

# 촉매제에 의한 BaTi-에톡사이드 솔의 옥소폴리머 변화에 대한 저각 X선 산란연구

고태경 · 배호기

인하대학교 무기재료공학과

## Small Angle X-Ray Scattering Study on the Oxopolymer Variations of BaTi-ethoxide Sol by Catalysts

Taegyung Ko and Hogi Bae

Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon, Korea

### 요 약

BaTi-에톡사이드로 부터 유도된 솔의 옥소폴리머에 대하여 저각 X선 산란을 이용하여 조사하였다.  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 사용하거나 혹은 촉매제가 없이 얻어진 솔에서 옥소폴리머 구조의 성장은 비슷하다. 이 솔들의 선회반경은 1.66-2.08nm이다. 이들은 차원 값이 1.6인 질량 프락탈의 거동을 따르며 이 거동은  $\text{NH}_4\text{OH}$  첨가량에 거의 무관하다.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 를 촉매로 사용하여 얻은 솔의 선회반경은 2.87-3.67nm로서 염기성 촉매 혹은 촉매없이 얻은 솔에 비해 보다 큰 값을 가진다. 이들 솔의 산란곡선은 중간 Q 영역에서 비슷하며 프락탈 차원은 1.8이다. 염기성 혹은 중성 수화조건으로 부터 얻은 솔의 옥소폴리머는 짧은 사슬형 구조를 가질 것이나 산성 수화조건에서는 이들은 보다 분기되고 길어지는 사슬형으로 성장되는 경향을 가진다.

### Abstract

Small angle X-ray scattering was used to study on the oxopolymers of sols derived from BaTi-ethoxide. The growths of the oxopolymers in sols obtained with  $\text{NH}_4\text{OH}$  as catalyst and catalyst-free sol are similar. Their radii of gyration are 1.66-2.08nm. They exhibit a mass fractal behavior with a dimension of 1.6, which is almost independent with amount of  $\text{NH}_4\text{OH}$  addition. Sols catalyzed with  $\text{CH}_3\text{COOH}$  have greater radii of gyration of 3.24-4.00nm. Their scattering curves are similar in the intermediate Q region, showing a mass fractal dimension of 1.8. The oxopolymers of the sols from the base and the neutral hydrolysis conditions may have a short chain structure.

However, at acidic condition, they tend to grow in a more branched and longer form.

## 1. 서 론

BaTi-에톡사이드 솔은 강유전체 혹은 고유전율 세라믹 소재인 BaTiO<sub>3</sub>를 제조하는 출발물질로 사용된다.<sup>1)</sup> 일반적으로, 에톡사이드(ethoxide)를 비롯한 알콕사이드(alkoxide)의 알콕시기는 물의 하이드록실기와 치환반응을 잘 일으킨다. 이 반응을 응용하여 BaTi-에톡사이드로부터 옥소폴리머의 솔을 만들 수 있다. 솔화 과정은 알콕시기와 하이드록실기 사이의 치환으로 이루어지는 수화반응과 일부 수화된 알콕사이드와 수화되지 않은 알콕사이드 사이의 축합반응으로 이루어진다.<sup>2,3)</sup> 수화반응시 pH, 물과 출발물질의 비, 용매 등은 솔의 옥소폴리머 구조 변화에 영향을 준다.<sup>4,5)</sup> 따라서, 수화조건을 조절함으로써, BaTi-옥소폴리머(oxopolymer) 구조를 변화시킬 수 있고 적합한 유체적인 특성을 가지는 BaTi-에톡사이드 솔을 만들 수 있다.

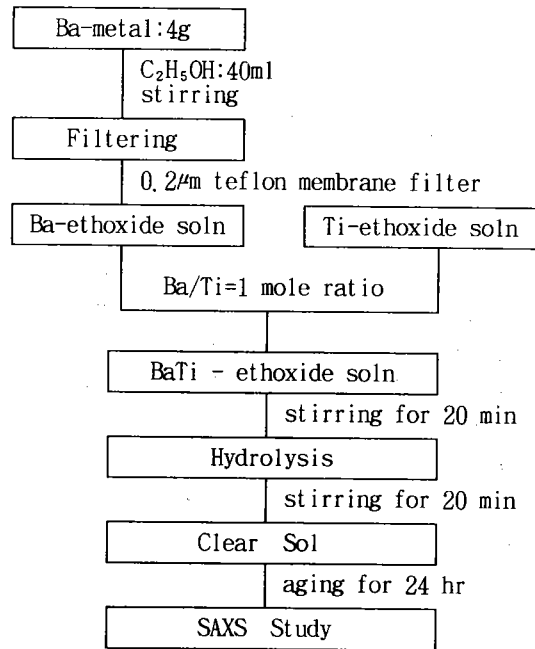


Fig 1. Preparation of BaTi-Ethoxide sol

BaTi-에톡사이드로 부터 얻은 솔은 건조시켜 초미립 비정질 겔로 변하게 할 수 있으며, 이는 표면반응성이 매우 크기 때문에 보다 낮은 온도에서 치밀하고 초미립질인 산화물로 변화될 수 있다. 적절한 수화조건으로 부분수화된 BaTi-에톡사이드 솔은 BaTiO<sub>3</sub> 미분체, 섬유, 박막 등 정밀세라믹 제조에 이용될 수 있다.<sup>6)</sup> 솔을 이용한 세라믹 제조에서 솔의 유체적인 성질은 열분해시 일어나는 균열과 기공 발생을 좌우하며 열분해 후 산화물의 미세조직 발달에 영향을 준다.<sup>7)</sup> 솔의 특성은 옥소폴리머의 구조에 의존하기 때문에 수화조건에 따른 옥소폴리머 구조에 관한 정보는 정밀세라믹 제조에 매우 중요하다.

저각 X선 산란법(Small Angle X-ray Scattering : SAXS)은 용액 속에 존재하는 알콕사이드로 유도한 솔의 옥소폴리머에 대한 구조 변화를 조사하는 데 이용되어 왔다.<sup>8,9)</sup> 저각산란에서는 X선을 이용하는 경우 측정가능한 고분자 크기는 1-100nm에 이른다. Ti이소프로폭사이드와 Ba에톡사이드를 출발물질로 하고 초산을 촉매제로 사용하여 얻은 BaTi-솔은 섬유제조에 알맞은 선형고분자 구조를 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> BaTi-에톡사이드로 부터 유도한 솔 또한 이와 비슷한 구조를 가질 것으로 예상된다. 하지만, 수화조건에 따른 이들 옥소폴리머의 구조변화에 관한 SAXS연구는 잘 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 BaTi-에톡사이드를 부분수화하여 얻은 솔에 대하여 저각 X선 산란법을 이용하여 수화조건 중 촉매제에 따른 옥소폴리머의 구조변화를 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 Ba(OEt)<sub>2</sub>와 Ti(OEt)<sub>4</sub> (Aldrich, 95%)를 사용하여 BaTi(OEt)<sub>6</sub>를 합성하였다. Ba(OEt)<sub>2</sub> 용액은 N<sub>2</sub> 하에서 금속 Ba(Fluka, 99.5%)과 에칠 알코홀을 반응시켜 제조되었고 이 용액의 불순물은 0.2µm teflon membrane(Gellman)을 사용하여 제거시켰다. Ba(OEt)<sub>2</sub> 용액의 농도는 여과액 중의 일부를 취하여 EDTA법으로, Ti(OEt)<sub>4</sub>는 중량분석법으로 정량되었다. BaTi(OEt)<sub>6</sub> 용액은 Ba과 Ti에톡사이드의 몰비가 1:1이 되도록 혼합시킨 후, 에톡사이드와 에칠 알코홀의 중량비가 1:10이 되도록 에칠 알코홀로 희석시켜 제조되었다. 합성에는 Mg과 요오드를 사용하여 탈수 증류처리된 에칠알코홀을 사용하였다.

수화용액은 물, 에칠 알코올, 그리고 pH 조절을 위한 촉매제를 혼합시켜 제조되었고, 촉매제로 초산을 사용할 경우 에칠렌 글리콜이 첨가되었다. 첨가제의 양은 혼합 BaTi(OEt)<sub>6</sub> 2.794mmol에 대하여 물 3 몰 배, 에칠 알코올 8 몰 배가 되도록 하고, 촉매제는 초산 혹은 암모니아인 경우 물에 대한 몰비(시료번호는 표1 참조)가 H<sub>2</sub>O/catalyst=90, 80, 70, 60, 50이 되도록 하였다. 촉매제로 초산을 사용한 수화용액은 수화반응시 침전 현상을 일으키므로, 이를 막기 위하여 0.838mmol의 에칠렌 글리콜이 수화용액에 첨가되었다. 수화용액을 첨가한 후 최종 용액 중의 에톡사이드 농도는 7.35-7.41 중량 퍼센트이다. 수화반응은 N<sub>2</sub>하에서 교반 중인 에톡사이드 용액에 수화용액을 천천히 첨가시키면서 진행되었다. 수화된 용액은 하루 동안 실온에서 숙성시킨 후 X-선 산란 분석에 사용되었다.

저각 X선 산란 측정은 Kratky 카메라를 이용하여 이루어졌으며 시료용액의 용기로서 직경 1mm 석영유리관이 장치된 큐벳(cuvette)가 사용되었다. X선은 Cuk $\alpha$ ( $\lambda=1.54\text{\AA}$ )으로 발생조건은 50kV, 35mA이었으며 흑연 단색장치를 사용하여 단색화되었다. 입사슬릿은 80 $\mu\text{m}$ , 집속슬릿은 200 $\mu\text{m}$ 이었다. 측정각,  $Q=4\pi(\sin\theta)/\lambda$ 의 범위는 0.0408-1.836nm<sup>-1</sup>사이이었다. 측정은 구간 주사로 이루어졌으며 구간은 0.0408-0.816nm<sup>-1</sup>에서는 0.0102nm<sup>-1</sup>, 0.816-1.836nm<sup>-1</sup>에서는 0.0204nm<sup>-1</sup>이었으며, 각 구간에서 10초동안 계수되었다. 산란각 0.187nm<sup>-1</sup> 이하의 측정점은 기생산란(parasitic scattering)에 의한 산란강도에 대한 영향이 심하여 산란분석에서 제외되었다. BaTi-에톡사이드 솔 용액에 대한 산란곡선은 순수한 에칠알코올의 산란곡선으로 보정시킨 후 ITP 프로그램<sup>10)</sup>을 사용하여 Indirect Fourier 변환법<sup>11)</sup>으로 탈염(desmearing), 즉 슬릿 및 파장에 의한 영향을 제거시켰다. 그림1은 본 연구의 실험과정에 대한 도표이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Guinier 산란 영역

SAXS 곡선은 Guinier 범위에 속하는  $Q < 1/R_g$ , Porod 범위에 속하는  $1/R_g < Q < 1/a$ , Bragg 범위에 속하는  $Q > 1/a$ 로 크게 세 구분된다.<sup>8)</sup>  $R_g$ 는 콜로이드의 크기를 보여주는 변수로 회선반경이며  $a$ 는 구조의 기본단위인 단량체의 크기이다.  $Q$  값이 Guinier 범위

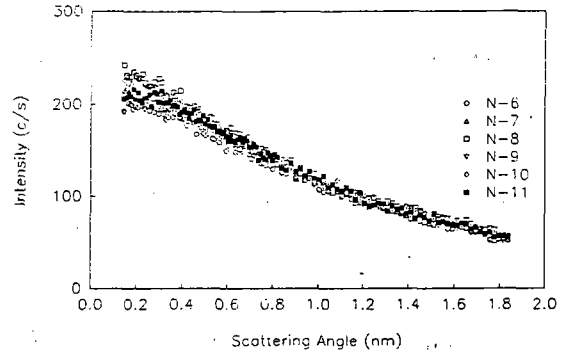


Fig 2. Smear scattering curves of catalyst-free (N-6) and base-catalyzed (N-7, 8, 9, 10, 11) BaTi-Ethoxide sols

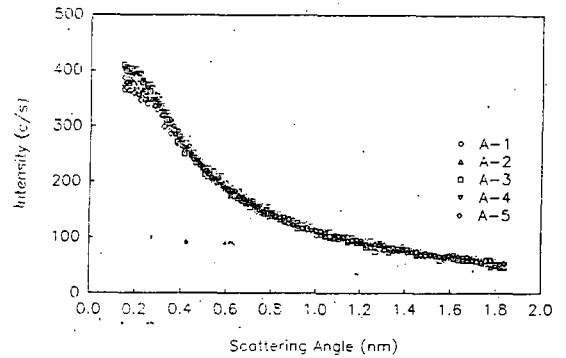


Fig 3. Smear scattering curves of acid-catalyzed BaTi-Ethoxide sols

에 속하는 산란곡선은 산란강도의 초기감소를 보여주는데, 이 영역에서는 고분자의 형태를 작은 구형으로 가정하여 다음 Guinier식으로 부터 회선반경을 구할 수 있다. Guinier 영역에서 산란강도  $I$ 는 산란각  $Q=4\pi(\sin\theta)/\lambda$ 의 함수로 다음과 같이 나타내진다.<sup>12)</sup>

$$I(Q)=N(\Delta\rho)^2V\exp(-1/3R_gQ^2)$$

여기서,  $N$ 은 산란 입자수,  $\Delta\rho$ :산란입자와 용매간의 전자밀도의 차,  $V$ : 단위부피를 나타낸다.

따라서 산란곡선을  $\log(I)-Q^2$  그림으로 나타내었을 경우 곡선의 경사값으로부터  $R_g$ 를 구할 수 있다. 특히, 고분자의 크기에 있어서 상당한 분산이 존재할 경우는 이 값은 평균 반경값으로 정의된다. 또한 회선반경은 고분자의 형상을 나타내는 거리분포함수  $P(r)$ 을 이용하여

$$R_g^2=\int P(r)r^2 dr/2\int P(r) dr$$

로부터 구할 수 있다.<sup>12)</sup> Indirect Fourier 변환법에서

는 탈염과정에서  $R_g$  값이 구하여 진다.

Guinier 영역에서 BaTi-에톡사이드 솔에 대한 SAXS의 산란곡선은 수화조건에 따라 두가지로 구분된다. 중성 및 염기성 수화용액에 의한 솔인 경우 SAXS의 산란곡선은 비슷하다.(그림 2) 이는 이들 솔의 구조가 매우 유사함을 시사한다. 하지만, 산성인 경우 낮은 Q에서 크게 산란이 일어나는 양상을 보여준다.(그림 3) 본 실험에서는 탈염된 산란곡선으로 부터 Indirect Fourier 변환법으로 구한  $R_g$  값은 Guinier 식을 이용하여 구한  $R_g$  값과 잘 일치하였으며 표1에 나타내었다.

Table 1. Guinier gyration radii of BaTi-Ethoxide sol

Sample No.	Mole Ratio of H <sub>2</sub> O/Catalyst		R <sub>g</sub> (nm) Guinier	R <sub>g</sub> (nm) I T P
A - 1	ACID	90	3.20	3.36
A - 2		80	3.25	3.24
A - 3		70	3.67	3.39
A - 4		60	3.72	4.00
A - 5		50	3.46	3.67
N - 6	Catalyst-Free		1.75	1.81
N - 7	BASE	90	1.76	1.82
N - 8		80	1.98	2.04
N - 9		70	1.62	1.66
N - 10		60	2.00	2.08
N - 11		50	1.74	1.79

Indirect Fourier 변환법으로 구한 염기성 수화용액으로 얻은 솔의  $R_g$  값은 1.66-2.08nm이며, 산성수화용액으로 얻은 솔의  $R_g$  값은 3.24-4.00nm에 이른다. 이들 값은 촉매제의 첨가량에 따라 다소 변화가 있다. 중성조건 즉 촉매제를 사용하지 않을 경우 솔의  $R_g$  값은 1.81nm로서 염기성 조건에서 수화된 솔의  $R_g$  값과 비교된다. 염기성인 경우 H<sub>2</sub>O/NH<sub>4</sub>OH 비가 70일 때  $R_g$  값의 감소를 보여주나 산성인 경우 H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>COOH 비가 60과 70일때 가장 큰  $R_g$  값을 가진다.

### 3-2. Porod 산란영역

Porod 범위에서 일어나는 산란강도는 지수 법칙인  $I(Q)=KQ^{-n}$  로 나타낼 수 있으며,  $\log(I)-\log(Q)$  그림에 의하여 지수 값을 결정할 수 있고 이 값은 고분자의 프락탈 특성 즉 구조의 차원과 관계된다.<sup>8)</sup> 일반적으로, 용액 중에 존재하는 고분자의 형상은 사슬형 모델로 가정될 수

있다. 이들 고분자는 고분자의 질량이 크기에 지수 n으로 표현되는 질량 프락탈(mass fractal)로 간주할 수 있다. 이 프락탈의 차원 값은 1과 3사이에 놓이며  $\log(I)-\log(Q)$  그림으로 구한 곡선의 경사값이 된다.<sup>8)</sup>

Porod영역, 즉 중간 Q 영역에서 산란곡선(그림 2)은 중성 혹은 염기성 수화조건에서 얻어진 솔은 구조적인 특성이 매우 비슷함을 보여준다. 이들의 산란곡선은 사슬형 고분자로 성장하는 초기단계의 특징 혹은 분기가 크게 일어나지 않았음을 보여준다. 이에 비해, 산성조건에서 얻어진 솔은 사슬형 고분자의 뚜렷한 특징을 나타내는 산란곡선(그림 3)을 보여준다. 탈염된 산란곡선을  $\log(I)-\log(Q)$  도표에서 나타내면 (그림 4,5) 촉매제의 종류에 따라 Porod 산란영역에서 산란곡선의 경사도가 달라짐을 보여준다. 중성과 염기성 수화용액으로 얻어진 솔은 경사도는 1.6이며, 산성 수화용액을 사용하는 경우 경사도는 1.8이다. 그러나, 이들 곡선의 경사는 촉매제의 첨가량과는 거의 무관한 특징을 가진다.

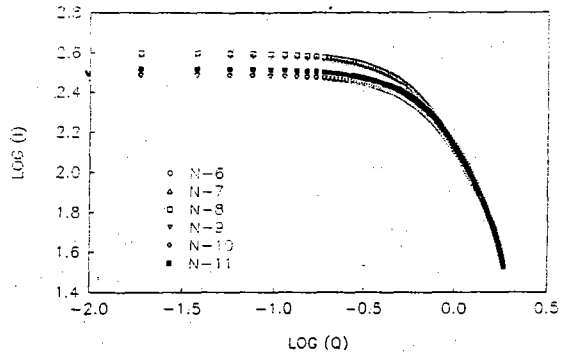


Fig 4. Log(I)-Log(Q) Diagram of desmeared scattering curves of catalyst-free(N-6) and base-catalyzed (N-7, 8, 9, 10, 11) BaTi-Ethoxide sols

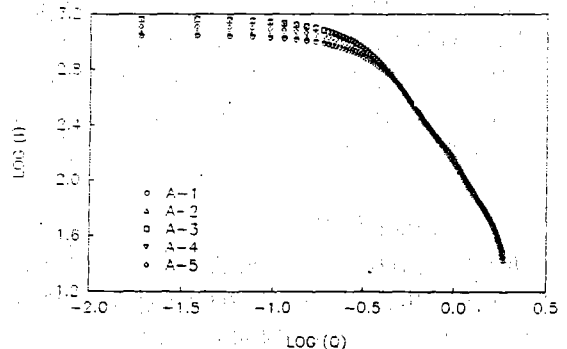


Fig 5. Log(I)-Log(Q) Diagram of desmeared scattering curves of acid-catalyzed BaTi-Ethoxide sols

## 4. 고 찰

### 4-1. 회선반경

옥소폴리머의 크기는 회선반경  $R_g$ 로 나타내어진다. 본 연구에서는 산란에 참여하는 평균고분자 크기를 비교하기 위하여 옥소폴리머가 작은 구형을 가진다고 가정하였다. 하지만, 실제로 BaTi-에톡사이드 솔의 옥소폴리머는 꼬인 사슬형에 가깝다고 할 수 있다. 막대기형을 가진다면 그 길이는 대략  $\sqrt{12}R_g$ 로 주어진다.<sup>13)</sup> BaTi-에톡사이드의 솔에서 옥소폴리머의 크기는 중성 혹은 염기성에 비해 산성수화 용액을 사용할 경우 두배 가량 커진다. 이는 BaTi-에톡사이드의 수화반응 속도가 pH에 영향을 받으며 이에 따라 옥소폴리머의 성장이 달라졌음을 나타낸다.

산을 촉매제로 한 수화반응에서 산은 부전하를 띤 알콕사이드기를 양성화하여 탈알콜홀로 진행되는 수화반응을 촉진시킨다.<sup>14)</sup> 보다  $R_g$ 값이 큰 BaTi-옥소폴리머의 형성은 산에 의한 축합반응이 고분자 사슬의 중간자리보다 끝자리에서 잘 일어나며 이에 따라 고분자 사슬이 길어지는 것임을 예상하게 한다. 덧붙여 산성수화조건에서 BaTi-에톡사이드에서  $CH_3COO$ 기는 사슬을 잇는 가교를 형성하여 옥소폴리머가 성장하는 데 도움을 주었을 것이다.

이와는 달리, 염기성 수화조건에서는 물분자나 부분수화된 에톡사이드의 하이드록소 리간드는 탈 양성자화되어 친핵성을 가진다.<sup>14)</sup> BaTi-옥소폴리머의 작은  $R_g$  값은 강한 친핵성 리간드가 수화반응을 촉진시키는 역할을 하기보다는 오히려 급속의 전자친화성을 감소시켜 수화반응을 지연시켰을 가능성을 제시한다. 또한 타이타늄에 비해 바륨의 낮은 전기음성도는 결과적으로 중성에서 염기성 수화조건과 비슷한 환경을 만들었을 가능성도 있다. 따라서, 중성 혹은 염기성 수화조건에서는 BaTi-옥소폴리머는 긴 사슬형으로 자라기보다는 짧막한 사슬형태로 성장하였던 것으로 추측된다. 그리고, 염기성 조건에서 축합 반응은 산에 비해 중간자리가 보다 유리한 위치임을 시사한다.

### 4-2. 옥소폴리머의 성장

$\log(I)-\log(Q)$  도표에서 BaTi-에톡사이드의 탈염된 산란곡선은 Porod 영역에 해당하는  $Q > 0.3$ 에서 산란강도가  $Q$ 의 지수 법칙을 잘 따르고 있음을 보여준다. 이 영역에서 산란강도의 감소율은 구조의 차원에 따라

달라지는 데 막대기형 구조는  $Q^{-1}$  감소를 가지며 알맞은 용매내에서 선형고분자는  $-1.67$ , 분기형 고분자  $Q$ 의 지수는 보다 큰 값을 가진다고 알려져 있다.<sup>8)</sup>

산성 수화조건에서 얻은 BaTi-에톡사이드 솔은  $Q$ 의 지수값이 1.8로서 이 솔의 옥소폴리머는 선형고분자에 가까운 형태를 가지고 있음을 알려준다. 산성 수화조건에서 에칠렌 글리콜을 사용하지 않을 경우 침전물이 형성된다. 이 경우 솔은 분기형 고분자로 급속하게 발전하였던 것으로 추측되며,  $Q$ 는 지수값이 3에 가까운 값을 가질 것이다. 일반적으로 수화반응속도가 축합반응속도보다 클 때 옥소폴리머 솔이 생성되며 그렇지 못할 때 콜로이드 침전이 일어난다고 알려져 있다.<sup>15)</sup> 따라서, 킬레이트제인 에칠렌 글리콜은 솔 사슬에서 종말 킬레이트를 형성하여 사슬이 이어지는 즉 축합반응 속도를 지연시켰을 것이다. 염기성 혹은 중성 수화조건인 경우  $Q$ 의 지수값은 1.6이며, 이 솔의 옥소폴리머 또한 선형고분자에 가까운 구조를 가질 것으로 예상된다. 하지만, 이들의 회선반경은 산성 조건에서 얻은 솔에 비해 보다 작아 이들 옥소폴리머는 분기형 성장을 크게 하지 않았을 것이다.

산란곡선의 끝 부분에서 수화용액의 조건에 따라 다소 산란곡선의 상승이 보여지는데 이는 솔의 기본구조의 한 부분이 사슬형에서 벗어나 배위수가 2 이상이 되어 보다 분기되어 있음을 시사한다. 다른 가능성으로 이러한 산란곡선의 파동은 indirect Fourier 변환법으로 탈염하는 과정에서 가정하여야 하는 고분자 최대 크기 값에 따른 영향일 수도 있다.

$\log(I)-\log(Q)$  도표에서 BaTi-에톡사이드 솔은 수화용액의 pH 정도에 따라 낮은  $Q$  영역에서 산란강도의 차이를 보여준다. 이러한 특징은 pH가 고분자의 성장에 영향을 주고 있음을 보여주는데 pH에 따른 고분자의 성장이 일정한 양의 산란물질을 유지하면서 일어났음을 시사한다. 즉, 솔의 고분자는 작은 크기의 고분자를 소모하면서 자라는 것으로 추측된다. 그리고, 솔의 시간적인 성장 또한 기본적으로 이러한 특징을 가질 것이다.

## 5. 결 론

BaTi-에톡사이드로 부터 얻은 부분수화 솔의 옥소폴리머는 촉매제에 따른 구조변화를 보여준다. 촉매제를 사용하지 않은 경우 BaTi-솔은 촉매제로서

NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 얻은 솔과 비슷한 저각산란 경향을 보여준다. 하지만, 촉매제로서 CH<sub>3</sub>COOH를 첨가하여 얻은 BaTi-솔은 낮은 Q 영역에서 보다 산란강도가 증가하는 경향을 보여준다.

저각산란곡선은 BaTi-솔이 촉매제를 사용하지 않거나 촉매제로서 NH<sub>4</sub>OH를 사용하는 경우 옥소플리머는 짧은 사슬형구조로 성장하며, 촉매제로서 CH<sub>3</sub>COOH를 사용하는 경우 보다 긴 사슬형 구조를 가지며 분기된 구조로 성장하는 것을 보여준다. 따라서, 박막제조와 관련하여 BaTi-에톡사이드 솔은 수화조건이 중성 혹은 염기성일 경우 산성에 비해 치밀하며 구성 입자크기가 작은 미세조직을 가지는 박막을 형성할 가능성이 높다. 이에 비해 산성조건에서 제조된 솔은 박막화 과정에서 다소 엉성한 미세조직을 나타낼 것으로 예상된다.

### 감사의 글

저자는 SAXS 분석을 위하여 ITP 프로그램을 제공한 O.Glatte 박사께 감사드립니다. 본 연구는 1991년도 인하대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. Yanovskaya.M.I., Trevskaia.E.P., Turova.N. Ya., Naboselova.A.Y., Venevtsev.Yu.N., Sovolova.E.M., Preparation of Ferroelectric Barium Titanate Films from Solution of Metal alcoholates, *Inorg.Mat.*, 17(1981), 221-224
2. Shaikh.A.S., Vest.G.M., Kinetics of BaTiO<sub>3</sub> and PbTiO<sub>3</sub> Formation from Metallic-Organic Precursors, *J.Am.Ceram.Soc.*, 69(1988), 682-88
3. Mazdiasni.K.S., Dolloff.R.T., Smith.J.S., Preparation of High Purity Submicron Barium-Titanate Powders, *J.Am.Ceram.Soc.*, 52(1969), 523-526
4. Guanghua.Yi, Sayer.M., Sol-Gel Processing of Complex Oxide Films, *Am. Ceram. Soc. Bull.*,

- 70(1991), 1173
5. Dosch.R.G., Preparation of Barium Titanate Films using Sol-Gel Techniques, *Mat.Res. Soc.Symp.Proc. Vol. 89(1984)*, 157-161
6. Yoko.T., Kamiya.K., Tanaka.K., Preparation of Multiple Oxide BaTiO<sub>3</sub> Fibers by Sol-Gel Method, *J.Mat.Sci.*, 25(1990), 3922-3929
7. Budd.K.D., Dey.S.K., Payne.D.A., The Effect of Hydrolysis Conditions on The Characteristics of PbTiO<sub>3</sub> Gels and Thin Films, *Mat.Res. Soc.Symp.Proc. Vol. 73(1985)*, 711-716
8. Schaefer.D.W., Keefer.K.D., Structure of Soluble Silicates, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol. 32(1984)*, 1-14
9. Chaumont.D., Craievich.A., Zarzyck.J., A SAXS Study of The Formation of ZrO<sub>2</sub> Sols and Gels, *J.Non-Cryst.Solids*, 147 & 148 (1990), 127-134
10. Glatter.O., Data treatment, in *Small Angle X-ray Scattering*, ed. O.Glatte and O.Kratky (1982), Academic Press, London, 119-165
11. Glatter.O., A New Method for The Evaluation of Small-Angle Scattering Data, *J.Appl.Cryst.*, 10(1977), 415-421
12. Guinier.A., Fournet.G., *Small-Angle Scattering of X-rays*, New York, John Wiley
13. Kratky.O., *The World of Neglected Dimensions, Small-angle Scattering of X-rays and Neutrons of Biological Macromolecules*, Translated in English from *Nova Acta Leopoldina NF 55, Nr 256(1983)*, 1-103
14. Klein.L.C., Garvey.G.J., Effect of Water on Acid-and Base-Catalyzed Hydrolysis of Tetraethylorthosilicate (TEOS), *Mat.Res.Soc.Symp.Proc. Vol. 32(1984)*, 33-39
15. Brinker.C.J. Hydrolysis and Condensation of Silicates: Effects on Structure, *J.Non-Cryst. Solids*, 100(1988), 31-50