

솔-젤법에 의한 석영유리의 제조

I. 초음파를 이용한 젤의 제조

임재곤 · 고영표 · 이건홍 · 이시우*

포항공과대학 화학공학과/산업과학기술연구소 이공연구부(*신소재연구부)
(1992년 5월 19일 접수, 1992년 10월 12일 채택)

Manufacture of Silica Glass by Sol-Gel Process

I. Manufacture of Sonogels

Jae-Gon Lim, Yung-Pyo Koh, Kun-Hong Lee and Shi-Woo Rhee*

*Department of Chemical Engineering, POSTECH and Science and
Engineering Division(*New Materials Division), RIST
(Received 19 May 1992; accepted 12 October 1992)*

요 약

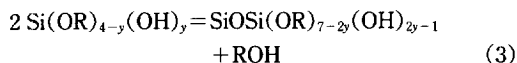
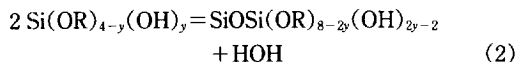
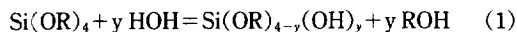
초음파를 사용한 2단계 솔-젤 공정을 사용하여 젤을 제조하고, 공정 변수들이 젤화시간 및 젤의 미세구조에 미치는 영향들을 조사하였다. 본 연구에서 얻어진 최적 조건은 다음과 같다: pH 2.7로 유지된 TEOS 1몰과 H₂O 10몰의 혼합용액에 500 J/ml의 초음파를 10분간 가한 후, NH₄OH를 첨가하여 pH 4.7로 만들어 주어 약 6분만에 균일하고 투명한 젤을 얻었다. pH의 편차가 지나치게 클 때에는 촉매의 편재에 의하여 젤에 균열이 발생하였다. 중합반응의 pH가 증가하면 젤화시간은 감소하며, pH 5.4 이상에서는 10초 이하의 젤화시간이 관찰되었다. H₂O와 TEOS의 몰비가 10이 될 때까지는 젤화시간이 감소하나, 그 이상에서는 희석효과에 의하여 젤화시간이 증가하였다. 초음파에너지의 증가는 젤의 입자와 평균기공의 크기를 감소시켰다. Sonogel은 normal gel보다 입자 및 기공의 크기가 작으며, 좁은 기공크기 분포를 나타내었다. 증발건조는 부피의 감소와 미세구조의 변화를 수반하는데 반하여, 초임계건조는 wet젤의 구조를 유지하며 건조할 수 있게 하므로 wet젤의 미세구조 관찰을 위해서는 초임계 건조된 샘플을 사용하여야 한다.

Abstract—Gels were manufactured by the 2-step sol-gel process with ultrasonic wave mixing. The effects of process variables on the gelation time and the microstructure of gels were investigated. The optimum process conditions obtained were: solution of 1 mole TEOS and 10 mole H₂O, hydrolysis pH=2.7, condensation pH=4.7, ultrasonic energy=500 J/ml, ultrasonic mixing time of 10 minutes, and gelation time of 6 minutes. Cracks on the gels occurred when the difference on pHs of hydrolysis and condensation steps was too large due to the localization of catalysts. Increase of the pH in condensation step decreased the gelation time, and less than 10 seconds of gelation time was observed above pH 5.4. The gelation time decreased up to 10 of H₂O/TEOS mole ratio, but it increased thereafter due to the dilution effect of water. The increase of ultrasonic energy reduced the size of particles and pores in the gel. Compared with normal gels, sonogels had smaller particles, smaller average pore size, and narrower pore size distribution. Since supercritical drying retains the microstructure of wet gels while evaporation drying significant changes the volume and microstructure of them, supercritically dried samples are recommended for observation of microstructures of wet gels.

1. 서 론

고순도의 석영유리는 투명도 및 내열성이 뛰어나며 화학물질에 대한 반응성이 적어서, 반도체 산업 및 정밀광학용으로 사용된다. 광섬유나 포토마스크용의 초고순도 석영유리는 실리콘 화합물로부터 화학적 합성을 통하여 제조된다. 현재 석영유리의 화학적 합성은 주로 사염화규소의 기상 가수분해반응에 의하여 이루어지나, 제조장치의 단순화 및 제품 특성의 제어 등을 향상시킬 수 있는 새로운 제조공정에 대한 연구가 계속되고 있다 [1]. 고순도 석영유리의 새로운 제조공정으로 가능성을 가진 것 중의 하나가 솔-젤(Sol-Gel) 공정이다.

실리콘 알콕사이드의 솔-젤 반응을 화학식으로 표현하면 다음과 같다.



여기서 R은 알킬기를 나타낸다. 출발물질인 실리콘 알콕사이드는 물과 만나 가수분해 반응에 의해서 알콕사이드의 OR기가 물의 OH기로 치환된다(반응 1). 가수분해된 알콕사이드는 중합반응을 거쳐 실록산 결합(siloxane bond)을 이루며 이것이 반복되어 젤을 형성한다. 중합반응은 OH기와 OH기가 중합을 이루는 반응경로(반응 2) 및 OR기와 OH기가 중합을 이루는(반응 3) 두 가지 반응경로를 가지고 있다.

솔-젤 공정으로 monolith를 제조할 경우, 건조시 발생하는 균열이 큰 문제점이 되고 있다[2]. 이를 해결하기 위한 방법으로는 건조조절화첨가제(Drying Control Chemical Additives)를 사용하여 젤의 미세구조를 조절하거나[3], 숙성(aging) 과정을 통하여 견고한 젤을 만들거나[4] 또는 초임계건조나 동결건조 등의 특수한 건조공정을 채택하여야 한다. 견고한 젤을 만드는 다른 방법으로는 솔-젤 반응의 진행정도에 따라서 반응조건을 바꾸어 주는 것이다[5]. 즉, 반응의 초기에는 가수분해가 일어나기 쉬운 상태로 반응조건을 유지하고 충분한 가수분해가 이루어졌을 때 반응조건을 바꾸어 중합반응이 촉진되게 함으로써 견고한 젤을 만들 수 있다[6, 7]. 이 방법의 장점은 가수분해의 정도를 조절함으로써 미반응 알콕사이드의 양을 제어할 수 있고 결과적으로 중합반응 후의 젤의 미세구조를 제어할 수 있다는 점이다.

한편, 알콕사이드와 물은 실온에서는 서로 섞이지 않고 두 층으로 갈라지기 때문에 알콕사이드와 물만을 반응

시킬 경우 반응은 두 층의 경계에서만 진행된다. 이러한 상태에서는 매우 긴 반응시간을 필요로 함으로, 일반적인 솔-젤 공정에서는 공통용매인 에탄올을 넣어주어 세 물질이 섞이게 하여 반응이 균일상에서 일어나게 함으로써 반응시간을 줄이게 된다. 그러나 알콜은 공통용매의 역할 외에도 물과 알콕사이드가 만나는 것을 방해하고 esterification 및 alcoholysis를 촉진시켜서 젤화반응을 방해한다.

(1)식과 (3)식에서 보듯이 알콜은 반응에 의해서 생성되기도 한다. 따라서, 최초의 반응계에 알콜이 들어 있지 않더라도 일단 가수분해 반응이 시작되면 물층과 알콕사이드층은 점차로 섞이게 된다. 산촉매 존재하에서 물과 알콕사이드만을 포함한 반응계에 초음파를 가해주면, (1)식과 같은 가수분해 반응을 촉진시킬 수 있다 [8]. 이는 초음파에 의한 에멀전 형성으로 두 액체의 접촉면적이 크게 증가함과 더불어, 초음파에 의하여 생성되었던 기포가 소멸될 때 발생하는 국부적인 고온, 고압때문이다[9]. 따라서, 초음파를 이용하면 젤화반응, 건조 공정, 소결 공정시의 알콜의 양을 최소로 할 수 있게 되어 전체 공정 시간을 줄이고 고순도의 제품을 만들 수 있으며, 이러한 방법으로 제조된 젤을 sonogel이라 한다.

본 연구에서는 기존의 젤화공정의 단점들을 개선하기 위한 2가지 시도를 하였다. 첫째로, 젤화 시간의 단축과 동시에 견고한 젤을 얻기 위하여 반응의 진행에 따라서 pH를 바꾸는 2단계 공정을 채택하였으며, 둘째로 공통용매 대신 초음파를 이용하여 물과 알콕사이드를 강제로 섞어주어 공정시간의 단축과 더불어 고순도의 제품을 용이하게 얻고자 하였다. Fig. 1은 전체 실험의 순서도이다. 본 논문은 2편으로 구성된 연구 결과의 첫 번째에 해당되며, 최종제품의 화학적 조성 및 미세구조 등을 결정짓는 젤화공정을 대상으로 여러 가지 반응인자들의 영향을 검토하였다.

2. 실험

실리카 알콕사이드로는 TEOS($\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$, Aldrich)를 사용하였고, TEOS의 반응기인 에톡시($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)기와 반응물을 위하여 증류수($\text{DI-H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 솔의 pH를 조절하기 위해서 HCl 및 NH_4OH 를 사용하였다. 젤화 반응은 2단계로 나누어 진행하였다. 촉매의 균일성을 위하여 정해진 양의 HCl과 H_2O 를 비이커에 넣고 교반기로 균일하게 혼합하면서 물과 TEOS의 물비가 4:1이 될 때까지 TEOS를 연속적으로 미량씩 첨가해주었다. 혼합된 $\text{TEOS-H}_2\text{O-HCl}$ 용액은 섞이지 않고 두 층으로 갈라졌으며 이 혼합용액에 초음파(4710 series,

Experimental Procedure

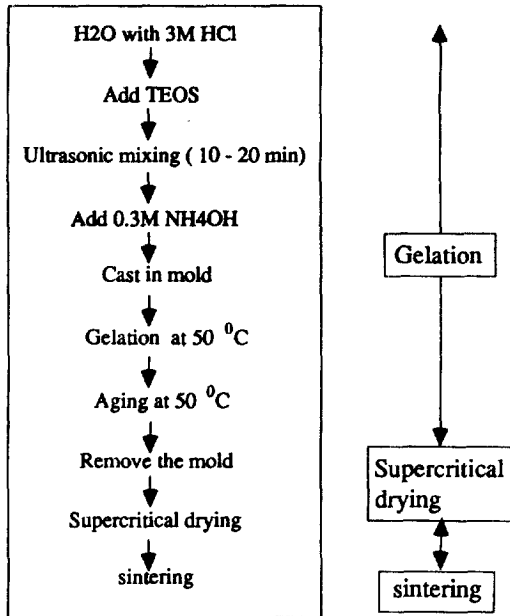


Fig. 1. Experimental procedure of 2-step sonogel process.

Cole Parmer)를 가하여 한 상(one phase)으로 만들어 주었다. 반응생성물인 에탄올을 제거하기 위하여 용액이 투명한 한 상으로 된 후에도 초음파 혼합을 계속해 주어 용액의 일부를 증발시켰으며, 10분간의 초음파 혼합 후 pH meter(Corning Model No. 245)로 pH로 측정하였다. 한편, sonogel과의 비교를 위하여 공통용매로 에탄올을 사용한 젤도 제조하였다.

1단계에서 준비된 투명한 용액을 hot plate를 이용하여 온도를 유지해 주면서 0.3 M NH_4OH 를 micro pipett을 이용하여 첨가한 후 pH를 측정하였다. 새로운 혼합용액을 vial(Kimble, 12 mm×75 mm)에 일정량씩 넣고 마개를 닫아 용액이 증발하지 못하게 하였으며 항온조에 넣어 50°C로 유지하였다.

젤화 기간은 NH_4OH 를 첨가한 때부터 vial에 넣은 용액의 유동성이 없어질 때까지로 정의하였으며, 이는 매 2분마다 vial을 90° 기울였을 때 계면이 움직이는지 여부로 판단하였다. 일단 유동성이 없는 젤이 형성되면, 50°C의 물속에 젤을 담그고 숙성시켰다.

젤화 반응이 완결된 후의 젤은 구조 및 성분 분석을 위하여 건조과정을 거쳐야 한다. 본 실험에서는 증발에 의한 건조(solvent evaporation) 및 초임계 건조(supercritical drying)를 시도하였다. 증발에 의한 건조에서는 젤화 반응에 의해서 생성된 젤을 oven에 넣은 후 온도를 80°C로 고정시키고 3일 동안 건조시켰다. 한편, 초임계

건조에서는 autoclave(HIP, Model No. GC5)에 젤을 넣고 에탄올을 과량으로 채운 뒤 에탄올의 임계온도, 임계압력 이상으로 온도와 압력을 높여주어 기-액 평형선을 우회하여 건조를 행하였다. 건조된 젤은 지름이 약 0.9 cm, 길이가 약 6 cm였으며, 샘플마다 약간씩의 차이가 있었다. SEM(Cambridge instrument, stereo scan 250M3)을 이용하여 과단면의 미세구조를 보았으며, Porosimeter(Carlo Erva Instruments Macropores 120)를 사용하여 기공크기 분포를 측정하였다. 성분분석에는 FT-IR(Bruker, IFS 45)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

견고한 젤을 만들기 위해서는 중합반응이 일어나기 전에 가수분해반응이 충분히 진행되도록 하여 미반응에 특시기의 양을 최소로 만들어야 한다. 이를 위하여 통상적으로 사용되는 방법이 pH를 바꾸어 주는 2단계 공정이다. 한편, 최종 목표가 고순도의 실리카인 경우에는 공통용매인 에탄올을 사용하지 않는 것이 유리하므로, 초음파를 사용하여 가수분해를 촉진시키기도 한다 [10]. 이는 초음파에 의하여 발생한 기포가 순간적으로 압축될 때 생기는 고온(약 5,000°C)에 의하여 물분자로부터 OH^- 라디칼이 생기기 때문으로 알려져 있다 [11]. 본 연구에서는 공통용매 대신 초음파를 사용하여 가수분해를 한 후 pH를 바꾸어 주는 2단계 sonogel공정을 시도하여 상승효과(synergy effect)를 얻고자 하였다.

2단계 공정을 채택할 경우, 우선적으로 결정해 주어야 할 것은 각 단계에서의 pH 값이다. 실리카의 isoelectric point(IEP)는 pH 2부근이므로 [12], 가수분해반응이 주로 일어나는 1단계는 pH 2로 유지하는 것이 합리적이다. 그러나, 실제 실험에서 pH의 변화는 NH_4OH 의 첨가를 통하여 달성되므로, NH_4OH 의 편재(localization)에 의한 균열을 피하기 위해서는 pH 값의 변화를 어느 정도 이상으로 크게 할 수 없게 된다. 가수분해반응의 pH를 2로 고정하였을 경우, 촉매의 편재를 방지하기 위하여 중합반응의 pH를 그만큼 낮게 할 수밖에 없게 되어 긴 젤화시간을 초래하게 된다. 본 연구에서는 pH를 2.7로 선택하여 견고한 젤과 빠른 젤화를 동시에 이루고자 하였다. Fig. 2는 촉매의 편재에 의하여 균열이 생긴 예이다.

한편, 중합반응이 주로 일어나는 2단계는 pH 8이 되어야 가장 빠른 시간에 젤을 얻을 수 있다. 그러나, 지나치게 빠른 젤화는 실험 및 관찰에 불리하므로, 본 실험에서는 중합반응의 pH를 4.7로 택하였으며, 이 때 젤화시간은 약 6분이었다. Fig. 3은 중합반응의 pH 값에

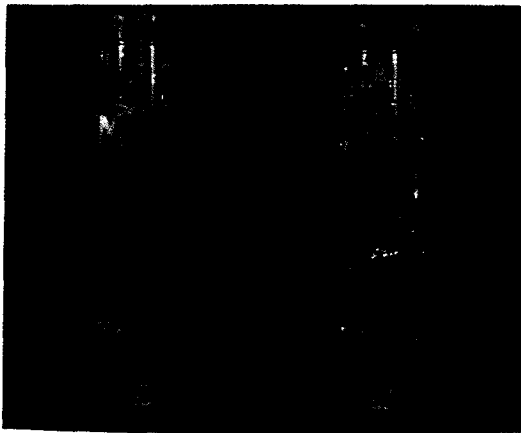


Fig. 2. Crack formation due to the localization of catalyst.

- (A) hydrolysis pH: 2.7, condensation pH: 4.7
 (B) hydrolysis pH: 2.0, condensation pH: 4.7

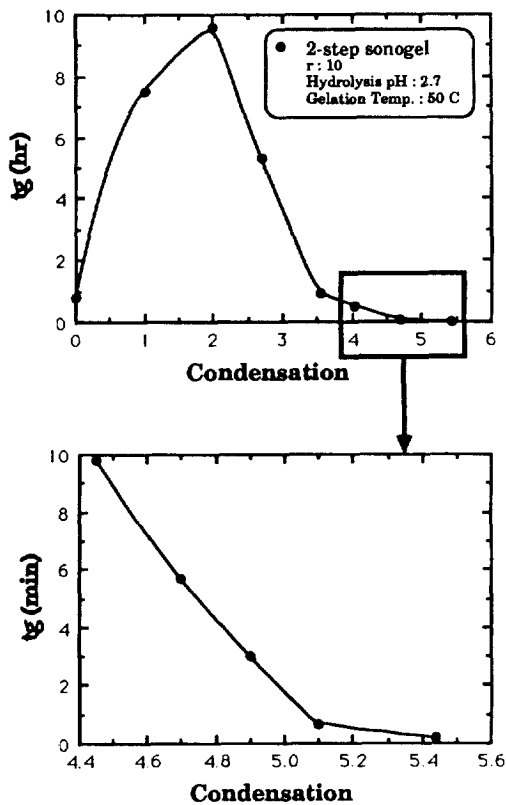


Fig. 3. Effect of condensation pH on gelation time.

다른 젤화시간의 변화를 나타내고 있으며, pH 5.4 이상에서는 10초 이하의 젤화시간이 관찰되었다. 중합반

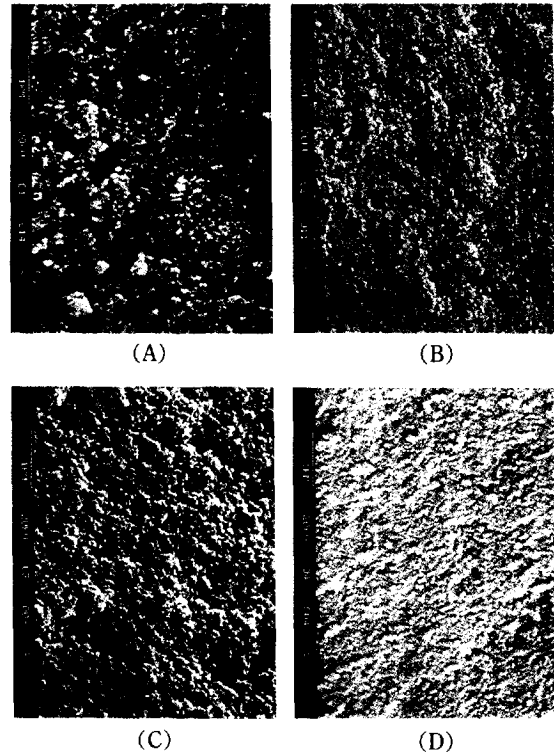


Fig. 4. Effect of condensation pH on the microstructure of gels.

- (A) pH: 0.02, (B) pH=2.7, (C) pH=3.37, (D) pH=5.3

응의 pH는 젤의 미세구조에도 큰 영향을 준다. Fig. 4는 중합반응의 pH 변화에 의한 젤의 미세구조 변화를 보여주며, 이는 pH를 사용하여 원하는 미세구조를 가진 젤을 제조할 수 있음을 의미한다.

Fig. 4를 비롯하여 본 논문에서 사용된 미세구조 분석은 초임계 건조된 샘플을 대상으로 한 것이다. 초임계 건조는 wetgel의 미세구조를 거의 손상시키지 않고 건조시킬 수 있게 한다. 이에 비하여, 증발건조된 샘플은 건조시 큰 수축을 겪게 되며 미세구조도 수축의 영향을 받게 된다. 따라서, 증발 건조된 샘플을 사용한 다른 연구자들의 미세구조 분석은 실제 wetgel의 미세구조와는 차이가 있다고 생각되며, wetgel의 미세구조 분석은 반드시 초임계 건조된 샘플을 대상으로 하여야 한다고 본다.

Fig. 5는 원료의 조성에 따른 젤화시간의 변화를 나타낸 것이다. H₂O와 TEOS의 몰비가 증가함에 따라 젤화시간이 급격히 줄어 몰비 10에서 최소젤화시간(minimum gel time)을 기록하나 몰비가 10 이상에서는 젤화시간이

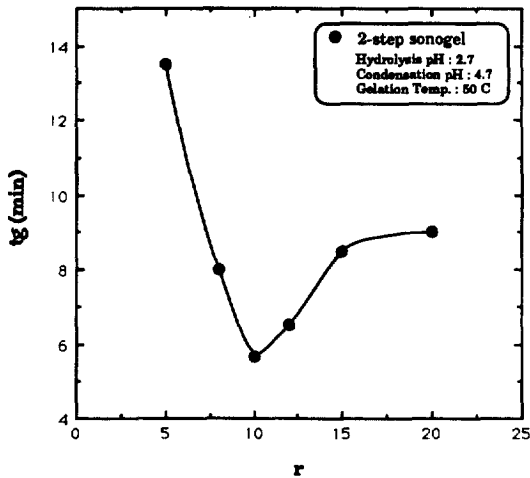


Fig. 5. Effect of H₂O/TEOS ratio(=r) on gelation time.

점차 늘어나는 경향을 나타내었다. 최소젤화시간이 존재하는 이유는 반응물질인 물이 많을수록 가수분해 반응을 촉진시켜 중합반응에 참여하는 OH기가 많이 생기게 되어 젤화반응이 빨라지기 때문이다. 그러나 물비가 10 이상이 되면 과잉의 물은 중합반응에 필요한 OH기의 농도를 낮추는 희석제(diluent)의 역할을 하게 되어 젤화시간은 다시 증가한다고 생각되며, 이는 Fig. 5에서 관찰되는 점진적인 젤화시간의 증가와 부합된다.

Sonogel의 젤화시간 및 미세구조는 초음파 에너지의 영향을 받게 된다[10, 13]. Fig. 6은 초음파 에너지의 증가가 젤화시간을 단축시킴을 보여주고 있으나 동시에 2단계 sonogel 공정에서는 pH의 효과가 초음파 에너지의 영향보다 우선함을 보여주고 있다. Fig. 7은 수은 porosimeter 분석의 결과이며, 초음파 에너지의 증가가 작은 기공의 분포를 증가시키는 것을 나타내고 있다. 이 때, 평균기공의 크기는 630 Å($U_a=500$ J/ml)에서 394 Å($U_a=1500$ J/ml)로 변화되었다. 기공이 너무 작아지게 되면 건조공정에서 균열이 생기기 쉬우며 소결 공정에서 수분이나 미반응 유기물이 제거되기 어렵게 되므로, 초음파 에너지의 세기는 젤화시간의 단축과 기공의 크기를 고려하여 적절하게 조절된 값을 사용하여야 한다. 본 연구에서 다루는 모든 샘플은 초음파 에너지를 500 J/ml로 하여 제조하였다.

초음파의 영향만을 살펴보기 위해서 알콜을 공통용매로 사용한 2단계 공정에 의하여 gel을 제조하였으며(이하 normal gel이라고 칭한다), 이를 2단계 sonogel과 비교하였다. Fig. 8에서 보듯이 sonogel은 normal gel보다 투명하였다. 이는 sonogel의 경우, 입자 및 기공의 크기가 상대적으로 작기 때문이라고 생각되며, 수은 po-

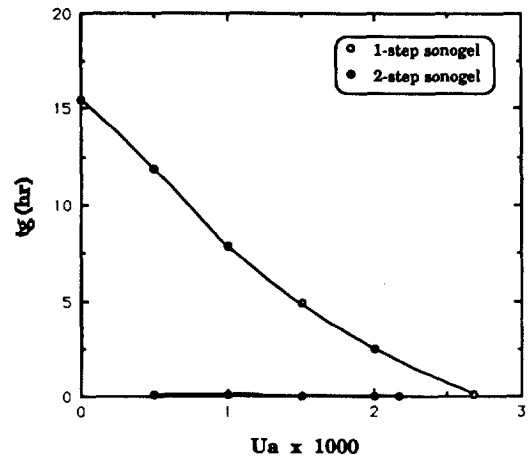


Fig. 6. Effect of ultrasonic energy on gelation time.

- 1-step sonogel; r=10, pH=2.7, gelation Temp.=50°C
- 2-step sonogel; r=10, pH=2.7 & 4.7, gelation Temp.=50°C

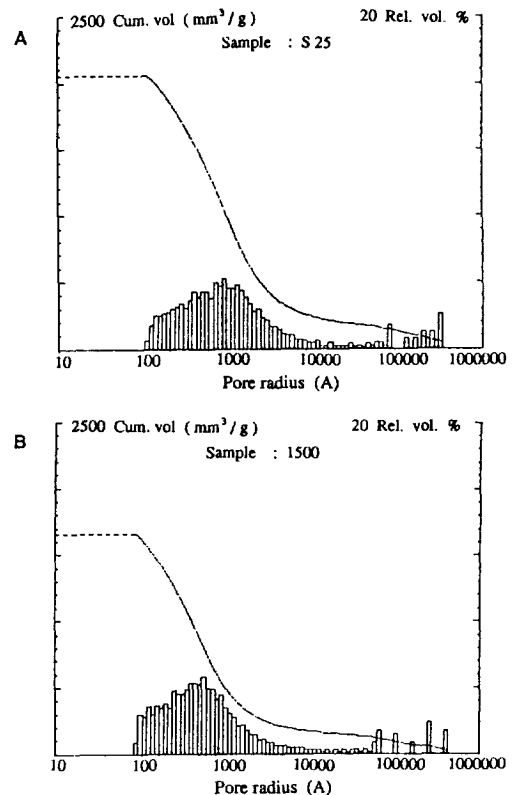


Fig. 7. Pore size distribution of 2-step sonogels with different ultrasonic energy.

(A) 500 J/ml, (B) 1500 J/ml

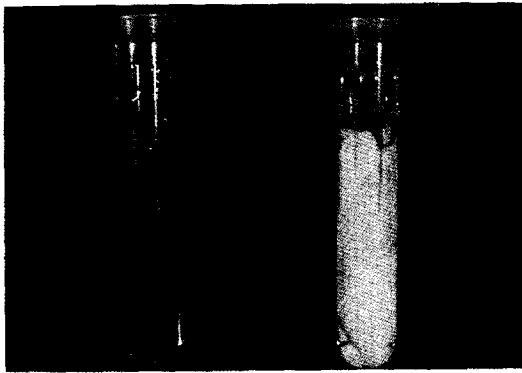


Fig. 8. Transparency increase in sonogel.

(A) 2-step sonogel, (B) 2-step normal gel

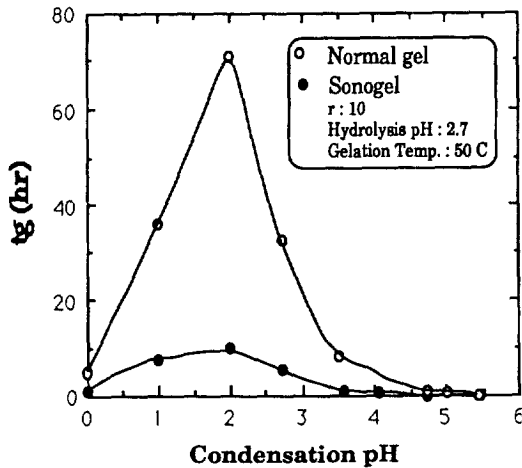


Fig. 9. Decrease of gelation time in sonogel.

rosimeter 실험을 통하여 sonogel의 평균기공은 630 Å이며 매우 좁은 분포를 보이고 있는데 반하여 normal gel의 평균기공은 1984 Å이고 넓은 범위에 걸쳐 분포함을 확인하였다. 평균기공의 크기가 작고 좁은 분포를 가지면, 소결온도가 낮아지는 이점이 생기게 되므로 sonogel은 후공정에도 유리하다.

Sonogel은 normal gel에 비하여 젤화시간이 크게 단축되었다. 이는 초음파에 의하여 가수분해가 더 많이 진행되었을 뿐 아니라, 에탄올의 제거로 인하여 역반응이 억제되었으며, 또 공통용매의 희석효과가 존재하지 않기 때문이다. Fig. 9는 sonogel에서의 젤화시간 단축 효과가 넓은 pH 범위에서 공통적으로 일어남을 보여 준다.

젤이 형성된 후에도 젤화반응은 계속되며, 입자의 크기에 따른 용해도의 차이에 의하여 젤의 미세구조가

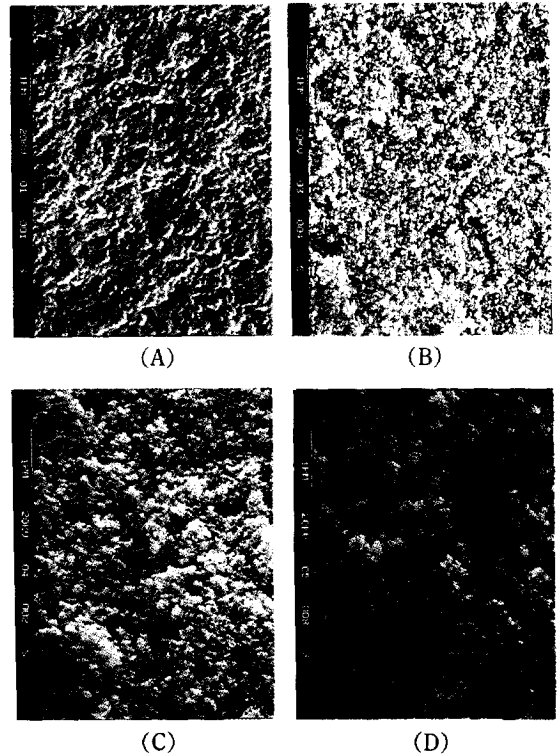


Fig. 10. Effect of aging pH on the microstructure of gels.

(A) pH=2, (B) pH=5.6, (C) pH=9, (D) pH=11

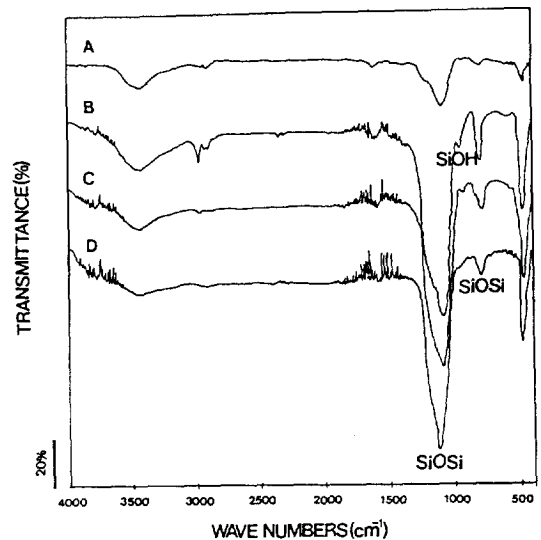


Fig. 11. Effect of aging pH on the FT-IR spectra of gels.

(A) no aging, (B) pH=2, (C) pH=9, (D) pH=11

변화하게 된다[14]. 이러한 것을 이용하여 젤의 결합 구조를 강화시키는 공정을 숙성(aging)이라 한다. 젤의 용해도는 용매, pH, 온도 등의 영향을 받으며, 가장 중요한 변수는 pH이다[15, 16]. Fig. 10은 숙성 pH에 따른 젤의 미세구조 변화를 보여주며, pH의 증가에 따라서 입자의 크기가 증가하며, 구조가 성기게 되는 것을 알 수 있다. 젤의 숙성은 미세구조 변화 외에도 성분변화를 수반한다. Fig. 11은 pH의 증가가 SiOSi 결합을 증가시키며, 동시에 SiOSi peak가 높은 wavenumber로 이동하여 젤의 구조에 변화가 일어남을 보여주고 있다. 따라서, 숙성의 pH를 조절함으로써 젤의 구조를 추가로 조절할 수 있음을 시사하고 있다.

5. 결 론

본 연구는 긴 젤화시간으로 인한 솔-젤 공정의 저생산성과 비경제성을 극복하는 새로운 공정 개발을 목적으로 하였다. 긴 젤화시간의 원인에는 에탄올에 의한 역반응 및 희석작용, 반응의 불완결, 가수분해 반응과 중합반응의 경쟁적 반응 등을 들 수 있다. 본 연구에서는 공통용매를 대신 사용한 초음파 혼합과 반응의 진행에 따라서 pH를 바꾸어 주는 이단계 공정을 결합하여 이단계 sonogel공정을 시도하였으며, 상승효과에 의하여 빠른 젤화시간을 실현할 수 있었다. 일반적인 솔-젤 공정에서는 젤화시간이 20시간 이상 소요되고 있으나, 이단계 sonogel 공정을 응용한 결과 10초 이하의 젤화 시간까지 줄일 수 있었다. 특기할 사실은 이렇게 극단적으로 빠른 젤화시간을 보이면서도 젤의 균일성이 유지되었다는 점이며, 다른 연구자에 의하여 보고된 예가 없다. 일반적인 솔-젤 공정에서도 매우 강한 염기를 사용하였을 경우 순간적으로 젤을 형성할 수는 있으나, 그 경우에는 분말이 형성되면서 균일성을 완전히 상실하게 된다.

솔-젤 공정의 다양한 공정 변수들이 젤의 미세구조에 미치는 영향을 알기 위해서는 초임계 건조된 샘플을 사용하여야 한다. 통상적인 건조에 의하여 준비된 샘플은 30-50%의 부피 감소를 보이며, 미세구조도 큰 변화를 보일 것으로 예상된다. 따라서, 초임계 건조공정은 젤을 단시간에 균열없이 건조시킬 수 있다는 경제적인 장점 외에도, 젤의 미세구조를 유지한 샘플을 얻을 수 있게 한다는 학문적인 의의를 가진다.

감 사

이 연구를 지원하여 주신 한국과학재단(과제번호 :

911-1008-012-2) 및 산업과학기술연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. 임재곤, 이진홍, 이시우 : 요업재료의 과학과 기술, **5**, 113(1990).
2. Hench, L. L. and Ulrich, D. R. ed.: "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites", John Wiley & Sons, New York, p. 15(1984).
3. Hench, L. L. and Ulrich, D. R. ed.: "Science of Ceramic Chemical Processing", John Wiley & Sons, New York, p. 52(1986).
4. Mizuno, T., Nagata, H. and Manabe, S.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 236(1988).
5. Brinker, C. J., Clark, D. E. and Ulrich, D. R. ed.: "Better Ceramics through Chemistry", North-Holland, New York, p. 301(1984).
6. Boonstra, A. H. and Bernards, T. N. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 207(1988).
7. Boonstra, A. H. and Mulder C. A. M.: *J. Non-Cryst. Solids*, **105**, 201(1988).
8. Brinker, C. J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 30(1988).
9. Tarasevich, M.: *Am. Ceram. Bull.*, **63**, 500(1984).
10. Ramirez-del-Solar, M., de la Rosa-Fox, N., Esquivias, L. and Zarzycki, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 40(1990).
11. Mason, T. J. ed.: "Chemistry with Ultrasound", Elsevier, Amsterdam, p. 6(1990).
12. Iler, R. K.: "The Chemistry of Silica", John Wiley & Sons, New York(1979).
13. de la Rosa-Fox, N., Esquivias, L., Craievich, A. F. and Zarzycki, J.: *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 211(1990).
14. Aegerter, M. A., Jafellicci, M., Souza, D. F. and Zannotto, E. D. ed.: "Sol-Gel Science and Technology", World Scientific, Singapore, p. 153(1989).
15. Strazhesko, D. N. ed.: "Adsorption and Adsorbents", John Wiley & Sons, New York, p. 55(1973).
16. Hench, L. L. and Ulrich, D. R. ed.: "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", John Wiley & Sons, p. 43(1984).