

양극산화에 의한 다공성 알루미나 막의 제조 및 기체투과 특성

심 원·이창우·함영민[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 27일 접수, 1998년 11월 27일 채택)

Gas Permeation Characteristics of Microporous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation

Won Shim, Chang-Woo Lee, and Yeong-Min Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received July 27, 1998; accepted November 27, 1998)

요약: 기체투과 특성을 관찰하기 위해 양극산화에 의해 세공직경의 크기가 서로 다른 상부층과 하부층으로 이루어진 이중기하구조의 다공성 알루미나 막을 제조하였다. 양극산화는 황산 전해질 하에서 직류에 의한 정전류법으로 행하였으며, 양질의 막을 얻기 위해 열산화, 화학연마, 전해연마 등의 전처리를 한 후 양극산화를 행하였다. 양극산화에 의한 알루미나 막의 제조에서 세공직경은 전해질의 종류 및 농도, 전해 온도, 전류밀도 등에 의존하는데, 전류밀도를 극도로 낮추어 세공직경이 20 nm 이하인 상부층을 제조하고 전류밀도를 높여서 세공직경이 36 nm인 하부층을 제조하였다. 막의 두께는 전기량에 의해 조절되어 상부층의 두께는 약 6 μm 이었으며 하부층을 포함하는 막의 총 두께는 약 80~90 μm 로 제조되었다. 제조된 막은 가압법에 의한 기체투과 실험을 행하였다. 제조된 막의 기체투과 기구는 Knudsen 흐름을 따르는 것을 확인하였다.

Abstract: Porous alumina membrane with asymmetrical structure was prepared by anodic oxidation under constant DC current mode in aqueous solution of sulfuric acid. In order to produce membrane with improved properties, the aluminium plate was pre-treated with thermal oxidation, chemical polishing and electrochemical polishing before anodic oxidation. The thickness and pore diameter of the membrane were controlled by current density and charge density, respectively. The upper layer of 20 nm under of pore diameter was produced under very low current density while the lower layer of 36 nm pore diameter was produced under higher current density. The thickness of the membrane was about 80~90 μm and that of the upper layer was 6 μm . We found that the mechanism of gas permeation through the membrane depended on Knudsen diffusion.

Key words: Porous Alumina Membrane, Anodic Oxidation, Gas Permeation, Knudsen Flow

1. 서 론

막분리 공정은 증류, 흡착 및 추출과 같은 종래의 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 분리공정이 간단하면서 높은 분리 효율을 얻을 수 있는 장점을 지니고 있다. 따라서 막분리 공정은 촉매 기상반응 및 분리, 수소 생산 및 포집, 농축산소의 제조, 배기가스의 정화, 그리고 기타 가스의 분리 및 정제 공정에 이르기까지 광범위하게 응용될 수 있다. 이러한 많은 응용분야를 가지고 있음에도 불구하고 현재까지는 매우 한정된 범위에 국한되어져 왔다. 이는 종래에 주로 사용되어 온 고분자막들이 조업 온도, 압력, 용매와의 반응성 및 미생물에 의한 저항성 등과 같은 조건에 있어서 제한된 범위 안에서만 사용될 수 있기 때문이다. 반면, 무기막은 각 분야에서 요구되는 기계적, 열적, 화학적, 생화학적 안정성, 긴 사용 수명 및 세척과 재생의 용이함 등의 장점을 가지고 있지만, 비싼 가격, 깨지기 쉬운 취성, 낮은 분리 효율 등의 단점을 가지고 있다. 이에 이러한 단점을 보완할 수 있는 다양한 무기막의 개발에 대한 연구가 선행되어야 할 것이다. 또한 막분리 공정에서 상당한 비중

을 점유할 것으로 예상되는 기체분리나 막반응기에서 무기막의 경우, 고분자막에 비하여는 다른 물질이동 및 분리 기구의 규명과 아울러 초미세 세공과 좁은 분포를 갖고 있으면서 결함이 없는 막의 제조 방법과 분리 효율 향상을 위한 세공 표면 특성 개질 방법 등에 대해 연구되어야 할 것이다[1,2].

무기막의 제조에는 주로 침출법 (leaching), 소결법 (sintering), 졸-겔 코팅법 (sol-gel coating), 압출법 (extrusion) 및 캐스팅법 (casting), 동적 침적법 (dynamic deposition), 열분해법 및 양극산화법 등이 사용되어져 왔다[1]. 알루미늄의 양극산화는 표면처리 기술로 발명, 사용되어져 왔으나 양극산화한 피막에 세공이 존재하여 다공성 막으로 이용 가능성이 제기되면서 많은 연구가 진행되어져 왔다[3-9]. 양극산화에 의해 제조된 막은 세공이 없는 장벽 (barrier)형 피막과 세공이 잘 발달된 다공성 피막으로 분류될 수 있으며, 다공질 피막 형성 기구 (mechanism)는 Keller's model (육각주 모델), Murphy's model (콜로이드 모델), Wood's model 등 여러 이론으로 설명되고 있다[10,11]. 또한 양극산화에서 전해질의 농도와 양극산화 조건에 의하여 세공직경 (pore diameter)과 막의 두께를 쉽게 조절할 수 있으며, 처리방법이 간단하여 공업적으로 그 응용범위가 확대되고 있는 실정이다[3-9].

현재까지 양극산화에 의해 제조된 알루미나 막의 세공직경은 대

[†] 주 저자 (e-mail: yhahm@ns.dankook.ac.kr)

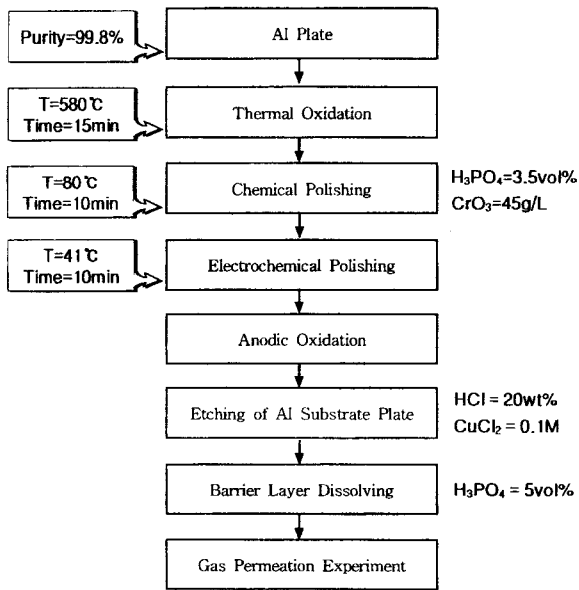


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedure.

약 20~200 nm의 범위이며, 수 nanometer의 세공직경을 갖는 막은 보고된 바 없다. 정전류법에 의한 양극산화에 의해 형성되는 세공직경은 전해질의 종류 및 농도, 온도, 전류밀도 등에 의해 조절할 수 있다[3-9]. 세공직경이 수 nanometer인 막은 전류밀도를 아주 낮게 유지하면 제조가 가능하지만, 막의 두께는 전기량에 의해 막의 두께가 결정되는데, 낮은 전류밀도에서는 기계적 강도를 유지할 수 있는 막의 두께로 제조되기 위하여 많은 반응시간이 요구되며, 또 긴 반응시간 동안 용해성이 있는 황산 등의 전해질에 노출되어 막에 화학용해작용이 발생하여 한계두께에 빨리 도달한다[4,5]. 따라서 본 연구에서는 직류에 의한 정전류법에 의해 양극산화를 행하여 세공직경이 수 nanometer인 다공성 알루미늄 막의 제조시 반응시간을 줄이고, 기계적 강도를 유지할 수 있는 막의 두께를 갖는 막의 제조를 위해 전류밀도를 극도로 낮추고 일정 전기량을 가한 후, 전류밀도를 높여 양극산화반응을 행하여, 상부층과 하부층으로 이루어진 이중기하구조의 막을 제조하여 기체투과 특성을 관찰하였다.

2. 실험

본 실험에서 기체투과 실험에 사용된 다공성 알루미늄 막의 제조의 전체적인 공정도는 Figure 1에 나타내었으며, 전처리, 양극산화 반응, 알루미늄 기판과 장벽층(barrier layer)의 용해를 통해 다공성 알루미늄 막을 제조한 후 기체투과실험을 행하였다.

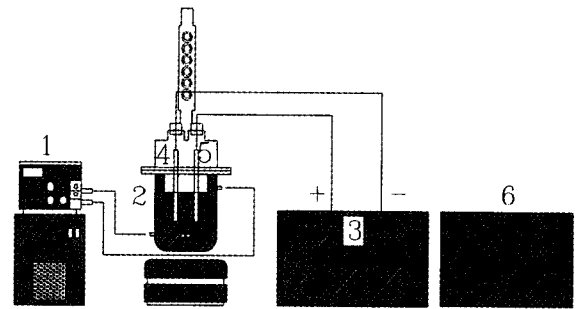
2.1. 막의 제조

2.1.1. 시료 및 시약

시판용 99.8%, 0.6 mm 두께의 순알루미늄(1080)판을 55×75 mm 크기로 절단하여 사용하였으며, 초순수 제조장치(Elga Stat사, UHQ II)에 의해 제조된 초순수를 사용하여 전해질 수용액을 제조하거나 시료를 세척하였으며, 각종 산은 덕산 또는 Junsei제 특급시약을 사용하였다.

2.1.2. 전처리

양극산화에 앞서 시료 표면의 불순물 제거를 위하여 아세톤으로



1. Circulator 2. Reactor 3. DC power supply
4. Cathode(Titanium) 5. Anode(Aluminum) 6. AVR

Figure 2. Experimental apparatus for preparation of anodic alumina membrane.

Table 1. Experimental Condition for Preparation of Anodic Alumina Membrane

Electrolyte	Temp. (°C)	Current Density (mA/cm ²)		Cumulative Charge (C/cm ²)	
		Low	High	Low	High
10 wt % H ₂ SO ₄	0	0.5~1.5	30	10.8	108

다음 후 초순수로 세척하였다. 보다 좋은 세공을 얻기 위하여 전처리 과정으로서 580 °C에서 15분간 열산화를 실시하고 시료 자체가 가지고 있는 표면의 거칠기와 자연 산화 피막의 제거를 위하여 3.5 vol % H₃PO₄에 45 g/L의 CrO₃을 첨가한 용액 중에서 80 °C로 10분간 화학연마를 실시한 후 H₃PO₄:H₂SO₄:H₂O (7:2:1) 용액에 35 g/L의 CrO₃을 첨가한 용액에서 41 °C로 유지하면서 100 mA/cm²의 전류 밀도로 10분간 전해연마 후 시료의 한쪽 면을 원형의 형태로 양극산화시키기 위하여 실리콘 (silicone)으로 시료의 반응면만을 남기고 봉합(sealing)하였다.

2.1.3. 양극산화

양극산화반응을 위한 실험장치는 Figure 2에 나타내었으며, 직류에 의한 정전류법을 이용하였다. 양극산화반응에서 전해질은 10 wt %의 황산을 사용하였으며, 반응온도는 0 °C로 유지하였다. 반응기 내의 온도를 균일하게 유지시키기 위해 저온순환수조를 이용하여 이중관반응기에 에탄올 수용액을 순환시키고, 양극산화반응시 동반되는 열을 효과적으로 제거하고자 자석교반기(magnetic stirrer)를 이용하여 교반하였으며, 상대 전극으로 티타늄을 사용하고 전극간의 거리는 5 cm로 양극산화반응을 실시하였다. 수 nanometer의 세공직경을 갖는 상부층과 수십 nanometer의 세공직경을 갖는 하부층이 함께 존재하는 이중기하구조의 다공성 막을 제조하기 위한 실험조건은 Table 1에 제시된 바와 같이 전류밀도 0.5, 1.0, 1.5 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량으로 양극산화 후, 전류밀도를 30 mA/cm²로 높여 108 C/cm²의 전기량을 가하여 양극산화를 행하였다.

2.1.4. 알루미늄 기판 및 장벽층의 용해

양극산화를 마친 시편으로부터 알루미늄 막을 분리하기 위하여 0.1 M CuCl₂에 20 wt % HCl을 첨가한 용액에 넣고 에칭(etching)하여 알루미늄 기판을 용해시킨 후, 상부층과 하부층의 이중기하구조로 제조된 다공성 알루미늄 막만의 기체투과 특성을 관찰하기 위하여 양극산화반응 초기에 형성되어 막 뒷면에 존재하는 장벽층

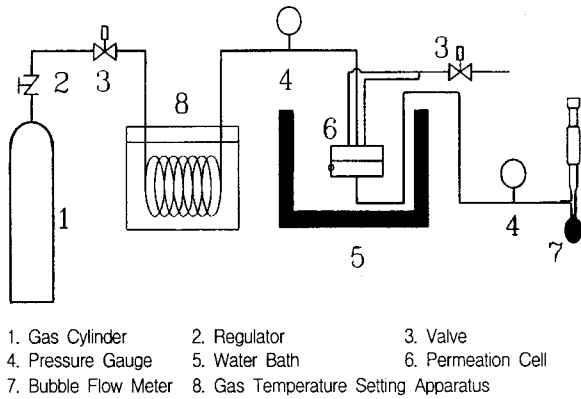


Figure 3. Experimental apparatus for gas permeation.

을 5 vol % H₃PO₄ 수용액에 용해시켜 막을 제조하였다.

2.2. 기체 투과 실험

기체투과실험을 위한 실험장치는 Figure 3과 같다. 기체는 산소와 질소를 사용하여 가압법으로 투과 실험을 행하였다. 기체는 실린더로부터 압력과 온도가 조절되어 유입되며, 밸브와 압력 게이지를 통해 일정압력으로 유지하였다. 고압부로부터 유입된 기체는 투과셀 속의 막을 투과하여 상압상태의 투과부로 나오며, 투과된 기체의 양은 비눗방울 유량계 (bubble flowmeter)를 이용하여 측정하였다. 투과셀은 막의 하단부에 다공성 지지판을 설치하고, O-ring을 부착하여 기체 유출을 방지하였다. 투과실험조건은 5 cm²의 유효 셀면적, 20~200 kPa의 압력, 300 K의 온도이며, 투과기체의 측정은 정상상태에 도달하도록 충분한 시간이 경과한 후에 수행하였다. 본 연구에서 기체투과실험에 따른 선속 (F, flux)는,

$$F = \frac{n}{A t}$$

에 의해 계산되었고, 여기서 n은 투과기체의 몰수 [mol], A는 투과면적 [m²], t는 투과시간 [s]이며, 투과도 (Q, permeability) [μm³-mol/m²-s-kPa]는,

$$Q = \frac{F l}{\Delta P}$$

로 계산되었고, 여기서 F는 선속 [mol/m²-s], l은 막의 두께 [μm], ΔP는 막 사이의 압력차 [kPa]이며, 그리고 선택도 (S, Selectivity)는 질소의 투과도 (Q_{N₂})와 산소의 투과도 (Q_{O₂})의 비, 즉,

$$S = \frac{Q_{N_2}}{Q_{O_2}}$$

에 의해 계산되었다.

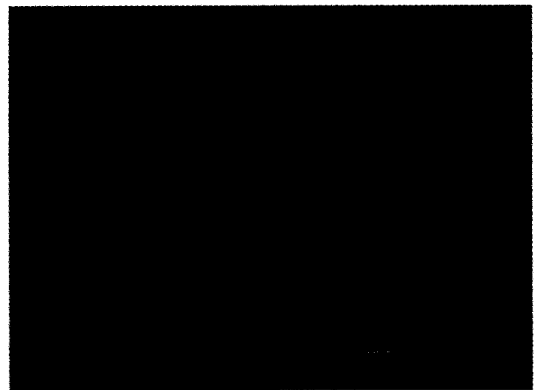
2.3. 기기 분석

2.3.1. 주사 전자 현미경(SEM) 분석

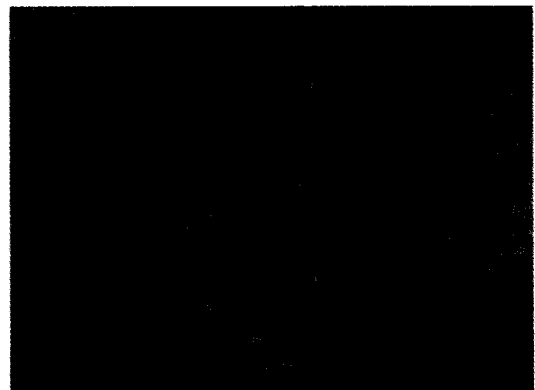
제조된 알루미나 막의 세공 직경과 막의 두께 및 기하 구조를 살펴보기 위해 주사 전자 현미경 (SEM, JEOL Co., JSM-5800)을 이용하여 촬영 후 사진을 관찰하였다.

2.3.2. 막의 세공 직경과 분포 측정

제조된 알루미나 막의 상부층의 세공 직경과 분포를 확인하고자



(a)



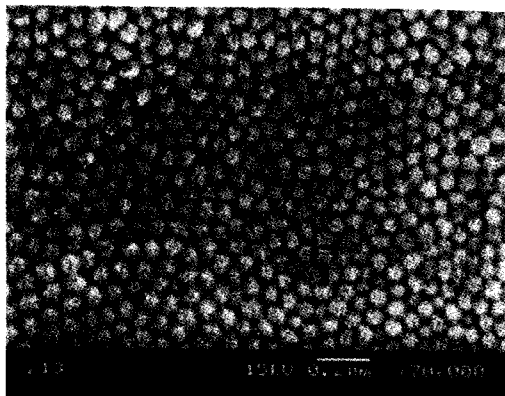
(b)



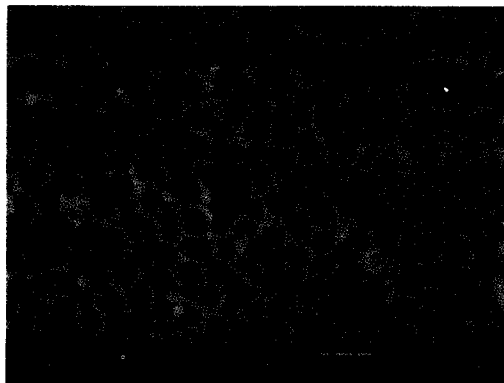
(c)

Figure 4. SEM photographs of surface of anodic alumina membrane: (a) Membrane by 0.5 mA/cm² of low current density; (b) Membrane by 1.0 mA/cm² of low current density; (c) Membrane by 1.5 mA/cm² of low current density

입도분포 측정장치 (Micromeritics Co., ASAP 2010)를 사용하여 BET법으로 측정하였다. 시료는 120 °C로 유지되는 건조기 (dry oven)에서 24시간 건조 후 0.2 g 정도를 평량하여 시험관 (sample tube)에 넣고 350 °C로 유지시키면서 압력이 10 μmHg 이하에서 탈기 (degassing)를 완료하였으며 시험관을 분석부 (analysis port)로 옮겨 질소기체 (N₂)의 흡·탈착에 의한 흡착등온선을 얻었다. BJH법에 의해 탈착 과정에서 세공 직경을 얻었다.



(a)



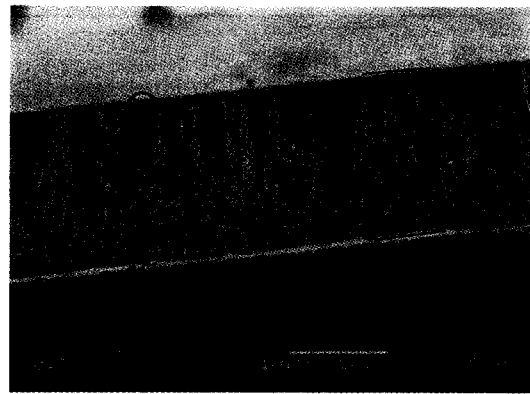
(b)

Figure 5. SEM photographs of backside of membrane by 1.0 mA/cm² of low current density: (a) Before dissolution of barrier layer; (b) After dissolution of barrier layer.

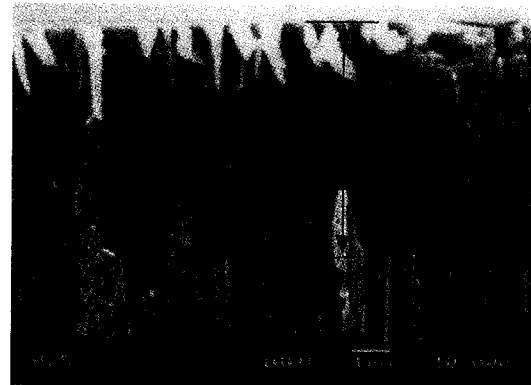
3. 결과 및 고찰

3.1. 막의 특성

순알루미늄의 양극산화법에 의한 막의 제조에서 10 wt % H₂SO₄ 전해질, 반응온도 0 °C의 조건으로 전류밀도를 각각 0.5, 1.0, 1.5 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량을 가하여 상부층을 제조한 후, 수 nanometer의 세공직경을 갖는 막의 기계적 강도를 향상과 제조시간의 단축을 목적으로 전류밀도를 30 mA/cm²로 높이고 전기량 108 C/cm²를 가하여 세공성 막을 제조하여 세공직경이 서로 다른 상부층과 하부층으로 이루어진 이중 기하구조를 가지는 다공성 알루미늄 막을 얻었다. 각 조건에서 이렇게 제조된 막의 상부층 표면의 SEM 사진을 Figure 4에 나타내었으며, 저전류밀도 0.5 mA/cm²에서 제조된 상부층의 세공직경은 Figure 4(a)의 SEM 사진으로 확인할 수 없어서 BET 분석을 한 결과 약 3 nm임을 알 수 있었다. Figure 4(b)는 저전류밀도 1.0 mA/cm²에서 제조된 막의 표면으로서 세공직경이 약 9 nm의 세공을 확인할 수 있었다. Figure 4(c)의 저전류밀도 1.5 mA/cm²에서는 약 20 nm의 세공직경을 갖는 다공성 알루미늄 막이 제조되었다. Figure 4(a)~(c)에서 보는 바와 같이 저전류밀도의 값이 커짐에 따라 제조된 상부층의 세공 직경이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 정전류법의 양극산화반응에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조에서 전류밀도가 아주 낮은 범위에서도 세공직경은 전류밀도에 비례하며, 전류밀도에 따라 상부층의 세공직경을 조절할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 6. SEM photographs of cross-section of anodic alumina membrane [0.5 mA/cm²]: (a) Total thickness; (b) Thickness of surface layer.

Figure 5(a)는 10 wt % 황산전해질, 반응온도 0 °C, 전류밀도 1.0 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량을 가한 후, 전류밀도를 30 mA/cm²로 높이고 전기량 108 C/cm²를 가하여 제조된 알루미늄 막의 뒷면 SEM 사진으로, 양극산화반응 초기에 생성된 장벽층(barrier layer)이 세공을 막고 있는 것을 볼 수 있다. 따라서 원활한 기체투과를 위하여 장벽층을 녹여낼 필요가 있다. Figure 5(b)는 장벽층을 녹인 후의 막의 하부층 SEM 사진으로 세공 직경이 약 36 nm인 세공층임을 확인할 수 있었다. 정전류법의 양극산화반응에 의한 다공성 알루미늄 막의 제조에서 저전류밀도로 양극산화하여 상부층이 제조된 상태로 전류밀도를 높여서 양극산화를 행하여 보다 큰 세공직경의 하부층을 갖는 이중기하구조의 막을 제조하는 것이 가능하였다.

저전류밀도 0.5 mA/cm²에서 제조된 알루미늄 막의 단면 SEM 사진을 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 전체 막의 두께는 약 82 μm로 제조되었고, 상부층을 확대한 사진인 Figure 6(b)에서는 저전류밀도에서 제조된 막 상부층과 전류밀도 30 mA/cm²에서 제조된 막 하부층의 경계를 확인할 수 있었으며, 전류밀도 1.0 mA/cm²에서 10.8 C/cm²의 전기량을 가하여 생성된 막의 두께는 약 6 μm임을 확인하였다. 상부층의 아래에 형성된 하부층의 세공은 직선형태로 발달되어 있었으며 전체적으로 이중 기하구조의 다공성 막임을 막의 단면 SEM 사진으로 확인할 수 있었다.

상부층의 세공직경의 측정을 위하여 BET 분석한 결과 중 저전

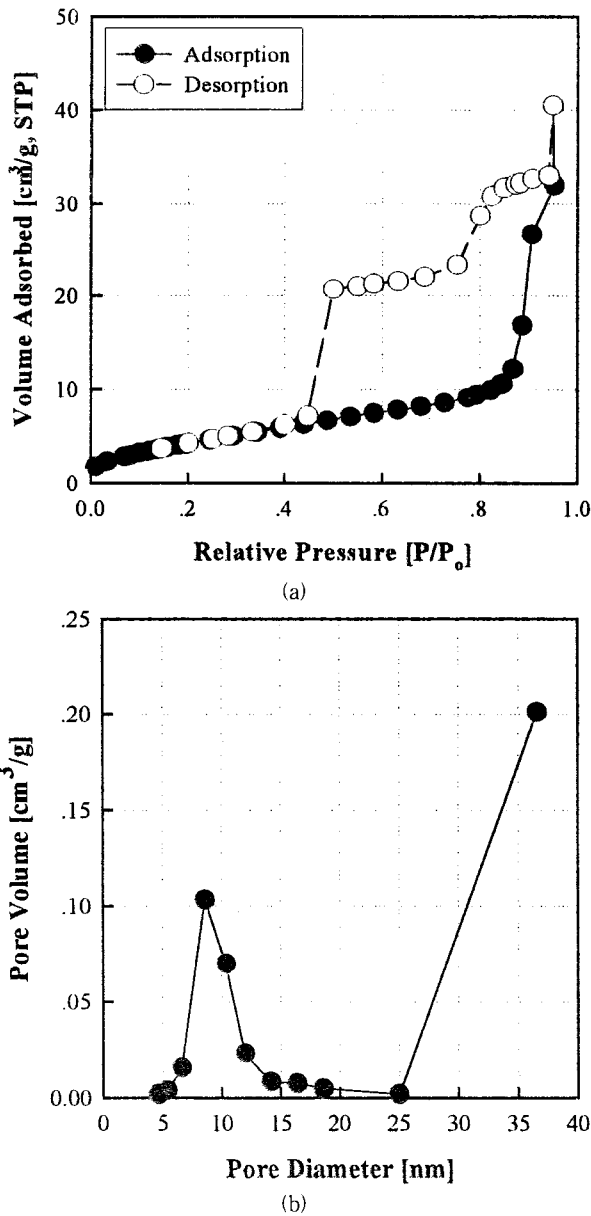


Figure 7. BET isotherm and pore distribution of alumina membrane [1.0 mA/cm²].

류밀도 1.0 mA/cm²의 경우를 Figure 7에 보였다. Figure 6에서 확인하였지만 Figure 7(a)의 BET 흡착등온선의 이력곡선 (hysteresis loop)의 형태로부터 세공이 직선의 관형 구조임과 2종의 크기로 발달된 세공 (bimodal micropores)이 발달해 있음을 알 수 있었다[12]. Figure 7(b)에서 BJH법에 의해 얻어진 세공직경의 분포를 통하여서도 약 9 nm의 평균세공크기와 약 35~40 nm로 예상되는 세공크기를 갖는 이중기하구조의 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Table 2에 제시한 SEM과 BET 분석을 통해 얻은 결과를 살펴보면, 0.5~1.5 mA/cm²의 전류밀도에서 제조된 막의 상부층은 세공직경 3~20 nm 범위가었고 두께는 약 6 μm 내외로 큰 차이가 없었다. 또한 상부층과 하부층을 합한 막의 총 두께는 80~90 μm로 제조되었다.

본 연구에서 예상한 바대로 양극산화 반응에서 전류밀도의 조절에 의하여 세공직경이 nanometer 크기인 다공성 알루미나 막은 제

Table 2. Pore Diameter and Thickness of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation

Current Density [mA/cm ²]	0.5	1.0	1.5	
Pore Diameter of Upper Layer [nm]	3	9	20	
Thickness [μm]	Upper Layer	6.1	6.1	6.5
	Total	82.3	87.9	90.1

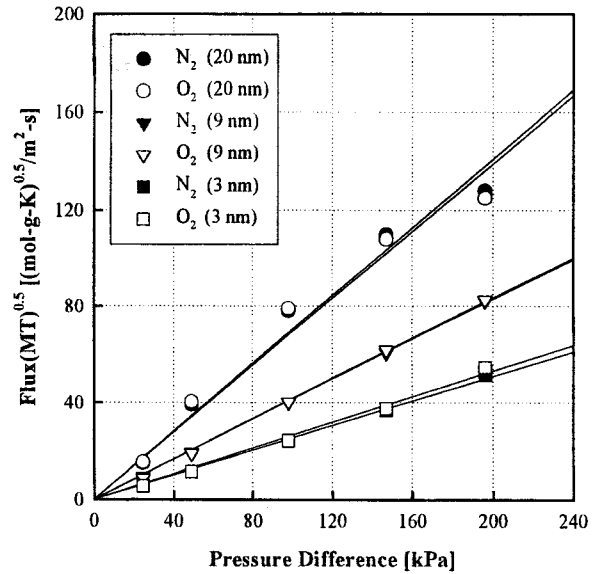


Figure 8. Plot of $F \times \sqrt{MT}$ with various pressure.

조할 수 있었으며, 반응 도중 전류밀도의 조작으로 세공직경의 크기가 서로 다른 상부층과 하부층으로 이루어진 이중기하구조의 다공성 알루미나 막의 제조가 가능하였고, 저전류밀도의 조절로 상부층에서의 세공직경의 크기 조절이 가능하였다.

3.2. 기체 투과 특성

각 조건에서 제조된 알루미나 막의 기체투과실험은 산소와 질소를 이용하여 투과부가 상압으로 유지되는 가압법에 의해 행하였으며, Figures 8~10의 결과를 얻었다.

Figure 8은 막사이의 압력차에 따른 투과기체의 flux에 \sqrt{MT} 을 곱하여 얻은 결과이다. 각각의 막에서 flux는 압력차에 비례하여 증가하고 있으며, 또한 $(Flux \sqrt{MT})$ 가 압력차에 비례하는 직선을 이루고 있는데 이는 flux가 \sqrt{MT} 에 비례하는 Knudsen 흐름을 따르고 있는 것을 확인할 수 있다.

또한 Figure 9에 나타난 투과도 결과를 보면, 세공직경의 증가에 따라 투과도가 증가하고 있으며, 실험에 적용된 압력차 범위내에서 제조된 막의 투과도는 압력차에 거의 영향을 받지 않는다. 이 또한 Knudsen 흐름을 따르고 있음을 반영하고 있다.

Figure 10에서 보는 바와 같이 이론선택도는 분자량의 제공근의 비($\sqrt{M_{O_2}/M_{N_2}} \cong 1.069$)로써 계산되어지는 Knudsen 이론선택도의 기준선을 긋고 실험에서 얻은 선택도와 함께 도시하여 비교한 결과 Knudsen 이론선택도에 근접한 결과를 얻었다.

이상의 기체투과실험 결과로부터 각 조건의 막은 Knudsen flow를 잘 따르는 것으로 확인되었으며, 이들 막은 Knudsen 투과선택

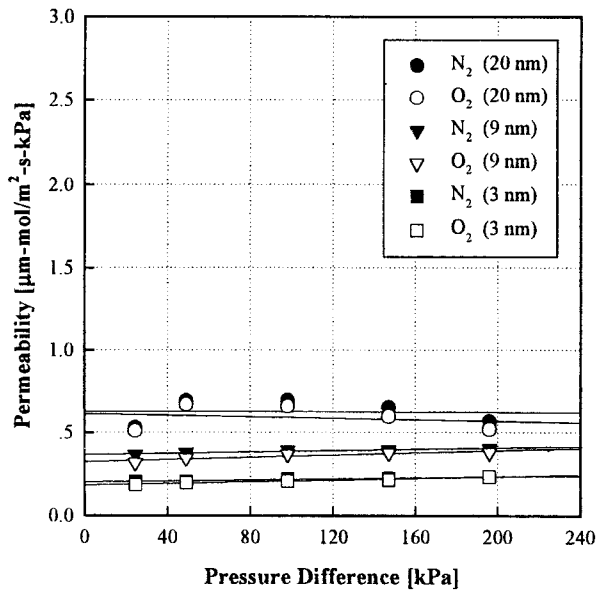


Figure 9. Permeability of the porous alumina membrane.

도를 요구하는 기체분리나 막반응기에 활용 가능할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구의 결과로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 황산전해질하의 양극산화반응에서 전류밀도를 1.0 mA/cm² 이하로 낮게 유지하여 세공직경이 nanometer 크기인 다공성 알루미늄 막의 제조가 가능하였다.
- 2) 양극산화반응시 아주 낮은 전류밀도에서도 전류밀도가 증가함에 따라 세공직경이 증가함을 확인하였으며, 저전류밀도의 조절로 세공직경의 조절이 가능하였다.
- 3) 양극산화 반응 중 전류밀도를 저전류밀도에서 고전류밀도로 조작함으로써 상부층과 하부층의 연속된 이중 기하구조의 다공성 알루미늄 막을 제조할 수 있었다.
- 4) 기체투과 실험 결과 제조된 다공성 알루미늄 막의 기체투과 기구는 Knudsen flow를 따르는 것을 알 수 있었다.
- 5) 제조된 막의 선택도는 Knudsen의 이론선택도에 근접한 결과를 얻었다.

이상의 결론으로부터 이들 막은 Knudsen 투과선택도가 요구되는 기체분리나 막반응기에 활용 가능할 것으로 사료된다.

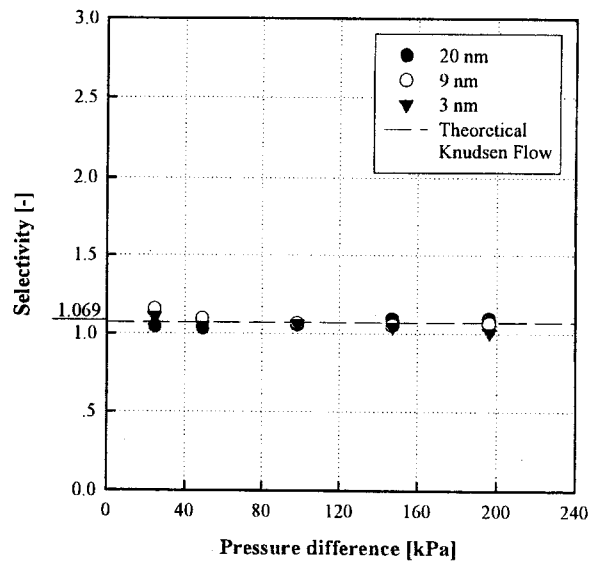


Figure 10. Comparison of theoretical and experimental selectivity values for porous alumina membrane.

참 고 문 헌

1. 한국막학회, "막분리" (1996).
2. S. T. Hwang, K. Kammermeyer, "Membranes in Separation" (1984).
3. N. Itoh, K. Kato, T. Tsuji and M. Hongo, *J. Membrane Sci.*, **117**, 189(1996).
4. C. W. Lee, Y. Lee, H. S. Kang, Y. H. Chang, Y. H. Hong, and Y. M. Hahm, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 1030(1998).
5. Y. H. Jang, C. W. Lee, Y. M. Hahm, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 653(1998).
6. Y. Kobayashi, K. Iwasaki, T. Kyodani, A. Tomita, *J. Materials Sci.*, **31**, 6185(1996).
7. K. Itaya, S. Sugawara, K. Arai and S. Saito, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **17**, 514(1984).
8. S. K. Dalvie and R. E. Baltus, *J. Membrane Sci.*, **71**, 247 (1992).
9. A. W. Smith, *J. Electrochem. Sci.*, **120**, 1068(1973).
10. F. Keller, M. S. Hunter and D. L. Robinson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
11. J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, *Proc. Royal Soc. London*, **A317**, 511(1970).
12. T. Allen, "Particle Size Measurement", 4th Ed., 629(1990).