

졸-겔법에 따른 실리카 유리 제조에 있어서 DCCA의 역할에 관한 연구

박용완 · 연석주
한양대학교 공과대학
(1991년 4월 23일 접수)

The Role of DCCA in the Sol-Gel Process Preparing Silica Glass

Yong Wan Park and Seog Joo Yun
College of Engineering, Hanyang University
(Received April 23, 1991)

요 약

본 실험에서는 졸-겔법에 의한 실리카 유리를 제조함에 있어 최적의 건조겔을 얻기 위하여 촉매와 DCCA로서 포름아미드, 옥살산, 글리세롤, 디메틸 포름아미드의 첨가량을 변화시켜 그 영향을 검토하였다. 겔의 건조와 열처리 과정에서 적외선 분광분석, 시차열분석, X선 회절분석으로 겔의 구조변화 등을 관찰하였다. DCCA로서 포름아미드와 디메틸 포름아미드를 사용한 경우 균열이 없는 피상겔을 얻을 수 있었으며, 정해진 열처리 스케줄에 따라 1050°C까지 가열해서 실리카 유리를 얻었다.

ABSTRACT

In this study, the effects of catalyst and DCCA content were investigated in order to determine the optimum conditions of monolithic silica gel formation through sol-gel process.

Formamide, oxalic acid, glycerol and dimethylformamide are used as DCCA.

To observe the phenomena in drying and heat-treating of gels, we examined structural exchange of gels using FT-IR, TG-DTA and XRD.

Monolithic gels were obtained by adding formamide and dimethylformamide as DCCA. According to the heat treatment schedule, silica glass is prepared by heat-treatment up to 1050°C.

1. 서 론

졸-겔법에 의하여 유리를 제조하는 경우¹⁾ 종래의 용융법에 비하여 많은 장점을 가지고 있다²⁾. 이 방법에 따르면 고순도의 유리를 얻을 수 있으며, 낮은 온도에서 가열 합성할 수 있고, 상분리가 일어나기 쉬운 유리조성도 유리화할 수 있어, 새로운 조성의 유리를 제조할 수 있다. 그러나 출발물질이 고가이며 유리를 제조하는 과정에서 많은 부피변화를 수반함으로써 균열을 일으키기 쉽고 제조기간이 길다는 등의 단점도 있다³⁾.

실리콘 알콕시드로부터 실리카유리를 제조할 때 용매를 함유한 겔을 건조하는 과정에서 겔에 균열이 생기는 것이 가장 심각한 문제점이다. 따라서 피상의 실리카유리를 합성하는 경우에는 건조과정의 제어가 필요하며 이에 대한 연구검토가 보고된 바 있다⁴⁾. 건조과정에서

겔에 균열이 발생하는 요인은 겔내부의 불규칙적인 기공의 분포와 크기, 그리고 미세공으로부터 용매가 증발할 때 모세관힘이 전체 또는 부분적으로 불규칙한 응력을 발생시키는데에 기인한다고 해석되고 있다⁵⁾.

Hench 등^{6,7)}은 합성용액에 건조조절 화학첨가제(DCCA : Drying Control Chemical Additive)를 첨가하여 피상의 건조 실리카겔을 단시간에 합성할 수 있다고 하였다. 이것은 DCCA를 첨가함으로써 겔 중의 세공의 크기가 커지며 균질하게 분포되고 실리콘 알콕시드의 가수분해속도와 축합중합속도를 변화시키는 효과가 있다고 보고되었다. 그러나 아직까지도 DCCA의 역할에 대한 정확한 이론 정립은 되어 있지 않은 상태이다.

본 연구에서는 졸-겔법을 이용한 실리카유리를 제조함에 있어 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate)의 가수분해 반응에 필요한 물과 알콜, 촉매의 양 등의 적정조

건을 알아보고, DCCA를 첨가하여 균열이 없는 건조겔 및 유리를 얻고자 하였다. DCCA는 포름아미드(formamide), 옥살산(oxalic acid), 글리세롤(glycerol), 디메틸 포름아미드(dimethyl formamide; DMF)를 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서 사용한 출발원료는 특급시약인 TEOS (Wako Pure Chemical Ind. Ltd.)와 99.8% C₂H₅OH와 증류수(Kokusan Chemical Works)와 1급시약인 HCl, NH₄OH, 포름아미드, 옥살산, 글리세롤, 디메틸 포름아미드이었다.

2.2. 혼합용액의 제조 및 겔화

각각의 원료를 소정의 조성이 되도록 평량한 후 TEOS와 소요량의 1/2의 C₂H₅OH를 혼합하여 강력히 교반하면서 나머지 1/2의 C₂H₅OH와 증류수 및 촉매인 HCl, NH₄OH, DCCA인 포름아미드, 옥살산, 글리세롤, DMF 등을 각각 첨가하여 24시간 동안 실온에서 반응시켰다. 교반이 끝난 후에는 진공그리스로 코팅된 유리 용기에 넣고 밀봉하여 60°C로 유지된 건조기에 넣어 겔화시켰다. 겔화시간은 교반이 끝난 다음, 건조기에 정착한 시점을 출발시간으로 하여 용기내의 시료가 유동성을 잃은 시점을 완결점으로 보고 측정하여 정하였다.

2.3. 겔의 숙성과 건조

겔화가 된 뒤에 밀폐된 상태에서 60°C로 유지된 건조기에서 48시간 동안 겔을 숙성시켰다. 이렇게 숙성이 끝난 겔을 2주간에 걸쳐 건조하였다. 건조할 때는 밀봉된 알루미늄 호일에 24시간 간격으로 바늘구멍을 1개씩 뚫어주었다. 겔의 건조가 완료된 후 10°C/day의 속도로 실온까지 냉각하여 균열이 가지 않은 건조겔을 인도록 하였으며 이 시료는 데시케이터에 보관하였다.

2.4. 겔의 물성

합성용액이 겔화가 되고 숙성과 건조할 때까지의 구조변화를 검토하기 위하여 건조겔을 분쇄하여 KBr과 혼합한 후 Nicolet사의 5Dx Type의 측정장치를 이용하여 400~4600 cm⁻¹까지의 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 또한 건조겔의 유리화 조건을 알아보기 위하여 MAC사의 Thermal Analyzer(DT 2020)를 사용하여 10°C/min의 승온속도로 1050°C까지 열분석을 하였다

2.5. 유리화를 위한 건조겔의 열처리

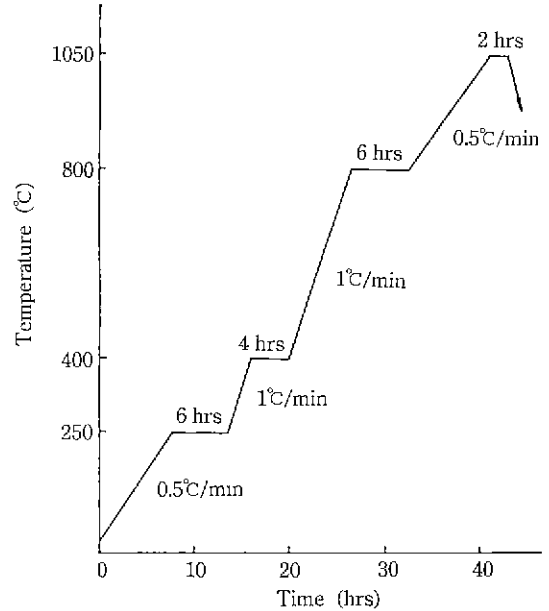


Fig. 1. Heat treatment schedule.

겔로부터 유리를 얻기 위한 열처리 과정은 문헌⁸⁾을 참고로 하고 또 열분석 결과를 근거로 하여 Fig. 1과 같이 하였다. 열분석 실험의 결과 120°C까지에서 흡착수의 분리가 대부분 종료되었으나, 겔의 미세공에 들어있는 수분과 용매를 제거하기 위하여 250°C까지 0.5°C/min의 속도로 가열하여 4시간 유지하였다. 250°C 부근에서 나머지 알킬기가 탄화되고 400°C 부근에서 연소될 것을 감안하여 250°C에서 400°C까지 1°C/min의 승온속도로 가열하여 4시간 유지하였다. 이때 DCCA의 대부분이 산화, 분해된 것으로 보인다. 다시 400°C에서 800°C까지 1°C/min의 승온속도로 가열하여 6시간 유지하였다. 이것은 Si-OH의 탈수 축합반응을 촉진시키고 기공을 통하여 생성된 수분을 제거하기 위함이었다. 그 후 1050°C까지는 최종 중립화단계에서의 급격한 구조변화를 방지하기 위하여 0.5°C/min의 속도로 서서히 승온하여 2시간 유지하였다. 이렇게 열처리가 끝난 후에 급랭으로 인한 스트레인의 생성 또는 균열을 방지하기 위하여 로내에서 서냉하였다.

2.6. 열처리 시료의 물성

열처리된 시료의 구조변화를 알아보기 위하여 각각의 열처리온도에서 적외선 흡수 스펙트럼분석을 하였으며 유리화를 확인하기 위하여 Rigaku사의 X선 회절분석장치를 이용하여 X선 회절분석을 하였다.

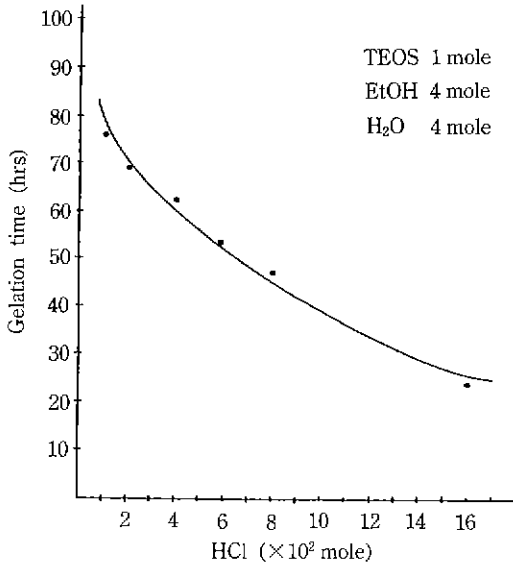
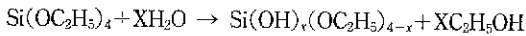


Fig. 2. Gelation time depending on HCl additions.

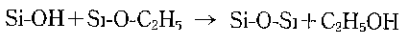
3. 결과 및 고찰

3.1. 반응인자에 따른 가수분해의 변화

TEOS에 물을 가하여 가수분해에 이르는 반응은 다음과 같다.



물의 첨가량 및 기타 가수분해 조건에 따라 위의 반응은 여러가지 형태로 진행되게 된다. 또한 축합반응은 다음과 같은 반응식에 따라 얻어진다.



반응에 필요한 물의 양은 이론적으로는 TEOS의 4배이지만 피상의 겔 유리를 제조함에 있어서는 그 이상의 양이 필요하다.

3.1.1. 예비실험

TEOS와 물을 mole비로 1 : 4로 고정하고 C₂H₅OH의 양을 1~20 mole비로 변화시켜 본 결과 C₂H₅OH의 양이 2 mole비 이하인 시료에서는 불혼화현상이 일어났다. C₂H₅OH의 양이 그 이상인 경우 균질하고 투명한 겔을 얻을 수 있었다. 겔화시간은 C₂H₅OH의 첨가량이 증가하면 길어지고 있으며 이는 TEOS가 C₂H₅OH로 희석됨에 따라 용해도가 커지고 분자간의 거리가 멀어져 축합반응이 느려지기 때문이라고 생각된다. 이때 겔의 밀도는 1.013~1.713 cm³/g이었다. 또한 C₂H₅OH의 양은 4 mole비인 것이 가장 적절하다고 생각되어 4 mole비로

고정하여 진행하였다.

3.1.2. 촉매의 영향

TEOS : C₂H₅OH : H₂O / 1 : 4 : 4 mole비인 혼합액에 0.1 mole비의 암모니아를 첨가한 결과 혼합액은 유착해졌으며 4시간만에 겔화가 되고 건조 중에 백색 분말이 되었다. 이같은 현상은 가수분해 반응도 촉진되지만 중합반응이나 탈수 축합반응이 더욱 빨라져서 고분자로 변하고 입자간의 응집도 진행되기 때문이다⁹⁾.

같은 조성의 용액에 염산을 0.01~0.64 mole비로 변화시켜 첨가한 경우 균질한 겔을 얻을 수 있었다. Fig. 2는 염산의 첨가량에 따른 겔화시간을 나타낸 것으로 염산은 0.01 mole비 이상 첨가한 결과 겔화시간이 단축되었다. 이는 산의 존재하에서 가수분해와 중합 또는 탈수 축합반응이 병행해서 신속하게 일어나고 많은 SiO₂ 미립자를 생성한다고 Yamane¹⁰⁾ 등이 보고하였다. 염산의 첨가량이 많아지면 겔화시간이 짧아지는 대신 건조 후에 균열이 심하게 나타나는 경향을 보였다. 따라서 본 실험에서는 겔화시간이 비교적 짧으면서도 건조 후의 상태가 양호한 염산 0.16 mole비 첨가한 것을 기본 조성으로 삼아 DCCA를 첨가하여 실험을 진행하였다.

3.1.3. DCCA의 영향

TEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.16 mole비인 기본 혼합용액에 글리세롤과 옥살산을 0.02~0.18 mole비까지 변화시켜 첨가하였다. Fig. 3은 이때의 겔화시간을 나타낸 것이다. 글리세롤을 첨가한 경우 0.08 mole비 이하로 첨가한 경우 겔화시간은 첨가하지 않았을 때보다 더 길어졌으며, 이보다 첨가량이 많았을 때는 겔화시간이 다소 감소하는 경향을 보였다. 이때 겔의 상태는 투명하였으나 옅은 노랑색을 나타내었으며 균열이 있었다.

옥살산을 첨가한 경우 겔화시간은 0.06 mole비 이하인 경우 첨가하지 않았던 시료보다 겔화시간이 더 길어졌으며 그 이상 첨가했던 시료는 점차 겔화시간이 단축되었다. 겔의 상태는 글리세롤을 가했을 때보다 좀더 짙은 노랑색이 되었으며 균질하였으나 미세한 균열이 나타났다.

TEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.16 mole비인 혼합용액에 포름아미드를 1~7 mole까지 변화시켜 첨가한 경우 겔화시간은 Fig. 4와 같았다. 포름아미드를 첨가하였을 때의 겔화시간은 극단적으로 빨라졌으며 4 mole비 이상에서는 거의 비슷하였다. 또한 겔의 상태도 4 mole비 이상에서는 균열이 거의 관찰되지 않았다. 포름아미드가 첨가되면 겔의 세공경이 크고 비교적 균질하며 모세관 힘에 의한 국부적인 응력이 감소하여 균열이

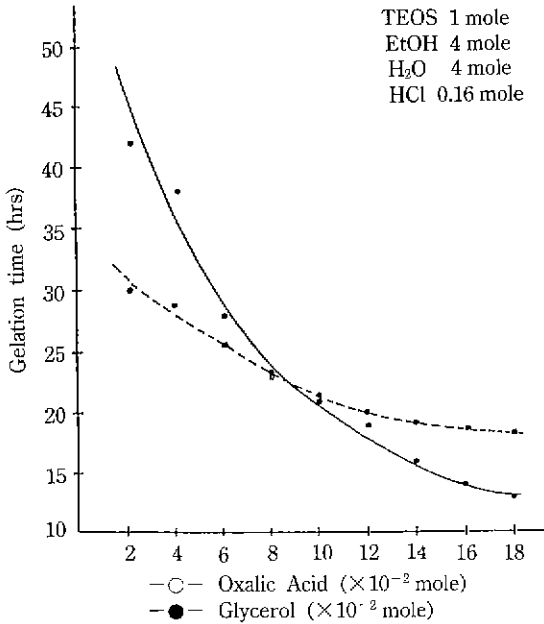


Fig. 3. Gelation time depending on oxalic acid and glycerol additions.

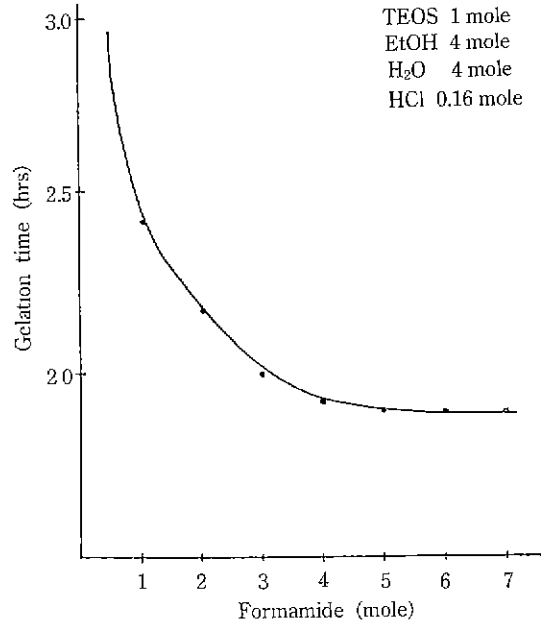


Fig. 4. Gelation time depending on formamide additions.

없는 겔을 얻을 수 있다고 보고된 바 있다⁷⁾. 이때 새 공경이 크게 되는 것은 포름아미드가 겔 중의 입자표면에 시라놀기(Si-OH)와 수소 결합하여 입자 표면에 층을 형성하여 입자간의 거리를 크게하기 때문이라고 하지만 상세한 것은 아직 잘 알려져 있지 않다. 따라서 최적의 겔의 합성조성을 알아보기 위하여 포름아미드를 4 mole비로 고정하고 기본용액 조성에서 물의 양을 4 mole비에서 30 mole비까지 변화시켜 보았으며 이때 겔화시간은 Fig. 5와 같다. 물의 첨가량이 12 mole비까지는 가수분해와 축합반응이 촉진되어 점차 겔화시간이 단축되고 있다. 그러나 물의 양이 그 이상이 되었을 경우에는 겔화시간이 점차 길어졌는데 이는 전체 용액이 희석되어 시라놀기의 결합이 어려워졌기 때문이라고 해석된다. 겔의 상태는 물의 양이 많아짐에 따라 유탁하였으며 점차 불투명하게 되었다. 이는 물의 양이 증가함에 따라 기공이 많이 생성되어 빛의 산란이 점차 커지기 때문으로 생각된다. 또한 건조를 완료한 겔의 겔보기 선 수축율은 물의 양이 12 mole비까지는 50% 정도였으나 16 mole, 20 mole, 30 mole비에서는 65%, 68%, 76%로 현격한 차이를 나타내었다. 따라서 물의 양이 12 mole비일 때가 적절하다고 생각된다.

기본조성인 TEOS : C₂H₅OH / : H₂O : HCl = 1 : 4 : 4 : 0.16 용액에 DMF를 0.5~4 mole비까지 변화시켜 첨가한 경우 겔화시간은 Fig. 6과 같다. DMF의 첨가량이

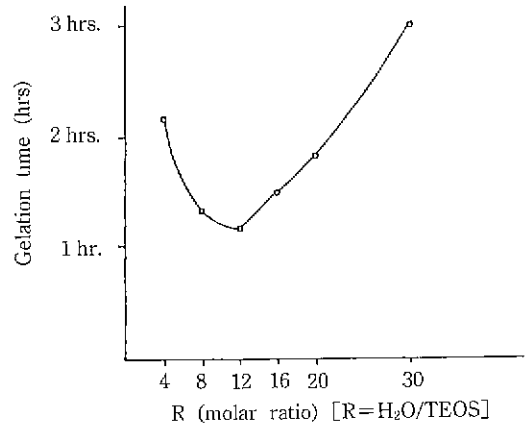


Fig. 5. The change of gelation time with varying water content in the sample of formamide 4 mol addition.

많아질수록 겔화시간은 점차 길어지는 경향을 나타내었다. 또한 겔의 상태는 DMF가 1 mole비일 때가 가장 좋았으며 0.5 mole과 2 mole비 이상에서는 균열이 발생하였다. DMF는 formamide의 NH₂기의 수소를 methyl기와 치환시킨 분자구조를 가지므로 수소결합을 하지 않아서 DMF가 건조겔에서 증발할 때 세공 표면에 미치는 표면 장력이 작아진다고¹¹⁾ 한다 따라서 DMF가 건조겔의 합성에 유효한 것은 wet 겔 중의 잔존용매의

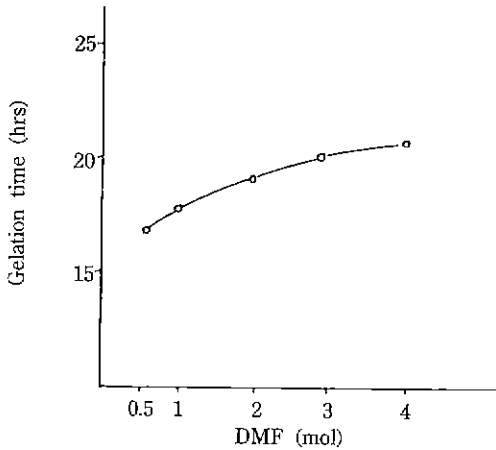


Fig. 6. Gelation time depending on DMF addition.

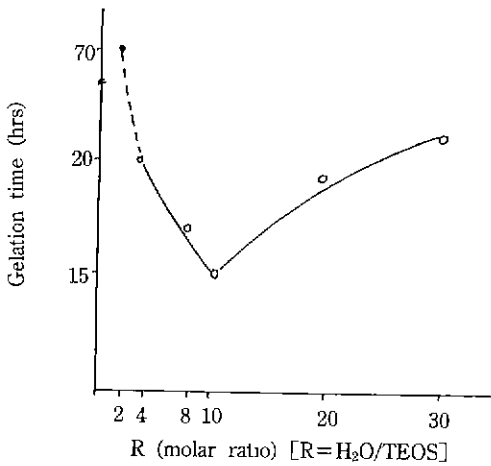


Fig. 7. The change of gelation time with varying water content in the sample of DMF 1 mol addition.

표면장력을 작게하고 또 세공경을 크게하는 것에 의하여 건조 후기에 겔에 주는 모세관 힘을 작게하여 균열을 억제한다고 생각된다. 이들 시료의 밀도를 측정 한 결과 0.685~0.780 g/cm³이었으며 DMF를 첨가할수록 밀도가 작아졌다.

최적의 겔의 합성조건을 알아보기 위하여 DMF를 1 mole비로 고정하고 기본용액조성에서 물의 양을 2 mole비에서 30 mole비까지 변화시켰다. 이때의 겔화시간은 Fig. 7과 같다. 겔화시간은 물의 양이 10 mole비 일 때까지 점차 짧아지다가 그 이상에서는 더 길어지고 있었다. 겔의 밀도는 10 mole비일 때가 가장 작아서 0.702 g/cm³이었다. 또한 겔의 상태도 물의 양이 2 mole비일 때는 많은 균열이 있었으며 물의 양이 증가

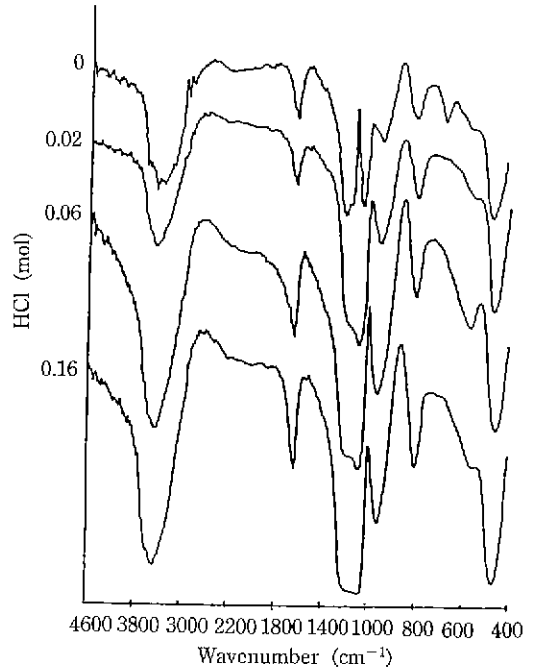


Fig. 8. IR absorption spectra of the gels with different amount of hydrochloric acid.

함에 따라 균열이 사라졌으며 물의 양이 20 mole비 이상에서는 균열이 발생되었다. 따라서 DMF를 1 mole비 첨가한 경우 TEOS : C₂H₅OH : H₂O는 mole비로 1 : 4 : 10일 때 가장 좋은 것으로 나타났다.

3.2. 건조겔의 적외선 분광분석

Fig. 8은 촉매인 염산의 첨가에 따른 적외선 분광분석이다. 염산을 첨가하여 그 양이 증가함에 따라 960 cm⁻¹ 부근에서 가수분해의 진행에 따른 Si-OH 신축 진동 피크가 점차 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 중합화 반응에 따른 Si-O-Si 신축진동 피크가 1100 cm⁻¹ 부근에서 점점 증가하였다. 염산의 첨가는 겔화속도를 촉진시키는 효과가 있음을 보여준다.

Fig. 9는 DCCA를 첨가한 겔에 대한 적외선 분광분석이다. 글리세롤을 첨가한 시료의 IR 스펙트럼 피크는 첨가하지 않았던 경우와 유사하였으나 옥살산을 첨가한 시료는 Si-OH 피크가 감소한 것에 비해 Si-O-Si 피크는 증가하였다. 이는 가수분해에서 탈수 축합쪽으로 반응이 더 진행되었음을 나타낸다. 폼아미드와 DMF를 첨가한 시료는 3460 cm⁻¹ 부근의 H-OH 신축 진동 피크가 크게 나타났고 Si-O-Si 피크는 상대적으로 작게 나타났다. 옥살산과 폼아미드, DMF를 첨가한 시료는 1640 cm⁻¹의 H-OH bending 피크 부근에 1660 cm⁻¹의 카르복실기에

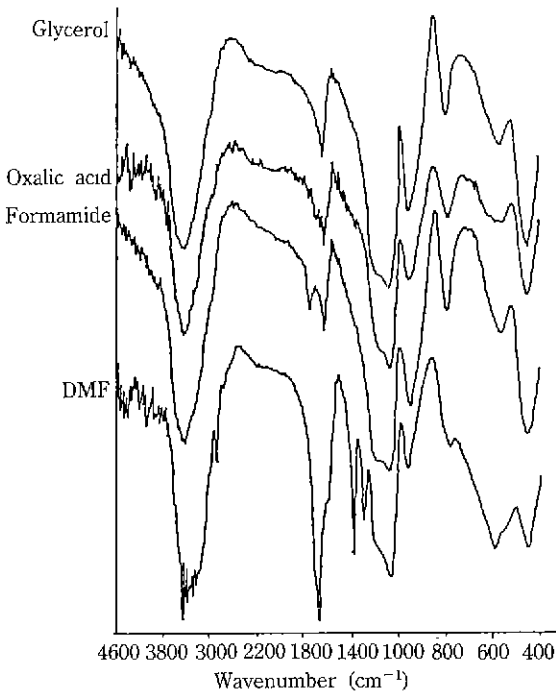


Fig. 9. FT-IR spectra of the gels added various DCCA.

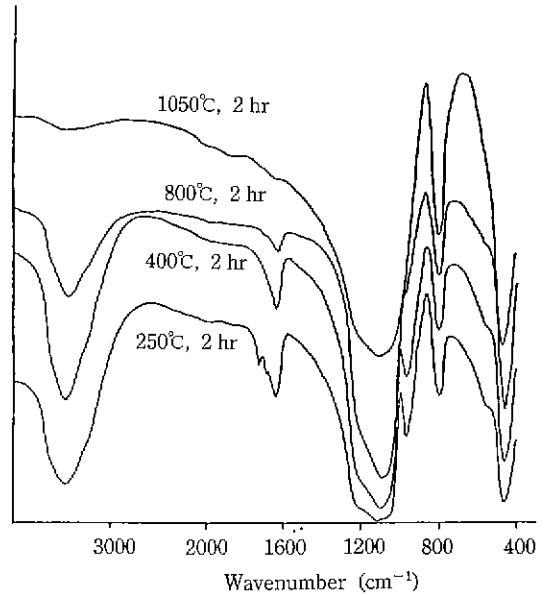


Fig. 11. FT-IR spectra of the gel heated at various temperatures.

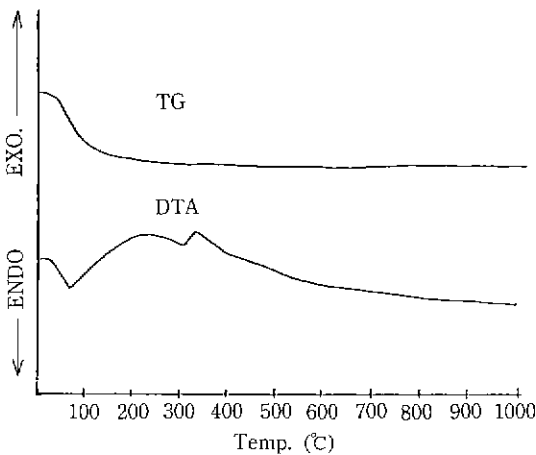


Fig. 10. TG-DTA curves of dried gels.

의한 흡수 피크가 증철되며 나타나고 있으며 그 첨가량이 증가할수록 피크가 확실하게 나타났다.

3.3. 건조겔의 열분석

Fig. 10은 DMF를 1 mole비 첨가한 시료의 열분석 결과이다. 80°C 부근의 흡열피크는 건조겔내의 수분과 유기물의 증발에 기인하는 것이다. 200°C~250°C 부근의

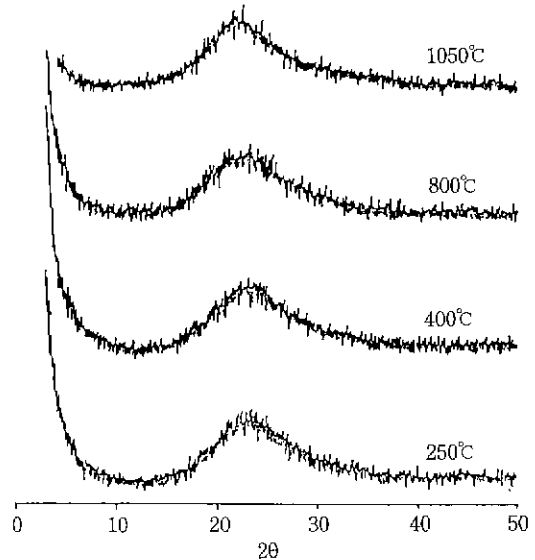


Fig. 12. X-ray diffraction patterns of heat treatment gel.

완만한 발열피크는 잔류 유기물의 탄화에 의한 것이며 370°C 부근의 발열피크는 분해된 유기물의 연소에 기인하는 것이다. 열중량 분석결과도 수분과 유기물의 증발에 따라 중량감소가 있었으며 대략 17~21% 정도였다. 이러한 결과를 토대로 Fig. 1과 같은 열처리 과정에 따라

전조젤을 가열 처리하여 유리화하였다.

3.4. 열처리 겔의 적외선 분광방법

Fig. 11은 TEOS : C₂H₅OH : H₂O : HCl : DMF=1 : 4 : 10 : 0.16 : 1인 시료를 1050°C까지 각각의 열처리 온도에 따른 적외선 분광분석 그림이다. 1660 cm⁻¹ 부근의 카르복실기에 의한 흡수 피크는 400°C로 온도가 올라감에 따라 사라지고 있는 것으로 보아 DMF가 전부 잔류하지 않음을 알 수 있다. 따라서 DCCA가 졸-겔 변화에 영향을 주는 것은 전조젤의 생성의 단계이지 가열에 의한 유리화의 단계에는 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다¹¹⁾. 물의 가수분해에 따른 960 cm⁻¹의 Si-OH 신축진동 피크와 3460 cm⁻¹의 HO-H 신축 진동 피크는 시료를 가열하여 탈수반응이 진행됨에 따라 점차 사라지고 있으며 1050°C에서 2시간 유지한 시료에서는 완전히 없어졌다. 또한 1100 cm⁻¹ 부근에서 나타나는 Si-O-Si asymmetric stretching band는 온도상승에 따라 점차 줄어들고 800 cm⁻¹, 460 cm⁻¹에서 나타나는 Si-O-Si symmetric stretching band peak가 증가하는 것으로 보아 점차적으로 Si-O-Si 결합이 비대칭에서 대칭인 안정상태로 옮겨감을 알 수 있다¹²⁾.

3.5. 열처리 겔의 X선 회절분석

Fig. 12는 전조젤을 열처리하여 X선 회절분석한 결과이다. 온도가 상승함에 따라 2θ의 값이 점차적으로 작아져 1050°C로 가열한 것은 완전히 실리카 유리와 같은 폭선을 나타내었다. 또한 800°C 이하에서 2θ의 값이 약 3~5° 부근에서 겔 내부의 기공들에 의한 소각 산란현상이 나타나다가 점차 사라져 1050°C에서는 없어짐을 볼 수 있었다¹³⁾.

4. 결 론

졸-겔법에 의하여 실리카 유리를 제조함에 있어 최적의 과상 전조젤을 얻기 위하여, 촉매로서 염산을 첨가한 결과 염소의 첨가량이 증가할수록 겔화시간이 짧아졌으나 염산이 0.16 mole비 이상 첨가된 것은 균열이 생겼다. DCCA로서 포름아미드, 옥살산, 글리세롤, 디메틸 포름아미드를 사용해본 결과 포름아미드와 디메틸 포름아미드를 사용했을 때 안정한 실리카겔을 얻을 수 있었다. 이때 최적의 용액 조성은 TEOS : C₂H₅OH : HCl=1 : 4 : 0.16인 조성에서 포름아미드를 사용한 경우 물비로 물

12 mole, 포름아미드 4 mole이었으며, DMF를 사용한 경우 물 10 mole, DMF 1 mole이었다. 이렇게 얻어진 겔을 1050°C까지 열처리하여 실리카 유리를 얻었다.

REFERENCES

- H. Dislich, "New Routes to Multicomponent Oxide Glasses," *Angewandte Chemie, Int. Ed.* 10, pp. 363 (1971).
- M. Yamane, S. Aso, S. Okano and T. Sakaino, "Low Temperature Synthesis of Monolithic Silica Glass by the Pyrolysis of a Silica Gels," *J. Mater. Science* 14, 607 (1979).
- J.D. Mackenzie, "Glasses from Melts and Glasses from Gels, a Comparison," *J. Non-crystalline Solids* 48, 1-10 (1982).
- L.C. Klein and G.J. Garvey, "Monolithic Dried Gels," *J. Non-crystalline Solids* 48, 97-104 (1982).
- L.L. Hench, "Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing," *Science of Ceramic Chemical Processing*, 52-64 (1986).
- S. Wallave and L.L. Hench, "The Processing and Characterization of DCCA Modified Gel-derived Silica," *Better Ceramics through Chemistry* 47-52 (1984).
- L.L. Hench, G. Orcel and J.L. Nogue, "The Role of Chemical Additives in Sol-Gel Processing," *Better Ceramics through Chemistry II* 35-46 (1986).
- L.C. Klein and G.J. Garvey, "Drying and Firing Monolithic Silica Shapes from Sol-Gel," *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites* 88-99 (1984).
- G.W. Scherer, "Structural Evolution of Sol-Gel Glasses," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95(1), 21-43 (1987).
- M. Yamane, S. Inoue and A. Yasunori, "Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Silicon Methoxide," *J. Non-crystalline Solids*, 63, 13-21 (1984).
- T. Adichi, S. Sakka and M. Okada, "Preparation of the Silica Gel Monolith by the Sol-Gel Method Using N,N-Dimethylformamide and the Vitrification of the Gel," *Yogyo-Kyokai-Shi* 95(10), 970-975 (1987).
- K.H. Lee, B.H. Lee, B.K. Oh, K.H. Ahne and J.O. Kim, "Silica Glass Preparation by the Sol-Gel Process and the Temperature Dependence on Charges of Apparent Activation Energies," *J. Kor. Ceram. Soc.*, 27(4), 471-478 (1989).
- S. Sakka and K. Kamiya, "The Sol-Gel Transition in the Hydrolysis of Metal Alkoxides in the Reaction to the Formation of Glass Fibers and Films," *J. Non-crystalline Solids* 48, 31-46 (1982).