

О ЖИДКОСТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ (О НАЧАЛЬНОМ НАКЛОНЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ)

И. А. Зайденман и Р. М. Перскал

Применение жидкостных диффузионных электродов является перспективным для создания химических источников тока и проведения непрерывных процессов электролиза [1—5].

В предыдущей статье [6] были рассмотрены некоторые вопросы макрокинетики таких электродов и в первую очередь вопрос о зависимости вольтамперных характеристик электродов от скорости подачи и концентрации реагирующих веществ.

Вольтамперная характеристика жидкостного диффузионного электрода определяется распределением плотности тока в порах электрода. В настоящей статье дается анализ приведенного в [6] уравнения распределения плотности тока в жидкостном диффузионном электроде, вывод формулы для начального наклона поляризационных кривых и сопоставление расчетных величин с экспериментальными данными.

Уравнение распределения тока в жидкостном диффузионном электроде, поляризуемом с фронтальной стороны, имеет вид:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_0j_0 \left[\left(1 - \frac{1}{R_0I_{d_a}} \frac{d\varphi}{dx} \right) e^{\alpha\varphi/\Phi} - \left(1 + \frac{1}{R_0I_{d_k}} \frac{d\varphi}{dx} \right) e^{-(1-\alpha)\varphi/\Phi} \right], \quad (1)$$

где φ — поляризация электрода в точке x , равная сумме активационной η и концентрационной поляризации ξ ; x — расстояние от тыльной стороны электрода; c_B^0 и c_O^0 — концентрации восстановителя и окислителя в исходном растворе; $j_0 = j_0^0 (c_B^0)^{1-\alpha} (c_O^0)^\alpha$; j_0^0 и α — константа тока обмена и кинетический коэффициент для данной электродной реакции; p — периметр пор; R_0 — погонное сопротивление раствора электролита в порах электрода; $\Phi = RT/nF = 25,6/n$ мВ при 25°C; $I_{d_a} = c_B^0 Q/\Theta$ и $I_{d_k} = c_O^0 Q/\Theta$ — предельные анодный и катодный токи; Q — объемная скорость протока электролита через электрод; Θ — электрохимический эквивалент окислителя (для катодного процесса) или восстановителя (для анодного).

В качестве граничных условий используем дифференциальную форму закона Ома:

$$\left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=0} = 0, \quad \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=L} = R_0I, \quad (2)$$

где I — суммарный ток, текущий через электрод.

Решение (1) с условиями (2) дает полную характеристику жидкостного диффузионного электрода. Если такое решение затруднено, то в качестве граничных условий, как было указано в [6], можно принять

$$\varphi|_{x=0} = \varphi_0, \quad \varphi|_{x=L} = P, \quad (3)$$

где, однако, φ_0 и P — не произвольные, а экспериментально найденные величины, легко поддающиеся непосредственному определению. Вели-

чина P — общая поляризация электрода, входящая в уравнение его вольтамперной характеристики

$$P = P(I).$$

Как указано в [6], уравнение (1) получается в предположении, что помимо ξ , вследствие концентрационных изменений по толщине электрода, имеет место только активационная поляризация η , т. е. что локальная концентрационная поляризация (вызываемая градиентом концентрации в направлении, перпендикулярном оси x) практически отсутствует.

Это имеет место во всех случаях, когда средний диаметр пор электрода d значительно меньше толщины диффузионного слоя δ у стенок пор. Благодаря этому абсолютная величина предельного тока I_d прямо пропорциональна Q и эквивалентной концентрации s окислителя (при катодном процессе) или восстановителя (при анодном процессе): $I_d = I_{d\text{теор}} = FcQ$, где F — постоянная Фарадея.

При переходе к электроду с большим диаметром пор d или при уменьшении δ , например, при увеличении s или Q , это условие может перестать выполняться, и I_d становится меньше $I_{d\text{теор}}$.

В этом случае необходимо учитывать и локальную концентрационную поляризацию, что приводит к определенным формулам зависимости I_d от s и Q . К этому вопросу мы вернемся позже. Здесь же мы займемся анализом общего уравнения (1), полностью применимого в той практически важной области работы диффузионных электродов, в которой выполняется условие $I_d = I_{d\text{теор}}$.

Отметим также, что при выводе уравнения (1) не учитывается диффузия в направлении оси x , т. е. считается, что перенос веществ вследствие диффузии пренебрежимо мал по сравнению с переносом вследствие потока электролита через электрод.

Как указывалось нами ранее [6], поляризационные кривые $P = P(I)$ жидкостного диффузионного электрода на значительном начальном участке прямолинейны. Благодаря этому существенным вопросом теории жидкостного диффузионного электрода становится определение начального наклона поляризационных кривых, т. е. начального поляризационного сопротивления

$$R_D = \lim_{I \rightarrow 0} \frac{dP}{dI}. \quad (4)$$

Заметим, что при $I \rightarrow 0$, $\varphi \rightarrow 0$ и, следовательно,

$$e^{\alpha\varphi/\Phi} \rightarrow 1 + \frac{\alpha}{\Phi} \varphi, \quad e^{-(1-\alpha)\varphi/\Phi} \rightarrow 1 - \frac{1-\alpha}{\Phi} \varphi,$$

а поэтому при достаточно малых I уравнение (1) может быть заменено уравнением:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_0j_0 \left\{ \left(1 - \frac{1}{R_0I_{d_a}} \frac{d\varphi}{dx}\right) \left(1 + \frac{\alpha}{\Phi} \varphi\right) - \left(1 + \frac{1}{R_0I_{d_k}} \frac{d\varphi}{dx}\right) \left(1 - \frac{(1-\alpha)\varphi}{\Phi}\right) \right\}, \quad (5)$$

что, после элементарного преобразования, дает

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_0j_0 \left\{ \frac{\varphi}{\Phi} - \frac{d\varphi}{dx} \frac{1}{R_0} \left(\frac{1}{I_{d_a}} + \frac{1}{I_{d_k}} \right) - \frac{d\varphi}{dx} \frac{\varphi}{\Phi} \frac{1}{R_0} \left(\frac{\alpha}{I_{d_a}} - \frac{1-\alpha}{I_{d_k}} \right) \right\}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является нелинейным дифференциальным уравнением второго порядка. Рассмотрим сначала один его частный случай, а имен-

но допустим, что кинетический коэффициент $\alpha = 1 - \alpha = 1/2$ (что часто встречается), и что исходные концентрации окислителя и восстановителя равны: $c_b^0 = c_o^0$. Тогда $I_{da} = I_{dk} = I_d$, последний член в правой части (6) превращается в ноль и уравнение (6) превращается в линейное дифференциальное уравнение второго порядка с постоянными коэффициентами:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} + \frac{2pj_0}{I_d} \frac{d\varphi}{dx} - \frac{pR_0j_0}{\Phi} \varphi = 0. \quad (7)$$

Общим решением этого уравнения, как известно, служит функция

$$\varphi = C_1 e^{r_1 x} + C_2 e^{r_2 x}, \quad (8)$$

где r_1 и r_2 — корни его характеристического уравнения, т. е.

$$r^2 + \frac{2pj_0}{I_d} r - \frac{pR_0j_0}{\Phi} = 0,$$

откуда

$$\begin{aligned} r_1 &= -\frac{pj_0}{I_d} + \sqrt{\frac{p^2j_0^2}{I_d^2} + \frac{pR_0j_0}{\Phi}} = -A + \sqrt{B}, \\ r_2 &= -\frac{pj_0}{I_d} - \sqrt{\frac{p^2j_0^2}{I_d^2} + \frac{pR_0j_0}{\Phi}} = -A - \sqrt{B}, \end{aligned} \quad (9)$$

где для краткости положено:

$$\frac{pj_0}{I_d} = A; \quad \frac{p^2j_0^2}{I_d^2} + \frac{pR_0j_0}{\Phi} = B.$$

Найдем C_1 и C_2 , удовлетворяющие граничным условиям. Из (2) и (8) имеем

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=0} &= C_1 r_1 + C_2 r_2 = 0, \\ \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=L} &= C_1 r_1 e^{r_1 L} + C_2 r_2 e^{r_2 L} = R_0 I, \end{aligned} \quad (11)$$

откуда

$$C_1 = + \frac{R_0 I}{r_1} \frac{1}{e^{r_1 L} - e^{r_2 L}}, \quad C_2 = - \frac{R_0 I}{r_2} \frac{1}{e^{r_1 L} - e^{r_2 L}}. \quad (12)$$

Подставляя (12) в (8), получим

$$\varphi = R_0 I \frac{(e^{r_1 x/r_1}) - (e^{r_2 x/r_2})}{e^{r_1 L} - e^{r_2 L}}. \quad (13)$$

Подставляя теперь в (13) значения r_1 и r_2 из (9) и произведя некоторые элементарные преобразования, получим

$$\varphi = R_0 I \frac{-A (e^{x\sqrt{B}} - e^{-x\sqrt{B}}) - \sqrt{B} (e^{x\sqrt{B}} + e^{-x\sqrt{B}})}{(e^{L\sqrt{B}} - e^{-L\sqrt{B}}) r_1 r_2}, \quad (13)$$

и так как $r_1 r_2 = -p R_0 j_0 / \Phi$ и $(e^y - e^{-y}) = 2 \operatorname{sh} y$, а $(e^y + e^{-y}) = 2 \operatorname{ch} y$, то окончательно

$$\varphi = I \frac{A \operatorname{sh}(x \sqrt{V \bar{B}}) + \sqrt{V \bar{B}} \operatorname{ch}(x \sqrt{V \bar{B}})}{\frac{p j_0}{\Phi} \operatorname{sh}(L \sqrt{V \bar{B}})} \quad (14)$$

Подставляя φ из (14) в (5), получаем формулу для распределения плотности тока по толщине жидкостного диффузионного электрода при малых I

$$i = I \frac{A \operatorname{sh}(x \sqrt{V \bar{B}}) + \sqrt{V \bar{B}} \operatorname{ch}(x \sqrt{V \bar{B}})}{p \operatorname{sh}(L \sqrt{V \bar{B}})} \quad (15)$$

Нас интересует

$$R_D = \left(\frac{dP}{dI} \right)_{I=0} = \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{d\varphi}{dI} \right)_{x=L}$$

Из (14):

$$\left(\frac{d\varphi}{dI} \right)_{x=L} = \frac{A \operatorname{sh}(L \sqrt{V \bar{B}}) + \sqrt{V \bar{B}} \operatorname{ch}(L \sqrt{V \bar{B}})}{\frac{p j_0}{\Phi} \operatorname{sh}(L \sqrt{V \bar{B}})} = \frac{\Phi}{p j_0} [A + \sqrt{V \bar{B}} \operatorname{cth}(L \sqrt{V \bar{B}})] \quad (16)$$

Подставляя в (16) значения A и B из (10), получим окончательную формулу для начального наклона поляризационной кривой жидкостного диффузионного электрода в случае $\alpha = 1/2$ и $I_{d\alpha} = I_{d\kappa} = I_d$:

$$R_D = \frac{\Phi}{I_d} + \sqrt{\frac{\Phi^2}{I_d^2} + \frac{R_0 \Phi}{p j_0}} \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\frac{p^2 j_0^2}{I_d^2} + \frac{p R_0 j_0}{\Phi}} \right) \quad (17)$$

Так как $I_d = cQ/\partial$, а $j_0 = j_0^0 c$, то формула (17) дает зависимость R_D от параметров j_0^0 , c и Q .

Из формулы (17) можно получить ряд интересных следствий.

При уменьшении скорости потока ($Q \rightarrow 0$), $I_d \rightarrow 0$, величина $L \sqrt{V \bar{B}}$, стоящая под знаком cth , стремится к ∞ и, следовательно, $\operatorname{cth}(L \sqrt{V \bar{B}}) \rightarrow 1$. С другой стороны, при $I_d \rightarrow 0$ величина $\Phi^2/I_d^2 \gg R_0 \Phi/pj_0$ и поэтому

$$(R_D)_{Q \rightarrow 0} \rightarrow \frac{2\Phi}{I_d} \quad (18)$$

т. е. начальная поляризация жидкостного диффузионного электрода начинает всецело определяться концентрационной поляризацией ξ (см. ниже). К тому же результату мы придем при уменьшении активационной поляризации, т. е. при $j_0 \rightarrow \infty$. Если $L \rightarrow \infty$, то $\operatorname{cth}(L \sqrt{V \bar{B}}) \rightarrow 1$ и

$$R_D \rightarrow \frac{\Phi}{I_d} + \sqrt{\frac{\Phi^2}{I_d^2} + \frac{R_0 \Phi}{p j_0}} \quad (19)$$

Если $Q \rightarrow \infty$, то $I_d \rightarrow \infty$ и $\operatorname{cth}(L \sqrt{V \bar{B}}) \rightarrow \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\frac{p R_0 j_0}{\Phi}} \right)$ или в обозначениях [6] к $\operatorname{cth}(aL)$, а величина $(R_D)_{Q \rightarrow \infty} = (R_D)_{\text{пред}}$

$$(R_D)_{\text{пред}} \rightarrow \sqrt{\frac{R_0 \Phi}{p j_0}} \operatorname{cth}(aL) = \frac{R_0 \operatorname{cth}(aL)}{a} \quad (20)$$

где $a = \sqrt{\frac{p R_0 j_0}{\Phi}}$.

Если и $Q \rightarrow \infty$ и $L \rightarrow \infty$, мы придем к формуле, выведенной Ксенжеком и Стендером [7] для пористого электрода бесконечной толщины без учета концентрационной поляризации.

Если теперь $L \rightarrow 0$, то $\text{cth}(aL) \rightarrow \frac{1}{aL}$ и

$$R_D \rightarrow \frac{R_o}{a^2 L} = \frac{R_o \Phi}{p R_o j_o L} = \frac{\Phi}{j_o p L}, \quad (21)$$

т. е. диффузионный электрод начинает вести себя, как плоский электрод поверхности pL , так как распределение тока по мере уменьшения L становится все более равномерным.

При помощи формул (14) и (20) из измерений φ_0 и P , проведенных в какой-либо точке прямолинейного участка предельной кривой, можно получить некоторые сведения о структуре пористого диффузионного электрода. А именно, из (14) следует, что при $I_d \rightarrow \infty$, т. е. при $A \rightarrow 0$:

$$\frac{P}{\varphi_0} = \text{ch}(aL), \quad (22)$$

откуда, при известном L , находится константа $a = \sqrt{p R_o j_o / \Phi}$, с другой стороны, из (20), зная a и $R_D = P/I$ (здесь I — ток, отнесенный к единице видимой поверхности электрода), получаем $R_o = R_D a \text{th}(aL)$. Наконец, зная a , R_o и j_o , находим периметр пор электрода

$$p = \frac{a^2 \Phi}{R_o j_o}. \quad (23)$$

Если средний эффективный радиус пор равен r , удельное сопротивление электролита равно ρ , а число пор на 1 см^2 равно n , то $p = n 2 \pi r$, а $\rho = R_o n \pi r^2$, откуда

$$r = \frac{2\rho}{R_o p} \text{ и } n = \frac{R_o p^2}{4 \pi \rho}. \quad (24)$$

Если теперь $I_{da} \neq I_{dR}$, то в формуле (17) вместо множителя $\frac{1}{I_d}$ следует везде писать $\frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dR}} \right)$. Для доказательства этого положения рассмотрим сначала концентрационную составляющую ξ общей поляризации.

Величина ξ на обеих поверхностях электрода всегда однозначно определена величинами I и Q , а именно

$$(\xi)_{x=0} = 0, \quad (25)$$

$$(\xi)_{x=L} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_B^0 c_o^L}{c_B^L c_o^0} = \Phi \ln \frac{1 + (I/I_{dR})}{1 - (I/I_{da})}. \quad (26)$$

Выражение (26) аналогично соответствующей формуле для обычной концентрационной поляризации гладкого электрода. Дифференцируя (26) по I и переходя к пределу при $I \rightarrow 0$, получим

$$\lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \xi}{\partial I} \right) = \Phi \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dR}} \right). \quad (27)$$

Полученное выражение также аналогично соответствующей формуле для гладкого электрода [8].

Таким образом, составляющая R_D , обусловленная концентрационной поляризацией, зависит только от расхода и концентраций и не зависит от величины активационной поляризации.

Так как

$$P = (\xi)_{x=L} + (\eta)_{x=L},$$

то

$$R_D = \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{dP}{dI} \right) = \lim_{I \rightarrow 0} \left[\left(\frac{d\xi}{dI} \right)_{x=L} + \left(\frac{d\eta}{dI} \right)_{x=L} \right], \quad (28)$$

или с учетом (27)

$$R_D = \Phi \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right) + \lim_{I \rightarrow 0} \left(\frac{d\eta}{dI} \right)_{x=L}. \quad (29)$$

При $j_0 \rightarrow \infty$, $\eta \rightarrow 0$ и $d\eta/dI \rightarrow 0$ и

$$R_D \rightarrow \Phi \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right), \quad (30)$$

что при $I_{da} = I_{dK}$ приводит к формуле (18).

Сравнивая (30) и (18), мы видим, что придем к тому же результату, если в (19) заменим Φ/I_d выражением $\frac{\Phi}{2} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right)$. Докажем те-

перь правильность этого положения в самом общем случае.

Во-первых, замечаем, что коэффициент при $\varphi \frac{d\varphi}{dx}$ в уравнении (6) может быть оценен следующим образом:

$$\frac{1}{R_0} \frac{1}{\Phi} \left(\frac{\alpha}{I_{da}} - \frac{(1-\alpha)}{I_{dK}} \right) < \frac{1}{\Phi} \frac{1}{R_0} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right), \quad (31)$$

откуда, если обозначим $\frac{1}{R_0} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right) = D$, то общий коэффициент при $d\varphi/dx$ в уравнении (6) может быть записан в виде

$$D \left(1 + \frac{\theta}{\Phi} \varphi \right) = D (1 + \theta \cdot 0,04\varphi), \quad (32)$$

где $\theta < 1$, а $\Phi = 25,6$.

Во-вторых, величины $d\varphi/dx$ и φ имеют один и тот же порядок малости при $I \rightarrow 0$, так как

$$\frac{d\varphi}{dx} = R_0 I_x, \quad (33)$$

а на прямолинейном участке $\varphi \sim I$, и $I_x \sim I$ и $I_x \leq I$. Итак, при $I \rightarrow 0$ коэффициент при $d\varphi/dx$ стремится к D , что и требовалось доказать.

Таким образом, наиболее общей формулой для начального коэффициента поляризационной кривой жидкостного диффузионного электрода толщины L при любых значениях Q , c_b^0 , c_0^0 , j_0 и α является формула

$$R_D = \frac{\Phi}{2} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right) + \sqrt{\frac{\Phi^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right)^2 + \frac{R_0 \Phi}{P j_0}} \times \\ \times \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\frac{P^2 j_0^2}{4} \left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dK}} \right)^2 + \frac{P R_0 j_0}{\Phi}} \right) \quad (34)$$

Для удобства расчетов уравнение (34) может быть записано, как

$$R_D = \frac{K}{Q} + \sqrt{\left(\frac{K}{Q}\right)^2 + \frac{R_0^2}{a^2}} \operatorname{cth} \left(L \sqrt{\left(\frac{K}{Q}\right)^2 \frac{a^4}{R_0^2} + a^2} \right) \quad (35)$$

где

$$K = \frac{\vartheta}{F} \left(\frac{1}{c_0^0} + \frac{1}{c_b^0} \right); R_0 = (R_D)_{\text{пред}} a \operatorname{th}(aL); a = \sqrt{pR_0 j_0 / \varphi}.$$

В качестве подтверждения правильности основных предпосылок, упоминаемых в начале этой статьи, приводим таблицу, показывающую соответствие вычисленных по формуле (34) и экспериментально измеренных значений R_D для платинового диффузионного электрода толщиной 0,08 см в 1N растворе H_2SO_4 , содержащем 0,00555 NFe^{2+} и 0,00465 NFe^{3+} для разных расходов Q .

Q , мл/мин	R_D , Ω вычисл. по (35)	R_D , Ω эксперимент
2,2	4,4	4,7
5,5	3,3	3,5
7,5	3,1	3,2
9,8	3,0	3,1
13,3	2,9	2,9
18,7	2,7	2,8
23,7	2,7	2,8
26,4	2,7	2,8
60	2,7	2,7

Установка для измерений описана в [6]. Для вычисления по формуле (35) взяты следующие экспериментальные данные.

На предельном прямолинейном участке (при $I = 1 \text{ mA}$)

$$P = 2,7 \text{ mV}, \varphi_0 = 1,8 \text{ mV}, (R_D)_{\text{пред}} = 2,7 \Omega,$$

тогда $P/\varphi_0 = 2,7/1,8 = \operatorname{ch}(aL)$, что при $L = 0,08 \text{ см}$ дает $a = 11,77$ и $R_0 = 23 \Omega$.

В заключение выражаем благодарность А. Н. Фрумкину и Н. С. Лидоренко за постоянное внимание и интерес к этой работе.

Выводы

1. Выведена общая формула, выражающая зависимость начального наклона поляризационных кривых окислительно-восстановительного жидкостного диффузионного электрода от скорости протока, концентрации активных веществ и константы тока обмена электродной реакции, а также от толщины электрода, периметра его пор и сопротивления электролита в порах. Выведенная формула находится в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными.

2. Показано, что в некоторых частных случаях ($L \rightarrow \infty$; $L \rightarrow 0$; $Q \rightarrow \infty$ и т. д.) общая формула приводит к известным ранее зависимостям.

3. Показано, что из измерений фронтальной и тыльной поляризаций, проведенных в какой-либо точке прямолинейного участка предельной кривой, можно получить некоторые сведения о структуре пористого диффузионного электрода.

Поступила
5.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. G. W. Heise, Trans. Electrochem. Soc., 75, 147, 1939.
2. A. Schmid, Final Report BIOS, Item 31, 1948.
3. И. Э. Бауслит, Г. З. Кирьяков, В. В. Стендер, Изв. АН КазССР, Сер. хим., 20, № 2, 1948.
4. A. M. Posner, Fuel, 34, 330, 1955.
5. A. M. Adams, Journ. Inst. Eng., 2, 7—13, 1956.
- Р. М. Перская, И. А. Зайденман, Докл. АН СССР, 115, 548, 1957.
- О. С. Ксенжек, В. В. Стендер, Докл. АН СССР, 107, 2, 1956.
- K. Vetter, Z. phys. Chem., 194, 284, 1950.

LIQUID DIFFUSION ELECTRODES. ON THE INITIAL SLOPE OF THE
POLARIZATION CURVES*I. A. Zaidenman, R. M. Perskaya (Moscow)*

S u m m a r y

A general formula has been derived, expressing the relationship between the initial slope of the polarization curves of a liquid redox diffusion electrode and the rate of flow, the concentration of the active compounds and the exchange current constants of the electrodic reaction, as well as the thickness of the electrode, the perimeter of its pores and the resistance of the electrolyte in the latter. The formula is in satisfactory agreement with the experimental data.

It has been shown that in some particular cases ($L \rightarrow \infty$, $L \rightarrow 0$, $Q \rightarrow \infty$, etc.) the general formula leads to previously known correlations.

It has been shown that from measurements of the frontal and rear polarization carried out at any point of the linear portion of the limiting curve some information may be obtained as to the structure of the porous diffusion electrode.
