

## 단분산 PZT 미분체의 합성 및 소결 거동

김복희·최의석\*·최석홍\*\*·이태석\*\*\*

전북대학교 재료공학과

\*국립공업시험원 도자기 시험소

\*\*뉴 세라믹스 연구소

\*\*\*동양시멘트 기술연구소

(1990년 10월 18일 접수)

---

## Synthesis and Sintering Characteristics of Monodispersed PZT Fine Particles

Bok-Hee Kim, Eui-seok Choi\*, Suk-Hong Choi\*\* and Tae-Suk Lee\*\*\*

Dept. Materials Eng., Chonbuk Univ.

\*Institute of Ceramics Research NIRI

\*\*Ceralec

\*\*\*Tech. Research Institute, Tong Yang Cement Co.

(Received October 18, 1990)

### 요 약

0.2  $Pb(OC_2H_5)_2/EtOH$ , 0.108  $Zr(OC_4H_9)_4/EtOH$ , 0.092  $Ti(OC_2H_5)_4/EtOH$ 의 혼합 알콕시드를 76°C에서 5시간 reflux 시킨 용액에 0.1~0.4  $H_2O/EtOH$ 를 가하여 가수분해에 의하여 단분산 미립자의 합성이 가능하였다. 그러나 이하의 농도를 갖는 시료용액에서는 충분한 침전이 형성하지 못하고 입자도 성장하지 못했다.

합성된 원료분말은 비정질이었으며 600°C에서 결정화하여 완전한 PZT 상인 정방정상만을 보여주었으나 reflux 시간이 불충분한 경우는 PZT 상 이외에  $PbO$ 의 회절피크를 보여 여러 종류의 금속 알콕시드를 사용하는 경우에는 reflux 시간 및 온도가 중요한 인자가 됨을 알 수 있었다. 합성된 원료분말의 크기는 0.3  $H_2O/EtOH$ 에서 평균입경 0.55 $\mu m$ 이었고 그외에는 0.3 $\mu m$  정도를 보여주었다.

합성된 원료분말을 600°C에서 하소하여 900°C 및 1000°C로 소성한 소성시편의 흡수율은 모두 0이었고 상대밀도는 1000°C에서 98% 이상의 치밀한 조직과 균질한 grain으로 된 미세구조를 보여주었다.

### ABSTRACT

Monodispersed PZT fine particles were obtained from the condition which 0.2Pb  $(OC_2H_5)_2/EtOH$ , 0.108Zr  $(OC_4H_9)_4/EtOH$  and 0.092 Ti  $(OC_2H_5)_4/EtOH$  were refluxed for 5 hrs at 76°C and hydrolyzed with 0.1-0.4  $H_2O/EtOH$ .

The monodispersed particle was amorphous and crystallized to the tetragonal PZT phase when heated at 600°C. Particle size was about 0.55 $\mu m$  in 0.3  $H_2O/EtOH$  and 0.3 $\mu m$  in other cases.

Relative density of sintered body at 900°C and 1000°C was 93.5% and 98%, respectively

1. 서 론

고기능성 고신뢰성 세라믹 소결체를 제조하기 위하여 원료분말이 가져야 할 이상적인 성질은 (1) 미립자일 것 (0.01~1μm), (2) 입도분포가 좁은 것, (3) 입자의 응집이 없을 것, (4) 구형 입자일 것, (5) 고순도일 것등이다. 이러한 이상적인 특성을 갖는 원료분말을 제조하고자 공침법, 분무열분해법, 금속 알콕시드의 가수분해 등, 많은 연구가 행해지고 최근에 와서는 금속 알콕시드로부터 가수분해 및 축중합에 의하여 고순도 단분산 미립자를 합성하기에 이르렀다<sup>1-10)</sup>

단분산 미립자의 합성은 알칼리 용액에서 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>의 가수분해에 의하여 단분산 SiO<sub>2</sub> 분말을 성장시킨 Stöber 공정의 개발로 시작되었고<sup>11)</sup> Matijevic 등은 금속 염용액으로부터 단분산 미립자 성장의 여러 기술을 개발하였다<sup>12)</sup> 이같은 단분산 미분체의 시용으로 소결은도의 저하, 소결시간의 단축, 소결밀도의 증가 및 균질한 미세조직을 갖는 소결체를 얻을 수 있으므로 이에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

금속 알콕시드의 가수분해 및 축중합에 의한 단분산 미분체의 합성은 단일성분인 SiO<sub>2</sub><sup>11)</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>2)</sup>, ZrO<sub>2</sub><sup>6)</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>7)</sup> 등 다양한 단일조성에 대하여 그 연구가 활발히 진행되고 비교적 용이하게 합성되고 있다

그러나 2가지 혹은 그 이상의 금속원소를 포함하는 단분산 미분체의 합성은 각 금속 알콕시드의 가수분해 속도가 달라 선별적으로 침전이 생성되는 경향이 있어 그 제조가 매우 어렵다 따라서 가수분해에 의해 침전물을 얻기 전에 서로 다른 금속 알콕시드를 단순한 혼합용액이 아닌 균일한 용액으로 제조할 필요가 있으며 이를 위해서는 reflux에 의해 각 금속 알콕시드가 반응하여 2중 혹은 3중 알콕시드를 형성할 필요가 있다<sup>3,11)</sup>. Kakegawa<sup>13)</sup> 등은 지르코늄 알콕시드가 티타늄 알콕시드에 비하여 가수분해 속도가 빠르고 가라서 2개의 알콕시드를 혼합하여 reflux 시킴으로써 가수분해속도 차이를 개선하고 있음을 발표하였다. 이와같이 2금속 알콕시드의 가수분해 속도는 2중 알콕시드를 형성하고 2중 수산화물이 침전된다.

본 연구에서는 가장 큰 압전성을 나타내는 morphotropic phase boundary(MPB) 근처의 조성인 Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>를 선정하고 각 금속 알콕시드로서 Pb(OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>,

Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 선정하여 단분산 PZT 미립자의 합성조건을 찾고 얻어진 분말을 소결시킴으로써 소결특성을 알아보고자 하였다

2. 실험방법

2.1. PZT 분말의 합성

본 실험에 사용한 원료는 Table 1과 같으며 Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 및 Pb(OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>는 고상이었고 Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>는 액상이었으며 PZT 조성은 morphotropic phase boundary 근처인 Pb(Zr<sub>0.54</sub>Ti<sub>0.46</sub>)O<sub>3</sub>를 선정하여 실험하였다.

본 실험의 전체적인 제조공정도는 Fig.1과 같으며 취급

Table 1. Starting Materials for the PZT Powder Synthesis.

Starting Materials		Grade (%)	Supplier
Lead Isopropoxide	Pb(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	99.99	TRI Chem. Lab.
Zirconium Tetrabutoxide	Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	99.999	TRI Chem. Lab.
Titanium Ethoxide	Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	99.999	TRI Chem. Lab.
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	G. R.	Merk

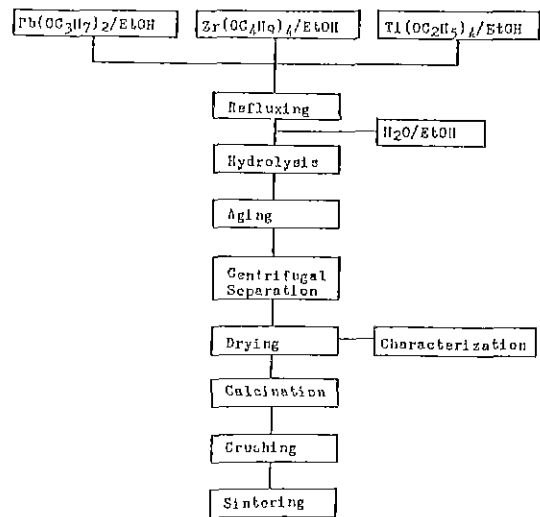


Fig 1. Experimental procedure of PZT powder preparation.

중 알콕시드의 가수분해를 방지하기 위하여 glove box 내부에서 무제를 달아 에탄올에 용해시켜 0.05~0.2mol Pb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, 0.027~0.108mol Zr(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, 0.023~0.092 mol Ti(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>의 농도를 갖는 용액을 제조하였다.

금속 알콕시드의 가수분해를 위하여 사용한 증류수는 2차 증류후 이온교환수지를 통과시키고 에탄올에 소정의 농도가 되도록 희석하였다.

소정의 농도로 용해시킨 금속 알콕시드를 4구 플라스크를 사용하여 질소분위기하에서 혼합하고 76°C에서 5시간 동안 reflux 시켰다. reflux 시킨 금속알콕시드를 20°C로 냉각시킨 다음 소정의 농도로 조정된 증류수를 가하여 가수분해 및 숙성하여 침전물을 얻고 이를 원심분리하여 침전물을 분리하고 에탄올로 2번 분산 세척하였다. 원심분리된 침전물은 50°C에서 24시간 건조시켜서 분말을 합성하였다.

2.2. 합성분말의 특성측정

합성분말의 열적 특성을 조사하기 위하여 시차열분석을 하였으며, 입자크기 및 입자형상을 주사전자현미경으로 관찰하였고 열처리애 따른 결정상을 X-선 회절 분석기로, 합성분말의 구조해석을 위하여 적외선 분광분석시험을 실시하였다.

2.3. 합성분말의 소결특성 조사

합성분말의 소결특성을 조사하기 위하여 얻어진 분말을 600°C, 30분 하소하고 이를 분쇄하여 13mm<sup>φ</sup>×0.2mm<sup>t</sup>의 디스크형으로 1ton/cm<sup>2</sup>의 힘력으로 성형하고 이를 900°C 및 1000°C에서 30분 소성하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단분산 미립자의 합성

단분산 미립자를 합성하기 위한 필요충분 조건<sup>5)</sup>을 만족시키기 위하여 Table 2와 같이 각 금속 알콕시드와 H<sub>2</sub>O 농도를 변화시켜 실험하였다. PZT-05 및 PZT-1의 경우에 있어서는 각 금속 알콕시드를 혼합, 76°C에서 5시간 reflux 시킨 후 0.05~2.0 H<sub>2</sub>O/EtOH 를 가하여 가수분해 시키고 50°C에서 1~5시간 숙성하였으나 단분산 입자도 성장하지 못하고 뿌연상태의 침전을 형성할 뿐이었다. 그 중 5시간 숙성한 PZT-05의 침전물을 캐취하여 유리판에 떨어뜨리고 드라이어로 재빨리 건조시킨 다음 주사전자현미경으로 관찰한 결과 Fig.2와 같다. (PZT-1의 경우도 유사한 결과를 보였음) Fig.2에서 보면 아주 적은 입자들이

응집된 분말이 얻어졌을 뿐 단분산 입자는 아니었다. 즉 금속 알콕시드의 농도가 과포화상태를 형성하지 못하므로

Table 2. Concentration of Metal Alkoxide and H<sub>2</sub>O.

Specimen No.	Concentration of metal alkoxide	Concentration of H <sub>2</sub> O
PZT-05	0.05Pb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /EtOH 0.027Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH 0.023Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH	0.05-2.0 H <sub>2</sub> O/EtOH
PZT-1	0.10Pb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /EtOH 0.054Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH 0.046Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH	0.05-2.0 H <sub>2</sub> O/EtOH
PZT-1H	0.10Pb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /EtOH 0.054Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH 0.046Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH	0.05-0.2 H <sub>2</sub> O/Alkoxide
PZT-2	0.20Pb(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> /EtOH 0.108Zr(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH 0.092Ti(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> /EtOH	0.1, 0.2, 0.3, 0.4 H <sub>2</sub> O/EtOH



0.3 H<sub>2</sub>O/EtOH



1.0 H<sub>2</sub>O/EtOH

Fig.2 SEM photographs of PZT-05 series.

써 충분히 침전을 형성하지 못하고 또한 입자성장도 일어나지 않은 것으로 판단된다. 그러나 PZT-1H 및 PZT-2에 있어서는 앞서의 경우와는 달리 매우 빠른 속도로 가수분해가 진행됨을 알 수 있었다. PZT-1H는 Table 2와 같은 각 금속 알콕시드의 농도로 혼합 알콕시드를 제조하고 reflux 시킨 뒤 증류수를 에탄올에 희석시키지 않고 혼합 알콕시드 용액에 대하여 0.05~0.2H<sub>2</sub>O/Alkoxide가 되도록 증류수를 혼합 알콕시드에 직접 투입하였다. PZT-2는 0.1~4.0 H<sub>2</sub>O/EtOH 를 reflux 시킨 혼합 알콕시드에 가하여 가수분해시켰다. PZT-1H 및 PZT-2는 모두 50°C에서 1시간 숙성시킨 뒤 원심분리하여 분말을 합성하였다.

### 3.2. 합성분말의 특성

#### 3.2.1. 혼합알콕시드의 reflux 시간의 변화

PZT-2의 혼합 알콕시드를 76°C에서 1시간, 2시간, 5시간 reflux 시키고 0.2 H<sub>2</sub>O/EtOH 를 가하여 가수분해하고 50°C에서 30분간 숙성한 뒤 이를 원심분리하여 50°C에서 24시간 건조시켰다. 얻어진 분말을 600°C로 열처리하여 X-선 회절분석한 결과 2시간까지 reflux 한 시료에서는

PbO 피크를 확인할 수 있었으나 5시간 reflux 시킨 시료에서는 PZT의 정방정상만이 존재하였다. 또한 reflux 시간이 길어짐에 따라 혼합 알콕시드의 맑은 투명상태에서 약간 색상을 띠어감을 알 수 있었다. 결국 reflux 시간의 부족은 3중 알콕시드의 형성을 불충분하게 함으로써 PbO가 형성하고 reflux 시간을 길게 함으로써 3중 알콕시드의 형성이 가능하게 되고 이를 가수분해함으로써 완벽한 정방정상의 PZT를 합성할 수 있었으므로 reflux 시간을 5시간으로 고정하였다.

#### 3.2.2. 합성분말의 형상 및 크기

PZT-1H의 합성분말은 Fig.3에 보인 바와 같이 단분산 미립자가 아니고 다분산 입자를 보여주고 있으며 대부분의 입자들은 응집되어 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 일반적인 공침법과 유사하게 증류수를 직접 혼합 알콕시드에 가함으로써 증류수가 균일하게 혼합되기 전에 일부에서 가수분해가 진행되고 계속하여 핵생성 및 입성장이 일어나게 되어 다분산 입자를 형성하는 것으로 설명될 수 있다. 그러나 증류수량이 적은 경우는 비교적 작은 입자들만이 응집된 형태를 보이나 증류수량이 증가함으로써

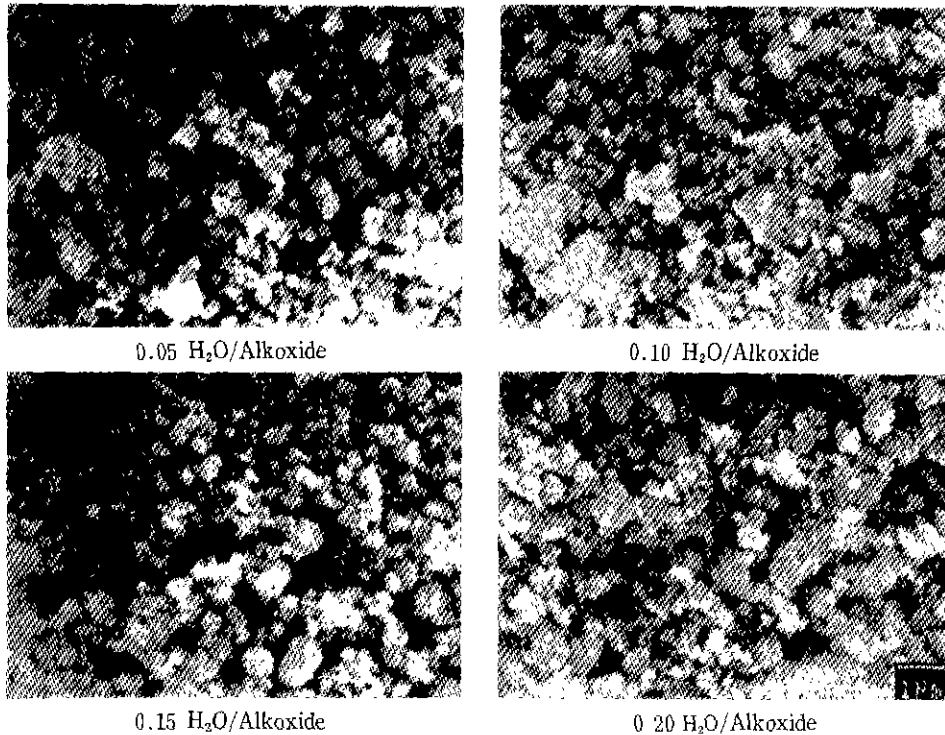


Fig. 3. SEM photographs of PZT-1H series.

상당히 큰 입자들이 생성하여 있다. 이같은 현상은 물의 양이 많아짐에 따라 고농도의 물과 접촉하는 혼합 알콕시드의 부분이 많아짐에 따라 일어난다고 생각된다. 이에 대하여 PZT-2는 Fig.4와 같이 균질한 크기의 구형으로 이루어진 분말이다. PZT-1H와는 달리 PZT-2는 금속 알콕시드의 농도를 높이고 여기에 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 H<sub>2</sub>O/EtOH를 가하여 가수분해시킴으로써 전체적인 알콕시드 및 H<sub>2</sub>O의 농도는 PZT-1H와 동일하지만 전혀 다른 형상의 분말입자를 보여주고 있다. 이것은 곧 가수분해 반응속도가 매우 빨리 진행됨을 알 수 있고 또한 가수분해 반응의 가장 중요한 인자는 H<sub>2</sub>O 농도임을 확인해준다고 하겠다. 또한 H<sub>2</sub>O가 0.1과 0.2mol일 때는 0.25~0.4 μm, 0.3mol일 때는 0.45~0.7 μm, 0.4mol일 때는 0.25~0.4 μm의 구형을 하고 있음을 보여준다.

3.2.3. 시차열분석 및 열중량분석

PZT-2의 합성분말의 열분석 결과 모두 동일한 결과를 보였으며 Fig.5와 같다. Fig.5에서 100°C 근방의 흡열피크 및 감량은 부착수분의 방출로 나타나는 것이고

300~450°C에 이르는 3개의 발열피크 및 감량은 가수분해로 형성된 에틸올, 프로필올, 브틸올 등의 산화로 일어나는 것이며 500°C의 발열 및 감량은 잔류 탄소의 산화로 일어나는 것으로 생각되며 600°C의 발열피크는 결정화로 인하여 일어나는 것으로 보인다.

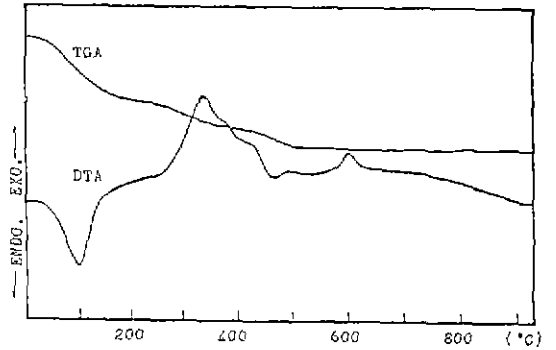


Fig.5. DT-TGA curves of the powder obtained from alkoxides.

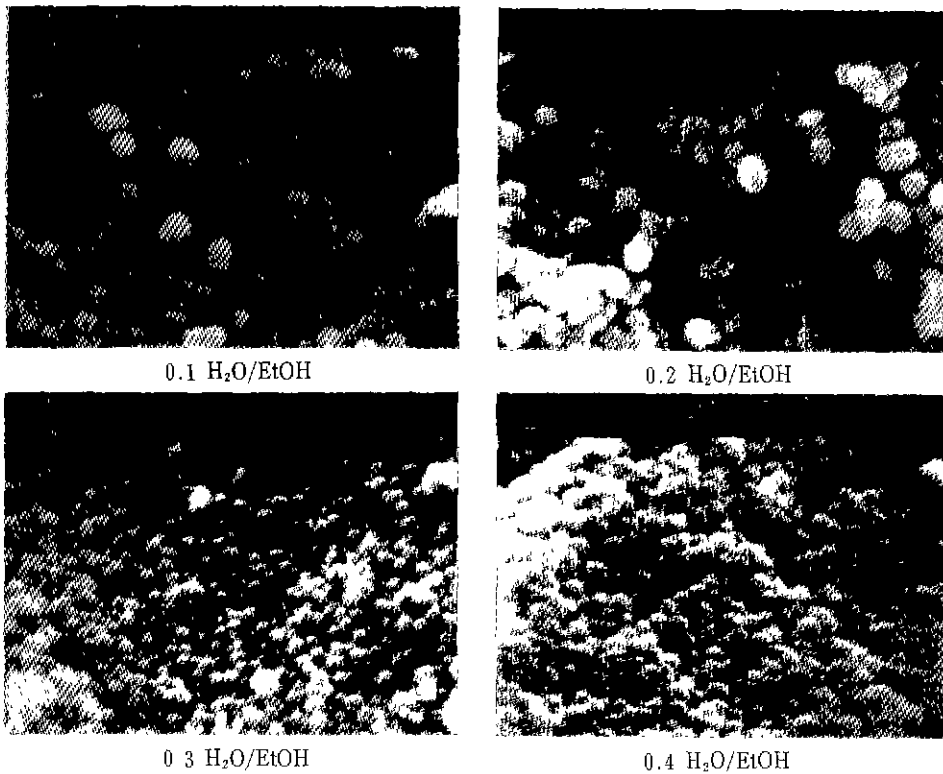


Fig.4. SEM photographs of PZT-2 series.

3.2.4. IR 분석

PZT-2의 합성분말에 대하여 DTA 분석 결과를 확인하고자 상온, 200°C, 350°C, 400°C, 450°C, 550°C 및 650°C에서 열처리하고 IR 분석을 한 결과는 Fig.6과 같다. 3700~3100cm<sup>-1</sup>의 OH에 의한 흡수 band는 건조시료에서만 나타나고 열처리한 시료에서는 거의 보이지 않았으며 1600~1000cm<sup>-1</sup>의 흡수 band는 알킬기에 의한 것으로 350°C 열처리 시료에서 부터 변화를 보이기 시작하여 450°C까지 변화하다가 550°C 열처리 시료에서는 알킬기가 산화되어 제거됨으로써 알킬기에 의한 흡수 band가 보이지 않고 있다. 이것은 DTA 분석 결과와 비교하여 300~450°C의 3개의 발열피크는 알코올의 산화에 의한 것이 확인되었고 100°C 근방의 흡열피크는 흡착수의 방출에 의

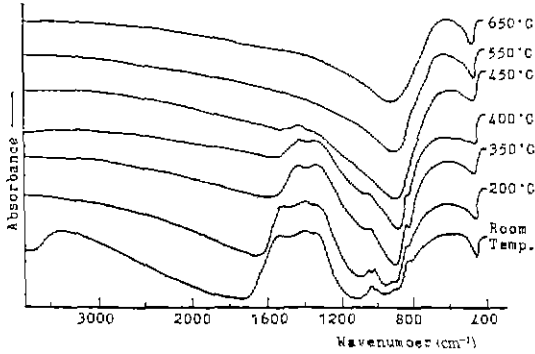


Fig.6. IR absorption spectra of PZT powders heat-treated at various temperatures.

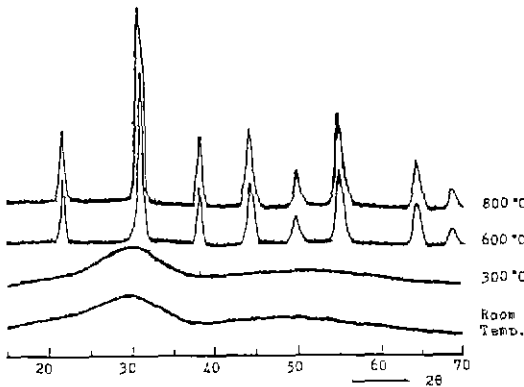


Fig.7. X-ray diffraction patterns of PZT powders heat treated at various temperatures.

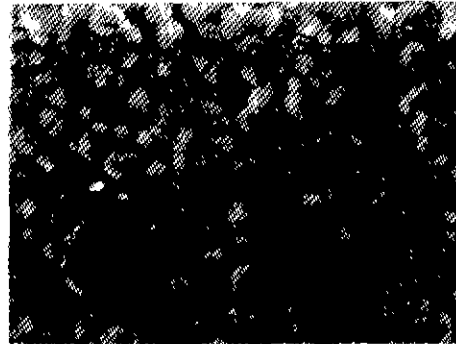
한 것이 확인되었다.

3.2.5. X-선 회절분석

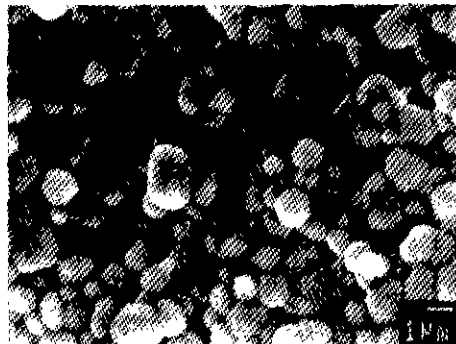
PZT-2의 열처리에 따른 X-선 회절분석을 Fig.7에 나타내었다. 건조시료 및 300°C 처리 시료에서는 비정질임을 확인할 수 있고, 600°C 처리 시료에서 부터는 정방정 상만을 나타내주고 있다. 이 결과를 DTA에서 나타난 600°C의 발열피크가 비정질의 결정화에 의한 것을 확인할 수 있고 앞에서의 reflux 불충분에 의하여 나타났던 PbO의 피크는 전혀 발견할 수 없었다.

3.3. 합성분말의 소결특성

구형이고 미립자로 합성된 PTZ-2를 600°C로 하소하여 알루미늄 유발로 분쇄하고 이를 13mm<sup>φ</sup> disc 형으로 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 성형하여 공기중에서 900°C 및 1000°C로 30분간 소성하였다. 소성한 시편에 대하여 흡수율 및 상대밀도를 측정한 결과 흡수율은 모두 0이었고 상대밀도는 900°C에서 93.5%, 1000°C에서 98% 이상을 나타내었다. 그중 1000°C소성시편 2개의 표면에서의 미세구조를 주사



0.1H<sub>2</sub>O/EtOH



0.3H<sub>2</sub>O/EtOH

Fig.8. SEM photographs of surfaces of the samples sintered at 1000°C.

전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig.8과 같다. Fig.8에서 보는 바와 같이 아주 치밀한 조직을 보이며 각 grain 도 매우 균질한 조직을 보이고 있어 아주 바람직한 소결체의 제조가 가능함을 보여 주고 있다.

#### 4. 결 론

출발물질로 Lead Isopropoxide, Zirconium Butoxide, Titanium Ethoxide를 사용하고 가수분해에 의하여 침전물을 얻는 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $0.2Pb(OC_3H_7)_2/EtOH$ ,  $0.108Zr(OC_4H_9)_4/EtOH$ ,  $0.092Ti(OC_2H_5)_4/EtOH$  를 혼합하고  $76^\circ C$ 에서 5시간 reflux 시킴으로써 단분산 미립자의 합성이 가능하였으나 이 이하의 농도를 갖는 혼합 알콕시드에서는 불가능하였다.

2) reflux 시간이 불충분한 경우에는  $600^\circ C$  열처리 시료에서 PbO가 형성되었으나 5시간 reflux 시료에서는 완전한 정방정상만을 형성하였다.

3) 합성된 분말은 비정질이었으며  $600^\circ C$ 에서 결정화하였다.

4) 합성된 분말의  $900^\circ C$  및  $1000^\circ C$  소성에서 소성시편의 흡수율은 모두 0이었으며  $1000^\circ C$ 소성시편의 경우에는 균질한 grain 을 갖고 98% 이상의 상대밀도를 갖는 치밀한 소결체의 제조가 가능하였다.

#### [감사의 글]

본 연구는 89년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. W. Stober, A. Fink and E. Bohn, "Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in the Micron Size Range," *J. Colloid and Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
2. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodisperse  $TiO_2$  Powders," *J. Am. Ceram. Soc. Comm.*, C-199 (1982).
3. B. Fegley, JR., E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Synthesis and Characterization of Monosized Doped  $TiO_2$  Powders." *J. Am. Ceram. Soc.*, C-113 (1984).
4. B Fegley, JR, P. White and H.K. Bowen. "Processing and Characterization of  $ZrO_2$  and Y-Doped  $ZrO_2$  Powders," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64** (8) 1115 (1985).
5. T Ikemoto, K. Uematsu, N Mizutani and M Kato, "Synthesis of Monodispersed Titania Fine Particles by Hydrolysis of  $Ti(OC_2H_5)_4$ ," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93** (5) 26 (1985)
6. T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai, "Synthesis of Monodispersed Zirconia Fine Particles," *ibid.*, **93** (9) 585 (1985).
- 7 T Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Formation of Monodispersed  $Ta_2O_5$  Powders," *J. Mater. Sci.*, **21**, 277 (1986).
8. N.J. Jubb and H.K. Bowen, "The Processing of Monodisperse Boron-Doped  $SiO_2$  Particles," *ibid.*, 1963 (1987).
9. T. Ogihara, N. Mizutani and M. Kato, "Processing of Monodispersed  $ZrO_2$  Powders," *Ceram. Inter.*, **13**, 35 (1987).
10. K. Utiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation of Monodispersed Y-Doped  $ZrO_2$  Powders," *J Mater. Sci.*, **22**, 4343 (1987).
11. E. Matijevic, "Monodispersed Metal Oxide ; a Fascinating Field of Colloid Science," *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22 (1981).
12. K. Kakegawa, J. Mohri, K. Imai, S Shirasaki and K. Takahashi, *Nippon Kagaku Kaishi*, **4**, 692 (1985).