

졸-겔 변환변수가 SiO_2 의 물성에 미치는 영향

정경택 · 이동조 · 설용건

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 8월 29일 접수, 1991년 2월 11일 채택)

Effect of Sol-gel Transition Parameters of TEOS on the Properties of SiO_2

Kyeong Taek Gung, Dong Jo Lee and Yong Gun Shul

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

(Received 29 August 1990; accepted 11 February 1991)

요 약

TEOS(tetra-ethyl-ortho-silicate)의 졸-겔 변환변수가 SiO_2 의 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 TEOS의 가수분해 반응에 의한 졸-겔 변환과정부터 최종적으로 실리카겔의 소성으로 얻어지는 SiO_2 까지의 전체적인 과정을 살펴보았다. TEOS의 초기 가수분해 변수는 겔의 형태와 특성에 영향을 주는 것 뿐만 아니라 소성후 겔의 겔보기 밀도와 표면적에도 영향을 주고 있었다. 산촉매하에서 반응온도가 높아짐에 따라 졸-겔의 섬유인출구간이 작아졌다. 폐쇄계의 경우 섬유가 인출이 되지 않았다. TEOS의 초기 가수분해에서 H_2O 의 증가는 가수분해속도를 증가시켰고 촉매는 염기의 경우가 산보다 빠른 가수분해를 나타내었다. 산의 경우 물의 증가는 bulk SiO_2 겔에서 큰 1차입자를 형성한 반면 염기의 경우 물의 증가는 bulk 겔이 형성되기 전에 미세분말이 형성됨으로 해서 bulk 겔이 형성되지 않았다.

Abstract—In order to evaluate the effects of sol-gel transition parameters of TEOS(tetra-ethyl-ortho-silicate) on properties of SiO_2 , we studied whole process from sol-gel transition of TEOS by hydrolysis reaction to a sintering step to form SiO_2 . Initial hydrolysis parameters of TEOS had an influence on gel shape and transition properties as well as on the bulk density and surface area of the final sintered products of SiO_2 . In acid catalyst system, with increasing hydrolysis reaction temperature, fiber drawing zone of sol-gel had become smaller. In closed system no fiber was obtained. Increase in H_2O concentration enhanced the initial hydrolysis reaction of TEOS. The hydrolysis reaction was faster in base catalyst system than in acid catalyst system. In acid catalyst, increasing the water concentration resulted in formation of a big primary particles in bulk SiO_2 gel. On the other hand, in base catalyst system increasing the water concentration didn't form a bulk gel, which is due to the formation of segregated fine powders before the bulk gel transition.

1. 서 론

졸-겔법은 합성물에 필요한 출발원료들을 균일혼합물인 용액으로 만들고 생성된 화합물의 가수분해-중축

합반응에 의한 용액의 졸화, 생성된 졸의 겔화과정을 거친 다음 탈수 및 탈기를 위한 소결처리를 행하여 목적하는 산화물을 제조하는 방법이다[1]. 금속알콕사이드를 이용한 졸-겔법은 유리와 그밖의 무기질합성이

매우 보편화되어 있는데[2] 이러한 연구가 확대되고 있는 것은 기존의 방법에 비하여 몇 가지 특징을 지니기 때문이다[3, 4]. 첫째로 저온에서 산화물의 제조가 가능하고 세라믹스의 소결온도를 저하시킬 수 있으며, 둘째로 성분이 분자적 차원으로 혼합이 되기 때문에 초미립이나 고순도의 세라믹스를 얻을 수 있다는 점이다. 셋째로는 입경이 1 μm 이상의 분말을 원료로 하는 종래의 세라믹스 소결법과는 달리 다성분계의 모든 성분을 균질하게 혼합시킬 수 있고 비평형상태의 물질제조가 가능하기 때문에 새로운 조성의 물질에 제조가 가능하고 새로운 상의 소결체를 제조할 수 있기 때문이다.

하지만 알콕사이드를 이용한 반응에서 일어나는 가수분해와 중축합반응의 메카니즘, 키네틱스, 반응 중에 생성되는 중합체나 입자들의 형태는 몇 가지 논문에도 있음에도 불구하고 아직 명백하게 밝혀지지 않았다[5-9]. 그리고 실제적으로 사용되는 겔의 최적응용에 있어서 소성후의 겔에 변수들이 어떻게 영향을 주는가 정확히 파악해야 되는 것이 요구된다.

따라서 본 논문은 실리카 알콕사이드를 사용하여 초기반응에서부터 출발하여 최종적으로 형성되는 겔까지의 전체적인 과정을 살펴보고 각기의 반응조건이 최종적 겔에 미치는 영향인자들을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 출발물질 및 실험장치

출발물질인 금속알콕사이드는 순도 99%의 TEOS (tetra-ethyl-ortho-silicate, Aldrich Chem. Co.)를 사용하였고 HCl, EtOH은 특급시약(99.9%)을, H₂O는 증류수를 사용하였다. 반응은 사구플라스크를 사용, 휘발성분을 순환시키면서 진행시켰고 온도조절은 oil bath를 이용하였다.

2-2. 실험내용

2-2-1. 출발용액

에탄올양의 반에 TEOS를 희석시킨 다음 촉매와 물을 혼합한 용액에 나머지 에탄올을 넣고 이 두 용액을 교반하여 사용하였다.

2-2-2. 점도측정

가수분해와 중축합반응이 진행됨에 따라서 형성되는 줄의 형태파악과 이를 이용한 섬유제조를 알아보기 위해서 점도의 온도의존성과 전단속도(shear rate)에 따른 유변학적인 성질을 측정하였다. 후자의 경우에는 정상회전곡선(steady rotational flow curve)을 2분동안 0에서 최대까지 증가시켰다가 즉시 다시 0까지 같은 시

간동안 줄여가면서 측정하였다.

개방계의 경우에는 출발용액을 개방된 비이커에 넣고 실험을 하였고, 폐쇄계의 경우는 출발용액을 완전히 밀폐시킨 비이커에 넣어 휘발성물질의 휘발을 억제시켰다. 점도계는 concentric cylinder viscometer(Model Rotovisco RV3, HAAKE Mess-Technic GmbH, Co. West Germany)를 사용하였고 측정시의 온도는 20°C로 하였다.

2-2-3. Gas chromatography

TEOS의 가수, 중축합반응에서 생성되는 H₂O와 EtOH의 양을 gas chromatography로 측정함으로 해서 가수분해와 축합반응의 정도를 알아보고 H₂O, 온도, 촉매 등의 변수들에 대한 영향을 살펴보았다. TCD(Shimadzu GC-8A)를 이용하여 H₂O와 EtOH을 검출하였으며 column은 내경 3 mm, 길이 2 m의 Porapak-Q를 사용하였다. Carrier gas는 N₂, injection과 column 온도는 각각 240°C, 180°C로 사용하였다. 온도에 대한 효과는 oil bath의 온도를 각각 20°C, 40°C, 60°C, 80°C로 하여 측정하였다. H₂O에 대한 효과를 알아보기 위해서 TEOS에 대한 H₂O의 물비가 1, 3, 5일 때에 대해서 실험하였고 촉매의 경우에 산은 HCl을, 염기는 NH₄-OH를 사용하여 측정하였다.

2-2-4. 겔부피 및 형태

점도의 변화와 gas chromatography 실험에서 나타난 물과 촉매의 양의 겔에 대한 영향을 알아보기 위해서 겔부피와 균열(crack)이 가는 정도를 파악해 보았다. 이는 겔부피를 통해서 중합의 정도를 파악하고 이들 반응조건이 형성되는 겔의 형태에 미치는 영향을 살펴 보았다.

그리고 최종적으로 겔이 소성시에 받는 영향을 조사하기 위해서 bulk density와 표면적(Surface Area Analyser 848, Micrometrics, U.S.A.)을 측정하였는데 각기의 온도까지 10°C/hr의 승온속도를 사용하였다.

3. 실험결과 및 토의

3-1. 점도의 변화 및 섬유인출

Sakka[10]에 의하면 알콕사이드에 대한 물의 비가 5 이상에서는 3차원적 또는 구형입자의 성장이 우세해져서 입자들이 형성된다고 하였는데 예비실험에서 물의 비가 많을 경우 불투명한 겔 또는 분말이 형성되고 있었다. 따라서 섬유의 인출을 위한 알콕사이드에 대한 물의 물비를 2로 고정시키고 최종적으로 겔화까지 진행되는 점도의 변화를 측정하였다.

실리카의 경우에는 휘발성 물질(에탄올, 물)의 증발로 인해서 형성되는 사슬형태의 결합때문에 반응이 진행

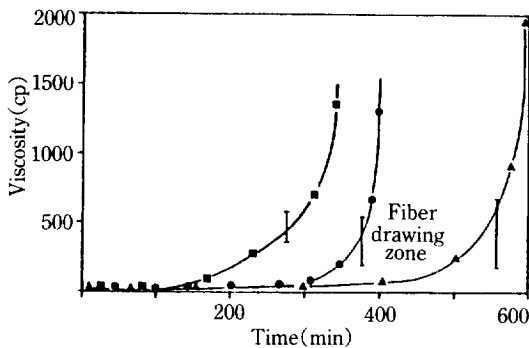


Fig. 1. Viscosity changes with gelation temperature (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 2 : 0.2, gelation temperature = Δ : 40°C, \bullet : 60°C, \blacksquare : 80°C).

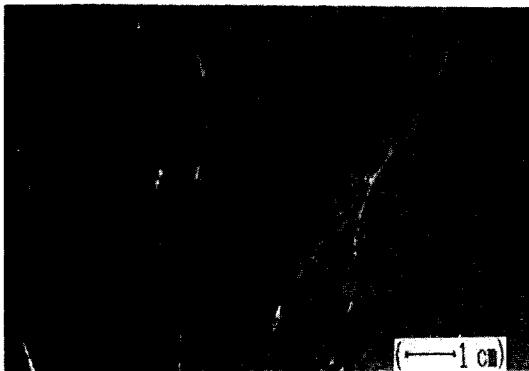


Fig. 2. Photograph of SiO₂ fibers (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 2 : 0.2).

됨에 따라 점도가 계속 증가하게 되는데[11] Fig. 1에 시간에 따른 각 온도별 점도변화를 나타내었다. 보는 바와 같이 각 온도에서 초기에는 점도가 천천히 증가하다가 갑자기 증가함을 알 수 있고 온도가 증가함에 따라서 점도증가의 기울기가 좀더 급해짐을 알 수 있었다. 섬유유 인출시간은 20-50 poise 부근에서 형성이 되고 있었는데 80°C의 경우에는 인출시간이 100분 정도로 나타남을 알 수 있었다. 이는 실제 섬유유의 생산에서는 온도가 높음으로 인한 점도의 증가로 섬유유를 뽑아낼 때에 실온 또는 그 이하의 온도까지 냉각하면 섬유유의 인출시간을 연장시킬 수 있다는 가능성을 제시하고 있다. Fig. 2에는 끝이 뾰족한 봉을 사용, 용액 속에 봉을 넣었다가 빼냄으로써 해서 인출한 섬유유의 형상을 나타내었는데 약 5 cm 정도의 섬유유인출이 가능하여 spinnability를 확인할 수 있었다. 이 때의 조건은 다른 연구자의 조건[12]과 일치하는 것으로 보다 긴 섬유유의 인출이 가능하지 않았던 것은 봉을 일정한 속도로 상승시키지 않았기 때문이라고 생각된다.

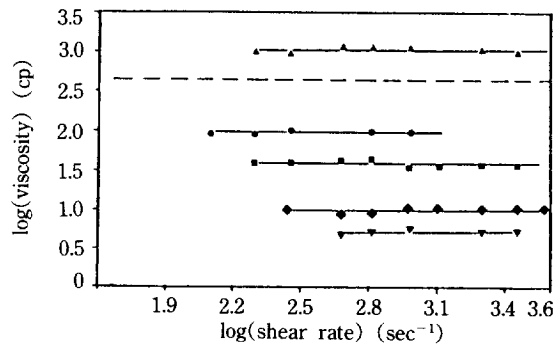


Fig. 3. Changes of viscosity vs. shear rate at reduced time in open system [reduced time (= time/gelation time) = ∇ : 0.047, \blacklozenge : 0.605, \blacksquare : 0.763, \bullet : 0.868, \blacktriangle : 0.923, TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 2 : 0.2].

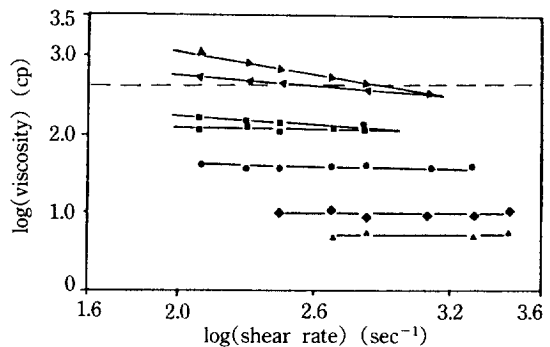


Fig. 4. Changes of viscosity vs. shear rate at reduced time in close system [reduced time (= time/gelation time) = ∇ : 0.050, \blacklozenge : 0.731, \blacksquare : 0.845, \blacktriangle : 0.97, TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 2 : 0.2].

3-2. 유변학적 성질변화

Fig. 2에서 나타난 섬유상 제조를 위한 실리카 용액에서의 흐름특성을 조사하였는데 이를 전단속도에 대한 점도의 변화로 나타내었다. Fig. 3, 4는 촉매로 HCl을 사용하였을 경우에 개방계와 폐쇄계에서의 결과를 나타내었다. 산의 경우에서의 개방계는 전단속도에 대한 점도의 변화가 일정한 Newtonian 유체거동을 나타내었고 폐쇄계의 경우에는 환산시간 (= 측정시간/겔화시간)이 0.868에서 shear thinning에 이르는 thixotropic 현상을 보이고 있다. Shue[13]에 따르면 용액상에서는 높은 점도에서 Newtonian 또는 shear thinning이 나타날 때에 섬유유를 뽑을 수 있다고 하였는데 본 연구에서는 개방계에서 섬유유인출을 하였지만 폐쇄계에서는 shear thinning 현상이 일어났음에도 불구하고 섬유유를 인출하지 못하였다. 개방계의 경우에 높은 점도에서 Newtonian 유체거동을 나타내기 때문에 섬유유를 인출할 수

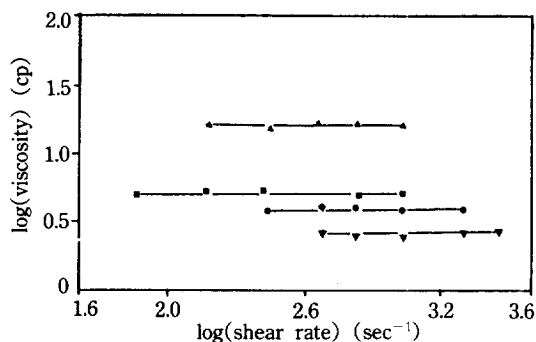


Fig. 5. Changes of viscosity vs. shear rate at reduced time in open system [reduced time (= time/gelation time) = ▼ : 0.078, ● : 0.645, ■ : 0.701, ▲ : 0.889, TEOS : EtOH : H₂O : NH₄OH = 1 : 3 : 2 : 0.2].

있었던 반면 폐쇄계에서는 shear thinning 현상이 나타나는 지점이 인출가능한 최저 점도(Fig. 3, 4의 점선) 보다 낮은 부근에서 형성이 되고 있음을 알 수 있다. 결국 shear thinning 현상을 나타내더라도 점도가 낮을 경우에는 섬유가 인출이 되지 않기 때문에 섬유의 인출시에는 개방계에서는 높은 점도, 폐쇄계에서는 높은 점도와 shear thinning 현상의 두 가지 조건이 모두 필요한 것으로 추측되어진다.

이에 반하여 NH₄OH를 사용한 염기의 경우에는 Fig. 5에 나타나 있다. 보는 바와 같이 전단속도가 증가됨에 따라서 점도가 일정한 Newtonian 유체임을 알 수 있었다. 하지만 산의 경우에는 달리 섬유의 인출이 가능하지 않았는데 이는 염기에서의 졸의 형태가 3차원적으로 형성된다는 Sakka의 결과[14]와 일치함을 나타낸다.

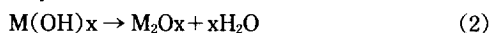
3-3. GC를 통한 반응정도 파악

실리콘 알콕사이드의 반응은 금속을 M, 알킬기를 R로 표현할 때 다음의 두 반응으로 나타낼 수 있다.

* Hydrolysis :



* Polycondensation :



가수분해반응에서 보듯이 반응이 진행됨에 따라 EtOH의 양이 증가하고 있다. 이 때 EtOH의 양을 정량적으로 파악함으로써 해서 반응의 정도를 파악하기 위해서 측정을 행하였다.

Fig. 6, 7의 경우는 H₂O의 양과 반응온도를 변화시켰을 경우 반응시간에 대한 EtOH의 몰수를 나타낸 것이

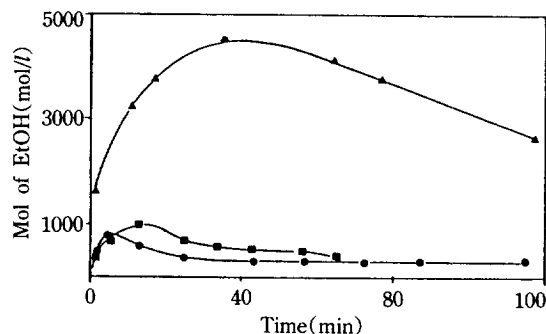


Fig. 6. Effect of water on EtOH concentration of TEOS hydrolysis reaction (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : r : 0.2, ▲ : r=1, ■ : r=3, ● : r=5).

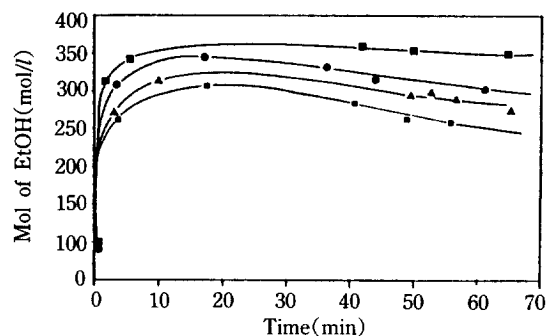


Fig. 7. Effect of temperature on EtOH concentration of TEOS hydrolysis reaction (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 3 : 2 : 0.2, ■ : 20°C, ● : 40°C, ▲ : 60°C, □ : 80°C).

다. 보는 바와 같이 상온에서 H₂O의 비가 1, 3, 5로 증가함에 따라 에탄올 농도의 극대값 위치가 40분에서 10분, 5분으로 점점 빨라짐을 알 수 있다. 하지만 온도의 증가시에는 별다른 차이를 나타내고 있지 않음을 알 수 있다. 이는 TEOS의 가수분해에 H₂O의 양이 온도보다 더 많은 영향을 주고 있는 것으로 설명되어질 수 있으며 물의 양이 많을 경우 가수분해의 촉진효과가 큼을 확인할 수 있었다.

Fig. 8의 경우는 산, 염기축매에 따른 가수분해의 반응속도를 살펴본 것인데 염기의 경우에 있어서 산보다 가수분해반응이 빨리 나타나고 있음을 알 수 있다.

3-4. 겔부피 및 형태

3-4-1. 산축매의 경우

물의 증가에 따라서 알콕사이드에 대한 물의 비가 5 이상에서는 겔의 형태가 뿌옇게 형성이 되었는데 이는 앞에서 언급했듯이 분자들이 3차원적으로 형성[14, 16]

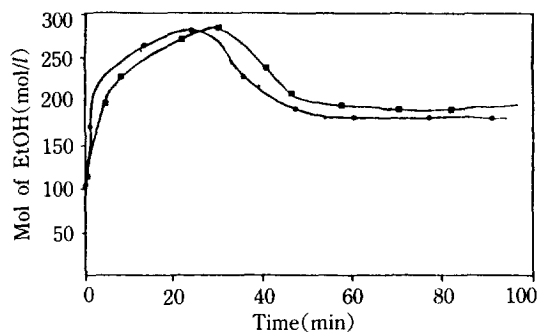


Fig. 8. Effect of kind of catalyst on EtOH concentration of TEOS hydrolysis reaction (TEOS : EtOH : H₂O : Catalyst = 1 : 3 : 2 : 0.2, ■ : HCl, ● : NH₄OH).

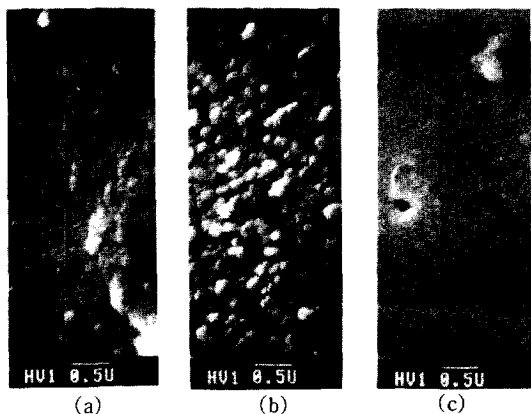


Fig. 9. SEM image of SiO₂ from TEOS with acid catalyst (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 2 : r : a, (a) r=2, a=1, (b) r=4, a=1, (c) r=4, a=4).

됨에 따라 겔의 부피가 점진적으로 증가함을 알 수 있다. 산의 증가시에 건조속도가 빨라지는데 이에 따라서 부피증가와 함께 측면방향의 수축도 많이 되고 있음을 알 수 있었다. 겔화된 상태에서의 SEM 사진은 Fig. 9에 나타나 있다. (a)에서 (b)로 변함에 따른 물의 증가시에 입자의 형성이 평균 0.1 μm에서 0.2 μm로 커짐을 알 수 있는데 이는 겔부피와 GC결과에서 보았듯이 물의 양이 증가함에 따라서 빠른 가수분해와 3차원적인 형성[14, 16]으로 인해 입자의 형성이 크게 되는 것으로 추측할 수 있다. (b)에서 (c)로 증가 즉, 산의 양의 증가는 좀더 균일하고 미세한 입자(평균 5 μm 정도)의 형성을 하고 있는데 이는 산촉매의 양의 증가로 초기에 균일하고 미세한 입자의 형성에 기인한 것으로 파악된다.

촉매와 H₂O의 양에 대한 효과를 넓은 조성범위에서 살펴보기 위해 Fig. 10에 TEOS-H₂O-HCl에 대한 삼각도표를 나타내었다. SEM 사진에서도 보았듯이 일정한

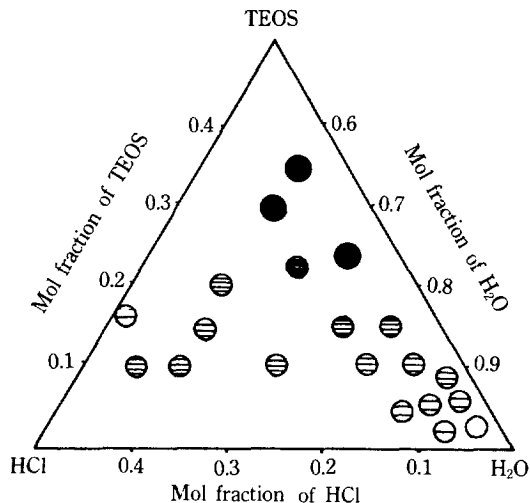


Fig. 10. Shape of gel according to the initial composition of TEOS-H₂O-HCl (○ : transparent gel, ⊖ : slightly cracked gel, ● : heavily cracked gel).

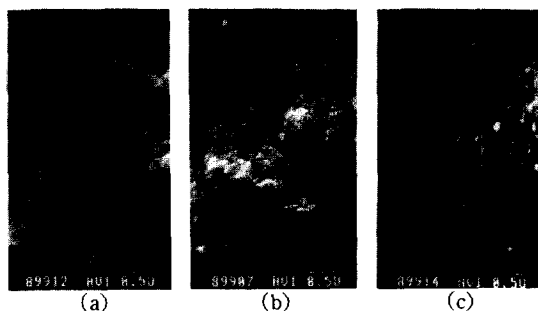


Fig. 11. SEM image of SiO₂ gel from base catalyst [TEOS : EtOH : H₂O : NH₄OH = 1 : 2 : r : 0.1, (a) r=1, (b) r=3, (c) r=15].

분율의 H₂O일 때에 산의 양이 증가함에 따라서 미세한 입자의 형성으로 균열이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 산의 양이 적을 때 물의 양이 많으면 겔부피가 크고 균열이 적은 겔을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

3-4-2. 염기촉매의 경우

염기의 경우에는 알콕사이드에 대한 물의 비가 3에서부터 분말이 형성되고 있다. 이는 Fig. 11의 SEM 사진에서 관찰되듯이 물의 증가에 따라서 (b)와 (c) 임의의 비 이상에서는 3차원적 구조의 형성[14, 16]에 따른 입자의 형성으로 입자의 크기가 평균 0.1 μm로 변하지 않음을 알 수 있다. 하지만 물의 비가 적은 (a)의 경우에는 입자들이 어느정도 뭉쳐있는 것을 알 수 있다. Fig. 12의 삼각도표에서 보면 물의 양이 적을수록 투명한 겔이 형성됨을 알 수 있고, 물의 양이 많을 때에 염기의

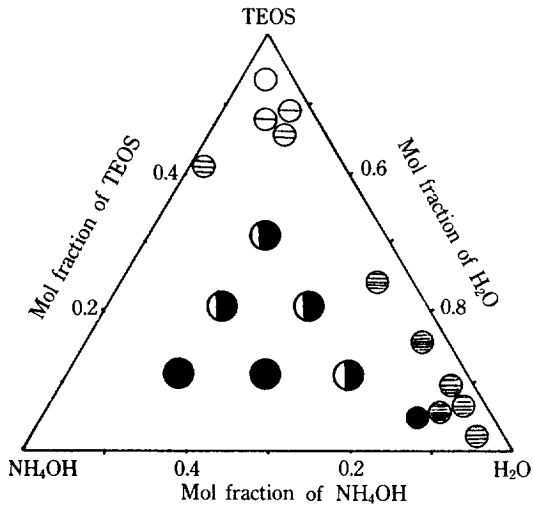


Fig. 12. Shape of gel according to the initial composition of TEOS-H₂O-NH₄OH (○: transparent gel, ⊖: slightly cracked gel, ●: heavily cracked gel, ⊙: powder).

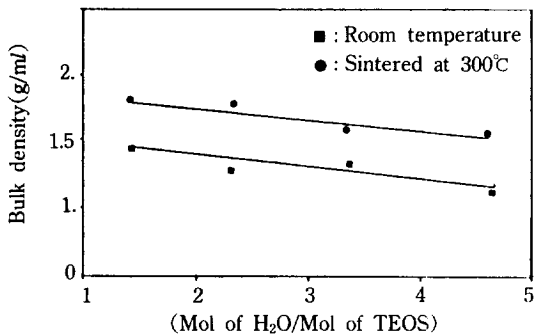


Fig. 13. Bulk densities of SiO₂ gel with water concentration (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 2 : r : 0.1).

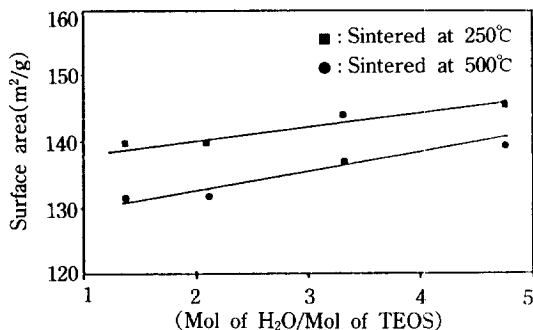


Fig. 14. Surface area of SiO₂ gel with water concentration (TEOS : EtOH : H₂O : HCl = 1 : 2 : r : 0.1).

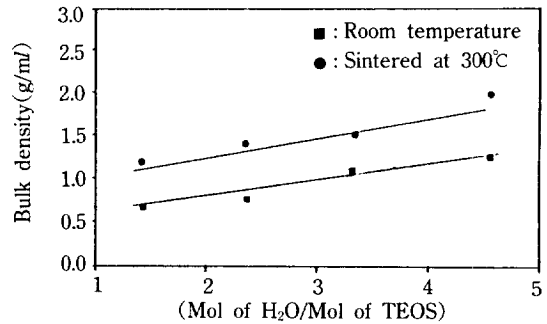


Fig. 15. Bulk densities of SiO₂ gel with water concentration (TEOS : EtOH : H₂O : NH₄OH = 1 : 2 : r : 0.1).

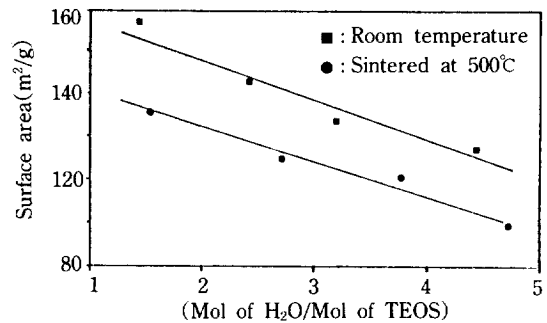


Fig. 16. Surface area of SiO₂ gel with water concentration (TEOS : EtOH : H₂O : NH₄OH = 1 : 2 : r : 0.1).

양이 많을수록 분말이 형성되고 물의 양이 적고 염의 농도가 낮을수록 깨끗하고 균열이 적은 겔이 형성됨을 알 수 있다.

3-5. Bulk density, 표면적

겔형성 이후의 물성을 조사하기 위해서 bulk density와 표면적을 측정하였다. 가수분해 및 겔화에 많은 영향을 주고 있는 H₂O의 경우 실험을 행하였는데 산축매의 경우 Fig. 13, 14에 나타내었다. Bulk density는 물의 양의 증가에 따라서 감소하는데 반해서 표면적은 증가하고 있었다. Fig. 15, 16은 염기축매를 사용한 경우에 대해서 나타내고 있다. Bulk density가 증가하고 있는데 이는 염기의 경우에 있어서 형성되는 분말형태의 겔에 기인한 것으로 추측된다. 표면적의 경우는 물의 양의 증가에 따라 감소하고 있는데 Fig. 11에서 보듯이 물의 증가가 입자의 형성을 크게 하지 않는 상태에서 물은 micro-pore의 형성을 감소시킴을 알 수 있다.

그리고 형성된 SiO₂ 겔을 각각 300°C (bulk density)와 500°C (표면적)에서 각각 한시간씩 소성한 결과를 보면 소성전의 경우와 같은 경향을 보이고 있었다. 결국 이들

변수가 초기 형성된 겔뿐만이 아니라 소성시킨 후에도 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서 실리콘 알콕사이드를 사용하여 전과정을 통한 반응변수들을 살펴보았는데 다음의 결과를 얻을 수 있었다.

(1) TEOS의 초기 가수분해 변수는 겔의 형태와 특성에 영향을 주는 것 뿐만 아니라 소성후 겔의 bulk density와 표면적에도 영향을 주고 있었다.

(2) 산촉매하에서 반응온도가 높아짐에 따라 졸-겔의 섬유인출구간이 작아졌고 폐쇄계의 경우 섬유가 인출이 되지 않았다.

(3) TEOS의 초기 가수분해에서 H_2O 의 증가는 가수분해속도를 증가시켰고 촉매는 염기의 경우가 산보다 빠른 가수분해를 나타내었다.

(4) 산의 경우 물의 증가는 bulk SiO_2 겔에서 큰 1차입자를 형성한 반면 염기의 경우 물의 증가는 bulk 겔이 형성되기 전에 미세분말이 형성됨으로 해서 bulk 겔이 형성되지 않았다.

감 사

본 연구는 연세대학교 연구비에 의해서 수행된 것으로 이에 감사를 표합니다.

REFERENCES

1. Moulik, S. P. and Gosh, B. N.: *J. Ind. Chem. Soc.*, **40**(1963).
2. Johnson, D. W.: *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1597 (1985).
3. Clark, D. E. and Lannutti, J. J.: *Ultrastructure Processing of Ceramics Glass and Composites*, Wiley, New York(1984).
4. Wenzel, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 693(1985).
5. Klien, L. C. and Garvey, G. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 138(1980).
6. Brinker, C. J., Keefer, K. D., Schaefer, D. W., As-sink, R. A., Kay, B. D. and Aschley, C. S.: *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 45(1984).
7. Artaki, I., Sinha, S., Irwin, A. D. and Jonas, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **72**, 391(1985).
8. Orcel, G. and Hench, L.: *J. Non-Cryst. Solids*, **79**, 177(1986).
9. Keltz, L. W., Effinger, N. J. and Melpolder, S. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 353(1986).
10. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31(1982).
11. Partlow, D. P. and Yoldas, B. E.: *J. Non-Cryst. Solids*, **46**, 153(1981).
12. Zarzycki, J., Prassas, M. and Phalippou, J.: *J. Mat. Sci.*, **17**, 3371(1982).
13. Sakka, S. and Kozuka, H.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 142(1988).
14. Sakka, S. and Kamiya, K.: *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31(1982).
15. Nogami, M. and Moriya, Y.: *J. Non-Cryst. Solids*, **37**, 191(1980).
16. Colby, M. W., Osaka, A. and Mackenzie, J. D.: *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, 37(1986).
1. Moulik, S. P. and Gosh, B. N.: *J. Ind. Chem. Soc.*, **40**(1963).