

Silicon Alkoxide계 가수분해에서 Alkoxy Group과 촉매의 첨가에 대한 영향

김세훈 · 오근호 · Sumio Sakka* · 강원호**

한양대학교 무기재료공학과

*Institute for Chemical Research, Kyoto University

**삼성코닝주식회사

(1987년 3월 5일 접수)

The Effects on Alkoxy Group and Catalyst in Hydrolysis of Silicon Alkoxide System

S. H. Kim, K. K. Orr, S. Sakka* and W. H. Kang**

Hanyang University

* Institute for Chemical Research Kyoto University

** Samsung Corning

(Received March 5, 1987)

요 약

Metalalkoxide를 사용하여 glass ceramics와 powder 제조를 할 경우, alkoxy group의 종류에 따라 metalalkoxide는 독특한 특성을 나타내기 때문에 본 연구에서는 siliconmetalalkoxide계에 있어서 alkoxy group변화에 따른 sol-gel 전의 특성을 촉매량의 첨가에 따라 sol-gel 전의 특성을 촉매량의 첨가에 따라 sol의 homogeneous mixing-ability 및 gel의 morphology 그리고 생성된 gel의 물성을 조사하였다.

그에 대한 결과는 다음과 같다.

1. $\text{Si}(\text{OR})_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{ROH}$ 계에서 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$ 으로 정하고 조성과 촉매의 첨가량을 변화시켰을 경우 각 alkoxy group에 대한 특성은 Ethoxy-, Methoxy-group보다 Butoxy-, Propoxy group을 갖는 siliconmetalalkoxide의 계가 좁은 sol-gel 전이영역을 갖고 있다.
2. 좁은 sol-gel 전이 영역을 갖는 siliconmetalalkoxide계는 촉매의 첨가량을 늘려 homogeneous mixing-ability를 증진함으로써 전이 영역을 넓힐 수 있다.
3. alkoxy group의 종류에 따라 생성된 gel의 중량 감소 변화는 alkoxy group의 분자량이 큰 gel이 커다란 중량 감소를 했다.
4. 생성된 gel을 600°C 로 열처리 한 I·R의 결과는 alkoxy group의 분자량이 큰 gel이 대체적으로 열처리에 따른 분제가 있었으나 SiO_2 fused Quartz에서 볼 수 있는 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ bonding mode를 460 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 1085 cm^{-1} 에서 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

In case of glass ceramics and powder preparation from the metalalkoxide solutions, metalalkoxide solutions with a various species of alkoxy groups have unique characteristics.

Therefore, in this study, the mixing ability of homogeneous sol, gel morphology and physical properties of gels were investigated by the changes in terms of the different four alkoxy groups, CH_3- , C_2H_5- , $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{-n-C}_4\text{H}_9-$, along with the catalyst for the purpose of the observation about the homogeneous transition range from sol to gel.

As a result, when the fixed condition was mol ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$ and variables were batch composition and addition amount of catalyst, the characteristics of Tetra-normal-Butoxysilane and Tetra-iso-propoxysilane systems had very narrow sol-gel conversion region than Tetramethoxysilane and Tetraethoxysilane system.

And silicon-alkoxide, systems having narrow sol-gel conversion region were enlarged by addition of catalyst. In viewpoint of the weight loss of gel produced by hydrolysis of silicon alkoxide systems with different four alkoxy groups, the amounts of weight loss of gel containing large molecular alkoxy groups were much more than those of small molecular alkoxy group.

1. 서 론

금속 알콕시드의 가수분해와 중축합에 의한 겔 혹은 산화물 미립자를 합성하고 겔의 유리화 그리고 산화물 미립자 형성물을 소결함으로써 글라스 세라믹스를 저온에서 제조 할 수 있는 방법이 넓게 연구되고 있다.¹⁾ ^{2),3)} 특히 지금까지 졸-겔법에 의한 실리카 덩어리 유리 섬유 및 분말 제조⁴⁾에 관한 연구는 출발원료로서 Tetraethoxysilane (Tetraethyl orthosilicate : TEOS) 을 사용하여 가수분해 반응 및 실리카 유리 제조에 대한 특성을 연구해 왔다.⁵⁾

실제적으로 졸-겔 전이에 따른 반응 및 반응 생성물의 내부구조에 영향을 미치는 주요 인자는 출발원료의 종류, 용매의 종류, 촉매의 종류(알칼리 혹은 산)⁶⁾, 반응시간, 반응온도, pH, 특히 가수분해 과정에서 축합물의 유형에 중대한 영향을 미치는 물의 함량비⁷⁾ 등이 있다.

이에 대한 본 연구는 알콕시기 변화에 따른 실리콘 알콕시기 계에 있어서 촉매의 첨가량 변화에 따른 균질한 졸의 혼합능력 및 가수분해-중축합 반응에 의해서 생성된 겔의 내부구조를 조사 하였다. 이것은 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$ (몰비) 인 경우 실리카섬유상의 축합가능성 여부는 균질한 Sol 의 상태로부터 생성한 입자가 1차원적 구조인지 또는 3차원적 구형입자 인지에 의해 판단의 기준이 된다. 또한 알콕시기 변화(methoxy, ethoxy, iso-propoxy, normal-butoxy)에 따른 실

리콘 알콕시드 자체의 특성을 연구함으로써 균질한 졸-겔 전이 영역의 범위를 알콕시기 변화 그리고 촉매의 첨가량 변화에 따라 그 영역을 한계 지음으로써 목적에 따른 출발원료를 선택하는 기준을 얻고자 하였다.

2. 실험방법

1. 출발원료

본 실험에서는 알콕시기를 변화시키기 위해 Tokyo Kasei Kogyo 제품의 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(i\text{-OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Si}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 의 실리콘 알콕시드를 사용했으며 촉매는 1N, 11.64N (36%) HCl 을 사용하였으며 $\text{Si}(n\text{-OC}_4\text{H}_9)_4$ 는 공기중에서는 불안정(침전물 생성)하고 N_2 분위기에서 안정하므로 사용을 피했다.

2. 제한조건

촉매의 첨가량을 변화시키기 위해 $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OR})_4$ (몰비) 의 비율을 변화시켰으며 선형 축합체 형태의 생성물을 위하여 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$ (몰비) 으로 제한시키고 모든 반응을 40°C 대기하에서 처리하였다.

3. 겔의 합성

각각 4 종류의 알콕시기(methoxy, ethoxy, i-propoxy n-butoxy) 의 실리콘 알콕시드 용액과 알코올을 그리고 H_2O 의 조합 조성은 Sakka⁸⁾ 에 의해 이미 보고된 바 있는 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O 계에서 섬유상으로 인상이 가능한 제 4 영역 (fig. 1(a)) 중 5개의 냷지조성을 선택하였다. (fig. 1(b))

특히 졸의 혼합 방법은 격렬한 반응을 방지하기 위

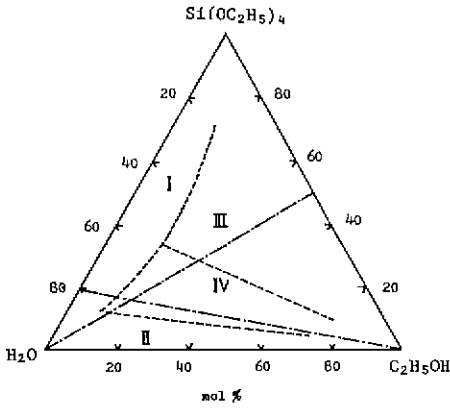


Fig. 1(a) Relation between fiber drawing behavior and composition of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ solution with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 0.03$, Hydrolyzed at 80°C
 Area I ; Immiscible
 Area II ; Not spinnable
 Area III ; Not gelling
 Area IV ; circular or non-circular cross-section

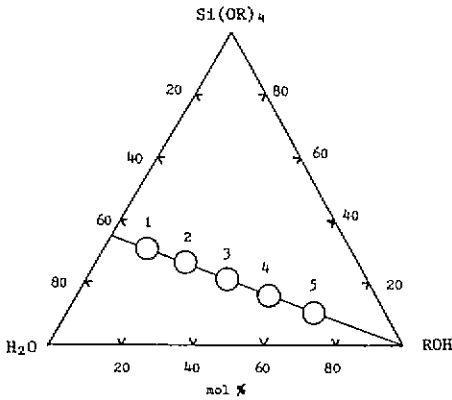


Fig. 1 (b) Composition of the $\text{Si}(\text{OR})_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{ROH}$ system investigated in this study.

- Batch Composition 1: $30\text{Si}(\text{OR})_4 \cdot 10\text{ROH} \cdot 60\text{H}_2\text{O}$
- Batch Composition 2: $25\text{Si}(\text{OR})_4 \cdot 25\text{ROH} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$
- Batch Composition 3: $20\text{Si}(\text{OR})_4 \cdot 40\text{ROH} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$
- Batch Composition 4: $15\text{Si}(\text{OR})_4 \cdot 55\text{ROH} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$
- Batch Composition 5: $10\text{Si}(\text{OR})_4 \cdot 70\text{ROH} \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

해 2 단계 혼합방법을 사용했다. 먼저 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 용액과 소용 알코올의 1/2 양을 혼합한 후 그 혼합용액을 강력히 교반시키면서 촉매(염산) 그리고 H_2O 를 첨가한 나머지 1/2 양의 알코올을 상온에서 천천히 적혀서

키는 그 순간부터 30분 동안 대기중에서 강력히 혼합하였다. 이러한 혼합방법의 효과는 가수분해 - 중축합 과정을 통해 졸이 겔로 되는 겔화시간을 어느 정도 정확히 측정할 수 있는 시간적인 기준이 된다. 이러한 모든 과정을 거쳐 생성된 겔은 물성을 측정하기 전 40°C 진공계에서 12시간 유지시켰다.

4. 균질한 졸의 혼합능력 조사

알콕시기 변화에 따른 졸의 상태가 선택된 조성에서 균질한 졸을 이루는지 그에 대한 가능성 여부를 알아보기 위해 $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$ 으로 고정시키고 HCl 의 첨가량 변화($\text{HCl}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 0.01, 0.03, 0.1, 0.15, 0.3, 0.4$)에 따라 졸의 혼합능력의 균질성을 관찰, 조사하였다.

5. 겔의 물성 측정

섬유상으로 인상이 가능한가를 확인하기 위하여 즉 3차원 구형입자 혹은 1차원 미세 겔 구조를 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 알콕시기 변화에 따른 겔의 내부구조를 관찰하였으며 열처리에 따른 중량감소 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 균질한 Sol 의 한계성

섬유상으로의 인상이 가능한지를 판단하는 가장 기본적인 기준이 되는 졸의 균질한 혼합능력에 대한 한계성은 fig. 1.(b)에서 조성 3, 조성 5에 대해서 4종류의 실리콘 알콕시드에 HCl 첨가량을 변화시키면서 균질한 졸의 생성 가능성을 관찰하였다. 그에 대한 결과는 Table 1, Table 2와 같다.

조사된 제 3조성 보다 제 5조성에 있어서 균질한 졸을 얻을 수 있었다. 이것은 촉매의 첨가량이 고정될 경우($\text{HCl}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 0.01$) 실리콘 알콕시드와 H_2O 의 양(몰비)이 작고 알코올의 양이 큰 영역에서 균질한 졸을 형성할 수 있는 능력이 크을 의미하고 있다고 생각한다. 제 3, 제 5조성의 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 경우 촉매의 첨가량 변화에 대해 모두 균질한 졸을 얻을 수 있었으나 제 3조성의 $\text{Si}(\text{i-OC}_2\text{H}_5)_4$ 와 $\text{Si}(\text{n-OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 경우 촉매의 첨가량이 적을 경우(0.01, 0.03, 0.1)는 실리콘 알콕시드 용액과 H_2O 및 알코올(부분적인 양)이 상분리 되어 불균질한 졸을 형성했으나 촉매의 첨가량을 증가시킬 경우(0.3, 0.4) 균질한 졸을 얻을 수 있었다.

이것으로 균질한 졸을 얻을 수 있는 주요 인자로서 촉매가 작용하고 있음을 알 수 있었다.

이것으로 보아 알콕시기의 분자량이 작은 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 계에서 알콕시기의 분자량이 큰 $\text{Si}(\text{i-}$

Table 1. Homogeneous Mixing Ability of Sol of Batch 3 Composition Series of Fig. 1 (b) with Variation of Catalyst Concentration.

Sample							
M5	○	○	○	○	○	○	
E5	○	○	○	○	○	○	
P5	○	○	○	○	○	○	
B5	○	○	○	○	○	○	
	0.01	0.03	0.1	0.15	0.3	0.4	mole ratio of HCl/Si(OR) ₄

○ : Homogeneous Sol
 ◐ : Heterogeneous Sol (immiscible)

Table 2. Homogeneous Mixing Ability of Batch 5 Composition Series of Fig. 1(b) with Variation of Catalyst Concentration

Sample							
M3	○	○	○	○	○	○	
E3	○	○	○	○	○	○	
P3	◐	◐	◐	◐	○	○	
B3	◐	◐	◐	○	○	○	
	0.01	0.03	0.1	0.15	0.3	0.4	mole ratio of HCl/Si(OR) ₄

○ : Homogeneous Sol
 ◐ : Heterogeneous Sol (immiscible)

OC₂H₅)₄, Si(n-OC₄H₉)₄ 계에서 보다 균질한 졸의 혼합능력이 큰 것으로 밝혀졌다.

2. 젤의 내부구조

촉매 첨가량 변화에 따른 젤의 내부구조를 Si(OR)₄ - ROH - H₂O 계의 조성 1, 2, 3, 4, 5에서 조사 하였다. 그 결과는 Fig.2 ~ Fig.9에 도시하였다.

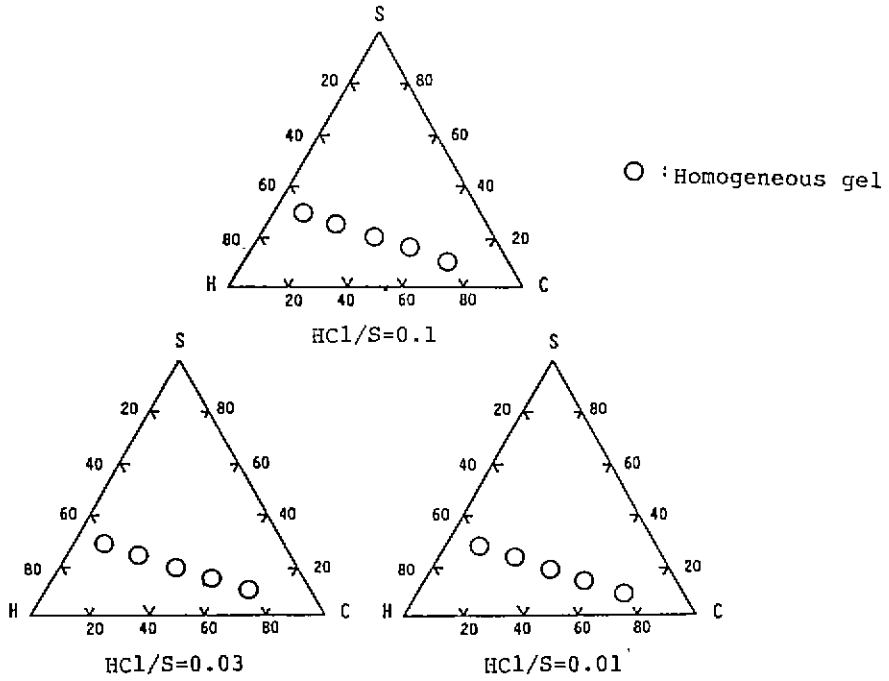


Fig. 2. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}(\text{S}-\text{H}-\text{C})$ system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 = 0.1, 0.03, 0.01$.

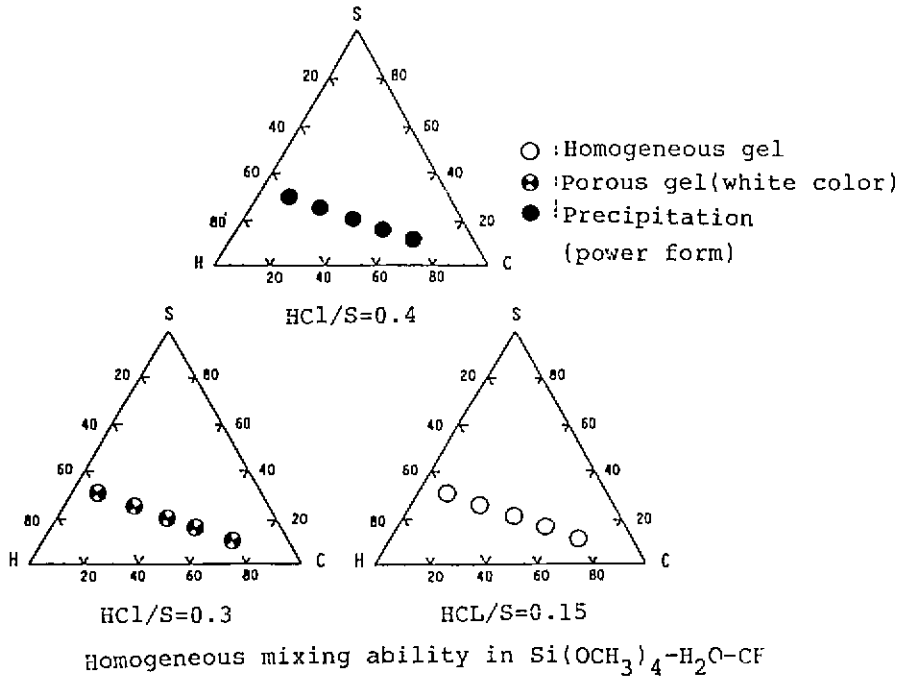


Fig. 3. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{OH}(\text{S}-\text{H}-\text{C})$ system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4 = 0.4, 0.3, 0.15$.

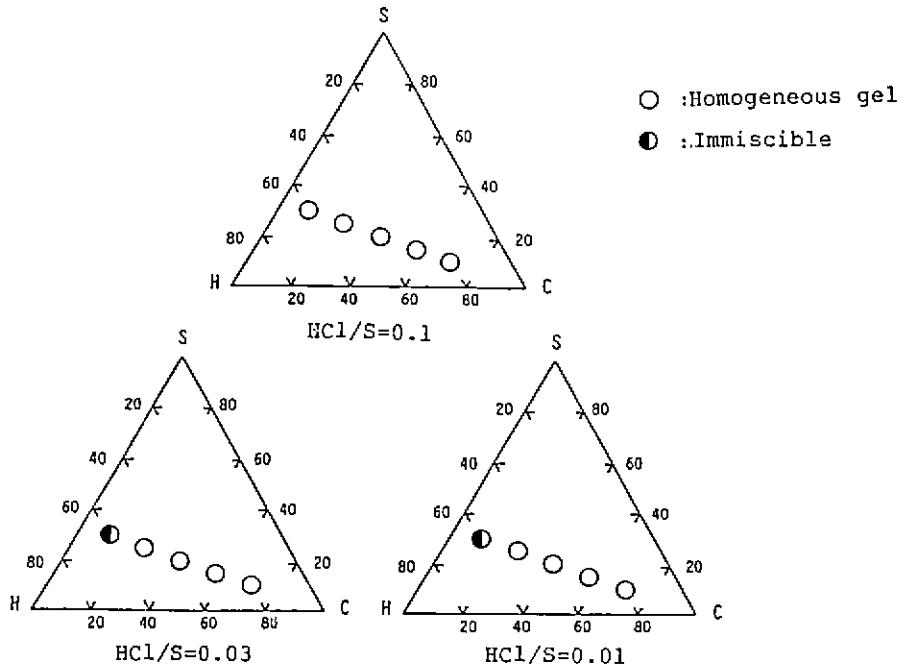


Fig. 4. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (S-H-C) system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 0.1, 0.03, 0.01$.

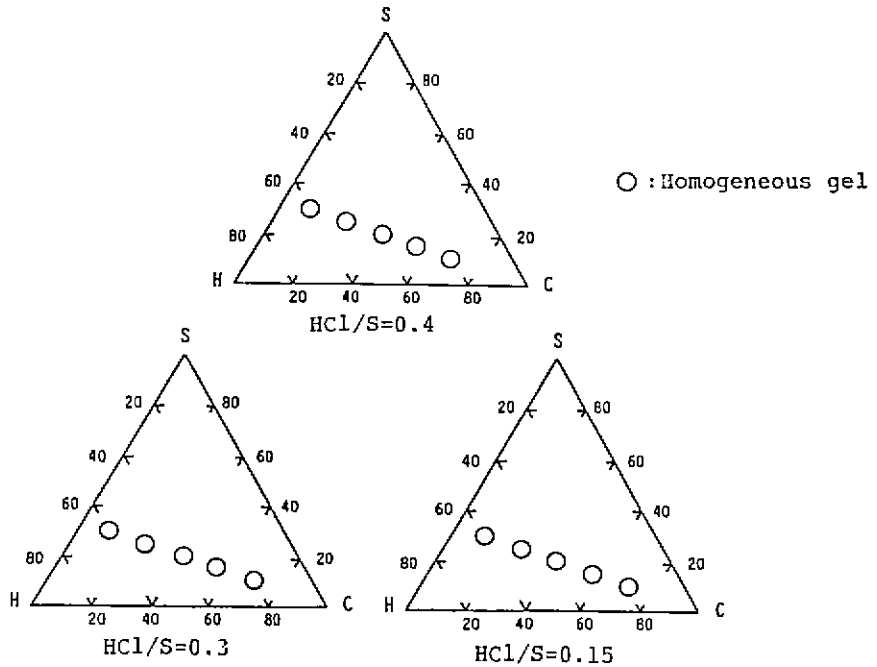


Fig. 5. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4\text{-H}_2\text{O-C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (S-H-C) system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = 0.4, 0.3, 0.15$.

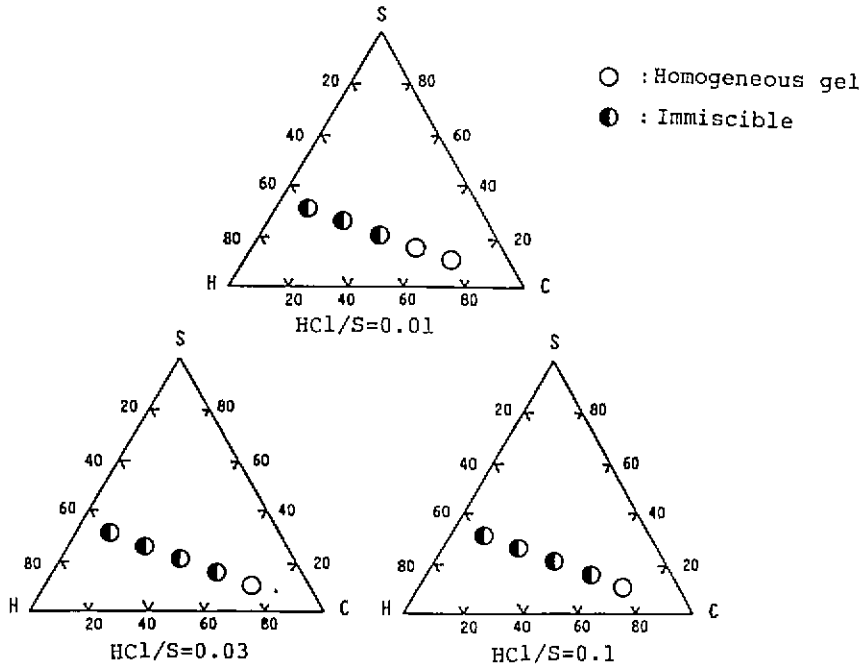


Fig. 6. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4\text{-H}_2\text{O-iSO-C}_3\text{H}_7\text{OH(S-H-C)}$ system with $\text{HCl/Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4 = 0.1, 0.03, 0.01$.

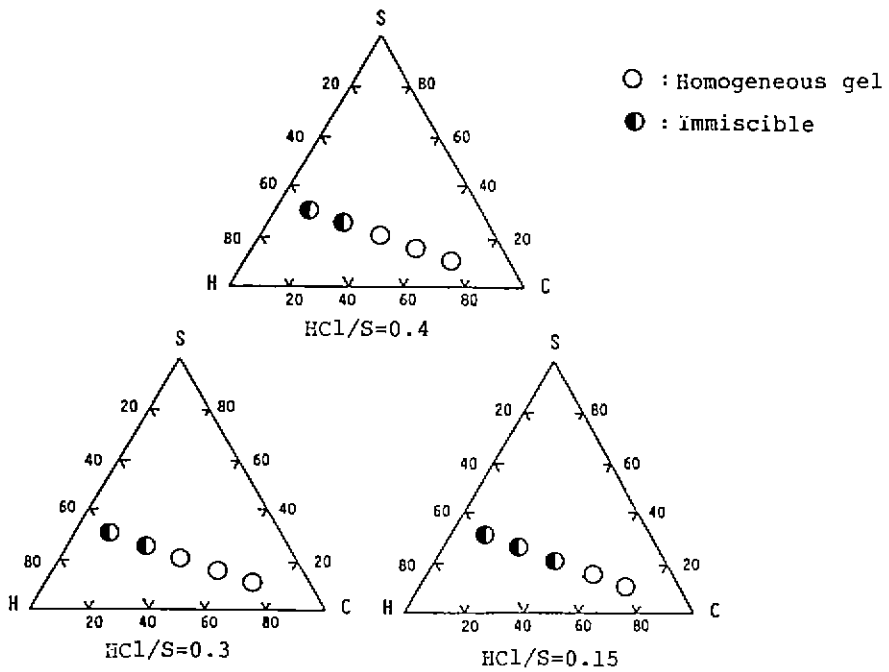


Fig. 7. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4\text{-H}_2\text{O-iSO-C}_3\text{H}_7\text{OH(S-H-C)}$ system with $\text{HCl/Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4 = 0.4, 0.3, 0.15$.

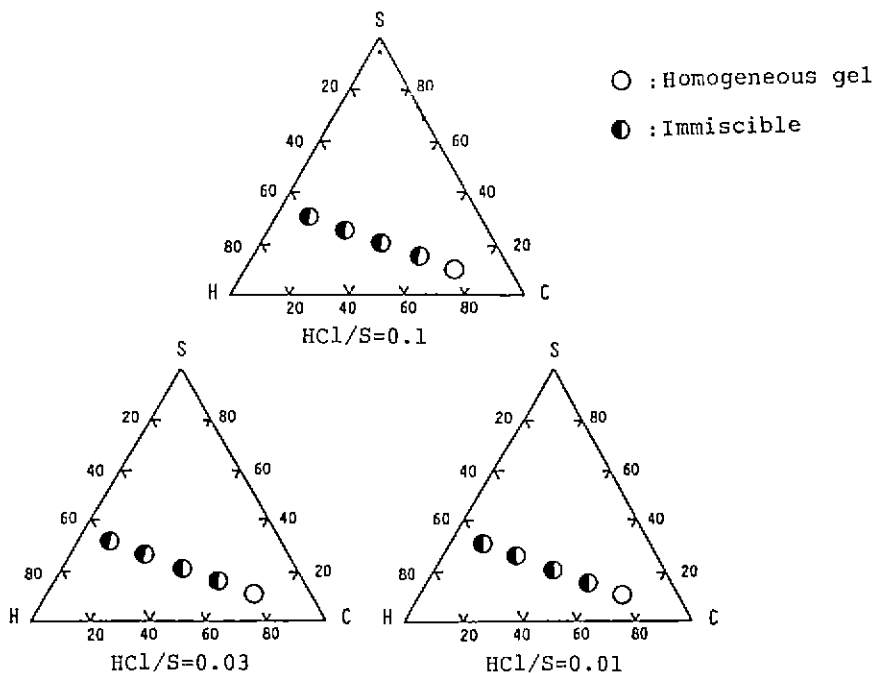


Fig. 8. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{normal-C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{S-H-C})$ system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4 = 0.1, 0.03, 0.01$.

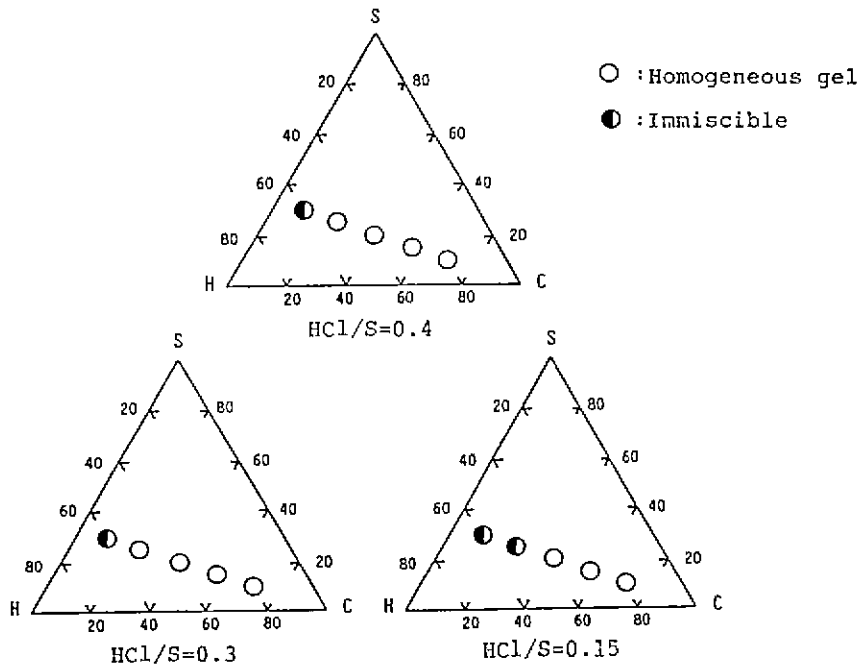


Fig. 9. Homogeneous mixing ability in $\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{normal-C}_4\text{H}_9\text{OH}(\text{S-H-C})$ system with $\text{HCl}/\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4 = 0.4, 0.3, 0.15$.

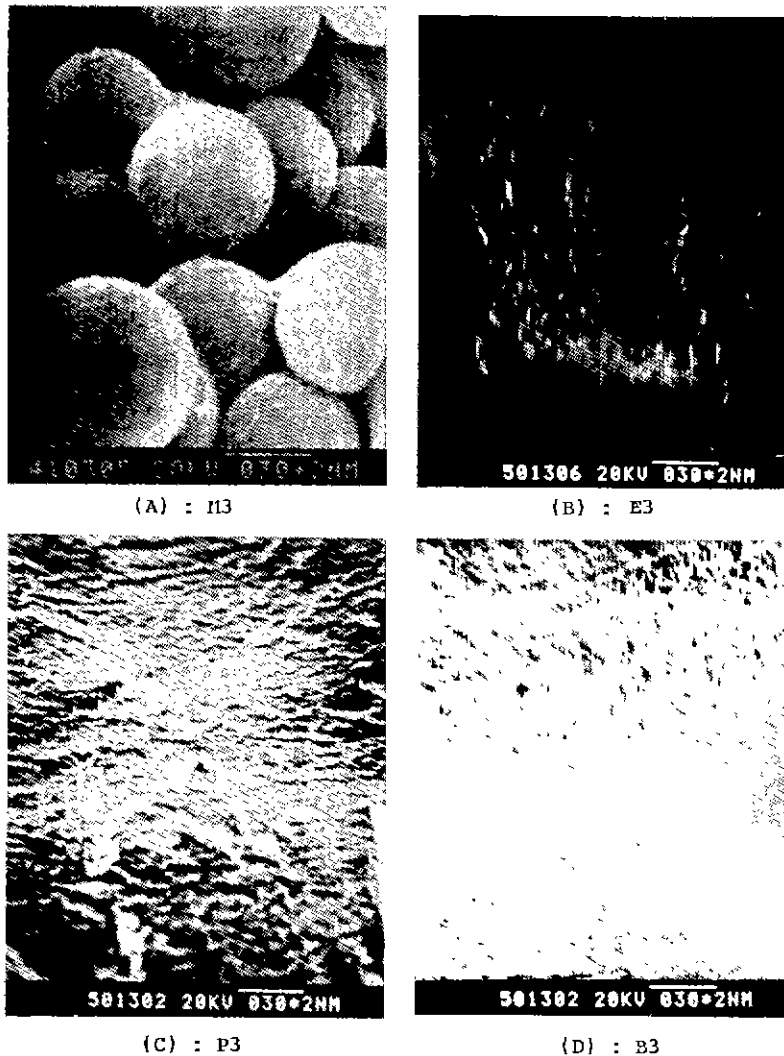


Fig. 10. Microstructure of gels from methoxysilane (A) : M3, Tetraethoxysilane (B) : E3, Tetra-iso-propoxysilane (C) : P3, and Tetra-normal-butoxysilane (D) : B3, (Mole ratio of $H_2O/Si(OR)_4 = 2.0$, Mole ratio of $HCl/ST(OR)_4 = 0.4$)

균질한 졸의 젤화 혹은 침전되는 영역을 촉매의 첨가량을 증진 시킴으로써 균질한 졸-겔 전이영역을 넓혀 균질한 겔을 얻을 수 있다.

본 실험을 통해서 촉매의 첨가량, 조합조성비, 알콕시기의 종류가 생성된 겔의 내부구조에 조합조성비, 알콕시기의 종류가 생성된 겔의 내부구조에 커다란 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 특히 계 3 조성에 대한 겔의 형상을 Table 3 ~ Table 6에 표시하였으며 이들의 미세구조를 비교 관찰하기 위해 촉매의 첨가량을 $HCl/Si(OR)_4 = 0.4$ (몰비)로 고정하였다. 그 결과

는 Fig.10 (A) (B) (C) (D)에 나타나 있는 것과 같다.

3. 겔의 중량감소

알콕시기의 변화에 따른 제 3, 제 5 조성에 있어서 중량감소의 분석결과 (Fig. 11, Fig. 12), 알콕시기의 분자량이 큰 겔이 알콕시기의 분자량이 작은 것 보다 중량감소가 컸음을 알 수 있었다. 이것은 열처리 과정에서 겔에서 유리로 전환되는 과정에서 일어나는 마지막 단계인 점성 소결에 의한 겔의 치밀화라는 관점에서 볼 때 덩어리유리를 만들 경우 알콕시기의 분자량이 큰 $Si(i-OC_3H_7)_4$, $Si(n-OC_4H_9)_4$ 계를 출발원료로서

Table 3. Appearance of Gels from $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ - CH_3OH - H_2O System

sample	Mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	Mole ratio of $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	Appearance of gel
M 3	2.0	0.4	precipitation ; Powder
		0.3	Porous gel ; White color
		0.15	Homogeneous gel ; Transparent
		0.1	Homogeneous gel ; Transparent
		0.03	Homogeneous gel ; Transparent
		0.01	Homogeneous gel ; Transparent

Table 5. Appearance of Gels from $\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$ - $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ - H_2O System

sample	Mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$	Mole ratio of $\text{HCl}/\text{Si}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$	Appearance of gel
P 3	2.0	0.4	Homogeneous gel ; A little redish
		0.3	Homogeneous gel ; A little redish
		0.15	Not gelling ; Immiscible
		0.1	Not gelling ; Immiscible
		0.03	Not gelling ; Immiscible
		0.01	Not gelling ; Immiscible

Table 4. Appearance of Gels from $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ - H_2O System

sample	Mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Mole ratio of $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Appearance of gel
E 3	2.0	0.4	Homogeneous gel ; Transparent
		0.3	Homogeneous gel ; Transparent
		0.15	Homogeneous gel ; Transparent
		0.1	Homogeneous gel ; Transparent
		0.03	Homogeneous gel ; Transparent
		0.01	Homogeneous gel ; Transparent

Table 6. Appearance of Gels from $\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$ - $\text{n-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ - H_2O System

sample	Mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$	Mole ratio of $\text{HCl}/\text{Si}(\text{n-OC}_4\text{H}_9)_4$	Appearance of gel
B 3	2.0	0.4	Homogeneous gel ; Redish
		0.3	Homogeneous gel ; Redish
		0.15	Homogeneous gel ; Redish
		0.1	Not gelling ; Immiscible
		0.03	Not gelling ; Immiscible
		0.01	Not gelling ; Immiscible

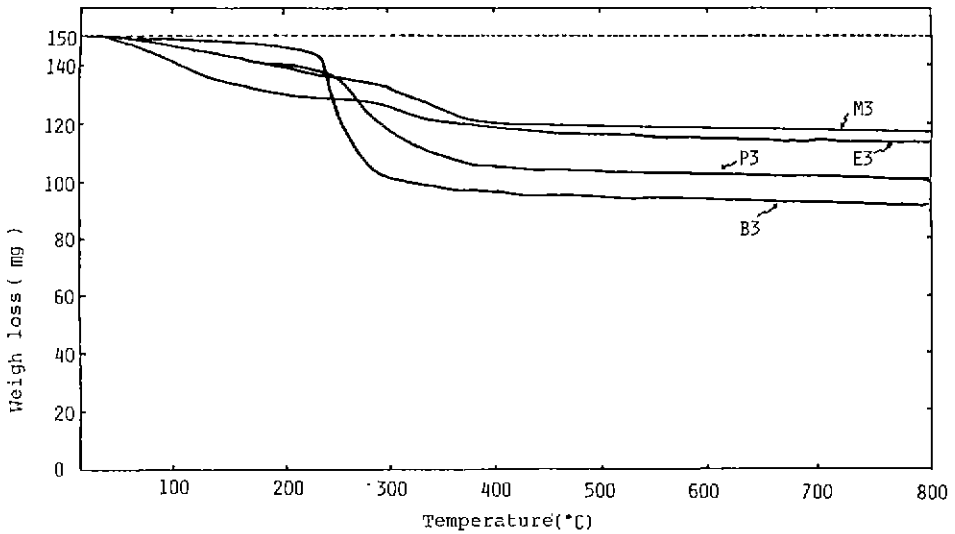


Fig. 11. TGA curves for gels heated in air in case of M3, E3, P3, B3 (Fixed condition : Mole ratio of $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 2.0$, $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OR})_4 = 0.4$, starting sample weight : 150 mg)

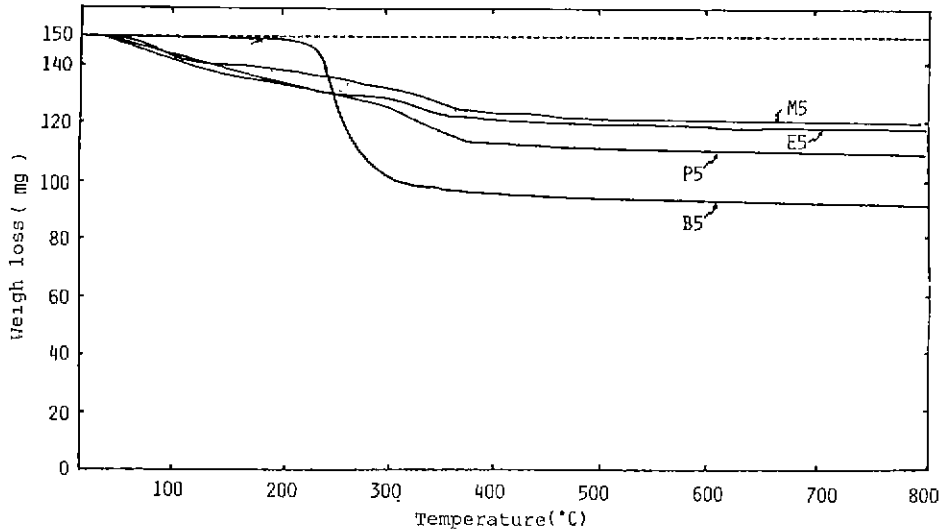


Fig. 12. TEG curves for gels heated in air in case of M5, E5, P5, B5 (Fixed condition: Mole ratio of $H_2O/Si(OR)_4 = 2.0, HCl/Si(OR)_4 = 0.4$)

의 사용은 결함발생이라는 관점에서 다소 피해야 한다는 의미를 부여하고 있다.

4. 결 론

1. $Si(OR)_4 - H_2O - ROH$ 계에서 볼바를 $H_2O/Si(OR)_4 = 2.0$ 으로 고정하고 조성과 촉매의 첨가량을 변화시켰을 경우 각 알콕시기에 대한 특성은 ethoxy, methoxy 기보다 n-butoxy, i-propoxy 기를 갖는 계가 좁은 졸-겔 전이영역을 갖는다.

2. 좁은 졸-겔 전이영역을 갖는 실리콘 알콕시드 계는 촉매의 첨가량을 증가시켜 혼합능력의 균질성을 높임으로써 전이영역을 넓힐 수 있다.

3. 알콕시기의 종류에 따라 생성된 겔의 중량감소 변화는 알콕시기의 분자량이 큰 겔에서 컸다.

Reference

1. H. Dislich, "New Routes to Multicomponent oxide Glasses", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **10**(6), 363-370 (1971)
2. S. Sakka and K. Kamiya, "Glasses from metal alcoholates", *J. Non-Crystal Solids*, **42**, 403-422 (1980)
3. S. Sakka, "Treatise on Materials Science and

Technology", in Vol. 22, Glass III, edited by M. Tomozawa and R. Doremus, Academic Press, New York, 129-167 (1982)

4. T. Shmohira and T. Hiroshima, "The Synthesis of Opalin Materials", *J. Jap. Mineral Society*, **14**(2), 96-108 (1980)
5. M. Nogami and Y. Moriya, "Glass Formation through Hydrolysis of $Si(OC_2H_5)_4$ with NH_4OH and Solution", *J. Non-Crystal Solids*, **37**, 191 (1980)
6. T. Mizuno, j. Phalippou and J. Zarzyki, "Evolution of the Viscosity of Solutions Containing metal alkoxides", *Glass Technology*, **26**, 1 (1985)
7. I. Strawbridge, A. F. Craievich and P.F. James, "The Effect of the $H_2O/TEOS$ ratio on the Structure of Gels Drived by the Acid Catalysed Hydrolysis of Tetraethoxysilane", *J. Non-Crystal Solids*, **72**, 139-157 (1985)
8. S. Sakka, "Low Temperature Preparation of Oxide Glass and Ceramics from Metal Alkoxide Solution", *Bulletin of the Institute for Chem. Research, Kyoto Univ.*, **61**, 5-6 (1983)