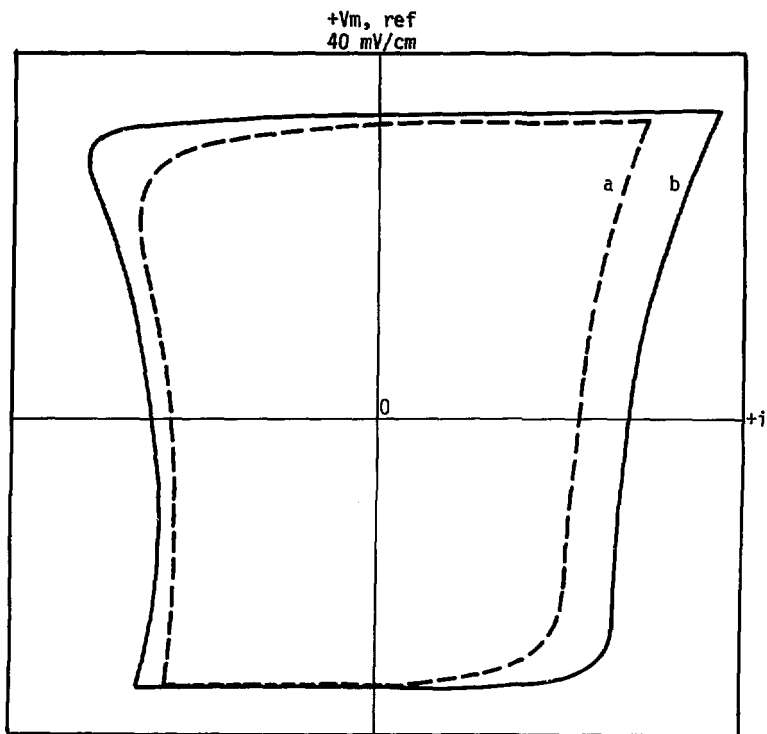
מהוולטמוגרמות מסתבר, שהזמן החולף מרגע השתנות כיוון הסקירה של הפוטנציאל ועד לבניית מלוא ערך הקיבול הדיפרנציאלי (ראה השיטה לקביעת הזמן בצירורים 3 ו-4), שונה עבור שתי האלקטרודות: A2 מגיבה מהר יותר לשינוי המתח, מאשר A1. למעשה וולטמוגרמה עבור אלקטרודה מהירה מאד צריכה לתאר מלבן, כלומר, הקיבול הדיפרנציאלי בה נבנה מיד עם שינוי כיוון הסקירה.

השוואה של מהירות התגובה של שני סוגי אבקת הפחם, מראה שבמהירות סקירה של 2.2 mV/sec , הזמן הנדרש לאלקטרודה A1 כדי להגיע לערך הקיבול המלא הוא כ- 14.5 sec , ואילו עבור אלקטרודה A2 זמן זה הוא 65.5 sec . במהירות סקירה של 7.34 mV/sec , אלקטרודה A2 כלל אינה מצליחה להגיב על מלוא שינויי המתח, לכן ערך הקיבול הדיפרנציאלי המתקבל בכל התחום הוא נמוך מן הערך כמהירות סקירה נמוכה יותר. לעומת זאת, עבור אלקטרודה A1 מתקבלים ערכי קיבול דיפרנציאלי זהים כשתי מהירויות הסקירה. ההבדל בהתנהגות שתי האלקטרודות נובע מן המבנה השונה של גרגירי הפחם בהן. ב-A1 הפחם "פתוח", כלומר, פני השטח של הגרגיר חלקים, וזאת להבדיל מ-A2 שהוא במידה מסוימת "סגור", כלומר, עיקר שטחו מורכב מנקוביות בגדלים שונים, אשר בחלק ניכר מהן קיימת בעיה של מהירות כניסת היונים לתוכו. מכאן האיטיות של תגובת פחם זה לשינויים בכיוון הטעינה⁽¹²⁾.

טבלות 2 ו-3 מציגות נתונים השוואתיים עבור הקיבול הדיפרנציאלי המתקבל בספיחה של יונים שונים על גבי אלקטרודות A1 ו-A2, בהתאמה. ערכי הקיבול הדיפרנציאלי הרשומים הם אלה המתקבלים כאשר הפרש המתחים בין האלקטרודה הנבדקת לאלקטרודה הייחוס הוא אפס. משתי טבלות אלו אפשר לראות בברור שהקיבול הדיפרנציאלי בתמיסות המלחים השונים, עבור שני סוגי אבקת הפחם, אינו מתנהג כפי שהיה צפוי ממודל Gouy-Chapman-Stern. לפי מודל זה יש השפעה חזקה לערכיות היון על תהליך הספיחה. תופעה זו אפשר למצוא



ציר 4 וולטמוגרמה ציקלית לאלקטרודה A2, תנאי הסקירה: a : 0.22 mV/s ; 0.4 mA/cm ; b : 7.3 mV/s ; 1.0 mA/cm



ציר 3 וולטמוגרמה ציקלית לאלקטרודה, A1. תנאי הסקירה:

a : 0.4 mA/cm ; 0.2 mV/s

b : 0.1 mA/cm ; 0.7 mV/s

טבלה 2 הקיבולים הדיפרנציאליים כפי שנמדדו על אלקטרודה A1.

הקיבול הדיפרנציאלי ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)			תחום המתחים (mV)	מהירות הסקירה (mV/sec)
Sr ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺		
4.49	4.67	3.80	±250	2.2
4.00	4.30	4.37	±250	7.3
4.63	4.88	4.48	±250	22.1
4.53	4.50	4.43	±250	44.2
4.58	5.06	4.42	±500	55.6
3.68	3.63	3.58	±250	88.3
5.06	5.30	4.98	±500	111.2

טבלה 3 הקיבולים הדיפרנציאליים כפי שנמדדו על אלקטרודה A2.

הקיבול הדיפרנציאלי ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)			תחום המתחים (mV)	מהירות הסקירה (mV/sec)
Sr ²⁺	Na ⁺	Li ⁺		
-	4.46	-	±250	0.25
5.49	5.38	5.49	±250	0.73
5.14	5.48	5.07	±250	2.20
-	4.94	4.85	±500	4.50
3.19	3.55	3.08	±250	7.33
-	3.11	2.81	±500	15.00

בספיחה של כספית⁽¹⁰⁾. יחד עם זאת, קיימים הבדלים בין מידת הספיחה של יונים שונים על שני סוגי הפחם. הבדלים אלו נובעים, ככל הנראה, מן השוני באנרגיית ההידרטציה של היונים (ראה טבלה 1). כך, למשל, עבור הפחם האיטי, A2, הקיבול הדיפרנציאלי בתמיסת Li^+ נמוך מזה שבתמיסת Na^+ , ועבור הפחם המהיר, A1, הקיבול הדיפרנציאלי בתמיסת Na^+ גבוה מזה שבתמיסת Si^{2+} .

בספיחה של יונים על כספית ידוע סדר העדיפות לספיחה חוזק הקשר יון-מים. כך, למשל, נמצא עבור קטיונים חד-ערכיים שמידת הספיחה על כספית עולה לפי הסדר הבא: $Tl^+ < Cs^+ < Rb^+ < K^+ < Na^+ < Li^+$, לפי סימוכין 8-9. בשל הקלות שבה מתפשטים היונים Tl^+ ו- Cs^+ משכבת ההידרטציה שלהם, הם נספחים באופן ספציפי על פני אלקטרודת הכספית, כלומר, גם בפוטנציאלים מאד חיוביים עדיין ניתן למצוא יונים אלה ספוחים על-פני האלקטרודה. כדאי להדגיש שעבור הפחם האיטי, ערך הקיבול הדיפרנציאלי יורד עם עליית המהירות של סקירת הפוטנציאל, ואילו עבור הפחם המהיר תופעה זו אינה קיימת באופן בולט. התנהגות זו צפויה לאור מהירות התגובה של כל אחת מהאלקטרודות לשינויים בפוטנציאל.

4 מסקנות

העובדה הבולטת ביותר מבדיקת ההיתכנות של הפרדת יונים על פני אלקטרודות פחם, היא שלא קיימים הבדלים משמעותיים בספיחה של יונים שונים, על שני סוגי אבקת הפחם שנבדקו. המשמעות של הממצאים היא שצפוי שיהיה קשה מאד לגלות הבדלים בספיחה של שני איזוטופים של יסוד על אלקטרודת פחם ומכיוון שכך, לא ניתן לפתח תהליך להפרדת איזוטופים באמצעות אלקטרודות פחם כנ"ל. במקומן יש, אם כן, לחפש סוגים אחרים של אלקטרודות אשר מצד אחד יהיה להן חוזק תומר גבוה, ומצד שני תהינה בררניות בספיחה של יונים שונים.

כיום מסתמנים שני כיוונים אפשריים להמשך המחקר:

(א) שימוש כפחם מסוג חדש המפותח במעבדתנו⁽¹²⁾, שהוא בעל אולטרה-מיקרופורות המהות

המהות את עיקר שטחו. קיימים הבדלים בולטים בספיחה של שני יונים קרובים זה לזה

(למשל Li^+ ו- Na^+) על פחם זה. הברלים אלו נובעים מכך שבזמן כניסה לאולטרה-מיקרופורות ($\text{R} < 4.7$ קוטר), חלה התפשטות חלקית או עיוות של שכבת ההידרטציה שמסביב ליון, לכן, אפשר לצפות שיונים שונים יתנהגו בצורה שונה בספיחה.

(ב) שימוש בסולפידים של מתכות מעבר כאלקטרודות. סולפידים אלה כמו TiS_2 , TaS_2 , הינם מוליכים למחצה, והם סופחים על פניהם יונים שונים בתהליך של אלקטרו-אינטרקציה לתוך הסריג הגבישי⁽¹⁵⁾. תהליך הכניסה של יונים לתוך אלקטרודות מסוג כזה הוא מבטיח מבחינת הסלקטיביות של הפרדת יונים ואיזוטופים, משום שבמקרה זה היונים חייבים ל"התפשט" לחלוטין משכבת ההידרטציה שלהם, כך שאפקטים איזוטופיים יבואו לידי ביטוי בצורה משמעותית (אלקטרודה של TiS_2 נמצאת כיום בבדיקה במעבדתנו).

Referencesסימוכין

1. W.J. Bleedel and J.H. Strohl, "Partition chromatography by electro-deposition in a mercury film", *Anal. Chem.* 37, 64-67 (1965).
2. D.K. Roe, "Electrochemical fractionation: potentiostatic chromatography and elution voltametry", *Anal. Chem.* 36, 2371-2372 (1964).
3. W.H. Bleedel and J.H. Strohl, "Continuous quantitative electrolysis", *Anal. Chem.* 36, 1245-1251 (1964).
4. T. Fujinaga, "Electrolytic chromatography and coulometric detection with the column electrode", *Pure and Appl. Chem.* 25, 709-726 (1971).
5. R.E. Sioda, "Axial dispersion in flow porous electrodes", *J. Appl. Electrochem.* 7, 135-137 (1977).
6. M. Paulin, D. Hutin and F. Coeuret, "Theoretical and experimental study of flow-through porous electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 124, 180-188 (1977).
7. P. Delahay, *Double Layer and Electrode Kinetics*, Interscience, New York, 1965, pp 33-35.
8. B.B. Damaskin, "Weak specific adsorption of ions", *J. Electroanal. Chem.* 65, 799-814 (1975).
9. M.A.V. Devanathan and B.V.K.S.R.A. Tilak, "The structure of the electrical double layer at the metal-solution interface", *Chem. Rev.* 65, 635-684 (1965).
10. K.M. Joshi and R. Parsons, "The diffused double layer in mixed electrolytes", *Electrochim. Acta* 4, 129-140 (1961).
11. N.F. Mott and R.J. Watts-Tobin, "The interface between an metal and an electrolyte", *Electrochim. Acta* 4, 79-107 (1961).
12. J. Koresch and A. Soffer, "Double layer capacitance and charging rate of ultramicroporous carbon electrodes", *J. Electrochem. Soc.* 124, 1379-1385 (1977).
13. M.S. Whittingham, "Electrointercalation in transition-metal disulfides", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1974) 328-329.

