

알칼리 표면개질을 통한 메조포러스 알루미늄 하이드록사이드 필름 형성 기구

서영익 · 전용진 · 이영중 · 김대건 · 이규환* · 김영도†

한양대학교 신소재공학부, *한국과학기술연구원

Formation Mechanism of Mesoporous Aluminum Hydroxide Film by Alkali Surface Modification

Young Ik Seo, Yong Jin Jeon, Young Jung Lee, Dae-Gun Kim, Kyu Hwan Lee* and Young Do Kim†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Computational Science Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-650, Korea

(2010년 1월 18일 접수 : 2010년 2월 2일 최종수정 : 2010년 2월 2일 채택)

Abstract In this study, a new, relatively simple fabrication method for forming a mesoporous $\text{Al}(\text{OH})_3$ film on Al substrates was demonstrated. This method, i.e., alkali surface modification, was simply comprised of dipping the substrate in a 5×10^{-3} M NaOH solution at 80°C for one minute and then immersing it in boiling water for 30 minutes. After alkali surface modification, a mesoporous $\text{Al}(\text{OH})_3$ film was formed on the Al substrate, and its chemical state and crystal structure were confirmed by XPS and TEM. According to the results of the XPS analysis, the flake-like morphology after the alkali surface modification was mainly composed of $\text{Al}(\text{OH})_3$, with a small amount of Al_2O_3 . The mesoporous $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer was composed of three regions: an amorphous-rich region, a region of mixed amorphous and crystal domains, and a crystalline-rich region near the $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer surface. It was confirmed that the stabilization process in the alkali surface modification strongly influenced the crystallization of the mesoporous $\text{Al}(\text{OH})_3$ layer.

Key words alkali surface modification, aluminum hydroxide, mesoporous surface, gibbsite.

1. 서 론

알루미늄 하이드록사이드($\text{Al}(\text{OH})_3$)는 하수처리에서의 미생물 및 인산염 이온 흡착제,^{1,2)} 내복약용 제산제,³⁾ 알루미늄이나 제조용 전구체⁴⁾ 그리고 난연제⁵⁾ 등과 같은 다양한 분야에 응용되고 있는 재료로 알려져 있다. 또한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 상용 알루미늄 제조 공정인 Bayer process의 중간 생성물로도 알려져 있다.⁶⁾ 이와 같은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 현재까지 다양한 연구를 통하여 베이어라이트(Bayerite, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$), 깁사이트(Gibbsite, γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$), 노드스타란다이트(Nordstrandite), 그리고 도이라이트(Doyleite)와 같은 4가지 형태의 동질이상체(Polymorph)들을 갖는 것으로 밝혀졌다.⁷⁻¹⁰⁾ 이와 같은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 동질이상체들 중 깁사이트와 베이어라이트는 알루미늄 산업에 있어서 중요한 의미를 갖는 재료이다. 깁사이트는 베이어라이트 보다 더 안정한 구조를 가지며 지표면에 존재하는 자연상태의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 대부분을 차지하고 있는 반면 베이어라이트는 자연상태에서는 덜 존재하지만 쉽게 화학적 합성을 통해서 만들 수

있다는 장점을 가지고 있다. 깁사이트와 베이어라이트 등과 같은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 동질이상체는 OH 이온들의 이중층 구조(Double Layer Structure)를 가지고 있으며 OH층들 간의 결합은 수소결합(Hydrogen bonding)에 의해 이루어진다. 그러나 깁사이트와 베이어라이트는 층배열 및 O-H 결합 방향에 있어서 큰 차이를 보인다(베이어라이트: ABAB, 깁사이트: AABBAABB).¹¹⁾

최근 들어 산업적으로 중요한 의미를 가지는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 제조를 위하여 Bayer process⁶⁾를 비롯한 회전층전상법(Rotating Packed Bed Method),⁵⁾ 졸-겔법(Sol-Gel Technique),¹²⁾ 전기선 폭발 및 수화처리법(Pulse Wire Evaporation with Hydrolysis Method),¹³⁾ 그리고 레이저 어블레이션법(Laser Ablation Method)¹⁴⁾ 등과 같은 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 회전층전상법과 전기선폭발 및 수화처리법 등을 통해 제조된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 는 주로 나노파이버 형태로 만들어지며 이들은 난연제, 하수처리 그리고 촉매제 등으로 응용된다. 또한 Bayer process, 졸-겔법 그리고 레이저 어블레이션법 등은 입자 형태의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 제조하는 방법으로 주로 상용 알루미늄 제조를 위한 전구체에 응용되고 있다. 이와 같은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 제조 방법들 중 항균 코팅, 이온 흡착 필터 및 복합재 기판

†Corresponding author

E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr (Y. D. Kim)

등과 같은 다양한 응용처를 가지는 필름형태의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 제조하는 방법은 현재까지 개발되지 않은 실정이다.

이전의 연구에서 본 연구자들은 화학적으로 유도된 표면 전하이탈방지층 제조법을 통해 알루미늄 기판 표면의 전하이탈방지층 제조에 관한 연구를 보고한 바 있으며, 이때는 주로 제조된 필름의 건식복사 특성(Xerographic Property)에 관한 연구에 초점을 맞추었다.¹⁵⁾ 하지만, 본 연구에서는 묽은 알칼리 수용액과 끓는 물을 이용한 공정으로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름을 제조하였고 이렇게 제조된 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름의 미세조직 및 결정구조에 관하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

알칼리 표면개질 공정은 순수 Al판재를 알칼리 수용액에서 적정시간 동안 처리하는 1단계 (알칼리 처리)와 이어서 끓는 물 속에서 처리하는 2단계 (안정화 처리)로 구성되어 있다. 알칼리 처리는 순수 Al 판재를 각각 $5 \times 10^{-4} \text{ M} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ M}$ 의 80°C NaOH 수용액에서 1분 동안 침지시켜 알칼리 표면개질을 수행하였다. 그 후 알칼리 처리를 통해 생성된 Al 판재 표면개질층을 안정화 시키기 위하여 표면개질된 판재 시편을 끓는 물 속에서 30분 동안 처리하였다. 또한, 안정화 처리가 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 안정화 처리 시간을 5 분에서 30 분까지 변화시켜 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름을 제조 및 분석하였다.

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름의 표면 미세조직을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FE-SEM, Jeol 6701F, JEOL)을 이용하여 알칼리 표면개질 전, 후의 순수 Al판재의 미세조직 변화를 관찰하였으며, X선 광전자 분광분석기(XPS, VG Multilab ESCA 2000, Thermo Fisher Scientific) 및 투과전자현미경(TEM, TECNAI G2, FEI)을 이용하여 알칼리 표면개질 전, 후에 따른 시편 표면층의 상변화를 관찰하였다. 이때 TEM 시편은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 필름 단면의 미세조직 및 결정구조 분석을 위하여 이중집속이온빔(Dual-Beam FIB, NOVA600 Nanolab., FEI)를 이용하여 시편을 준비하였다. 또한 생성된 표면개질층의 기공 크기 및 분포 그리고 비표면적의 변화를 확인하기 위하여 Brunauer-Emmett-Teller (BET)법을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 폴리싱된 순수 Al판재와 알칼리 표면개질된 Al판재의 표면을 XPS를 이용하여 분석하였으며 그 결과를 보여주고 있다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 표면개질 전의 판재 표면에서는 자연산화층으로 존재하는 Al_2O_3 상을 관찰할 수 있었으며, 또한 기지층인 소량의 Al 상이 관찰되었는데 이는 Charge-up shift로 인하여 원래

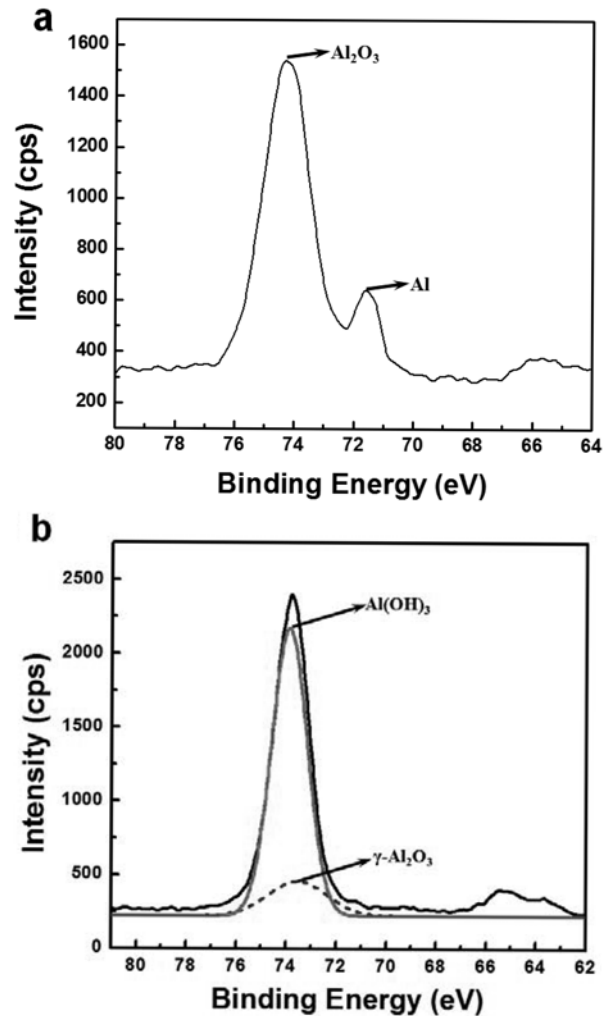
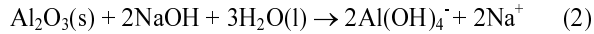
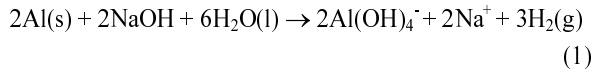


Fig. 1. XPS spectra of (a) non-treated and (b) surface-modified specimen with Al 2p binding energy.

의 피크위치 (72.9 eV)에서 다소 벗어난 곳에서 관찰된 것으로 여겨진다. Fig. 1(b)에서는 알칼리 표면개질 후에 형성된 표면개질층의 XPS 분석 결과를 보여주고 있다. 이 때 형성된 표면개질층은 두 가지의 상을 가지는 것으로 분석되었다. 그 중 한 가지는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상 (74.0 eV)이 있으며 다른 한 가지는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상(73.7 eV)으로 구성되어 있는 것으로 밝혀졌다.¹⁶⁾ 이 두 상들 중에서 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상이 표면개질층의 대부분을 형성하고 있었으며 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상은 아주 소량으로 존재하는 것으로 분석되었다. 이와 같이 알칼리 표면개질 후 표면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상의 형성 과정은 다음과 같이 두 단계로 나누어 고려해야 할 것으로 사료된다. 먼저, 알칼리 표면개질의 첫 단계인 알칼리 처리에서 반응은 알루미늄 및 표면에 존재하는 자연산화막인 Al_2O_3 와 NaOH 수용액 사이의 반응을 동시에 고려해야 한다. 이 반응은 상온에서도 일어나는 반응이며 반응생성물로서 수소가 발생하는데 그 과정을 요약하면 다음과 같다.



이 반응으로 인해 알루미늄네이트 이온(Aluminate, Al(OH)_4^-)으로 구성된 겔(Gel) 형태의 층을 형성하며 이 알루미늄네이트 층은 알루미늄 하이드록사이드(Al(OH)_3)와 하이드록사이드(OH^-) 이온의 결합으로 이루어져있다. 그 중에서도 Al(OH)_3 는 양쪽성(Amphoteric) 물질로 알려져 있는데 이는 염기성 및 산성 물질 양쪽 모두와 반응하는 것을 의미한다. Wefers 등의¹⁷⁾ 연구에 의하면, Al(OH)_3 의 용해도는 pH 4-8의 범위를 제외하고 아주 높은 것으로 보고하였으며, 아주 높은 pH 값에서는 NaOH 수용액의 과포화가 일어나면서 Al(OH)_3 의 급격한 석출이 일어난다고 보고하고 있다. 따라서, 이미 알려진 바와 같이 Al(OH)_3 가 가지는 친수성으로 인해 Al(OH)_3 석출물은 물 분자를 끌어당겨 반응하면서 알루미늄네이트 겔 층을 형성하는 것으로 여겨진다. 그 결과 알칼리 처리 중의 화학 반응으로 인해 알루미늄 판재의 표면에는 알루미늄네이트

(Al(OH)_4^-) 이온과 나트륨(Na^+) 이온이 섞인 형태의 겔 층이 형성되는 것으로 여겨진다. 이어지는 끓는 물에서의 안정화 처리 공정에서는 겔 층의 알루미늄네이트 이온이 결정화를 일으키면서 Al(OH)_3 로 상변화가 일어나는 것으로 여겨지며 다음과 같이 표현될 수 있다.¹⁸⁾



Bye 등의¹⁹⁾ 연구에 의하면, 비정질 겔 형태의 Al(OH)_3 는 중합 반응(Polymerization)에 의해 결정질 Al(OH)_3 로 상변화를 일으킨다고 보고하였다. 따라서 알칼리 처리에 의해 형성된 알루미늄네이트 층은 안정화 처리 공정 중 중합 반응에 의해 Al(OH)_3 로 결정화되는 것으로 여겨진다.

알칼리 표면개질이 알루미늄 기지 표면에 미치는 영향을 알아보기 위하여 표면개질 전, 후의 미세조직 변화를 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 표면개질 전의 판재 표면에서는 폴리싱 스크래치와 함께 약간의 pit형 결함이 형성되어있는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, 표면개질 후의 판재의 표면에서는 플레이크 형태의 미세조직이 표면을 덮고 있는 것을 관찰할 수 있었으며 이 때 플레이크의 두께는 약 20 nm 그리고 폭은 약 수십 nm에 이르는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 플레이크 형태의 조직 형성으로 플레이크와 플레이크 사이에 메조크기(meso-scale)의 기공이 형성되는 것으로 여겨지며 이로 인하여 비표면적이 크게 증가하였을 것으로 여겨진다.

알칼리 표면개질 전, 후 미세조직 변화에 따른 비표면적의 변화를 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 법을 이용하여 분석하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 표면개질 전의 표면에는 기공이 거의 관찰되지 않는 반면, 표면개질 후에는 많은 양의 기공이 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 특히, 약 50 nm의 메조크기 기공의 형성이 크게 증가한

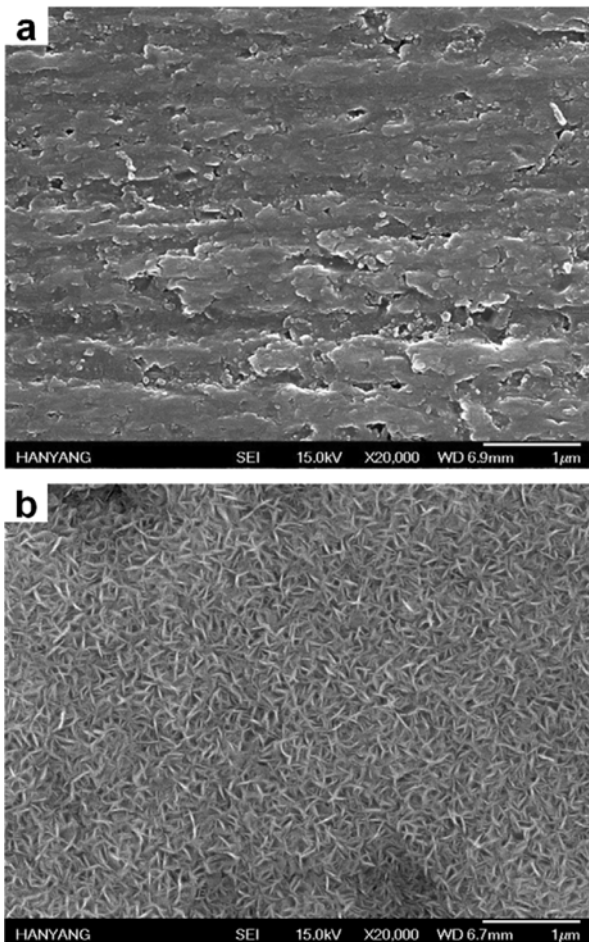


Fig. 2. SEM micrographs of (a) polished specimen and (b) surface-modified specimen.

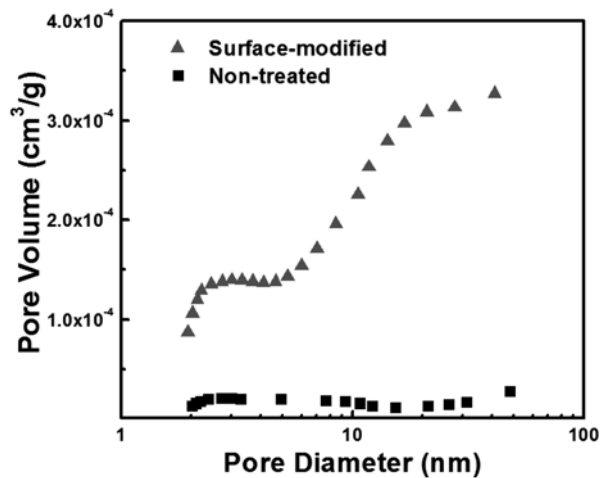


Fig. 3. Pore size distributions of the specimens with or w/o surface modification: (a) non-treated and (b) surface-modified specimen.

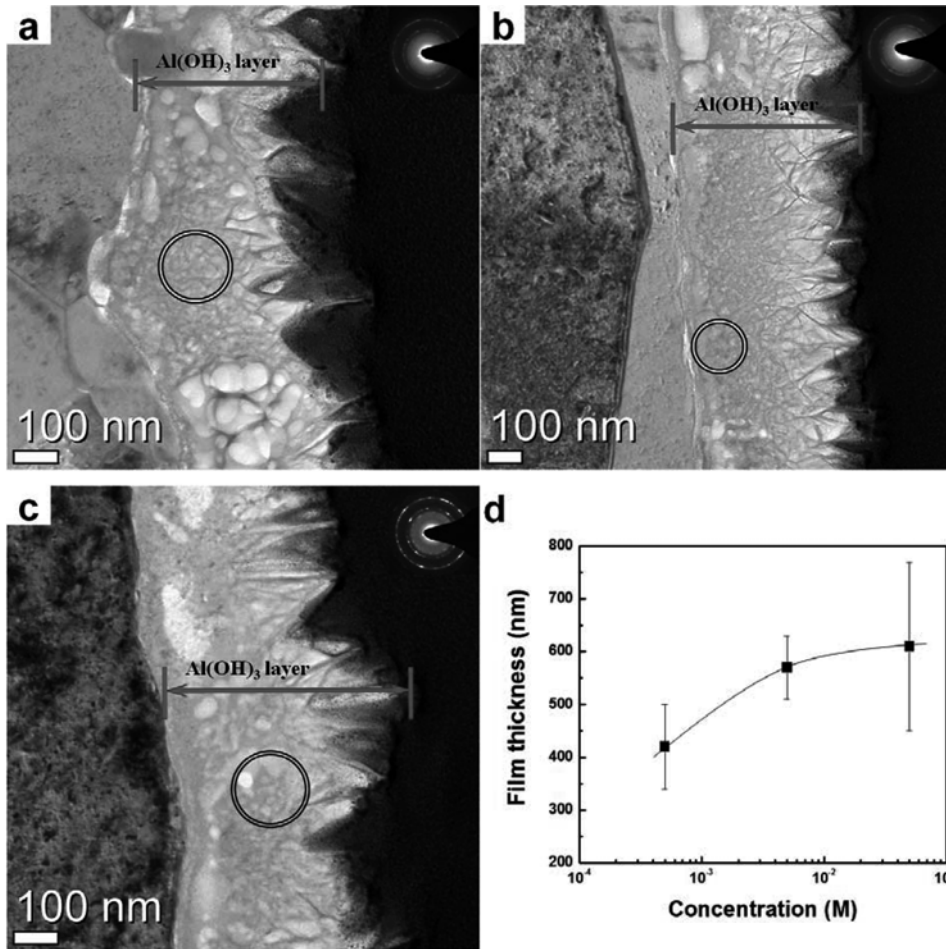


Fig. 4. Cross-sectional TEM images with various concentrations: (a) 5×10^{-4} M, (b) 5×10^{-3} M, (c) 5×10^{-2} M NaOH treated specimen and (d) variation of film thickness with concentration of NaOH solution.

것을 관찰할 수 있었다. 이로서, 알칼리 표면개질 후 표면에서는 메조기공을 가지는 Al(OH)₃ 필름이 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 알칼리 표면개질 공정 중 NaOH 수용액의 농도가 Al(OH)₃ 필름에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Al(OH)₃ 필름의 단면을 TEM을 이용하여 관찰한 결과를 보여주고 있다. Fig. 4(a)~(c)는 각각 5×10^{-4} M ~ 5×10^{-2} M의 NaOH 수용액에서 알칼리 처리 후 안정화 처리를 실시한 결과를 보여주고 있다. 표면개질 후 형성된 모든 Al(OH)₃ 필름은 거친 표면을 가지고 있으며, 그림의 오른쪽 상단의 선택영역 회절도형(Selected Area Diffraction Pattern) 분석 결과에서 보는 바와 같이 Al(OH)₃ 필름은 결정질과 비정질이 섞여있는 형태로 형성되었음을 보여주고 있다. NaOH 수용액의 농도별 형성된 Al(OH)₃ 필름의 두께를 측정된 결과, 5×10^{-4} M에서 약 410 nm에서 5×10^{-2} M에서 약 600 nm까지 농도가 증가함에 따라 Al(OH)₃ 필름의 두께 역시 증가하는 것을 보여주고 있다. 이는 농도가 증가함에 따라 반응속도가 증가하여 Al(OH)₃ 필름의 형성이 촉진되었기 때문으로 여겨진다.

Fig. 5는 5×10^{-3} M에서 알칼리 처리 후 안정화 처리를 실시한 시편의 단면을 TEM을 이용하여 분석한 결과를 보여주고 있다. Fig. 5(a)에서 보는 바와 같이 Al(OH)₃ 필름의 두께는 약 570 ± 60 nm의 두께로 형성되었으며 거친 표면을 가지고 있는 것이 관찰되었다. Fig. 5(a)의 왼쪽 상단에 나타낸 SADP에서 보는 바와 같이 회절패턴은 안쪽의 diffused ring과 바깥쪽의 apparent ring으로 구성되어 있으며 이는 Al(OH)₃ 필름이 비정질과 결정질이 혼재되어 있음을 의미한다. 이 때, 결정질 구조를 분석한 결과, monoclinic 구조와 P2₁/c space group ($a = 8.62 \text{ \AA}$, $b = 5.06 \text{ \AA}$, $c = 9.69 \text{ \AA}$, $\beta = 85.4^\circ$, Card No. 76-1782)을 가지는 gibbsite 형태의 Al(OH)₃인 것으로 분석되었다. Ginsberg 등의²⁰⁾ 연구에 의하면, Al(OH)₃가 물 속에서 결정화가 일어날 경우 어떠한 이온의 첨가도 없으면 bayerite가 형성되고 Na⁺ 이온과 K⁺ 이온과 같은 이온들이 첨가되면 gibbsite를 형성한다고 보고하였다. 본 연구에서는 표면에 Na⁺ 이온으로 덮여있는 겔 상태의 알루미늄이트층을 알칼리 처리 직후 끓는 물에 침지하였다. 따라서, 결과적으로 끓는 물 속에는 소량의 Na⁺ 이온이 첨가되

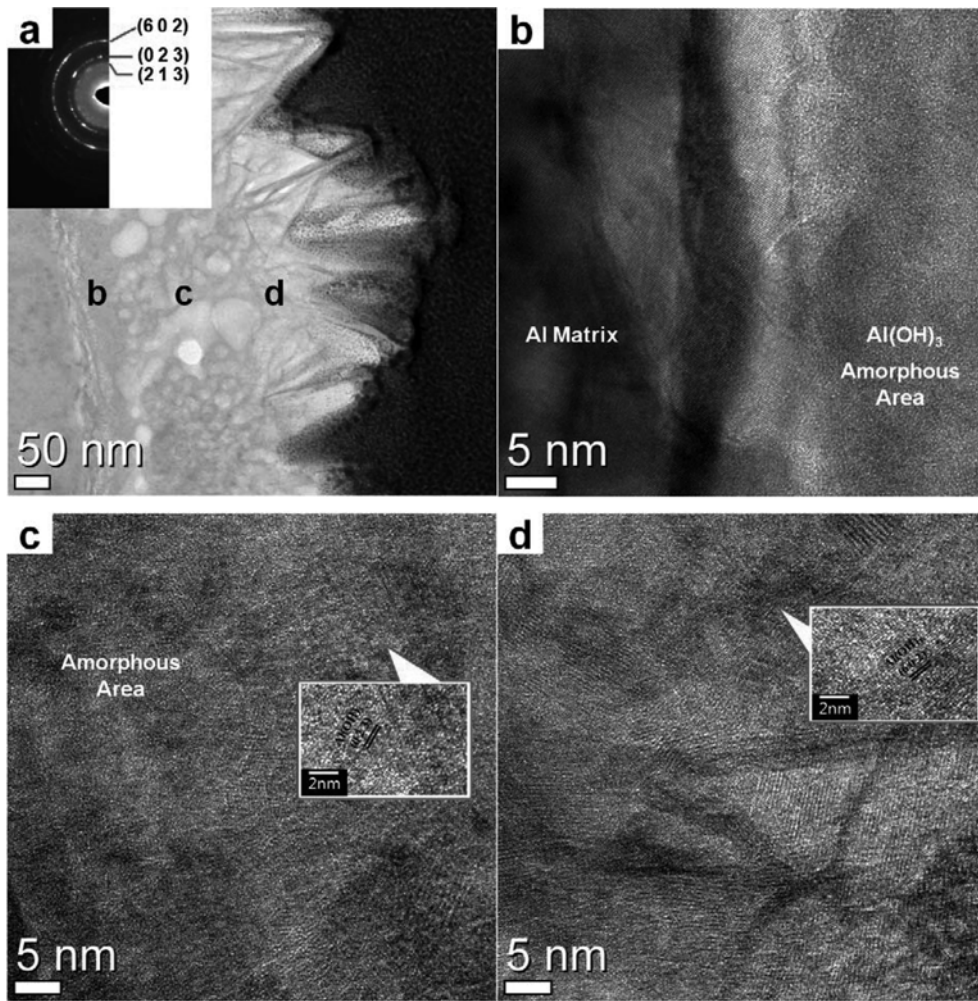


Fig. 5. TEM micrographs of the (a) cross-sectional image of the entire aluminum hydroxide layer and its SAD pattern, (b) near-Al matrix region, (c) central portion of the aluminum hydroxide layer and (d) near-surface region.

어 있는 상태이며, 그로 인해 gibbsite로 결정화된 것으로 판단된다. Fig. 5(b)~(d)는 Al(OH)₃ 필름의 내부에서 표면까지의 영역을 관찰한 결과이다. Fig. 5(b)와 같이 Al 기지층에 가까운 영역에서는 결정화된 영역을 찾기가 거의 힘들 정도로 결정화도가 낮았으며, Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 필름의 중간영역에서는 결정화도가 점점 더 증가하여 비정질영역과 결정질 영역이 혼재하고 있는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 5(d)와 같이 표면근처에서는 전 영역에 걸쳐 결정화가 일어나는 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 내부에서 표면으로 갈수록 결정화도가 증가함을 의미한다. Al(OH)₃층의 결정화는 안정화 처리 공정 중 물 분자가 겔 상태의 알루미늄에 흡착되고, 이로 인해 Al(OH)₃의 결정화는 표면에서부터 시작되어 내부로 진행되는 것으로 여겨진다.

또한 알칼리 표면개질 공정 중 안정화 처리 시간이 Al(OH)₃층의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NaOH 수용액의 농도 및 시간은 각각 $5 \times 10^{-3} \text{M}$ 및 1분으로 고

정시킨 다음 안정화 처리 시간을 각각 5분, 10분, 30분으로 달리하여 알칼리 표면개질을 실시한 후 생성된 Al(OH)₃층의 미세조직 분석을 TEM을 이용하여 실시하였다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 안정화 처리 시간이 5분으로 짧은 경우 lattice fringe가 거의 관찰되지 않는 반면, Fig. 6(b)와 (c)에서 보는 바와 같이 안정화 처리 시간이 길어짐에 따라 Al(OH)₃의 결정화도가 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 따라서, 알칼리 표면개질 공정을 통하여 형성되는 Al(OH)₃층은 NaOH 수용액의 농도가 높을수록 두께는 두꺼워지며, 안정화 처리시간이 길어질수록 Al(OH)₃층의 결정화도는 점점 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 알칼리 표면개질이 Al(OH)₃층의 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 기공구조, 미세조직 및

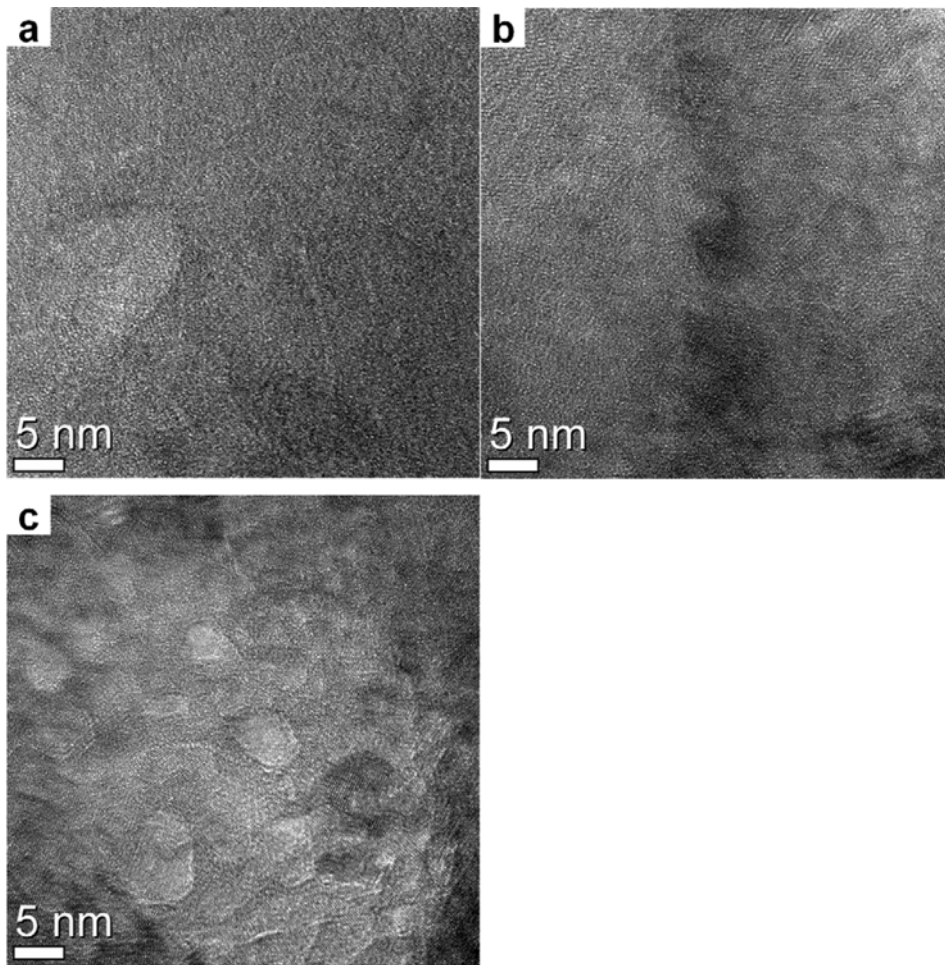


Fig. 6. TEM micrographs of aluminum hydroxide layer with different stabilization time: (a) 5 minutes, (b) 10 minutes and (c) 30 minutes, respectively.

결정구조에 관하여 고찰하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 표면개질에 의해 형성된 표면개질층은 플레이크 형태로 이루어진 메조기공 표면조직을 가지고 있으며 이때 형성된 플레이크의 두께는 약 20 nm 폭은 약 수십 nm를 가지는 것으로 관찰되었다. XPS분석을 통하여 표면개질층을 분석한 결과 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층인 것으로 밝혀졌으며, TEM 분석을 통하여 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층은 monoclinic 결정구조를 가지는 Gibbsite인 것으로 분석되었다. 이 때 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층 세 가지 영역으로 구성되어 있는데 amorphous-rich영역, amorphous-crystal 혼합영역 그리고 crystalline-rich영역으로 구성되어 있는 것으로 밝혀졌다. 또한 알칼리 표면개질 공정 중에서 안정화 처리 공정은 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 층의 결정화도 증가에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 교육과학기술부의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구입니다.(No. R01-

2008-000-11691-0).

참고 문헌

1. J. Chen, S. Truesdail, F. Lu, G. Zhang, C. Belvin, B. Koopman, S. Farrah and D. Shah, *Water Res.*, **32**(7), 2171(1998).
2. S. Goldberg, J. A. Davis, and J. D. Hem, *The Environmental Chemistry of Aluminum*, 2nd ed., p. 271, Lewis Publishers, New York, U.S.A., (1996).
3. H. Liu, J. S. Tse, J. Hu, Z. Liu, L. Wang, J. Chen, D. J. Weidner, Y. Meng, D. Hausemann and H. -K. Mao, *J. Phys. Chem. B* **109**(18), 8857 (2005).
4. R. Demichelis, Y. Noel, B. Civaleri, C. Roetti, M. Ferrero and R. Dovesi, *J. Phys. Chem. B* **111**(31), 9337 (2007).
5. J. -F. Chen, L. Shao, F. Guo and X. -M. Wang, *Chem. Eng. Sci.* **58**(3-6), 569 (2003).
6. K. J. Bayer, Patent DE-PS 43977 (1887).
7. J. Bhöm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **149**, 203 (1925).
8. C. Dewey, *Am. J. Sci.* **2**, 249 (1820).
9. R. A. V. Nordstrand, W. P. Hettinger and C. D. Keith, *Nature* **177**(4511), 713 (1956).

10. G. Y. Chao, J. Baker, A. P. Sabina and A. C. Roberts, *Can. Miner.* **23**, 21 (1985).
11. R. Demichelis, B. Civalieri, Y. Noel, A. Meyer and R. Dovesi, *Chem. Phys. Lett.* **465**(4-6), 220 (2008).
12. Y. Cesteros, P. Salagre, F. Medina and J.E. Sueiras, *Chem. Mater.* **13**(8), 2595 (2001).
13. Y. H. Oh, C. K. Rhee, D. H. Kim, G. H. Lee and W. W. Kim, *J. Mater. Sci.* **41**(13), 4191 (2006).
14. Y. Lee, Y. Liu and C. -S. Yeh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**(19), 4681 (1999).
15. Y. I. Seo, D. -G Kim, Y. D. Kim, B. J. Lee and K. H. Lee, *Scripta Mater.* **59**(8), 889 (2008).
16. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, p. 213, Physical Electronics, Inc., Eden Prarie, MN, U.S.A., (1995).
17. K. Wefer sand C.Misra, *Oxides and hydroxides of aluminum*, Technical Paper No. 19, Aluminum Company of America, Pittsburgh, PA, (1987).
18. J. S. C. Loh, A. M. Fogg, H. R. Watling, G. M. Parkinson and D. O'Hare, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**(16), 3597 (2000).
19. G. C. Bye and J. Robinson, *Kolloid Z. Z. Polymere* **198**, 53 (1964).
20. H. Ginsberg, W. Huttig and H. Stiehl, *Z. Anorg. Alg. Chem.* **318**, 238 (1962).