

황산전해액에서 양극산화에 의한 알루미나 막 제조에 관한 연구

김 현 · 장 윤 호 · 함 영 민*

인하대학교 공과대학 화학공학과, *단국대학교 공과대학 화학공학과
(1997년 4월 17일 접수, 1997년 8월 12일 채택)

Study on the Synthesis of Alumina Membrane by Anodization in Sulfuric Acid

Hyun Kim, Yoon Ho Chang, and Yeong Min Hahm*

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Inchon 402-751, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

(Received April 17, 1997, Accepted August 12, 1997)

요약 : 본 실험에서는 황산용액에서 전기화학적으로 금속 알루미늄판을 양극산화하여 원통형 세공구조를 갖고 있는 alumina막을 형성시켰다. 양극화에 사용된 알루미늄 시료는 전해연마, 화학연마 및 열산화와 같은 전처리 공정을 거쳐서 준비하였으며, 형성된 알루미나막의 세공분포와 두께 등을 SEM과 BET를 사용하여 조사하였다. 그 결과 산화피막이 Keller모델과 같은 기하 구조로 이루어져 있으며, 균일한 세공분포를 지니고 있음을 볼 수 있었다. 그리고 산화막의 세공크기와 두께는 황산전해질의 농도, 반응온도 그리고 전류밀도와 같은 양극산화 공정변수에 의존함을 알수 있었다.

Abstract : The experiment was carried out to fabricate alumina membrane which has a cylindrical pore structure by anodizing aluminium plate in sulfuric acid solution with the electrochemical technique. The aluminium plate for anodizing was prepared by the pretreatment process such as chemical, electro-polishing and thermal treatment. The pore size distribution and the film thickness of alumina membrane were investigated by the implementation of scanning electron microscope(SEM) and BET method. The results show that the oxide film has a geometrical structures like a Keller model and that the membrane has a uniform pore distribution. The pore size and the oxide film thickness are dependent on the anodizing process variables such as the electrolyte concentration, the reation temperature and the anodizing current density.

1. 서 론

알루미늄을 전기 화학적인 방법으로 처리하여 자연산화 피막보다 더 두꺼운 양질의 알루미나 산화피막을 형성시킬 수 있는 양극산화법은 알루미늄을 보다 다양한 용도의 금속재료로 개발하기 위한 기술의 하나로 이러한 양극산화 기술은 오래 전부터 공업적으로 활용하기 위한 연구가 많이 이루어져 왔다[1-4].

일반적으로 알루미늄을 양극산화한 알루미나의 결정구조는 구조가 매우 치밀하며 세공을 갖고 있지 않는 barrier 층과 세공이 잘 발달된 porous 층으로 나눌 수 있다[5, 6]. 따라서 알루미늄 기판 위에 양극산화시켜 알루미나 층을 형성시킨 후, 금속 기판과 barrier 층을 용해 제거시키면 미세한 세공을 갖고 있는 porous 층으로 이루어진 무기막의 일종인 알루미나 막을 얻을 수가 있다. 이와 같이 양극산화에 의해 얻어지는 알

루미나 막은 비표면적이 매우 큰 Al_2O_3 형태의 결정구조를 갖고 있어서 공업 측면의 담체로 사용하기에 적합한 재료라 할 수 있다.

알루미늄의 양극산화 기술은 오래 전부터 연구되기 시작하여 1923년부터 부분적으로 산업에 이용되기 시작하였다. Keller등[7]은 황산, 크롬산, 인산, 옥살산을 전해질로 이용하여 양극산화를 행하였고, 그 결과 양극산화에 의해 제조한 알루미나 막은 barrier형과 porous형의 이중구조를 이루고 있으며, 전해질의 종류에 따라 barrier 층과 porous 층을 형성할 수 있는 전해질과 barrier 층과 porous 층을 형성할 수 있는 전해질이 있다는 것을 밝혀 내었다. 그리고 형성의 메카니즘에 대해서는 다음과 같이 설명하였다. 먼저 용매의 용해작용이 한 점에서 발생하게 되면 이 지점의 산화물의 두께가 감소하게 된다. 그 후 산화물의 두께 감소에 대한 역작용으로 전류가 이 산화층을 다시 복원시키기 위해서 전류의 집중이 발생하여 그 지점의 온도 상승 현상을 나타낸다. 이때 온도 상승으로 인한 전해

질의 활성의 증가로 용해작용이 증가하므로 산화물의 용해는 더 크게 나타나고 이와 같은 국부적인 용해작용과 산화층을 생성시키는 전류 집중현상으로 인해 알루미늄 표면에 세공을 형성하게 된다고 알려져 있다. 그 후, 많은 연구자들에 의해 양극산화에 대한 연구가 활발하게 진행되어 알루미늄 표면의 불균일성 혹은 부분적인 온도 상승효과의 영향 등으로 인한 세공의 핵이 형성된다는 이론이 제시되기도 하였다[8-10].

Alwitt 등[8]은 초기 결정성 $\text{Al}_2^{16}\text{O}_3$ (γ' -알루미나 구조)를 알루미늄에 형성시킨 후, 양극산화로 무결정성 $\text{Al}_2^{18}\text{O}_3$ 을 형성시켜 nuclear microanalysis 기술을 이용하여 ^{16}O 와 ^{18}O 의 농도를 측정하여 ^{18}O 의 알루미나 두께에 따른 농도변화를 관찰하여 결정성 알루미나는 $\gamma'\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 구성되어 있으며 상대적으로 잘 배열되어 있는 격자를 가지고 있으므로 무결정성 알루미나에서 보다 산소의 전이가 어렵다는 것을 관찰하였고 따라서 낮은 이온 전도성을 나타낸을 밝혔다.

Murphy 등[9]은 보다 공업적으로 응용이 뛰어난 양극산화 피막을 개발하고 산화물 성장과 세공을 막는 메카니즘을 보다 잘 이해하기 위해 황산을 전해질로 이용한 양극산화에서 얻어진 porous 알루미나 피막과 세공을 니켈 아세테이트와 이크롬 전해조에서 세공을 막은 알루미나 피막을 비교하여 피막의 특성과 화학적인 성분을 조사하였다.

최근에는 Kleinke와 Teschke[10]는 막과 전해질사이의 계면 내에서 알루미늄 이온의 농도는 양극산화 표면에 침전막이 생성될 때까지 증가하고 반응 생성물은 침전된 막을 통해 확산되며, cell 형성 메카니즘은 산화 피막과 전해용액의 계면 장력의 부분적인 변화로 유발되는 전해용액의 농도의 불균일성과 밀접한 관계가 있다고 보고하였으며, 전해속도의 차가 계면에서의 장력구배를 일으키므로 이로 인해 알루미나 산화막에 세공을 형성시킨다고 제안한 바도 있다.

본 연구에서는 황산 전해액 하에서 알루미나 막을 형성시켜 다공질막을 형성시키는 실험을 통해서 전류나 전해질의 농도, 전해질의 온도 변화에 따라서 생성된 세공의 크기 변화와 세공 분포를 조사하고, 전류 변화에 따른 세공 크기의 변화를 고찰함으로써 형성된 알루미나 막을 공업적으로 활용할 수 있는 가능성을 조사하였다.

2. 알루미나 막의 구조와 특성

알루미늄을 양극으로 하여 일정한 전해액에서 적정 조건으로 분극을 할 경우 자연산화 피막보다 두꺼운 피막이 형성되는데, 이와 같은 양극산화에 의해 제조한 알루미나의 다공질 산화피막은 Fig. 1과 같은 Keller 모델로 형성되어 있다고 알려져 있다. 그럼에서와 같이 알루미나의 다공질 산화피막은 barrier층과 porous층으로 이루어져 있고, porous층은 육각형의 cell내에 세공이 존재하고 세공은 산화 피막의 표면까지 확장되어 있다는 것을 볼 수 있다[7].

양극산화에 의한 알루미나 산화 피막의 성장은 barrier층의 두께에 의해 결정되어지고, 피막형성 속도는 초기 피막형성 후부터 거의 변화하지 않지만, 용해속도는 세공 밑바닥의 만곡부의 반경의 감소와 반비례 해서 증가한다고 알려져 있다[7]. 그러므로 세공 밑바닥의 만곡부의 반경이 감소함에 따라서 피막

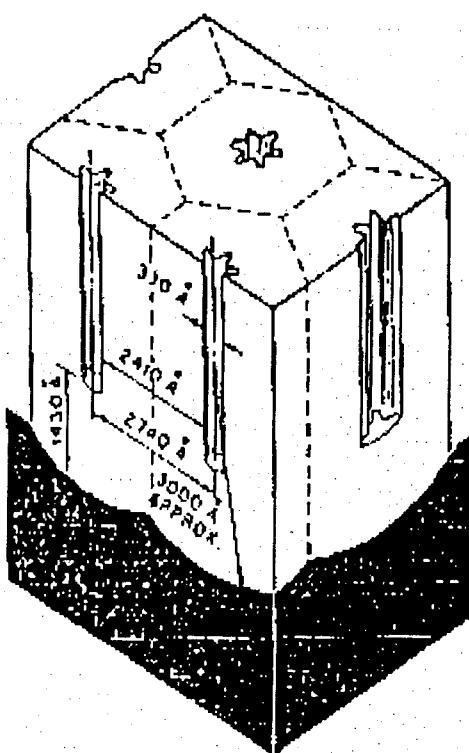


Fig. 1. Keller model of alumina.

의 용해 속도는 오히려 증가하여 세공반경을 커지게 한다. 그러나 만곡부의 반경이 너무 커지면 오히려 용해 속도가 느려져 세공은 반경이 감소하는 경향을 보인다고 알려져 있다. 따라서 일정한 전위하에서 양극산화시킬 경우 세공반경이 같은 알루미나 막을 형성시킬 수 있게 된다.

3. 실험

3.1. 실험방법

본 실험에서는 역삼투압법을 이용한 초순수 제조장치를 통과시킨 중류수를 사용하였으며 사용한 약품은 Junsei 또는 Baker제 특급시약을 사용하였다. DC power supply는 자체 제작한 것으로 동전량계를 사용한 calibration을 거친 후, 사용하였다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 Immersion circulator를 사용하여 온도를 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 로 조절하여 Fig. 2와 같은 방법으로 실행하였다.

3.2. 시료 및 전처리

99.8%의 시판용 알루미늄원판을 $30 \times 30 \times 0.7 \text{ mm}^3$ 로 자른 후, 2000 Kg/cm^2 의 압력으로 2 hr 동안 유지하여, 평평한 시료판을 만들어 양극산화용 알루미늄 양극을 사용하였다. 금속 알루미늄을 먼저 세정제로 시료의 표면에 있는 불순물을 제거한 다음, 인산과 크롬산 혼합용액으로 80°C 에서 화학적 연마를 행하였다. 그후 인산과 황산의 혼합용액에 소량의 크롬산을 첨가한 전해액하에서 2.87 A의 전류로 약 10분간 전해연마시킨 다

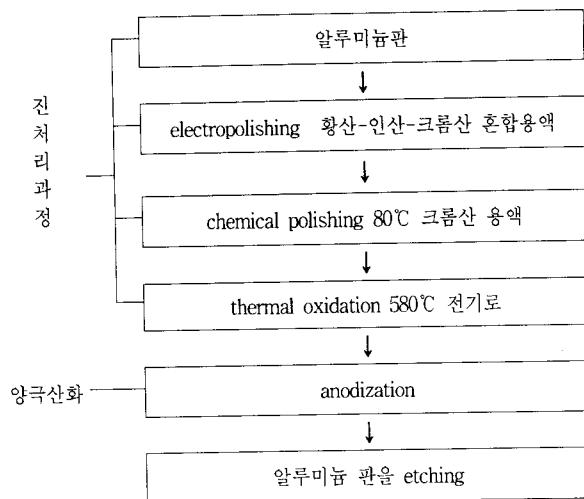


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

음 열처리하여 양극산화용 알루미늄 시료를 준비하였다.

3.3. 양극산화반응

황산의 농도 5 wt%~20 wt%까지, 전해액의 온도 7°C~76°C 까지, 전류 1 A/cm²~30 A/cm² 범위내에서 양극산화를 행하여 알루미늄판상에 알루미나 막을 형성시켰다. 양극산화시 전기량은 2500 coulomb으로 동일한 전기량을 기하였고, 확산에 의한 영향을 제거하기 위하여 동일한 속도로 교반을 하여 양극산화를 시행하였다.

양극산화의 조건의 설정은 먼저 온도를 고정시켜 전류밀도와 전해액의 농도를 변화시키며, 양극산화를 시행하였고 그 다음 온도를 바꾸어 고정시키고, 전류와 전해액의 농도를 변화하면서 실험을 행하였다. 본 실험에서는 반응기내의 온도를 일정하게 유지시키기 위해 이중관 반응기를 통해 냉각수를 순환시켰다. 양극에는 알루미늄 기판을 사용하고, 음극에는 티타늄을 사용하였다 또한 반응기 내부의 온도를 균일하게 유지하기 위해 교반 시켰다.

3.4. 알루미나 막의 분석

실험을 통해서 제조한 알루미나 막의 세공 및 결정구조를 조사하기 위해 주사전자현미경(SEM, Hitach, X-650)으로 촬영한 후 image analyser로 분석하였다. 세공의 크기 및 부피는 BET(Micrometrics, ASAP-2000)로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 온도의 영향

본 실험에서는 알루미나 막의 형성의 중요한 인자중의 하나인 전해액의 온도 영향을 조사하기 위해 전해액의 온도를 7~90°C 까지 변화시켜 실험을 행하였으며 SEM으로 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3 (a)는 전해액 온도 90°C, 전해액의 농도 20 wt%, 전류밀도 30 mA/cm²에서 얻은 결과로서 전해액의 온도가 높은 경우 산화반응이 빠르게 진행하지만 황산용액에 의한 막의 용해 작용이 크게 증가하므로 양극산화에

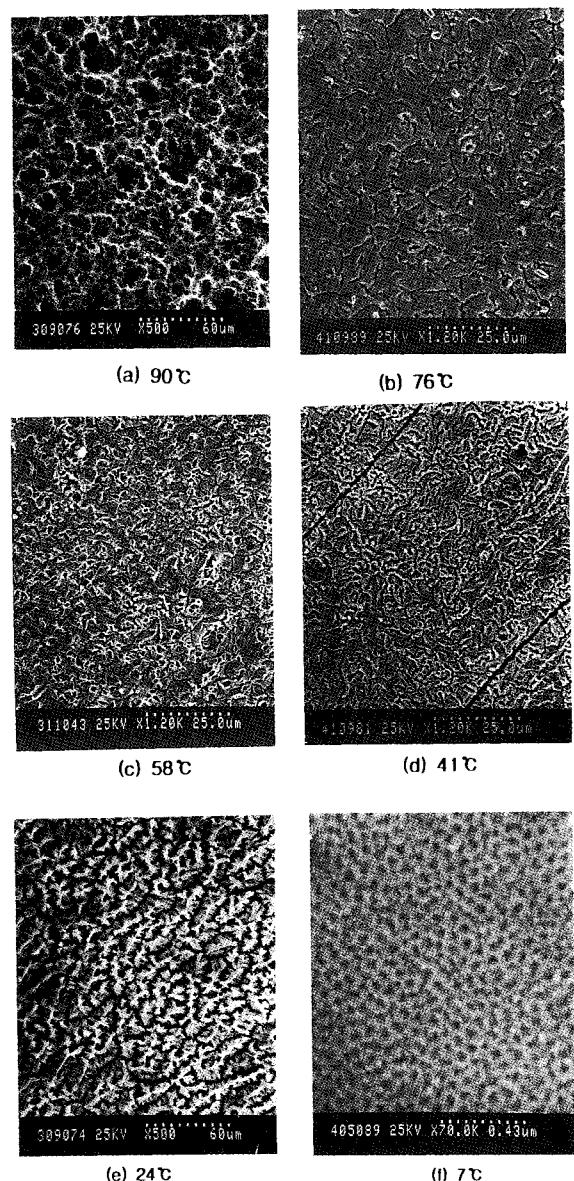


Fig. 3. SEM photograph of alumina membrane formed at each temperature(electrolyte concentration : 20 wt%, current density : 30 mA/cm²).

의해 생성된 막의 표면이 크게 손상되어 원하는 형태의 세공구조를 갖고 있는 알루미나 막을 얻을 수 없음을 볼 수 있다. Fig. 3 (b)와 (c)는 전해액의 온도 76°C와 58°C에서 형성된 막으로 90°C보다는 양질의 산화막이 형성됨을 볼 수 있지만 균일한 세공 크기를 갖고 있는 막을 얻을 수 없음을 보여주고 있다.

Fig. 3 (d), (e)는 전해액의 온도 41, 24°C에서 형성된 알루미나 막으로 알루미늄의 표면이 불균일함을 보여주고 있다. 이 경우도 세공형성 반응과 전해액에 의한 부분적인 용해 작용으로 인해 막의 형성이 균일하지 못하고 세공크기 분포가 일정하지 않은 거친 표면을 갖는 막이 형성됨을 알 수 있다. Fig. 3 (f)는 전해액의 온도가 낮은 7°C일 때 형성된 알루미나 막으로 비교적 매끈한 표면을 갖고 있으며, 균일한 세공 직경과 구

조를 갖고 있으며, 막으로 사용하기에 적합한 두께를 갖고 있는 알루미나 층이 형성됨을 알 수 있었다.

따라서 양극산화에 의해 알루미나막을 제조할 경우, 낮은 온도범위가 좋다고 판단되므로 본 실험에서는 반응온도를 저온, 즉 7°C을 택하여 모든 실험을 수행하였다.

4.2. 양극 전류밀도의 영향

Fig. 4는 전해액의 온도를 7°C로 유지하고, 황산 용액의 농도 각각 10 wt%와 20 wt%에서 전류밀도를 변화시킬 때 얻어진 알루미나 막의 SEM 사진이다. Fig. 4 (a)는 1 mA/cm^2 에서 형성된 알루미나 막으로 그림에서 보는 바와 같이 세공이 거의 없으며 표면도 균일하지 않은 막이 형성됨을 볼 수 있다. 그러나 전류밀도를 10, 20, 30 mA/cm^2 으로 증가시켜 형성시킨 알루미나인 경우 1 mA/cm^2 와는 달리 균일한 세공분포를 지닌 막구조를 갖고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 5를 통해서 전류밀도가 낮으면 비교적 세공반경이 작은 구조를 갖고 있는 알루미나 막이 형성되지만 전류밀도가 증가할수록 세공반경은 증가하여 약 20 mA/cm^2 부근의 전류밀도에서 세공반경이 가장 큰 다공성 알루미나막이 형성되며 더 큰 전류밀도에서는 세공이 오히려 다소 감소되는 경향을 보임을 알 수 있었다.

4.3. 황산 용액의 농도 영향

본 실험에서는 황산용액에 농도에 의한 알루미나 피막형성의 영향을 관찰한 결과를 Fig. 6, 7에 도시하였다. Fig. 6은 전류밀도 10 mA/cm^2 및 전해액의 온도 7°C에서 황산 용액의 농도 변화에 따른 세공 변화를 나타낸 SEM 사진이다. 전해질의 농도가 10 wt%일때 세공반경이 가장 크며, 10 wt% 이상에서는 농도가 증가할수록 세공크기가 오히려 작아 점을 볼 수 있다. 그리고 Fig. 6 (d)의 경우처럼 황산의 농도가 진한면 세공벽이 완전하게 성장하지 못함을 볼 수 있는데, 이는 황산 용액의 농도가 증가함에 따라 산에 의한 용해작용은 크게 증가하지만 작은 전류밀도 때문에 알루미나 형성속도는 늦어져 일어나는 현상이라고 생각된다.

Fig. 7은 전류 $10, 20, 30\text{ mA/cm}^2$ 의 양극전류밀도에서 황산농도변화에 따른 세공반경의 변화를 도시한 것이다. 전해질의 농도가 낮은 경우 이온의 전이속도와 황산용액의 용해작용이 작아 막의 세공반경이 작지만 전해질의 농도가 점차 증가하여 10 wt% 부근에서 가장 큰 세공반경을 지니게 됨을 알 수 있다.

그러나 황산의 농도가 더 크게 증가하면 세공반경은 크게 감소하므로 세공의 반경을 크게 형성시키고자 할 경우에 전해질의 농도와 전류밀도를 적절하게 선정할 필요가 있음을 알 수 있다.

4.4. 세공 크기에 미치는 전해 전압의 영향

알루미나는 비교적 유전상수가 낮은 물질로서 산화피막의 두께와 cell voltage는 밀접한 관계가 있다. 즉, 전류밀도를 일정하게 유지시키고자 할 경우, 산화 피막과 함께 cell voltage도 증가하는 것으로 전류밀도와 cell voltage는 항상 비례관계가 성립하는데, 알루미나 산화 피막의 형성과정에서 피막의 porous층에서의 전기적인 저항은 비교적 작지만 barrier층에서의 저항은 상당히 크다. 대부분의 전기적인 저항은 barrier층의

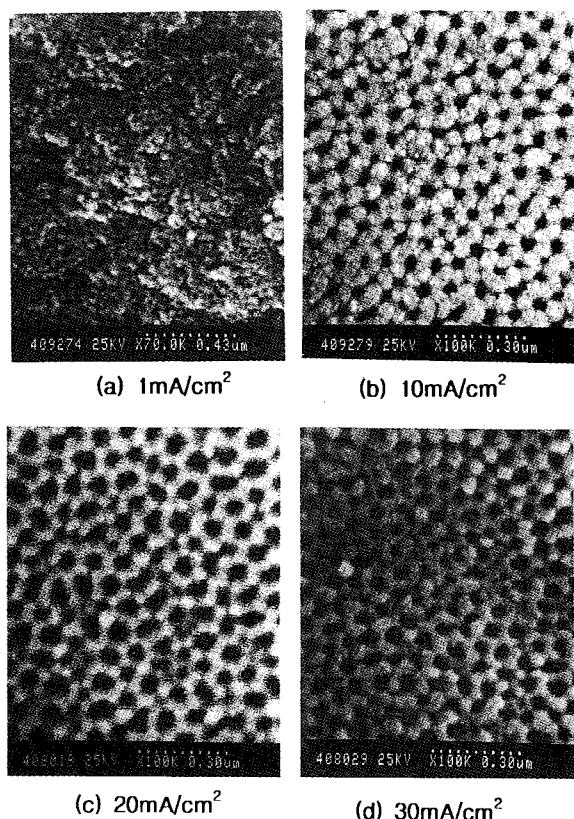


Fig. 4. Pore shape distribution vs. anodizing current density (SEM) (electrolyte concentration : 20 wt%, electrolyte temperature : 7°C).

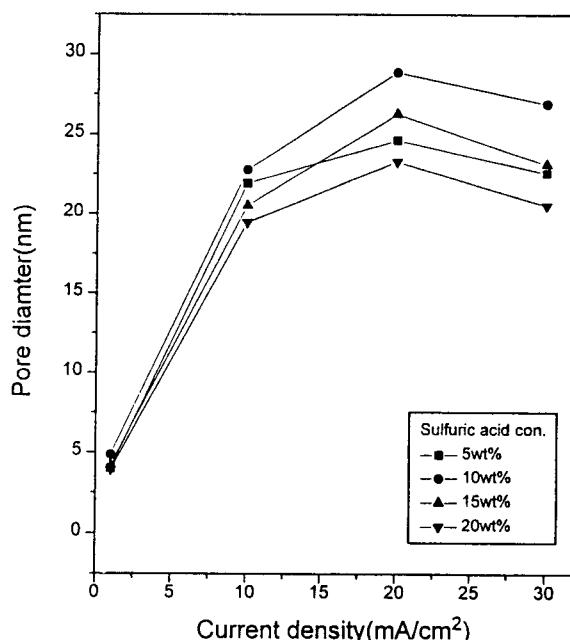


Fig. 5. Pore size distribution according to current density.

두께에 좌우된다. 또한 barrier층에서 막의 두께 1 cm 증가에 따라 10^7 V 의 cell voltage가 형성된다는 보고도 있다[16]. 따라서 본 실험에서는 양극산화시 전류밀도의 변화에 따라 산화피

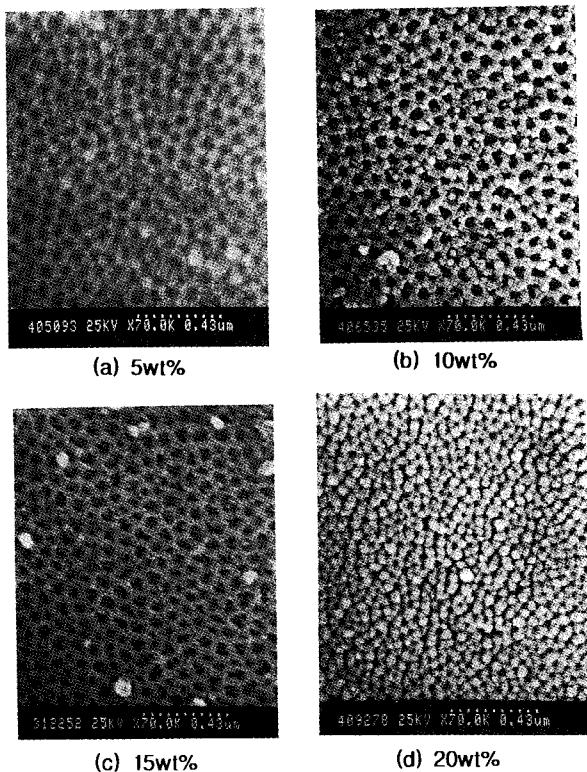


Fig. 6. Pore distribution according to electrolyte concentration (SEM) (current density : 10 mA/cm^2 , electrolyte temperature : 7°C).

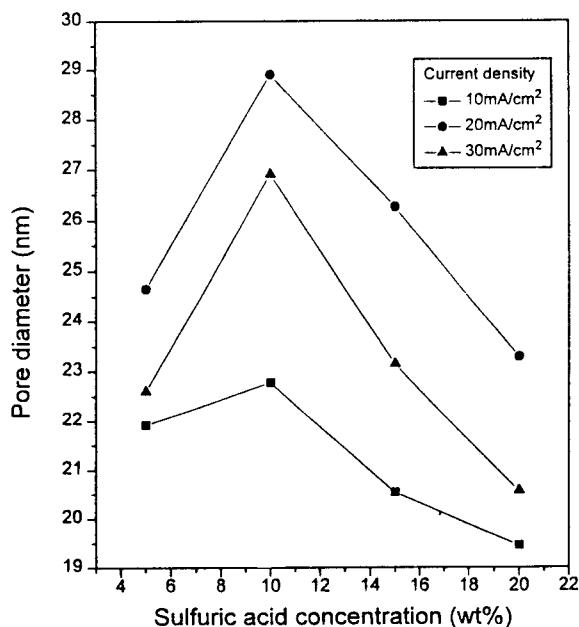


Fig. 7. Pore size distribution according to electrolyte concentration.

막을 생성시킬 때 형성된 최종전압과 전류밀도와의 관계를 살펴보기 위해 Fig. 8에 도시하였다.

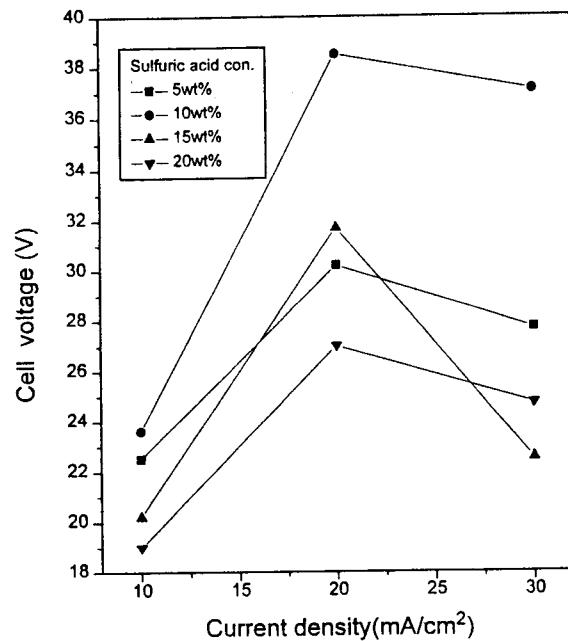


Fig. 8. Cell voltage distribution according to current density.

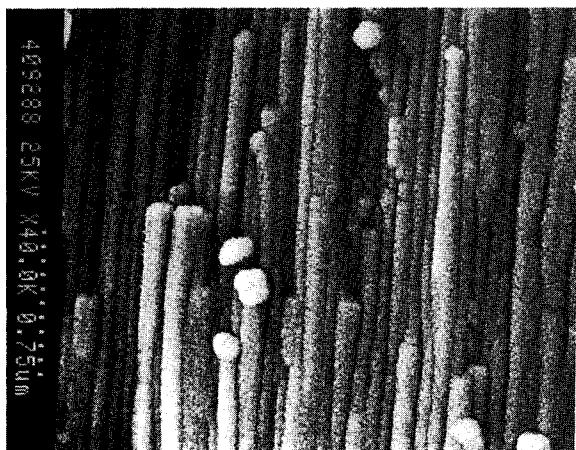
Fig. 8에서 보여주는 바와 같이 전류밀도가 낮은 10 mA/cm^2 인 경우에 cell voltage도 낮지만, 전류밀도가 증가하여 20 mA/cm^2 에서 cell voltage가 높게 나타나고 그 이상에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이와 같은 현상은 20 mA/cm^2 부근에서 산화막의 두께가 가장 두껍게 형성되지만, 더 높은 전류밀도에서는 오히려 산화막이 용해되어 두께가 감소하므로 일어나는 현상으로 생각된다. 마찬가지로 황산 용액의 농도가 10 wt%인 경우 다른 농도에서 보다 전체적으로 큰 전압을 나타내는 것도 그 농도에서 가장 두꺼운 산화막이 생성되기 때문인 것으로 여겨진다.

4.5. BET 및 피막의 두께 변화

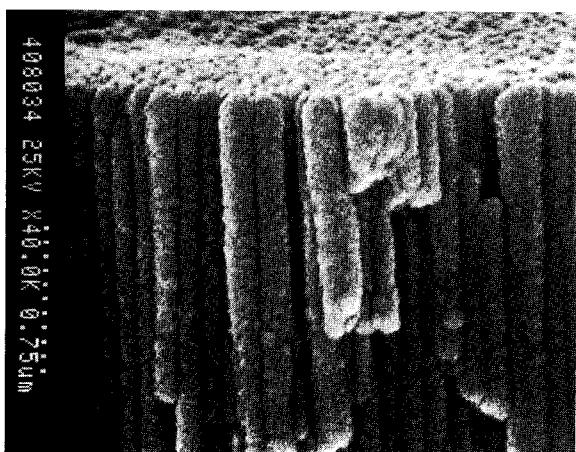
알루미나는 비표면적이 매우 크며, 고온에서의 열안정성이 좋기 때문에 이상적인 측매의 담체로 현재 사용되고 있다. 본 연구에서 양극산화에 의해 제조한 알루미나 막은 다공성 알루미나의 형태를 가지고 있는 무기막으로서 측매의 담체로 사용할 수 있는 정도로 비표면적이 크며, 세공반경이 아주 작은 micro pore와 세공직경이 비교적 큰 macro pore를 지닌 무기재료로서 고온 막-반응기로 이용이 가능할 것으로 생각된다.

Fig. 9은 전류밀도 30 mA/cm^2 및 전해액 온도 7°C 의 황산 전해액 농도 10, 20 wt% 중에서 양극산화를 통해 제조한 알루미나 층의 구조를 보여주는 SEM 사진이다. 여기서, 양극산화 반응을 통하여 제조된 알루미나 피막의 세공은 주상형으로 형성된 알루미나가 성장하면서 피막의 표면까지 형성되어 있으며, 각 세공들은 그 주상기둥들 사이에 존재함을 알 수 있다. 그림을 통해서도 황산 용액의 농도가 10 wt%일 때 보다 20 wt%에서 원기둥의 직경이 다소 더 크게 만들어지므로 세공반경이 크게 형성됨을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 본 연구에서 제조한 양극 산화막의 세공분포를 나타낸 BET 측정 결과이다. 그림에서 보는 바와같이 양극산화



(a) electrolyte concentration : 10 wt%



(b) electrolyte concentration : 20 wt%

Fig. 9. Structure of Alumina membrane layer(SEM)
(current density : 30 mA/cm², temperature : 7°C).

법으로 제조한 알루미나막은 그 결정내부에 10-30 Å 부근의 미세한 세공에서부터 200-1000 Å까지의 다양한 크기의 pore을 지니고 있으며 비표면적이 매우 큰 무기막으로서 촉매의 담체로 사용이 가능함을 보여주는 결과이다.

Fig. 11은 전해질의 농도 15 wt%에서 각 전류변화에 따라 형성된 피막의 결정 단면을 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 11 (a)에서 보는 바와 같이 전류 1 mA/cm²에서 형성된 알루미나인 경우 균일한 표면의 막을 갖고 있지 않음을 알 수 있다. 그러나 Fig. 11 (b), (c), (d)와 같이 전류밀도가 큰 경우인 경우 비교적 두께가 일정하고 표면이 균일한 알루미나 피막이 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 12는 양극산화에 의한 알루미나 제조시 전류밀도 변화에 따른 막두께의 변화를 도시한 것이다. 그림과 같이 황산전해액의 농도가 낮은(5 wt%) 경우에는 산화피막의 두께가 전류밀도에 영향을 받지 않지만 전해질의 농도가 어느 정도 커지면 전류밀도가 증가함에 따라서 피막의 형성이 빨라져서 두꺼운 산화피막이 얇어 짐을 볼수 있다. 이것으로 양극산화 반응시 전류밀도, 전해액의 농도는 알루미나막의 세공크기와 결정성장 속도를 지배하는 중요한 공정변수라 판단된다.

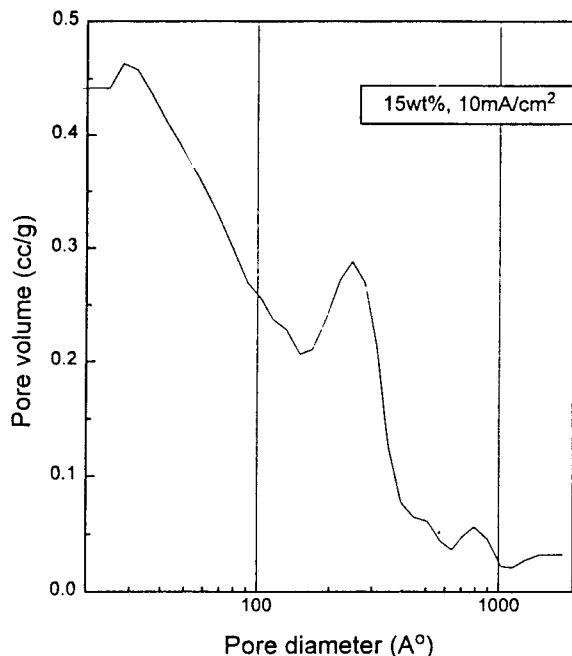


Fig. 10. Pore volume vs. pore diameter plot (BET)
(current density : 10 mA/cm², electrolyte temperature
: 7°C, electrolyte concentration : 15 wt%).

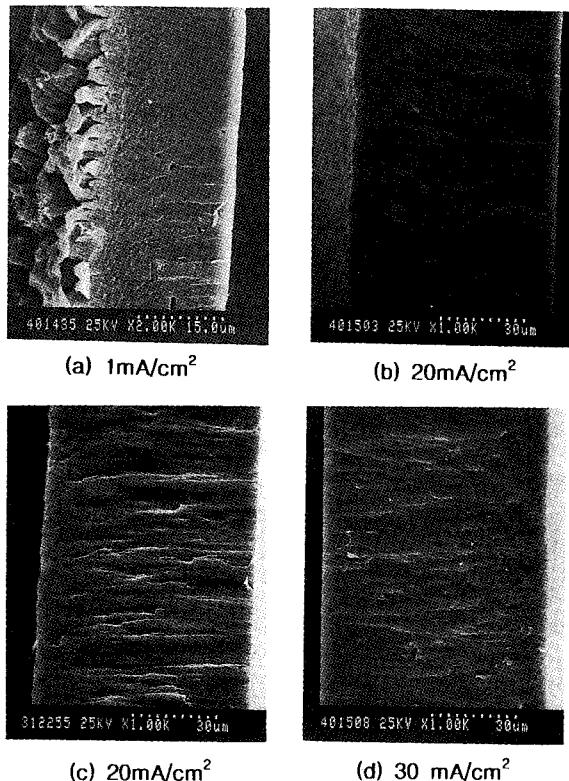


Fig. 11. Membrane thickness according to current density
(concentration : 15 wt%, electrolyte temperature : 7°C).

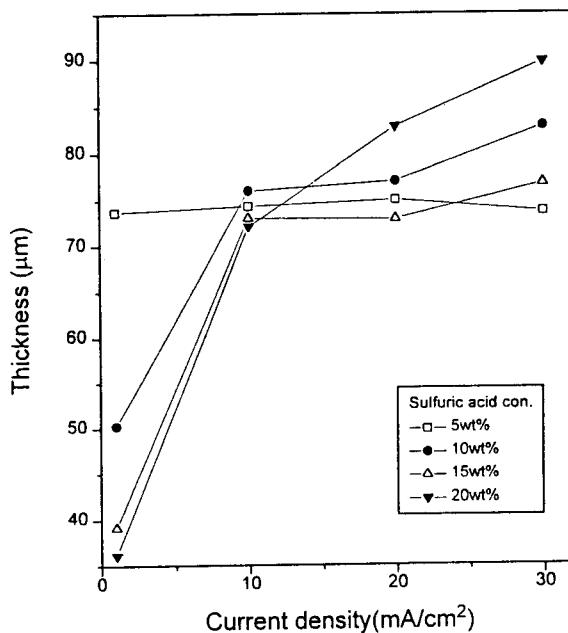


Fig. 12. Membrane thickness according to current density.

5. 결 론

전기화학적인 방법의 하나인 양극산화법으로 알루미늄 표면에 알루미나 막을 제조하는 실험을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 황산용액하에서 양극산화법에 의해 제조한 산화피막은 Keller model과 유사한 원주형의 결정구조를 갖고 있는 알루미나 막이 얹어짐을 확인할 수 있었다.

2) 알루미나막 제조시 반응온도는 비교적 낮은(7°C 부근) 영역에서는 세공크기가 일정하고, 표면이 균일한 막이 얹어지며, 전해액의 온도가 높은 경우에는 균일한 세공 분포를 지닌 막을 형성시키기 어렵다는 것을 알 수 있었다.

3) 금속 알루미늄표면에 형성된제조된 무기막은 다공성의 균일한 세공반경을 지니고 있는 알루미나 산화피막으로 전류밀도와 황산전해질의 농도에 따라 다양한 세공반경과 두께를 지니고 있는 알루미나 막이 형성됨을 알 수 있었다.

4) BET 측정결과 양극산화법으로 제조한 알루미나막은 결정내에는 10-1000Å까지의 다양한 pore를 지니고 있으며, 무기/촉매막으로의 사용이 가능함을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 1993년 인하대학 연구처의 연구비지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- P. V. Rysselberg, H. A. Johansen, *J. electrochem. Soc.*, **106**, 355(1959).
- R. W. Franklin, D. J. Stirland, *J. electrochem. Soc.*, **110**, 262(1963).
- J. Zahavi, M. Metzer, *J. electrochem. Soc.*, **119**, 1479(1972).
- C. J. Delloca, P. J. Fleming, *J. electrochem. Soc.*, **123**, 1487 (1976).
- 電氣化學協會, 尖端電氣化學, 95(1994).
- 輕金屬協會, アルミニウム材料の基礎と工業技術, 223(1985).
- Keller, F., Hunter, M. S., Robinson, D. L., *J. electrochem. Soc.*, **100**, 411(1953).
- R. S. Alwitt, *J. electrochem. Soc.*, **135**, 2595(1988).
- O. J. Murphy, J. S. Wainright, J. J. Lenczowski, J. H. Gibson, and M. W. Santana, *J. electrochem. Soc.*, **136**, 3518(1989).
- M. U. Kleinke, O. Teschke, *J. electrochem. Soc.*, **138**, 2763 (1991).
- L. J. Lanzerotti & W. L. Brown, *Nature*, **272**, 432(1978).
- C. S. Tayer, J. D. Tucker, *Trans. J. electrochem. Soc.*, **88**, 325(1945).
- R. S. Alwitt, *J. electrochem. Soc.*, **134**, 1891(1987).
- A. W. Thomas, T. H. Whitehead, *J. Phys. Chem.*, **35**, 27 (1931).
- J. P. O'Sullivan, G. C. Wood, *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **317**, 511(1970).
- K. N. Rai, E. Ruckenstein, *J. Catalysis*, **40**, 117(1975).