

졸겔법에 의한 다공성 실리카 유리의 합성에 있어서 유기물의 영향

최성일 · 신대용 · 한상복 · 이승범*

강원대학교 재료공학과

*동서산업(주) 신소재연구소

(1993년 6월 10일 접수)

Effects of Organic Substances in the Preparation of Porous Silica Glass by the Sol-Gel Process

Sung-il Choi, Dae-Yong Shin, Sang-Mok Han and Seung-Bum Lee*

Dept. of Materials Engineering, Kangwon National Univ.

*Dong Su Industrial Co., Ltd. Fine Ceramics Lab.

(Received June 10, 1993)

요 약

실리카 겔의 세공경을 조절하기 위해 포름아미드(FA), 디메틸포름아미드(DMF), 폴리에틸렌글리콜(PEG) 및 폴리아크릴 산(PAA)을 TMOS를 출발원료로한 졸-겔과정에 첨가하였으며, 겔의 성질을 측정하기 위해 porosimeter, TG-DTA 및 SEM을 이용하였다. 그 결과, 겔화시간은 FA와 PAA의 양이 증가할수록 감소하였으며, DMF와 PEG의 양이 증가할수록 증가하였다. 또한, 평균세공경의 크기는 PEG, FA, DMF, PAA 순으로 증가하였으며 750°C/1000°C로 열처리한 겔의 평균세공경은 각각 29.0 Å, 29.9 Å, 31.5 Å 및 59.0 Å이었다.

ABSTRACT

To control the pore size of silica gel, formamide (FA), N,N-dimethyl formamide (DMF), polyethylene glycol (PEG) and polyacrylic acid (PAA) were added in the sol-gel process from starting solution with tetramethyl orthosilicate (TMOS). The gels were characterized using porosimeter, TG-DTA and SEM. As a result, the more contents of FA and PAA was increased the more gelation time was decreased, also the more contents of DMF and PEG was increased the more gelling time was increased. The mean pore size of gels was larger in the order of PAA, DMF, FA and PEG. And the mean pore size of porous silica glass was 59.0 Å, 31.5 Å, 29.9 Å and 29.0 Å, respectively, heated at 750°C/1000°C.

1. 서 론

일반적으로 세라믹스 다공체는 분리막, 흡착제 및 촉매담체 등에 이용되고 있으며¹⁾, 최근 실리카 다공성 유리가 고체 촉매담체로서 주목을 받고 있다. 촉매담체는 촉매의 반응 특성을 높이기 위해 균일한 세공크기와 담지시킬 촉매에 적합한 크기의 세공경이 요구되는데²⁾, 졸-겔법에 의해 제조된 실리카 다공성 유리는 유리분말의 소결에 의한 방법이나 Vycor법에 의해 제조된 실리카 다공성 유리보다 세공분포가 좁고 균질하며, 수 Å에서 수 μm 크기의 세공을 갖는 다공성 유리를 비교적 저온

에서 제조할 수 있는 장점이 있다^{3, 4)}.

졸-겔과정 중 유기물의 첨가가 겔의 세공에 영향을 준다는 보고가 있으나⁷⁻¹¹⁾, 이들은 무공화한 유리를 얻기 위한 건조조절제(DCCA)로서의 기능을 중요시 하였으며 유기물을 이용하여 촉매담지용 다공성 유리를 제조하기 위한 연구는 아직 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 유기물의 양과 종류에 따라 실리카 유리의 세공경을 조절하기 위해 HCl을 다량 첨가한 TMOS 혼합용액에 formamide(FA), N,N-dimethylformamide(DMF), polyethylene glycol(PEG) 및 polyacrylic acid(PAA)를 가하여, 유기물의 양과 종류에 따른

Table 1. Compositions of Starting Solutions
(Unit: mol)

TMOS	CH ₃ OH	H ₂ O	HCl	additive
1	1	4~32	0.2~0.8	none
1	1	8	0.6	FA 0.5~2.0
1	1	8	0.6	DMF 0.5~2.0
1	1	8	0.6	PEG 0.01~0.03
1	1	8	0.6	PAA 0.01~0.03

겔의 형성조건 및 제조된 겔내의 기공형성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 조성

본 실험에서는 출발원료로서 Si(OCH₃)₄(TMOS, Fluka Co., 98%), CH₃OH(James Burrough Co., 99.85%), HCl(Junsei, 35%) 및 증류수를 사용하였으며, 첨가유기물로서는 1급시약인 formamide(Wako chem. Co.), N,N-dimethylformamide(Tedla Co.), polyethylene glycol(Showa Co., MW=6000) 및 polyacrylic acid(Wako chem. Co., MW=8000~12000)를 사용하였다.

실리카 다공성 겔을 제조하기 적합한 조성을 찾기 위해 유기물을 첨가하지 않은 상태에서 Si(OCH₃)₄ 1 mol에 대해 HCl을 0.2~0.8 mol로 변화시키고 H₂O를 4~32 mol로 변화하여 겔을 제조한 결과 Si(OCH₃)₄ : CH₃OH : H₂O : HCl=1 : 1 : 8 : 0.6(mol)에서 균열이 없는 겔을 얻었다. 이를 기본조성으로 하여 각각의 유기물을 Table 1에 나타난 것과 같이 첨가하였다.

2.2. 겔의 제조 및 열처리

Table 1의 조성으로 CH₃OH, H₂O 및 HCl에 각각의 유기물을 첨가시켜 실온의 반응용기에서 교반하여 균질한 혼합용액을 만들었으며, 이 용액에 Si(OCH₃)₄를 적하하면서 30분간 교반하여 졸 용액을 만든 후, 비이커에 담아 알루미늄 호일로 밀봉하여 40℃의 항온기에 유지시켜 겔화시간을 측정하였다. 겔화시간은 용액을 매시간 관찰하여 유동성이 없어진 시간으로 하였다¹²⁾.

겔이 수축하기 시작하였을 때 알루미늄 호일에 바늘 구멍을 하루 1~2개씩 뚫어서 알콜 및 수분의 증발을

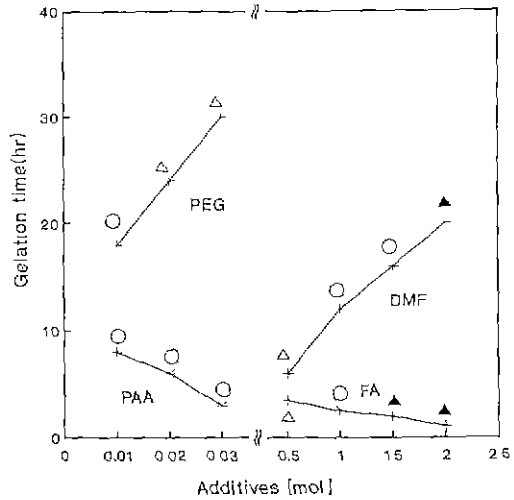


Fig. 1. The dependence of gelation time with a kind of polymer and different contents as additives. ○: without cracks, △: a few crack, ▲: a few crack and black

촉진시켰으며, 더이상 수축하지 않았을 때 150℃에서 5일간 유지하여 건조겔을 얻었다. 또한 40℃에서 항온유지하여 얻은 겔을 열분석하여, 그 결과에 따라 750℃와 1000℃까지 열처리하였다.

2.3. 겔 및 유리의 성질 분석

겔의 열처리 재확을 세우기 위해 TG-DTA(Rigaku PTC-10)를 이용하여 1000℃까지 10℃/min의 승온속도로 열분석을 하였다. 겔 및 다공성 실리카 유리의 세공성질을 조사하기 위해 porosimeter(Quantachrome Co., Autosorb 2001E)를 이용하여 N₂ 가스 흡탈착 방법에 의하여 기공률, 평균세공경을 측정하였고, Archimedes 원리를 이용하여 apparent density와 bulk density를 측정하였으며, BET법을 이용하여 비표면적을 측정하였다. 또한 겔 및 다공성 유리의 파단면에 Au coating을 하여 SEM(Akashi SS 130)으로 미세구조를 관찰하였다.

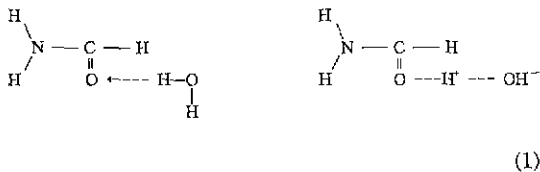
3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 첨가에 따른 겔화시간의 변화 및 겔의 상태

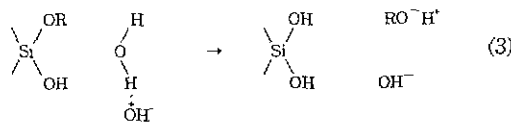
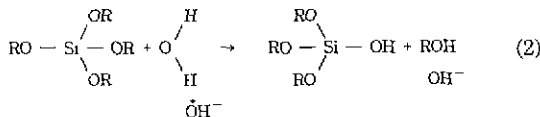
Fig. 1은 Si(OCH₃)₄ : CH₃OH : H₂O : HCl=1 : 1 : 8 : 0.6(mol)인 조성에 유기물의 종류와 첨가량의 변화에 따른 겔화시간 및 40℃에서 얻어진 겔의 외형을 나타낸 것이다. DMF(0.5~2.0 mol)와 PEG(0.01~0.03 mol)를 첨

가한 경우 유기물의 양이 증가할수록 겔화시간은 증가하였으며, FA와 PAA를 첨가한 경우 감소하는 경향을 나타냈다.

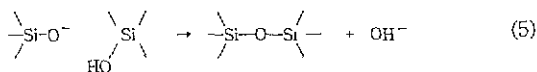
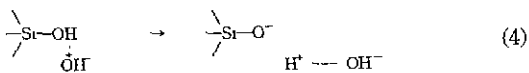
이와 같이 용매의 종류에 따라 겔화시간이 변화하는 이유는 다음과 같다. FA나 DMF는 그 자체가 중성이지만 매우 강한 극성용매이며, 쌍극자 모멘트가 각각 3.73 및 3.86으로서 메탄올(1.70)과 물(1.94)에 비하여 약 2배에 달한다. 따라서 물 등과 강하게 용매화하고, 물과 수소 결합을 하여 물분자로부터 프로톤을 끌어 당기게 된다. FA를 예로들면,



와 같이 일시적으로 OH⁻ 이온을 생성시킨다고 생각된다. 따라서 FA나 DMF와 같이 강한 극성용매의 작용으로 인해 생성된 OH⁻ 이온이 식 (2), (3)의 가수분해와 식 (4), (5)의 중축합반응을 일으킨다.



FA를 첨가한 용액의 경우 반응에 관여할 수 있는 물의 양이 용매화에 의해 감소하기 때문에 Si(OCH₃)₄의 가수분해속도는 느리게 되나, 일단 가수분해가 되면 식 (3)과 같이 다른 알콕실기의 가수분해도 촉진시키며, 또한



식 (4), (5)의 중축합반응도 일으키기 쉽게 된다. 따라서 FA를 첨가할수록 겔화시간이 감소한다고 생각된다.

DMF의 작용은 FA와 비슷하다고 생각되지만, FA와 같이 중축합반응을 촉진하는 효과는 없다고 생각된다. 이것은 DMF가 실라놀기에 배위결합하여, 2개 결합되어

있는 메틸기에 의해 입체장애를 일으키므로 반응생성물이 접근할 수 없다면, monomer 이외의 반응생성물 중 알콕실기나 실라놀기에 DMF자신이 접근하기 어렵게 되기 때문이다. 이러한 이유로 DMF를 첨가할수록 겔화시간이 길어졌다고 생각된다.

또한, PAA를 첨가할수록 겔화시간이 감소하였으며 PEG를 첨가할수록 겔화시간이 증가하였는데, 이는 실리카 입자가 등전점(pH 1.4~pH 3.0) 이하에서 (+)전하를 띄고 있으므로 음이온성 고분자 전해질(anionic polyelectrolyte)인 PAA가 첨가되면 실리카 졸입자와 polyion 사이의 정전기적 상호작용에 의해 겔입자의 성장과 겔화가 촉진되나, 무전하 고분자(uncharged polymer)인 PEG는 실리카 졸입자와 상호작용하지 않으므로 PEG의 양이 증가할수록 겔화시간이 증가하였다고 생각된다.

겔의 상태는 1 mol FA, 1 mol DMF, 0.01 mol PEG 및 0.01 mol PAA를 첨가하였을 때 균열이 없는 겔을 얻을 수 있었으나, FA를 0.5 mol 첨가한 경우에는 일부 균열이 있었으며, 1.5 mol 이상 첨가한 경우에는 열처리 후에 균열 및 흑화 현상이 나타났다. DMF인 경우에는 0.5 mol일 때 균열이 발생하였으며, DMF를 2.0 mol 이상 첨가시에는 열처리 후 균열과 흑화현상이 나타났다. PEG는 0.02 mol 이상 첨가시 sol 용액이 불투명하였으며 열처리 후 균열이 심하였다. 또한 PAA를 첨가한 경우에는 모든 조성에서 균열이 없는 겔을 얻을 수 있었으나, 건조 및 열처리 후에 겔이 불투명하게 되었다. 이는 첨가제로서 PAA를 사용하여 제조한 겔내에는 커다란 세공이 존재하기 때문이다³⁾.

3.2. 건조겔의 열분석 및 열처리

Fig. 2는 FA와 DMF를 1 mol, PEG와 PAA는 0.01 mol 첨가한 겔의 TG-DTA 분석결과이다. FA와 DMF를 첨가한 겔의 경우 60°C~250°C에서 강한 흡열피크와 질량감소를 나타내고 있는데 이는 알콜, 수분, DMF 및 FA의 증발에 기인한 것이라 생각되며, 250°C~500°C에서의 발열피크는 잔류유기물의 탄화와 연소에 기인한 것이라 생각된다. 또한, PEG와 PAA를 첨가한 겔의 TG-DTA 곡선에서는 180°C 이하에서 흡열 피크와 180°C~450°C에서의 넓은 발열피크를 나타내고 있으며 450°C까지 질량감소가 계속되고 있는데, 이는 알콜과 수분이 180°C 이하에서 증발되어 제거되며 PEG와 PAA는 겔속에 남아 있다가 그 이상의 온도에서 탄화와 연소로 제거되기 때문이라 생각된다. 이는 Brinker¹³⁾ 및 Ota¹⁴⁾ 등의 보고와도 잘 일치하였다.

Fig. 3은 건조겔의 열처리과정을 나타낸 것이다. FA,

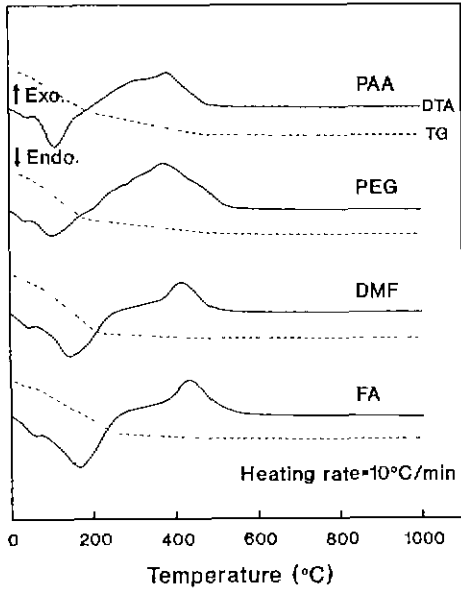


Fig. 2. TG-DTA curve of gels with different additives.

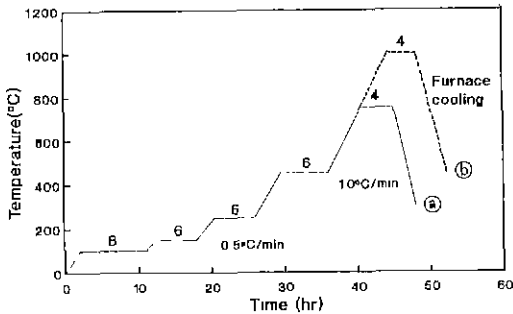
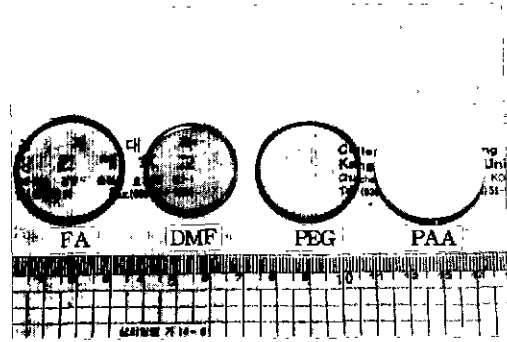


Fig. 3. Heat treatment schedule of gels.

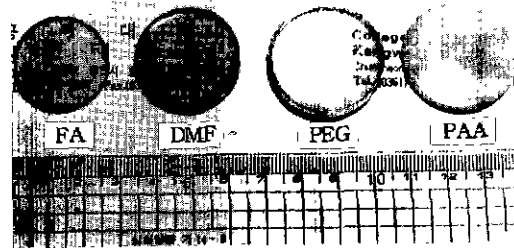
DMF 및 PEG는 ③, PAA는 ①곡선에 따라 450°C까지는 0.5°C/min, 그 이상의 온도에서는 1°C/min의 승온속도로 열처리한 후 로냉하여 다공성 실리카 유리를 제조하였다. 각각 온도에서의 유지시간은 잔존하는 유기물의 증발과 연소를 도모하기 위한 것이며, 750°C와 1000°C에서 4시간의 유지시간은 겔의 골격을 강화시키기 위한 것이다.

본 실험에서 얻은 겔과 다공성 실리카 유리의 사진을 Fig. 4에 보인다. FA, DMF 및 PEG를 첨가한 겔은 40°C 및 750°C로 열처리한 후 모두 투명하였으나, PAA를 첨가한 겔은 1000°C로 열처리하여도 다공성 유리내에 존재하는 커다란 세공으로 인하여 다소 불투명하였다.

3.3. 유기물 첨가에 따른 세공성질의 변화



(a)



(b)

Fig. 4. Photographs of the dry gels with different additives. (a) heated at 40°C (b) heated at 750°C (FA, DMF and PEG)/1000°C (PAA).

Table 2. Some Properties of Silica Gel with FA Heated at Different Temperature

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	M.P.D (Å)	A.D (g/cm ³)	B.D (g/cm ³)	Porosity (%)
40	381	48.5	2.02	0.823	32.3
450	272	36.2	2.06	0.954	23.5
750	213	29.9	2.10	1.127	18.4
900	0	0	2.14	2.013	0

S.S.A: Specific Surface Area, M.P.D: Mean Pore Diameter, A.D: Apparent Density, B.D: Bulk Density

FA를 첨가한 실리카겔을 각각의 온도에서 열처리하였을 때의 세공성질을 Table 2에 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 비표면적, 평균세공경 및 기공률은 감소하였으며 bulk density는 증가하는 경향을 나타내고 있으나, apparent density는 거의 변함이 없었다. 900°C로 열처리한 경우 겔내에는 세공이 존재치 않아 비표면적, 세공경 및 기공률이 0이었으며 apparent density와 bulk density의 값이 거의 일치하였는데, 이는 겔을 구성하고

Table 3. Some Properties of Silica Gel with DMF Heated at Different Temperature

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	M.P.D (Å)	A.D (g/cm ³)	B.D (g/cm ³)	Porosity (%)
40	492	46.8	2.02	0.729	32.2
450	324	39.4	2.04	0.989	27.5
750	239	31.5	2.09	1.260	21.2
950	0	0	2.13	2.11	0

Table 4. Some Properties of Silica Gel with PEG Heated at Different Temperature

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	M.P.D (Å)	A.D (g/cm ³)	B.D (g/cm ³)	Porosity (%)
40	432	34.5	1.99	0.812	34.2
450	339	30.78	2.03	0.954	28.5
750	292	29.5	2.04	1.198	24.3
850	0	0	2.13	2.13	0

Table 5. Some Properties of Silica Gel with PAA Heated at Different Temperature

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	M.P.D (Å)	A.D (g/cm ³)	B.D (g/cm ³)	Porosity (%)
40	576	135	2.002	0.623	42.5
750	480	121	1.987	0.795	39.4
1000	313	59	2.001	1.023	28.3
1200	0	0	2.13	2.11	0

있는 세공의 대부분이 개기공(open pore)이기 때문이다¹⁵⁾. Table 3과 Table 4는 DMF와 PEG를 첨가한 실리카 겔의 열처리온도에 따른 세공성질을 나타낸 것으로서, FA의 첨가시와 같이 비표면적, 평균세공경 및 기공률은 열처리 온도가 증가할수록 감소하였으나, bulk density는 증가하는 경향을 보였다.

Table 5는 PAA를 첨가한 실리카 겔의 세공성질을 나타낸 것으로 750°C로 열처리한 후 비표면적이 480 m²/g, 평균세공경이 121 Å으로 다른 유기물을 첨가한 겔에 비해 현저한 차이를 나타내었으며 불투명하고 강도가 매우 약하여 쉽게 파괴되었다. 따라서 PAA를 첨가한 겔은 다른 유기물을 첨가한 겔과는 달리 1000°C에서 4시간 동안 열처리하여 겔의 골격을 강화하였다.

Fig. 5는 750°C 까지 열처리한 겔(FA, DMF, PEG 및 유기물을 첨가하지 않은 겔(NO))과 1000°C 까지 열처리한 겔(PAA)의 세공경분포를 나타낸 것이다. PEG를 첨가한 겔의 세공경분포는 유기물을 첨가하지 않은 겔(NO)의 세공경분포와 거의 비슷하였으나 FA, DMF 및 PAA를

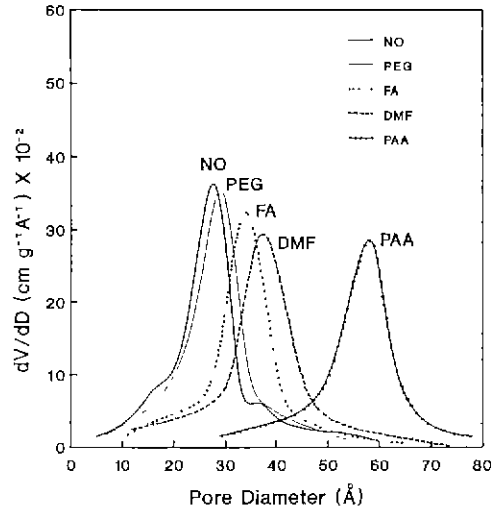


Fig. 5. Pore size distributions of the porous silica gels with different additives heated at 750°C and 1000°C.

첨가한 겔의 평균세공경은 증가하였으며 특히, PAA를 첨가한 겔은 다른 유기물의 첨가시와 현저히 다른 세공경분포를 나타내었다.

FA를 첨가한 겔의 경우 그 평균세공경은 FA를 사용하지 않은 겔에 비해 상당히 크게 되는데, 그 이유는 포름아미드가 겔입자표면의 실라놀기(=SiOH)와 수소결합을 하고 입자표면에 층을 형성하여 입자간의 거리를 크게 하고, 건조시의 겔의 수축을 방해하기 때문이다²⁾. DMF의 역할에 대하여는 상세한 것은 잘 알려져 있지 않지만, DMF는 실라놀기와 수소결합하지 않으므로 포름아미드와 같은 기구로는 그 효과가 생기지 않는다. 그러나 표면장력이 72.8 dyne/cm인 H₂O에 비하여 36.8 dyne/cm 정도로 작아 겔 중에 존재하는 용매의 표면장력을 낮추고, 겔의 수축을 방해하여 세공경을 크게 한다고 한다⁹⁾. 이와 같이 DMF는 습윤겔 중에 존재하는 용매의 표면장력을 감소시키며 세공의 수축을 방지하는 효과에 의해 커다란 세공경이 얻어진다고 생각된다.

PAA를 첨가하였을 경우 다른 유기물을 첨가한 것보다 현저히 큰 세공경을 나타내는데, 이는 음이온성 고분자 전해질(anionic polyelectrolyte)인 PAA가 실리카 입자의 등전점 아래에서 sol 입자와 상호작용하여 겔입자의 성장에 영향을 주기 때문이다. 또한, PEG를 첨가했을 경우 유기물을 첨가하지 않은 겔(NO)과 세공경분포가 비슷하였는데, 이는 PEG가 무전하 고분자(uncharged polymer)로서 실리카 졸 용액과 잘 혼합되고 입자성장에 영향을 미치지 않아 세공경분포가 거의 변하지 않았다고

Table 6. Some Properties of the Porous Silica Gels with Different Additives Heated at 750°C and 1000°C

Temp. (°C)	S.S.A (m ² /g)	M.P.D (Å)	A.D (g/cm ³)	B.D (g/cm ³)	Porosity (%)
FA	213	29.9	2.10	1.127	18.4
DMF	239	31.5	2.09	1.260	21.2
PEG	292	29.5	2.04	1.198	24.3
PAA	313	59.0	2.00	1.023	28.3

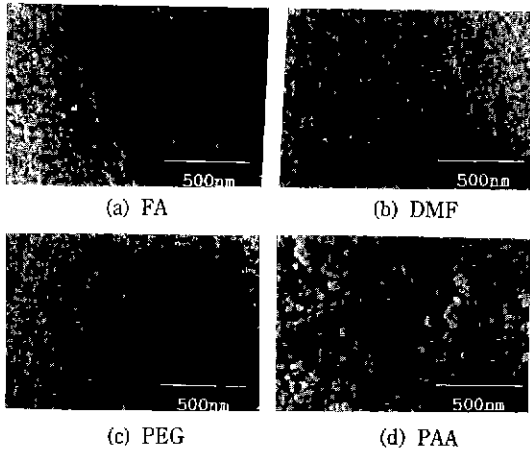


Fig. 6. SEM micrographs of the gels prepared with different additives heated at 40°C.

생각된다.

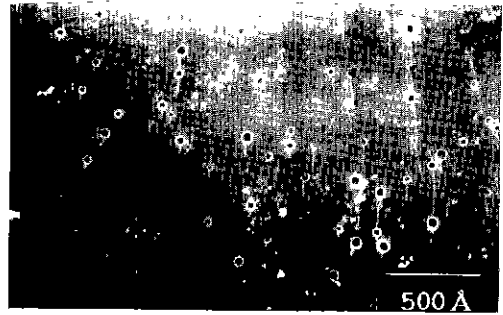
유기물의 종류에 따른 다공성 실리카 유리의 세공특성을 비교하기 위해 Table 6에 비표면적, 평균세공경, apparent density, bulk density 및 기공률을 나타내었다.

3.4. 겔의 미세구조

Fig. 6은 40°C에서 열처리한 겔의 SEM 사진을 나타낸 것으로 PEG를 첨가한 겔의 경우(Fig. 6(c))에는 다른 유기물을 첨가한 겔보다 비교적 작은 입자들로 이루어져 있으며, PAA를 첨가한 겔(Fig. 6(d))은 비교적 큰 입자로 이루어져 있는데 이는 세공경 측정 결과의도 일치하고 있다.

Fig. 7은 유기물을 첨가하지 않은 겔과 PAA를 첨가한 겔을 750°C에서 열처리하였을 때의 SEM 사진이다. PAA를 첨가하여 750°C로 열처리한 시료에서는 비교적 큰 세공이 관찰되었다.

4. 결 론



(a)



(b)

Fig. 7. SEM micrographs of the gels prepared with (a) non-additive and (b) PAA-contained system heated at 750°C.

본 실험에서 실리카 다공성 유리의 세공경을 조절하기 위하여 formamide, N,N-dimethylformamide, polyethylene glycol 및 polyacrylic acid를 첨가하여 다공성 실리카 겔 및 유리를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 겔화시간은 FA 및 PAA의 첨가시 첨가량이 증가할수록 감소하였으나 DMF 및 PEG를 첨가한 경우에는 증가하였다. 또한 1.0 mol FA, 1.0 mol DMF 및 0.01 mol PEG를 첨가한 겔은 겔내에 존재하는 작은 세공들로 인하여 투명하였으나 PAA를 0.01 mol 첨가시킨 겔은 큰 세공들로 인하여 불투명하였다.

2) 첨가유기물의 종류를 달리하여 750°C로 열처리한 다공성 실리카 유리의 평균세공경은 29.9 Å(FA), 31.5 Å(DMF) 및 29.0 Å(PEG)이었으며, 1000°C로 열처리한 PAA의 경우 59 Å으로 비교적 큰 평균세공경을 나타내었다.

3) PEG는 실리카 졸 입자와 잘 혼화되어 입자성장에 영향을 주지 않았으나, FA와 DMF는 졸 입자 사이의 거리를 크게 하고 표면장력을 작게하여 평균세공경이 증가하였으며 PAA는 실리카 졸 입자의 성장을 크게하여

세공경이 증가하였다.

REFERENCES

1. T. Iwasaki, "Mesoporous Material Produced from Layer Compound," *Ceramics Japan*, **27**(5), 422-426 (1992).
2. A. Kaiser and H. Schmidt, "Generation of SiO₂ Membranes from Alkoxysilanes on Porous Supports," *J Non-Cryst. Solids*, **63**, 261-271 (1984).
3. S. Sato, T. Murakata, T. Suzuki and T. Ohgawara, "Control of Pore Size Distribution of Silica Gel through Sol-Gel Process using Water Soluble Polymers as Additives," *J Mat. Sci.*, **25**, 4880-4885 (1990).
4. T. Yazawa, A. Miyake and H. Tanaka, "Preparation of Porous SiO₂-ZrO₂ Glass from Sol Containing Polyethylene glycol," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **99**(11), 1094-1097 (1991).
5. M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa and K. Maeda, "Formation of Size-controlled Micro-pores in Amorphous Mixed Oxides by an Advanced Sol-Gel Method," *J Chem. Soc Chem. Commun.*, 1211-1212 (1990).
6. S. Sakka and H. Kozuka, "Properties and Sintering of Gels Derived from Metal Alkoxide," in *Sintering 87* (Proceedings of the 4th International Symposium on Science and Technology of Sintering), Eds. S. Somiya, M. Shimda, M. Yoshimura and R. Watanabem, Elsevier Applied Science, 145-150 (1988).
7. L. Hench, G. Orcel and L. Noguez, "The Role of Chemical Additives in Sol-Gel Processing," *Better Ceramics through Chemistry II*, 35-46 (1986).
8. G. Orcel, L. Hench, I. Jonas, I. Artaki and T. Zeda, "Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gels II," *J Non-Cryst. Solids*, **105**, 223-231 (1988).
9. T. Adachi and S. Sakka, "The Role of N,N-Dimethylformamide, a DCCA, in the Formation of Silica Gel Monoliths by Sol-Gel Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **99**, 118-128 (1988).
10. K. Nakanishi and N. Soga, "Phase Separation in Silica Sol-Gel System Containing Polyacrylic acid IV. Effect of Chemical Additives," *J Non-Cryst. Solids*, **142**, 45-54 (1992).
11. T. Horuchi, "Effects of Amide Additives on Polymerization of Silica Under Acidic Conditions," *J Non-Cryst. Solids*, **144**, 277-286 (1992).
12. J. Rhee et al., "Preparation of 10TiO₂-90SiO₂ Glass by Sol-Gel Process," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23**(4), 27-34 (1986).
13. C. Brinker, K. Keefer, D. Schaeffer, and C. Ashley, "Sol-Gel Transition in Simple Silicates," *J Non-Cryst. Solids*, **48**, 47-64 (1982).
14. R. Ota, A. Watanabe, J. Fukunaga and N. Yoshida, "Preparation and Some Properties of Organic-Inorganic Gels in the Tetraethylorthosilicate-Polyethylene glycol System," *日本セラミックス協會學術論文誌*, **97**(3), 213-218 (1989).
15. N. Tohge, G. Moore and J. Mackenzie, "Structural Developments During the Gel to Glass Transition," *J. Non-Cryst Solids*, **63**, 95-103 (1984).