J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 5, October 1998, 634-638

Sol-Gel Process를 이용한 PMSQ/TiO_2 복합 미립자의 합성

이 동 현 · 구 상 만†

한양대학교 공업화학과
(1998년 1월 20일 접수, 1998년 7월 6일 채택)

Preparation of PMSQ/TiO_2 Composite Fine Powder by Sol-Gel Process

Dong Hyun Lee and Sangman Koo†

Department of Industrial Chemistry and Ceramic Processing Research Center, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received January 20, 1998; Accepted July 6, 1998)

요 약: 응집이 없는 단분산의 PMSQ/TiO_2 복합 미립자를 얻기 위하여 300 nm 크기의 TiO_2 seed가 분산되어 있는 메탄올 수용액과 MTMS (Methyltrimethoxysilane)를 메탄올에 녹인 용액을 혼합하여 TiO_2 seed 표면에서 MTMS가 가수분해 및 축합 반응이 일어나도록 유도하여 복합 미분말을 제조하였다. 촉매로 암모니아를 사용하였고, 반응온도는 실온이었으며, 모든 반응은 질소분위기에서 행하였다. 교반속도, 반응온도, [H_2O]/[MTMS], [MTMS]/[TiO_2] 등을 변화하여 입자의 크기 및 형태에 영향을 주는 인자들을 조사한 결과, [MTMS] = 0.2 M, [NH_4OH] = 0.6 M, [H_2O]/[MTMS] = 100, [MTMS]/[TiO_2] = 10-50이고 실온에서 서서히 교반한 경우 단분산된 약 1-2 μm의 크기를 갖는 복합입자를 얻을 수 있었다. 얻어진 입자에 대한 소수성을 물에 대한 접촉각 측정을 통해 조사한 결과 거의 180도에 가까운 접촉각을 보임으로써 복합입자의 소수성이 매우 뛰어남을 확인할 수 있었다. 자외선 차폐효과도 UV 투과도 측정을 통해 조사되었다.

Abstract: Monodisperse, spherical PMSQ/TiO_2 composite fine powders were prepared by modified sol-gel process where 300 nm TiO_2 fine powders were used as seed particles for hetero-condensation with hydrolyzed MTMS (Methyltrimethoxysilane). The reaction was carried out under N_2 atmosphere at ambient temperature using NH_3 as a catalyst. Methanol was used as a solvent. Powder was obtained by the filtration of the solution with a glass filter and washing with acetone. The stirring rate, reaction temperature, [H_2O]/[MTMS] and [MTMS]/[TiO_2] ratio were varied to investigate shapes and sizes of particles. Monodisperse particles of 1-2 μm diameter were obtained with [MTMS] = 0.2 M, [NH_3] = 0.6 M, [H_2O]/[MTMS] = 100, [MTMS]/[TiO_2] = 10-50 at ambient temperature with mild stirring condition. These composite particles had a contact angle of almost 180 degree contact angle with water, which proves their excellent hydrophobicity. The study of UV absorption spectra showed that they have UV protecting effect.

Key words: *MTMS, Titania, Core-shell, Sol-gel Process, Composite Powder*

1. 서 론

고도로 정선된 원료를 이용하여 화학 조성을 정밀 제어하여 가공함으로써, 우수한 구조와 조직을 갖도록 제조되는 "FINE CERAMICS"는 종래에 볼 수 없었던 우수한 물성 즉, 물리적, 열적, 역학적, 생화학적, 광학적인 특성이 뛰어나 점차로 용도가 다양해지고 있다[1-4]. Fine Ceramics의 경우 초기 입자의 단분산성 및 순도가 최종 입자의 성질에 큰 영향을 미치므로[1-4], 최근의 연구는 입자 크기나 형태, 입도 분포 등과 같은 물리적 특성을 화학적인 방법을 통해 제어하는 방향으로 나아가고 있다. 알콕사이드 화합물의 가수분해법은 액상법의 일종으로, 상온에서 가수분해 되어 산화물, 수산화물, 수화 산화물을 형성하므로 가수분해 조건 조절이 쉽고 히드록시 이온 (OH^-) 이외의 불순물이 혼입될 우려가 없으며, 순도가 높은 알콕사이드를 원료로 사용함으로 고순도의 생성물을 얻을 수 있다는 장점을 갖고 있다[1,3]. 이에 따라 이러한 방법을 통하여 여러 종류의 세라믹 전구체를 합성하고자 하는 연구가 최근 관심의 대상이 되고 있다[5-10].

† 주 저자 (e-mail: sangman@email.hanyang.ac.kr)

1968년 Stöber 등은[5] 암모니아를 촉매로 한 실리콘 알콕사이드의 알코올 수용액으로부터 단분산된 실리카 입자를 얻는 방법을 연구하였다. 이 반응은 알콕사이드의 가수분해와 축합 (알코올축합과 물축합) 으로 나뉘는 데 반응 조건에 따라서 3차원 gel network 구조를 갖거나 1차원의 선형 구조를 갖는다. 이것은 주로 용액의 pH에 따른 반응 메카니즘의 차이 때문인 것으로 밝혀져 있으며[1-3, 11,12], 알콕사이드의 농도([H_2O]/[alkoxide] ratio), 암모니아의 농도, 알콕사이드에 붙어 있는 탄화수소 사슬의 길이, 알코올의 종류 등이 최종입자의 크기에 영향을 미치는 인자로 작용한다. 그리고 Tan 등은[13] 온도의 영향에 대하여 연구하여 온도가 높을수록 입자크기가 커지고, 응집이 많이 된다는 것을 밝혔다. Bogush 등은[14] 소금 등의 전해질이 입자형태에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 또한 이들은[15] 입자를 성장시키는 방법으로 seeded growth technique에 대해서도 연구하였는데, 이 방법은 seed suspension을 기존의 Stöber process로 성장시켜 침전 시킴으로써 1 μm를 넘지 않는 입자를 제조하는데 적절한 방법이다. 이러한 실리콘 알콕사이드로부터 제조한 구형의 실리카 미립자는 고분자나 다른 유기물질의 보강재료, 첨가제, 촉매의 담지체 등의 분야에 많이 이용되고 있으며, 특히 단분산된 구형의 미립자는 새로운 세라믹 물질로써 잠재능력이 뛰어나다는 점이 널리 알려져 있다[3,13]. 실리카의 개질

로써 분자사슬 내에 메틸기가 도입된 polymethylsilsesquioxane (PMSQ)는 메틸기의 영향으로 소수성이 뛰어나고, 실리카보다 고분자 레진 및 유기용매에 대한 분산성이 좋을 뿐만 아니라, 더 유연한 구조를 가지기 때문에 점차 그 이용분야가 확대되어지고 있다 [16]. 한편 티타니아 (TiO_2)는 빛의 산란 능력이 커서 백색 안료로서, 또 모든 안료의 조색제로써 페인트 산업에서 없어서는 안될 중요한 원료이며, 최근 그 반도체적인 특성이 알려지면서 고기능성 안료로서의 기능이 더욱 확대됨과 아울러 태양전지의 전극 재료 등에 이르기까지 새로운 용도로 개발되고 있다[1-4]. PMSQ와 TiO_2를 입자 수준에서 복합화 하면 분산성이 향상되고, 소수성 등의 기능성이 향상되므로 고굴절 재료 및 화장품 분말, 도료, 전도성 분말 등으로 사용될 수 있다. 본 연구에서는 이전에 발표한 SiO_2/TiO_2 복합미립자의[17] 소수성 개질을 위하여 SiO_2를 PMSQ로 대체하여 단분산된 구형의 PMSQ/TiO_2 복합미립자를 제조하는 것을 목표로 하였다. 이를 위하여 sol-gel법을 이용하여 TiO_2 seed 주위에서 methyltrimethoxysilane(MTMS)를 가수분해하여 축합시켜 core-shell 구조를 갖는 복합산화물 미분말을 제조하고, 그 입자크기 및 입도분포의 조절 가능성을 조사하였으며, 이들의 최적의 조건을 찾기 위하여 여러 가지 실험변수를 변화하였다.

2. 실 험

2.1. 실험 시약

TiO_2 seed 로써 WCD사의 3328 (300 nm)을 사용하였고, PMSQ의 전구체로서 MTMS 98%를 Aldrich에서 구입하여 별도의 정제과정없이 그대로 사용하였고, 공용매로 사용하는 알코올은 메탄올 (Hyman 99.85%)을 사용하였다. 염기촉매로서 암모니아수 (Junsei, 28%)를 이용하였다.

2.2. 실험 방법

먼저 TiO_2 seed를 평량하여 3구 플라스크에 넣고, 암모니아수와 증류수, 그리고 메탄올을 첨가한 후 magnetic bar를 이용해서 교반하여 TiO_2 seed의 표면을 히드록시기 (OH^-)로 활성화 시킨다. 이와 동시에 메탄올과 PMSQ의 전구체인 MTMS를 Schlenk flask에서 교반하여 혼합한 뒤 TiO_2 seed 용액이 들어있는 플라스크로 cannular를 통해 옮겨 반응을 개시한다. 이 때, 사용하는 플라스크는 모두 질소 분위기를 유지하며, 반응 개시 후 3구 플라스크는 질소를 채운 후 sealing하여 질소분위기를 유지하였다. 이 반응용액을 약 3시간 반응시킨 뒤 분말의 형태로 얻기 위하여 glass filter (17G3)를 이용하여 여과하고 아세톤으로 세척한 뒤 오븐에서 70 ℃로 건조하여 분말을 얻었다.

2.3. 분 석

입자의 크기 및 형태와 응집상태를 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electronic Microscope, Hitachi S-4200)을 이용하였다. 물에 대한 접촉각 측정을 통하여 입자의 소수성을 조사하였다. 제조한 입자의 자외선 차폐효과는 Spectronic 20를 이용하여 여러 파장 범위에서 (290-430 nm) UV 투과도를 측정하여 평균내어 얻었다.

3. 실험결과

일반적으로 졸겔법에서는 사용하는 촉매의 농도, 알콕사이드의 농도, 반응시간 등이 입자의 크기 및 형태를 결정하는 중요한 실험변수가 된다[5]. 본 연구실에서 앞서 실험한 SiO_2/TiO_2 복합입자의 제조에서도 촉매인 암모니아의 농도 및 알콕사이드의 농도가 최종

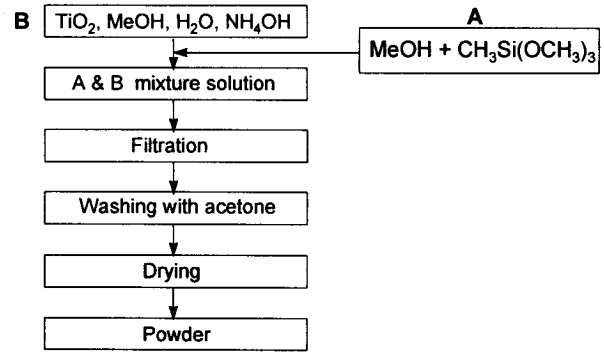

Figure 1. Procedure for the preparation of PMSQ/TiO_2 composite powders.

$$\equiv Si\text{-}OH + HO\text{-}Si\equiv \xrightarrow{slow} \equiv Si\text{-}O\text{-}Si\equiv \quad \textbf{Self-condensation}$$

$$\equiv Ti\text{-}OH + HO\text{-}Si\equiv \xrightarrow{fast} \equiv Ti\text{-}O\text{-}Si\equiv \textbf{hetero-condensation}$$

Figure 2. Reaction mechanisms of self-condensation and hetero-condensation.

입자의 크기에 영향을 미친다고 보고한 바 있다[17]. 그러나 PMSQ 입자 제조실험의 결과 암모니아의 농도는 일정한 경향이 없이 각 농도에 따라 입자의 크기가 변화하고 있음을 알 수 있다[29-30]. 또한 본 실험에서도 암모니아 및 MTMS 농도에 대해 조사한 결과 입자의 크기에 미치는 일정한 경향이 없었다. 그러므로 본 실험의 경우 암모니아가 입자의 크기에 미치는 영향보다는 기존 실험을 통하여 얻어진, 가장 단분산 된 구형입자를 제조하기 위한 암모니아 농도의 최적 조건인 [NH_3] = 1.2 M로 고정하였고, MTMS의 농도도 [MTMS] = 0.2 M로 고정한 뒤 그 외의 변수인 교반속도, 반응 온도, r ratio, [MTMS]/[TiO_2] 등의 영향을 조사하였다.

3.1. 교반속도의 영향

단분산된 구형의 PMSQ 입자를 제조하는 준비 실험으로부터 입자의 크기 및 형태에 가장 큰 영향을 주었던 변수는 반응 용액의 교반 속도 이었다. 이는 교반속도가 MTMS의 가수분해 및 축합 속도에 큰 영향을 주어서, 생성되는 핵의 수를 결정하는 중요한 인자로써 작용하기 때문이라 판단된다[4]. 그러므로 본 실험에서는 단분산된 구형의 PMSQ/TiO_2 복합미립자를 제조하기 위해서, 먼저 PMSQ 제조 실험으로부터 가장 중요하다고 판단되었던 물리적 반응변수인 교반속도를 변화하여 실험하였다[4]. 그 결과 복합입자의 제조실험에서는 교반속도가 입자의 크기에 그다지 큰 영향을 미치지 않는다는 사실을 관찰할 수 있었다.

Yoldas는 SiO_2/TiO_2 glass를 제조하는 실험에서 가수분해된 실리케이트 종들끼리의 축합 (self-condensation)되는 속도보다 Ti의 알콕사이드기 (-OR) 또는 히드록시기 (-OH)와의 축합 (hetero-condensation) 속도가 더 빠르므로 부분적으로 가수분해된 실리콘 알콕사이드 화합물과 티타늄 알콕사이드 화합물의 반응에서 Si-O-Ti 결합이 생성된다는 것을 보고한 바 있다[18].

본 실험의 복합 입자의 제조에서는 seed로써 TiO_2를 사용하기 때문에 초기에 가수분해된 MTMS가 자체적으로 핵을 생성하기 보다는 TiO_2의 표면에 존재하는 히드록시기(-OH)와 축합되기 쉬울것이다. 그러나 교반속도가 빠르면 용액내의 입자들의 충돌이 더 많으므로, MTMS 분자간의 self-condensation 이 일어날 확률이 클 것이라 예상되며, TiO_2 seed 와 가수분해된 MTMS 분자간의 축합

Table 1. Concentrations of Reactants at Ambient Temperature and 50 ℃

[MTMS] (M)	[H_2O] (M)	[H_2O]/[MTMS]	[NH_4OH] (M)	stirring rate
0.2	20	100	1.2	mild
0.2	20	100	1.2	Vigorous

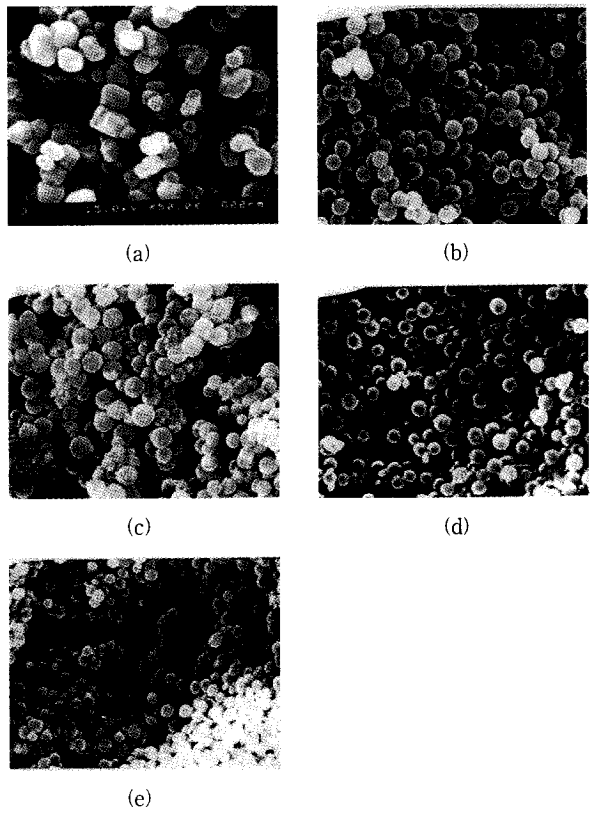

Figure 3. Scanning electron microscopy of PMSQ/TiO_2 composite powders in different stirring rate at various temperature.
(a) 300 nm TiO_2 seed
(b) ambient temperature with mild stirring
(c) ambient temperature with vigorous stirring
(d) 50 ℃ with mild stirring
(e) 50 ℃ with vigorous stirring

즉, hetero-condensation 이 일어나도록 유도하려면 교반속도를 가능한 한 느리게 하는 것이 합리적이라 판단하여 교반을 느리게 한 경우와 빠르게 한 경우를 비교하였다. 반응에 사용된 반응물의 농도는 Table 1에 나타내었으며 생성된 입자의 SEM 사진 결과는 Figure 3에 나타냈다. SEM 사진에서 볼 수 있듯이 교반을 격렬하게 한 경우와 교반을 약하게 한 경우의 입자크기는 그다지 크게 차이나지 않았다. 이러한 결과로 볼 때, 교반을 서서히 한 경우 (약 300 rpm.)와 격렬히 한 경우 (약 2000 rpm.) 모두 TiO_2 seed를 중심으로 입자가 주로 성장하였다고 판단된다. 그러나 교반을 격렬하게 한 경우 교반을 약하게 한 경우보다 작은 응집체들이 더 많이 관찰되었는데 이는 앞서에서 예상 했던 대로 가수분해 된 MTMS 분자간의 축합 즉, self-condensation 이 교반속도가 빠른 경우 더 많이 일어난 것으로 판단된다. 그러므로 교반을 느리게 하는 것이 단분산된 구형의 복합입자를 얻기 위해 더 유리한 조건이라 판단된다.

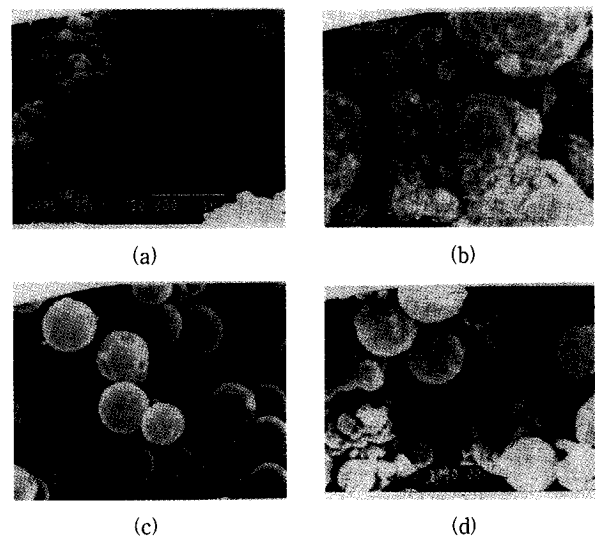

Figure 4. Scanning electron microscopy of PMSQ/TiO_2 composite powders in different [H_2O]/[MTMS] ratio (r ratio).
(a) r = 20 (b) r = 50 (c) r = 100 (d) r = 150

3.2. 반응온도의 영향

알콕사이드의 가수분해는 반응온도가 증가하면서 그 속도가 증가하는 것으로 보고 되고 있다[1-4]. 그러므로 앞서의 교반속도 변화 실험에서와 마찬가지로 MTMS의 가수분해 및 축합은 교반 속도 외에도 반응온도가 중요한 인자로 작용하므로 반응온도를 상온과 50 ℃에서 비교 실험을 행하였다. Figure 3의 SEM 사진에서 볼 수 있듯이 반응 온도를 변화하였을 때 상온에서 반응한 경우보다 50 ℃에서 반응한 경우 입자크기가 더 작으며 작은 응집체들이 더 많이 관찰되었다. 이는 50 ℃에서 반응한 경우 MTMS 사이의 자체중합이 상온인 경우보다 더 촉진되어서 입자가 성장 상온에서보다 성장하지 못한 것으로 판단된다. 그러므로 TiO_2 seed를 중심으로 입자를 성장시켜 단분산된 복합입자를 얻기 위해서는 상온에서 반응을 진행하는 것이 더 유리한 조건이라 판단 된다.

3.3. [H_2O]/[MTMS] 비의 (r ratio) 영향

일반적으로 sol-gel process에서는 [H_2O]/[monomer] (r ratio)의 비가 중요한 변수이다. 이는 알콕사이드의 가수분해 속도에 r ratio가 큰 영향을 주기 때문이다[1-3,5,13,16-17,19].

r ratio에 따른 입자의 형태 변화를 연구하기 위해서 단분산된 구형의 PMSQ 입자를 얻는 기초 실험으로부터 얻은 실험조건인 r = 100을 기본으로 하여 r ratio를 20-150까지 변화하여 실험하였고, 얻어진 입자에 대한 SEM 사진 결과는 Figure 4에 나타냈다. Figure 4가 보여주듯이, 역시 r = 100인 경우 가장 단분산 된 입자를 얻을 수 있었으며 나머지의 실험에서는 입자의 크기 분포도 크고, 응집도 많이 일어난 것을 알 수 있다.

본 연구실에서 앞서 연구했던[17] SiO_2/TiO_2 복합입자 제조시 TEOS에 대한 r ratio는 20이었다. 이 결과와 본 실험에서 MTMS를 가수분해 시키는데 최적조건인 r ratio = 100을 비교하면 MTMS가 TEOS보다 가수분해 속도가 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 monomer인 TEOS와 MTMS의 화학적 성질로 판단해 볼 때 분자내의 메틸기가 전자를 실리콘 원자에 밀어주는 성질이 알콕시기보다 훨씬 더 크기 때문에 상대적으로 실리콘 원자의 전자밀도가 높아져서 MTMS의 nucleophilic substitution에 의한 가수분해 속도가 TEOS의 경우보다 느려지기 때문이다[1,18]. 따라서 MTMS를 효과적으로 가수분해 하기 위해서는 nucleophile인 물의 첨가량

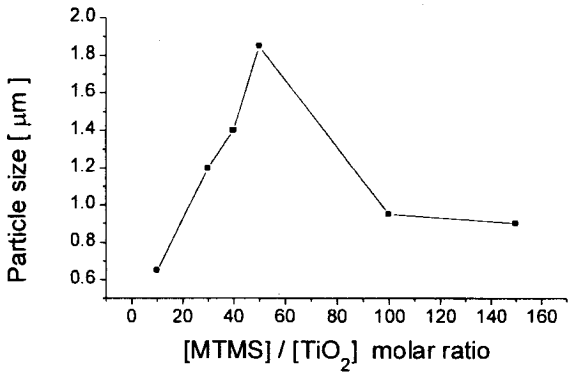

Figure 5. Changes in particle size of PMSQ/TiO_2 composite powders with varying [MTMS]/[TiO_2] ratio.

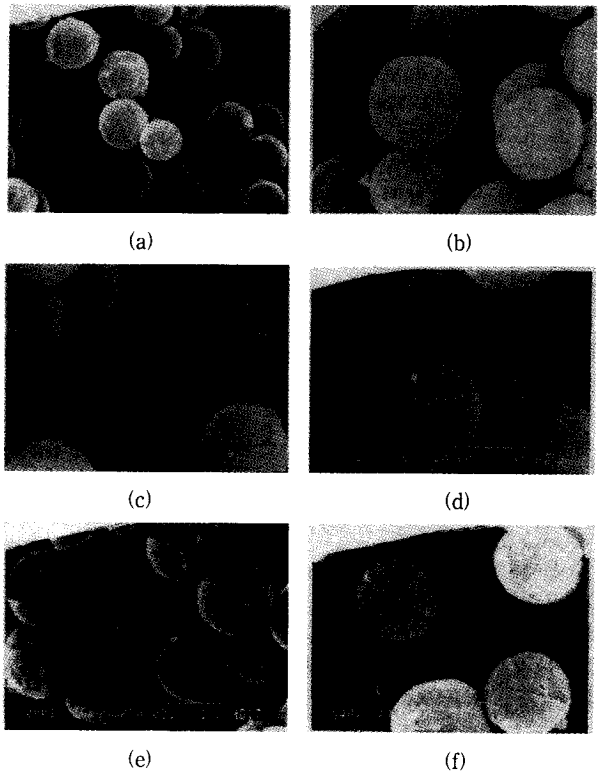

Figure 6. Scanning electron microscopy of PMSQ/TiO_2 composite powders in different [MTMS]/[TiO_2] ratio. [MTMS]/[TiO_2] = (a) 10, (b) 20, (c) 40, (d) 50, (e) 100, (f) 150

을 높이는 것이 필요하다고 판단된다.

3.4. [MTMS]/[TiO_2] 비의 영향

Seed의 농도를 줄여나가는 실험을 통해 seed의 농도에 따른 입자의 크기 및 형태를 관찰하기 위해 [MTMS]/[TiO_2]를 10에서 150까지 변화하여 실험하였다. [MTMS]/[TiO_2]의 변화에 따른 입자 크기의 변화에 대한 그래프는 Figure 5에 나와 있고, 생성입자의 SEM 사진은 Figure 6에 나타냈다. [MTMS]/[TiO_2]를 10에서 50까지 변화한 경우 입자의 크기는 증가하는 경향을 보이며 단분산된 입자를 얻을 수 있었다. 이러한 실험 결과는 [SiO_2]/[TiO_2]의 변화실험에서도 같은 경향을 보였으며, [monomer]/[seed] = 50이 monomer끼리의 자체 중합하는 self-condensation보다 seed를 중심으로 입자가 성장

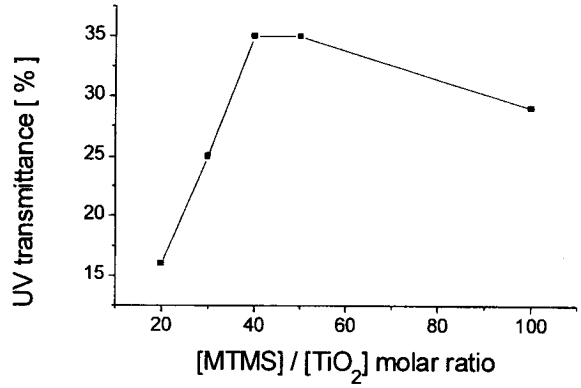

Figure 7. UV transmittance of PMSQ/TiO_2 composite powders with different [MTMS]/[TiO_2] ratio.

하는 hetero-condensation이 우선적으로 일어나는 영역이라 판단된다[17]. 또한 [monomer]/[seed] = 50 이상에서는, 즉 seed에 비하여 monomer의 농도가 상대적으로 큰 경우에서는 작은 응집체들이 많이 관찰되며, 입도 분포가 커지는 현상이 보이는데 이는 MTMS의 농도가 상대적으로 커서 MTMS 분자 상이의 자체중합 (Self-condensation)도 많이 일어나는 것으로 판단된다.

3.5. 복합입자의 특성

입자의 광학적 특성에 대한 조사를 위해 [MTMS]/[TiO_2]를 변화시켜서 얻은 입자의 UV 투과도를 측정한 결과 [MTMS]/[TiO_2]가 상대적으로 낮은 10에서 50 사이에서는 UV투과도가 정량적으로 증가하는데 이는 seed로 사용된 TiO_2의 MTMS에 대한 상대적인 농도가 감소함에 따라 UV흡수가 감소하게 되는 영역이라 판단된다. 또한, [MTMS]/[TiO_2]가 50 이상에서는 UV 투과도가 감소하는 현상을 보이는데, 이는 seed 중심으로 입자가 성장하는 것 외에, MTMS 분자 사이의 자체 중합에 의해 UV 파장 영역과 비슷한 크기의 응집체들이 많이 생성되어 이들 입자들에 의한 광 산란효과의 영향으로 다시 UV 투과도가 감소하는 것으로 생각되는데, 이 현상에 대한 더 깊은 연구가 필요하다고 판단된다. UV 투과도 변화에 대한 그래프는 Figure 7에 나타냈다.

입자의 소수성을 판단하기 위해서 물에 대한 접촉각을 측정한 결과 PMSQ/ TiO_2 복합입자의 경우 거의 180도에 가까운 접촉각을 보임으로써 매우 우수한 소수성을 보였다. 이는 이전에 실험하였던 [17] SiO_2/TiO_2 복합입자의 경우 접촉각을 측정할 수 없을 정도로 높은 친수성을 보인 것에 대비되는 결과이다. 따라서, 표면 개질에 사용되는 silane monomer의 종류 및 농도를 변화 함으로서 복합입자의 소수성의 조절이 가능하리라 생각되며 이에 대한 연구를 진행중에 있다.

4. 결 론

PMSQ/TiO_2 복합 미립자의 제조에서 얻은 결론은 크게 두 가지로 정리된다.

먼저, 단분산된 구형의 입자를 제조하기 위하여 공정변수인 교반속도 및 온도, 반응변수인 MTMS의 농도, 촉매인 암모니아의 농도, [H_2O]/[MTMS], [MTMS]/[TiO_2] 등 여러 가지 반응 변수를 변화하여 실험한 결과 [MTMS] = 0.2 M, [NH_3] = 0.6 M, [H_2O]/[MTMS] = 100, [MTMS]/[TiO_2] = 10-50, 상온에서 서서히 교반하였을 때 단분산된 구형 입자를 제조할 수 있었다.

SiO_2/ TiO_2 복합 미립자의 경우 반응물의 농도나 촉매의 농도에

의해 입자의 크기가 현저히 변화하였으나, 본 실험의 경우 반응물의 농도나 촉매의 농도가 입자의 크기에는 영향을 주지 않았다. 교반속도 및 반응온도 또한 입자의 크기에 크게 영향을 주지 않았으나, 상온에서 실험하는 것이 보다 더 단분산된 복합입자를 얻기 위한 유리한 조건이었다. 그러나 [MTMS]/[TiO_2]를 변화시킨 결과 비의 값이 10-50 범위에서 입자의 크기가 증가하는 경향을 보임으로써 TiO_2 seed와 가수분해된 MTMS의 hetero-condensation이 주로 일어나는 영역을 찾아낼 수 있었다. 이것은 앞서의 실험인 SiO_2/TiO_2 복합 미립자의 경우와 동일한 결과이다.

제조한 복합입자의 물에 대한 접촉각 측정결과 거의 180도에 가까운 접촉각을 보임으로써 소수성이 매우 우수한 입자임을 확인할 수 있었으며, UV 투과도측정 결과 복합입자가 자외선 차단 효과가 있음을 확인 하였다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 세라믹공정연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금 및 한양대학교 교내학술 연구비에 의하여 이루어진 것으로써 이에 감사를 드립니다. 또한 이동현은 교육부 국책대학원인 한양대학교 신소재공정공학원의 장학금지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. J. Brinker, and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc. (1991).
2. Larry L. Hench, and Jon. K. West, "Chemical Processing of Advanced Materials", John Wiely & Sons, Inc. (1992).
3. R. K. Iler, "The Chemistry of Silica", John Wiely (1979).
4. M. N. Rahaman, "Ceramic Processing and Sintering", Marcel Dekker Inc. (1995).
5. W. Stber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Coll. Interface Sci.* **26**, 62 (1968).
6. Q. Xu, and M. A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1939 (1994).
7. S. Sakka, K. Kamiya, K. Makita, and Y. Yamamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **63**, 223(1984).
8. J. H. Jean, and T. A. Ring, *Langmuir*, **2**, 151(1986).
9. E. A. Barringer, and H. K. Bowen, *Communication of the Am. Ceram. Soc.*, c-199(1982).
10. J. L. Look, and C. F. Zukoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1587 (1992).
11. J. Y. Ying, and J. B. Benziger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2571 (1993).
12. J. Y. Ying, and J. B. Benziger, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2561 (1993).
13. C. G. Tan, B. D. Bowen, and N. Epstein, *J. Colloid and Interface Sci.*, **118**, (1987).
14. G. H. Bogush, and C. F. Zukoski, *J. Collid Interface Sci.*, **40**, 1(1991).
15. G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski, *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 95(1988).
16. T. Shimizu, T. Okon, T. Ohba, and Y. Inokuchi, *US patent* 5,149,748.
17. S. M. Koo, D. H. Lee, C. S. Ryu, and Y. E.Lee, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8**, 301(1997).
18. B. E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **38**, 81(1988).
19. A. K. Van Helden, J. W. Jansen, and A. Vrij, *J. Colloid and Interface Sci.*, **81**, 354(1981).
20. L. L. Hench, and J. K. West, *Chem. Rev.* **90**, 33(1990).
21. T. Ogihara, H. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, and Kokichi Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263(1991).
22. R. Linberg, J. Sjblom, and G. Sundholm, *Colloids and Surfaces* A., **99**, 79(1995).
23. S. Sakka, and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids*, **48**, 31(1982).
24. A. van Blaadern, and A. Vrij, *J. Collid Interface Sci.*, **156**, 1 (1993).
25. S. H. Hyun, and B. S. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 3093 (1994).
26. A. B. Hardy, W. E. Rhine, and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 97(1993).
27. W. H. Shih, D. Kisailus, and Y. Wei, *Material Letters*, **24**, 13(1995).
28. B. E. Yoldas, *J. Mater. Sci.*, **21**, 1080(1986).
29. 이동현, 석사학위논문, 한양대학교 (1997).
30. 이상덕, 석사학위논문, 한양대학교 (1997).