

## 금속 Alkoxide 로 부터 Cordierite 분말의 합성 및 소결에 관한 연구 (I)

—금속 Alkoxide 로 부터 Cordierite 분말의 합성—

한문희\* · 박금철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

\*한국동력자원연구소

(1990년 7월 3일 접수)

---

### Synthesis and Sintering of Cordierite from Metal Alkoxides (I)

—Synthesis of Cordierite from Metal Alkoxides—

**Moon-Hee Han\* and Keum-Churl Park**

Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.

\*Korea Institute of Energy and Resources

(Received July, 3, 1990)

#### 요 약

Alkoxide 로서  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  및  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용하여 Sol-gel 법으로 Cordierite 전구체 분말을 합성하는 연구를 통해서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 가수분해 속도가 느린  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 부분적 가수분해 하는 방법과 가수분해 속도가 빠른  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 와  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 로 억제시키는 방법에서 다같이 균질의 cordierite 전구체 분말을 합성할 수 있었다.

2) 합성된 분말을 각 온도에서 2시간 열처리하면 다같이 1000°C에서는  $\mu$ -cordierite, 1100-1200°C에서는  $\mu$ -cordierite와  $\alpha$ -cordierite, 그리고 1300°C에서는  $\alpha$ -cordierite로 되었다.

#### ABSTRACT

Cordierite powders were prepared from  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  and  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  by the sol-gel method. Two different methods were applied for producing fine and homogeneous powders. One is that  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  with a lower rate of hydrolysis was partially hydrolyzed and then  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  and  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  were mixed and reacted. The other is based on the simultaneous hydrolysis of these metal alkoxides using  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$  which retards the rate of hydrolysis of  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  and  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ . It was confirmed that fine and homogeneous powders were obtained from both methods. Also these powders were calcined at four different temperatures during two hours. X-ray diffraction patterns show only  $\mu$ -cordierite phase at 1000°C,  $\mu$ -cordierite and  $\alpha$ -cordierite phases at 1100-1200°C and  $\alpha$ -cordierite phase at 1300°C respectively.

1. 서 론

Cordierite ceramics는 열팽창계수가 작고, 내화도가 높아서 자동차 배기가스 정화용 촉매담체, 가스터빈 엔진의 열교환기, 가마도구 등의 구조체료로 중요할 뿐더러<sup>1,2</sup>, 유전상수가 작아서 집적회로 기판으로도 유망시 되고 있다<sup>3</sup>. 그러나 cordierite ceramics는 그 분해용점 1455°C 이하 25°C내의 좁은 소결온도 범위를 가지고 있기 때문에 소결이 매우 곤란하며<sup>3,4</sup>, cordierite 조성의 유리 분말을 사용한다 할지라도 소결의 초기단계에서 일어난 결정화로 소결이 저지됨으로 가압하지 않고는 소결이 어렵다<sup>5</sup>.

따라서 상압소결로 고밀도의 cordierite ceramics를 얻으려면 균질이고 소결하기 쉬운 cordierite 미분말을 필요로 하는데 alkoxide를 이용한 sol-gel 법으로 합성된 미분말은 결정이나 유리상태의 것보다 자유에너지 값이 크기 때문에 반응성이 큰 것으로 알려져 있다<sup>6</sup>. 그러나 alkoxide 법으로 다성분계의 gel 분말을 얻으려 할 경우는 성분 alkoxide 들의 가수분해 속도가 다르기 때문에 불균질한 분말이 되기 쉽다<sup>7-10</sup>. Suzuki<sup>3,4,11,12</sup> 등은 금속 alkoxide 로서  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  등을 사용하여 cordierite, mullite 및 cordierite-mullite 계 전구체 분말을 얻기 위하여 가수분해 속도가 느린  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 를 미리 부분적으로 가수분해 시킨 다음, 가수분해 속도가 빠른  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 와  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 의 혼합용액과 섞어서 가수분해를 전진시키고 있다. 이때, 가수분해 속도가 빠른  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 는  $i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ 와 작용시켜 축쇄기  $-\text{OC}_3\text{H}_7$ 를,  $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 기로 부분적으로 치환시켜 입체장해를 크게 함으로서  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 의 가수분해 속도를 억제하고 있다. 본 연구에서는  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 를 사용한 sol-gel 법으로 분말을 합성하는 조건을 검토하고 합성된 분말의 특성을 추구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 실험에서 사용한 출발물질은 증류수외에 cordierite의 금속산화물인 alkoxide로  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (Wako 제 95% 순도, 이하  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 라 한다)  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  (Aldrich 제 98% 순도, 이하  $\text{Al}(\text{OPr}^1)_3$ 라 한다) 및  $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

(Aldrich제 98% 순도, 이하  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 라 한다)를, 분산매로  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (James Burrough 제 99.9%, 이하 EtOH라 한다)와  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$  (Tedia 제 99.0% 순도, 이하 Bu<sup>1</sup>OH라 한다)를 촉매로 HCl(Yoriki 제 35%순도) 등이다.

2.2. 겔 분말의 합성방법

Cordierite 조성의 겔 분말의 합성은 Fig.1과 같이 sol-gel 법을 이용하였으며, 방법(a)는 가수분해 속도가 다른 alkoxide에 비해 느린  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 를 미리 부분적으로 가수분해 시키는 것이고, 방법(b)는  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 를 부분가수분해 시키지 않고  $\text{Al}(\text{OPr}^1)_3$ 의  $-\text{OPr}^1$ 를 부분적으로  $-\text{OBu}^1$ 로 치환시켜  $\text{Al}(\text{OPr}^1)_3$ 의 가수분해 속도를 느리게 한 것이다. 방법(a)에서  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 는 HCl을 촉매로 하고 EtOH를 매질로 하여 70°C에서 48시간 부분가수분해 한 후, 95°C에서 6시간 반응시킨  $\text{Al}(\text{OPr}^1)_3 - \text{Mg}(\text{OEt})_2 - \text{Bu}^1\text{OH}$ 계 용액과 70°C에서 24시간 혼합 반응시키고,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 20mole 배의 증류수를 가하고, 70°C에서 12시

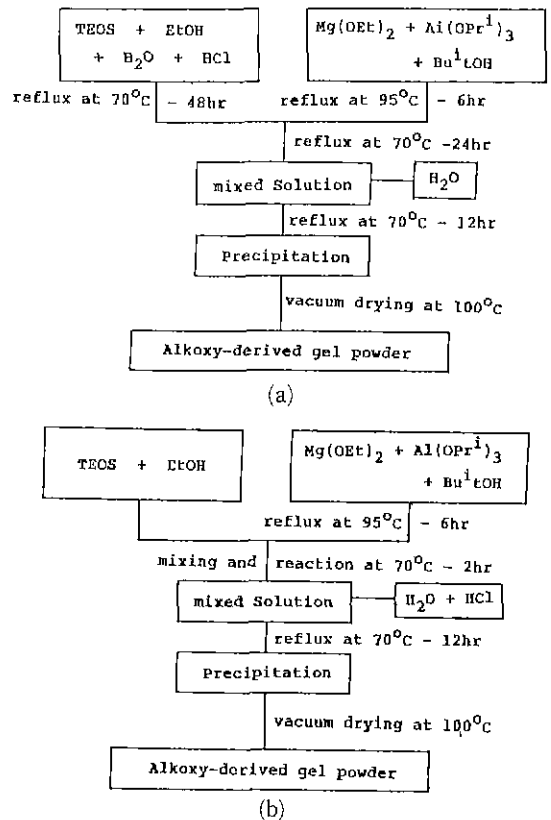


Fig.1. Schematic diagram of sol-gel process.

간 반응시켰다. 이때  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 부분가수분해 용액의 조성은 Fig.2에서 점 a, b, c에 해당하는 3종류이며 Mg 및 Al alkoxide 양은  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  기준으로 화학양론적 cordierite 조성이 되게 하였고, Mg 및 Al alkoxide 혼합 용액에서의 Bu'OH의 양은 alkoxide의 농도가 0.1mol/l가 되게 하였다. 한편 방법 (b)에서는 방법 (a)에서와 같이 95°C에서 6시간 반응시킨  $\text{Al}(\text{OPr}')_3 - \text{Mg}(\text{OEt})_2 - \text{Bu'OH}$ 계 용액에  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$ 계 용액을 섞고 70°C에서 2시간 반응시킨 다음,  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 20mole 배의 종류수에 HCl을 넣어 가하고 70°C에서 12시간 반응시켰다. 이때 가해진 HCl량은 방법 (a), (b)에서 다같이  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 0.1mole 배가 되게 하였다.

### 2.3. 분말의 특성 평가

건조 및 하소분말의 열분해 과정을 관찰하기 위해 TG/DTA(Rigaku 제, 승온속도 10°C/min)에 의한 열분석을 행하였으며 분말의 입자크기와 모양은 TEM(Jeol 제)으로 관찰하였다. 또한 화학결합 형태를 관찰하기 위해 FT-IR(Nicolet 제)을 이용하여 적외선 분광분석을 행하였으며 surface area analyser (Quantachrom 제 monosorb)에 의해 비표면적을 측정하였다. 열처리온도에 따른 분말의 결정상 형성과정을 알아보기 위하여 X-선 회절분석기(Rigaku 제)를 이용하여 X-선 회절분석을 행하였다.

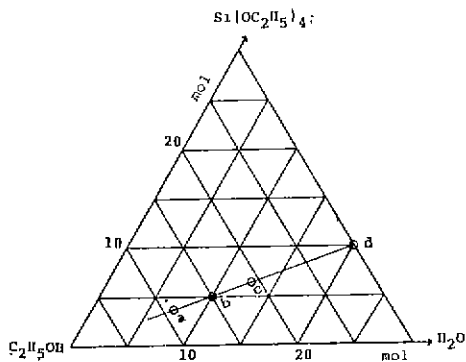


Fig.2. Composition of solutions for hydrolysis of  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .  
 a : 3.5mol  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - 7.0\text{mol H}_2\text{O} - 89.5\text{mol EtOH}$   
 b : 5.0mol  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - 10.0\text{mol H}_2\text{O} - 85.0\text{mol EtOH}$   
 c : 6.37mol  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - 12.74\text{mol H}_2\text{O} - 80.89\text{mol EtOH}$   
 d : 10.0mol  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - 20.0\text{mol H}_2\text{O} - 70.0\text{mol EtOH}$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 겔 분말의 합성

#### 3.1.1. $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ 계 용액의 점도

Cordierite 합성에  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ,  $\text{Al}(\text{OPr}')_3$  및  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 를 사용한 경우에  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 는 다른 alkoxide에 비해 가수분해 속도가 느리므로 균질의 cordierite 분말을 얻으려면 미리 부분 가수분해된  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 를  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$  및  $\text{Al}(\text{OPr}')_3$ 의 두 alkoxide와 혼합하여 가수분해와 더불어 중합 및 축합을 일으키게 하는 것이 좋고, 이때  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 부분적 가수분해 용액은 짧은 사슬모양의 중합체 ( $\text{Si}_n\text{O}_{n-1}(\text{OH})_{2n+2}$ , 여기서  $n=2$  또는 3)가 생성되게  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 mole 비를 2로 하고 있다<sup>3,13)</sup>. 본 실험에서는 Fig.2에서  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 mole 비가 2인 조성 중 Suzuki<sup>3)</sup> 등이 택한 조성 c 외에 조성 a, b를 추가하여 3가지 조성(이하 이들 조성을 이용한 것을 각각 A, B, C계 열벌이라 한다)을 검토 대상으로 정하였는데, 이 조성액이 HCl 촉매하에 70°C에서 부분적으로 가수분해 되는 동안 중합반응이 진행되는가를 확인하기 위하여 saybolt 점도계로 측정된 반응액의 상대점도(같은 온도에서의 물에 대한)는 Fig.3과 같다.

Fig.2와 Fig.3을 보면 조성 a, b, c는 다같이  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 mole 비가 2이지만, EtOH 량의 차이로  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 농도가 다르며 상대점도는  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 의 농도가 커짐에 따라서 약간씩 커지고 있다. 그러나 가수분해가 진행되는 동안 점도는 변화하지 않고 있으며, 이는 중합반

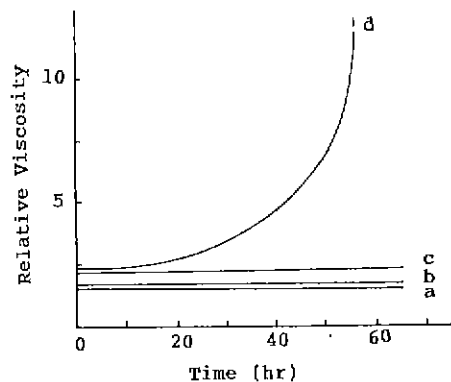


Fig.3. The change in viscosity of the  $\text{Si}(\text{OEt})_4 - \text{EtOH}$  solutions with time at 70°C and HCl-catalysed ( $\text{HCl}/\text{Si}(\text{OEt})_4 = 0.1\text{mol/mol}$ ).

응이 일어나지 않은 것을 의미하는데,  $H_2O/Si(OEt)_4$ 의 mole 비는 2이지만  $Si(OEt)_4$ 의 농도가 보다 큰 조성 d의 점도는 가수분해 시간이 길어짐에 따라 급격히 증가하고 있으며 이는 중합반응이 급격히 진행되는 것을 의미한다. 그런데 균일한 cordierite 전구체 분말을 얻고자 할 경우는 3가지 alkoxide의 가수분해, 중합 및 축합반응이 거의 같은 속도로 이루어지는 것이 바람직하므로  $Si(OEt)_4$ 의 부분가수분해법에서는 조성 d를 제외하였다. 한편 균질의 cordierite 전구체 분말을 얻기 위한 다른 방법으로  $Si(OEt)_4$ 에 비해 반응속도가 빠른  $Al(OPr)_3$ 와  $Mg(OEt)_2$ 를 Bu'OH에 분산시켜  $Al(OPr)_3$ 의 촉매기인  $-OPr'$ 의 일부를  $-OBu'$ 로 치환시켜 촉매기를 크게 함으로서 입체 장애가 증대되고  $Al(OPr)_3$  등의 반응속도를 느리게 하면 장시간을 요하는  $Si(OEt)_4$ 의 부분적 가수분해를 하지 않아도 될 것으로 여겨진다. 따라서 Fig. 1의 방법 (b)도 검토하기로 하였으며  $Si(OEt)_4-EtOH-HCl$ 계의 조성이 Fig. 2의 조성 a와 같을 때 DA 계열, 조성 b, c와 같을 때 DB 계열, DC 계열법이라 하였다.

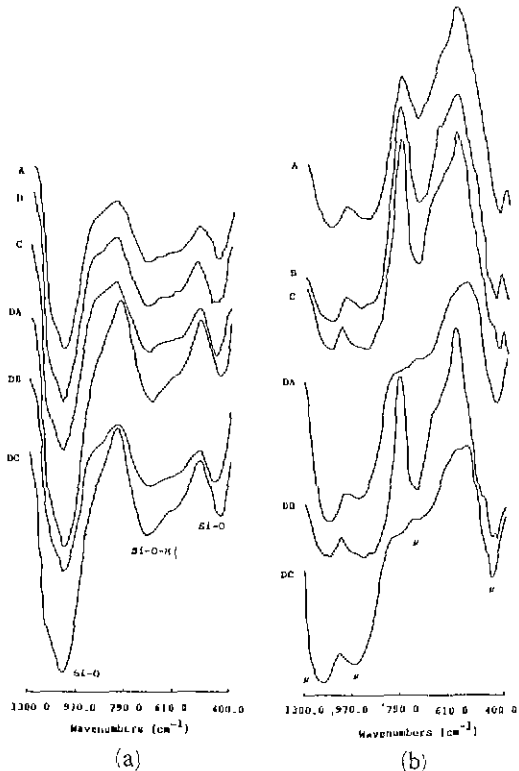


Fig. 4. IR spectra of the powders. (a) dried at 100°C, (b) calcined at 900°C for 2 hr.

3.1.2. 겔 분말의 특성

(1) 적외선 분광 분석

Fig. 4(a)는 100°C에서 건조한 합성 겔 분말의 I.R spectra 이고 Fig. 4(b)는 이를 900°C에서 2시간 열처리한 것의 I.R spectra 이다. 100°C에서 건조한 분말은 다같이 1100 $cm^{-1}$  부근의 Si-O-Si 신축진동에 따른 흡수대와 700 $cm^{-1}$  부근의 M-O(M=Mg, Al)신축진동에 따른 흡수대, 그리고 460 $cm^{-1}$  부근에 Si-O 변각에 따른 흡수대가 뚜렷이 나타나고 있다. 그러나 부분적으로 가수분해 한 A, B, C 계열 분말들은 1100 $cm^{-1}$ 의 흡수대가 1046-1054  $cm^{-1}$ 에서 나타나고 부분적 가수분해를 하지 않은 DA, DB, DC 계열 분말은 보다 저 주파수쪽 1031-1039 $cm^{-1}$ 으로 shift 되어 나타나고 있으며, 저 주파수쪽으로 쏠릴수록 Si가 Al의 치환 또는 배위로 Si-O-Al 결합이 형성 되었음을 의미한다<sup>13)</sup>. 또한 700 $cm^{-1}$  근방의 흡수대는 Si-O-M(M=Mg, Al) 결합이 생성되었음을 의미하므로<sup>14)</sup> 본 실험조건으로 합성된 겔 분말은 cordierite 구조에 가까운 원자배열을 하고 있음을 말해주고 있다. 한편 900°C에서 2시간 열처리한 분말들은 다같이 각각 1100  $cm^{-1}$ , 935 $cm^{-1}$ , 700 $cm^{-1}$ , 440 $cm^{-1}$  부근에서  $\mu$ -cordierite의 특성인 흡수대를 보여주고 있으며 합성된 겔 분말의 균질성을 한층 더 입증하고 있다.

(2) X-선 회절분석

Table 1은 합성된 겔 분말을 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 각각 2시간 열처리하여 X-선 회절분석한 결과를 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 얻어진 분말의 결정상은 다같이 열처리온도가 1000°C인 것은  $\mu$ -cordierite 이고, 1100°C와 1200°C의 것은  $\mu$ -cordierite와  $\alpha$ -cordierite이며, 1300°C의 것은  $\alpha$ -cordierite로 확인되

Table 1. Crystalline Phase of the Calcined Powders Determined by X-ray Diffraction.

Calcination Temp (°C)	A-Series	B-Series	C-Series	DA-Series	DB-Series	DC-Series
1000	$\mu$ -cord.	$\mu$ -cord	$\mu$ -cord.	$\mu$ -cord.	$\mu$ -cord	$\mu$ -cord.
1100	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.
1200	$\alpha$ -cord $\mu$ -cord.	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord	$\alpha$ -cord. $\mu$ -cord.	$\alpha$ -cord. $\mu$ -cord	$\mu$ -cord. $\alpha$ -cord.
1300	$\alpha$ -cord	$\alpha$ -cord	$\alpha$ -cord	$\alpha$ -cord.	$\alpha$ -cord	$\alpha$ -cord.

cord = cordierite

었다. 다만  $\mu$ -cordierite 에서  $\alpha$ -cordierite 로 전이하는 속도가 A 계열은 빠르나 B, C 계열은 느린 편이며, 이는 alkoxide 의 반응제어 방법, 즉 Fig.1의 방법(a)와 (b)의 차보다는  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ -EtOH-HCl 계의 조성의 차이가 역할하고 있다. 즉  $\text{Si}(\text{OEt})_4$ 가 EtOH 에 보다 희석되어진 것이 alkoxide 의 급격한 중합이나 축합을 억제하여 겔의 원자배열의 균일화에 역할한 것으로 보여진다.

(3) 시차열 분석

Fig.5는 합성된 분말의 DTA 곡선중 무게감량이 없는 온도 영역에서  $\mu$ -cordierite 의 결정화(963-984°C)와  $\alpha$ -cordierite 로의 전이(1070-1136°C)에 따른 발열 peak 부분을 나타낸 것이다. 여기서  $\mu$ -cordierite 의 결정생성은  $\text{DC} > \text{DA} > \text{DB} > \text{A} > \text{B} = \text{C}$  계열의 순서로 저온에서 일어나고,  $\alpha$ -cordierite 로의 전이는  $\text{DA} > \text{DC} > \text{DB} > \text{A} > \text{B} = \text{C}$  계열의 순서로 저온에서 일어나는데 이는 대체로 Table 1 X-선회절분석 결과의 1100°C에서의  $\mu$ -cordierite 와  $\alpha$ -cordierite 의 양적관계와 일치되고 있

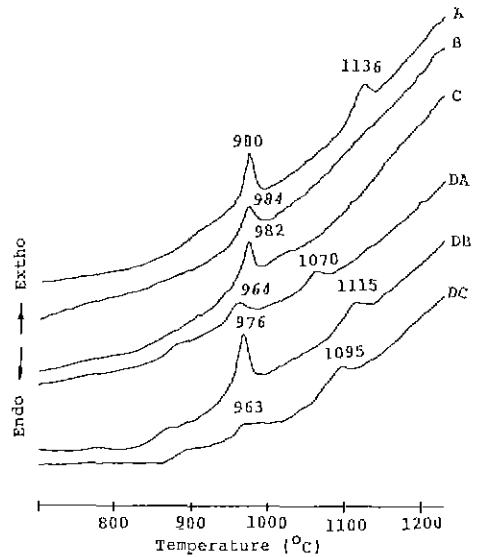


Fig.5. DTA curves of the gel powders

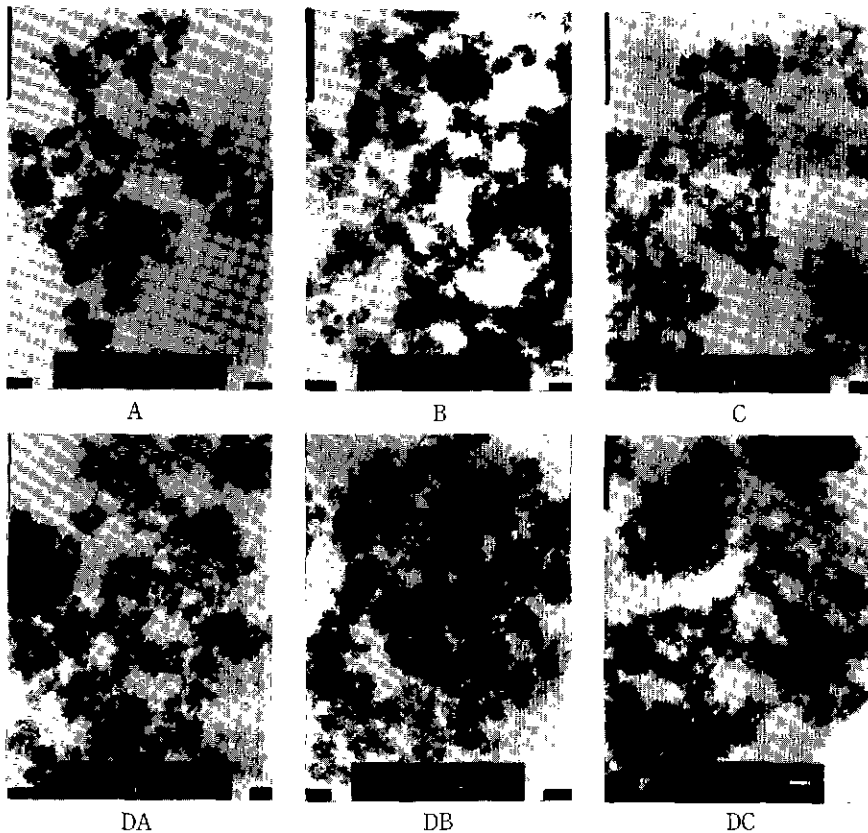


Fig.6. TEM images of the gel powders dried at 100°C.

**Table 2.** The Specific Surface Area of the Gel Powders Dried at 100°C. (m<sup>2</sup>/g)

A-Series	B-Series	C-Series	DA-Series	DB-Series	DC-Series
523.99	553.16	519.24	480.62	436.95	449.42

다. B와 C 계열의 분말이 α 상으로의 전이에 따른 발열 peak 가 나타나지 않은 것은 그 속도가 느리기 때문이다.

(4) 분말의 형상 및 크기

Fig.6은 100°C에서 건조한 합성분말의 TEM 사진이며 Table 2는 건조분말의 비표면적 값을 나타낸 것으로 미세한 분말이 약간 응집되어 449-553m<sup>2</sup>/g의 비표면적 값을 나타내고 있다.

**4. 결 론**

Alkoxide로서 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Al(OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> 및 Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 사용하여 sol-gel법으로 cordierite 전구체 분말을 합성하는 연구를 통해서 얻어진 결과는 다음과 같다.

1) 가수분해속도가 느린 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>를 부분적 가수분해하는 방법과 가수분해속도가 빠른 Al(OC<sub>2</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>와 Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>를 i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH로 억제시키는 방법에서 다같이 균질의 cordierite 전구체 분말을 합성할 수 있었다.

2) 합성된 분말을 각 온도에서 2시간 열처리하면 다같이 1000°C에서는 μ-cordierite, 1100-1200°C에서는 μ-cordierite와 α-cordierite 그리고 1300°C에서는 α-cordierite로 되었다.

[감사의 글]

이 연구는 1988년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 학술연구조성비에 의해서 수행되었으므로 감사드립니다.

**REFERENCES**

1. Y. Hirose, H. Doi and O. Kamigaito, "Thermal Expansion and Hot-Pressed Cordierite Glass Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 153-55 (1984).
2. Idem, "Estimation of the Amount of Residual Glass in Devitrified Cordierite," *J. Mater. Sci. Lett.*, **3**, 95-96 (1984).

3. H. Suzuki, K. Ota and H. Saito, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides(Part 1)," *J. Ceram. Soc., Japan*, **95** (2) 163-69 (1987).
4. Idem, "Preparation of Cordierite Ceramics from Metal Alkoxides(Part 2)," *J. Ceram. Soc. Japan.*, **95** (2) 170-175 (1987).
5. R. Morell, "The Mineralogy and Properties of Sintered Cordierite Glass Ceramics," *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, **28**, 53-71 (1979).
6. R. Roy, "Gel Route to Homogeneous Glass Preparation," *J. Am. Ceram. Soc., Discussion and Notes*, **52**, 344 (1969).
7. T. Hayashi, T. Yamane and H. Saito, "Preparation CaO-SiO<sub>2</sub> Glass by the Gel-Method," *J. Mater. Sci.*, **15**, 1971-77 (1980).
8. Idem, "Preparation of Titania-Silica Glass by the Gel Method," *J. Mater. Sci.*, **18**, 3134-42 (1983).
9. K. Kamiya and S. Sakka, "Structure and Property of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses Prepared from Metal Alkoxides," *J. Chem. Soc., Japan*, (10) 1571-76 (1981).
10. Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimida, "Property of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powders Prepared from Metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc., Japan*, **93** (1) 36-44 (1985).
11. H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, "Preparation of Ultrafine Mullite Powder from Metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc., Japan*, **67-73** (1988).
12. H. Suzuki and H. Saito, "Preparation of Precursor Powders of Cordierite-Mullite Composites from Metal Alkoxides and its Sintering," *J. Ceram. Soc., Japan*, **96** (6) 659-65 (1988).
13. B.E. Yoldas "Effect of Variation in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65** (8) 387-93 (1982).
14. M. Sugiura and O. Kamigaito, "Characterization and Formation Process of Spinel(MgAl<sub>2</sub>(iOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>6</sub>) Method," *J. Ceram. Soc., Japan*, **92** (11) 605-11 (1984).