

## Transition of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electrical insulator to the permanent semiconductor using via thermo-chemical reduction treatment

Jun Ho Chung, Jong Won Eun, Dong Keun Oh, Kwang-Jin Kim\*, Tae-Ui Hong\*, Seong-Min Jeong\* and Kwang Bo Shim†

Division of Advanced Materials Science Engineering, Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

\*KICET Business Support Division (Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology), Seoul 153-801, Korea

(Received July 30, 2010)

(Revised August 12, 2010)

(Accepted August 16, 2010)

**Abstract** The  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) powders were successfully synthesized using combustion method with microwave-assistant and C12A7:H were fabricated by post-annealed process in Ar/H atmosphere. X-ray diffraction patterns and TG-DSC were used for investigating to the precursors of crystalline and reaction depending on temperature. C12A7:H that was treated post-annealed process were investigated TG-MS and Hall-measurement for confirming H ions doping and checking electrical resistivity of C12A7:H. H ion substituted to  $\text{O}^{2-}$  ions in the C12A7 cages were confirmed at  $289.5^\circ\text{C}$  by TG-MS and C12A7:H calcined at  $1000^\circ\text{C}$  in Ar/H = 8 : 2 atmosphere for 8~10 h has low electrical resistivity about  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$  at room temperature.

**Key words** Microwave-assistant combustion method, Post-annealing treatment, Electrical resistivity of C12A7:H

## 열 화학적 환원 처리를 이용한 절연체 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 전도체로의 전환

정준호, 은종원, 오동근, 김광진\*, 흥태의\*, 정성민\*, 최봉근, 심광보†

한양대학교 신소재공학부, 서울, 133-791

\*한국세라믹기술원 기업협력센터, 서울, 153-801

(2010년 7월 30일 접수)

(2010년 8월 12일 심사완료)

(2010년 8월 16일 게재확정)

**요약** 마이크로 웨이브 연소합성법(microwave-assistant combustion method)를 이용하여  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) 분말을 성공적으로 제작하였고,  $\text{H}_2$  가스 분위기에서의 후열처리를 통하여 C12A7:H 제작에 성공하였다. 분말의 합성 여부 와 결정성 확인 및 분말 하소 시 온도에 따른 반응 분석을 위하여 X-ray diffraction(XRD) 및 TG-DSC 분석을 시행하였다. 또한, 후열처리 후 C12A7 cage 내부의 자유산소 이온이 수소 이온으로 치환되었는지 확인하기 위하여 TG-MS 분석을 시행하였고,  $289.5^\circ\text{C}$ 에서 H와  $\text{H}_2$  가스가 방출되는 것이 확인되었으므로, H 이온이 cage 내부로 치환된 것을 확인시켜준다. 성공적으로 치환된 C12A7:H 를 홀 측정기(Hall measurement)를 이용하여 전도성을 측정하여 본 결과  $1000^\circ\text{C}$ , Ar/H = 8 : 2의 분위기에 서 8 h 이상 처리된 C12A7:H의 경우 상온(300 K)에서  $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 의 비저항 값을 나타내었다.

### 1. 서 론

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)은 알루미늄 시멘트의 구성 성분으로 기본적으로 전기가 통하지 않는 절연체(insulator)이며, 구조적으로 직경 0.4 nm의 공간을 가지고 있는 12 개의 바구니(cage)가 서로 연결되어 있는 형태의 프레임

(framework,  $(\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64})^{4+}$ )과 바구니(cage)의 공간 안 쪽으로 느슨한 결합(loosely bonding)을 이루고 있는 2 개의 산소이온으로 화학 양론비를 맞추어 구성되어 있다 [1-3]. 바구니 내부의 산소 이온은 자유산소이온(Free oxygen ions)이라고 불리며 이 자유산소 이온은 수소(H) [4], 염소(Cl) [5] 등의 다른 이온으로 치환 될 수 있고, 또한 모두 전자로 치환하는 것(Electride) [3] 즉, 포접되어 있는 산소 이온을 바구니 바깥으로 빼내는 것이 가능하다. 이러한 전환을 이용하여 C12A7은 전자방출 소자나 적외선 검출소자 등 물리적인 응용뿐만 아니라, 순수

†Corresponding author

Tel: +82-2-2220-0501

Fax: +82-2-2291-7395

E-mail: kbshim@hanyang.ac.kr

한 전자를 추출하기 위한 환원 시약이나 래디컬 생성제 등 화학적인 응용도 고려할 수 있어, 향후 발전을 크게 기대할 수 있는 재료이다[6].

C12A7 분말은 주로 고상반응법(solid states method)으로 합성하는데, 후속 공정으로 수소/아르곤(질소) 분위기에서의 후열처리(post-annealing) 과정을 포함한 건조 산소(dry oxygen)분위기에서의 소결과정을 통하여 투명성 전도 물질을 제작하였다[1-3]. 이 절연체인 C12A7에 전도성을 부여하기 위한 방법으로는 두 가지 방법이 있다. 첫 번째 방법으로는 수소/아르곤 분위기 내에서 물질 내에 포집되어 있는 자유 산소 이온들을 수소 이온( $\text{H}^+$ )으로 치환하여 전도성을 부여 하고, 이 물질을 건조

산소 분위기에서 소결하여 투명성을 갖는 전도성 물질을 만들 수 있고[1], 다른 방법으로는 floating-zone method를 이용하여 성장시킨 C12A7 단결정 및 비정질 분말을 소결한 소결체를 Ca 혹은 Ti 등과 같은 물질들(metal shot)과 함께 dry oxygen 분위기 내에서 처리하여 구조 내에 존재하는 자유 산소 이온들을 모두 전자( $e^-$ )로 치환함으로써 물질에 전도성을 부여할 수도 있다[3]. Fig. 1은 절연체인 C12A7을 Cage 내부의 자유 산소 이온을 모두 전자로 치환한 형태의 모식도를 나타내었다. Fig. 1(a)는 Cage 내부의 자유 산소 이온들이 치환되기 전 느슨하게 결합되어 있는 것을 나타내고 있고, 1(b)는 내부의 자유 산소 이온들이 모두 전자로 치환되어 있는 형태를

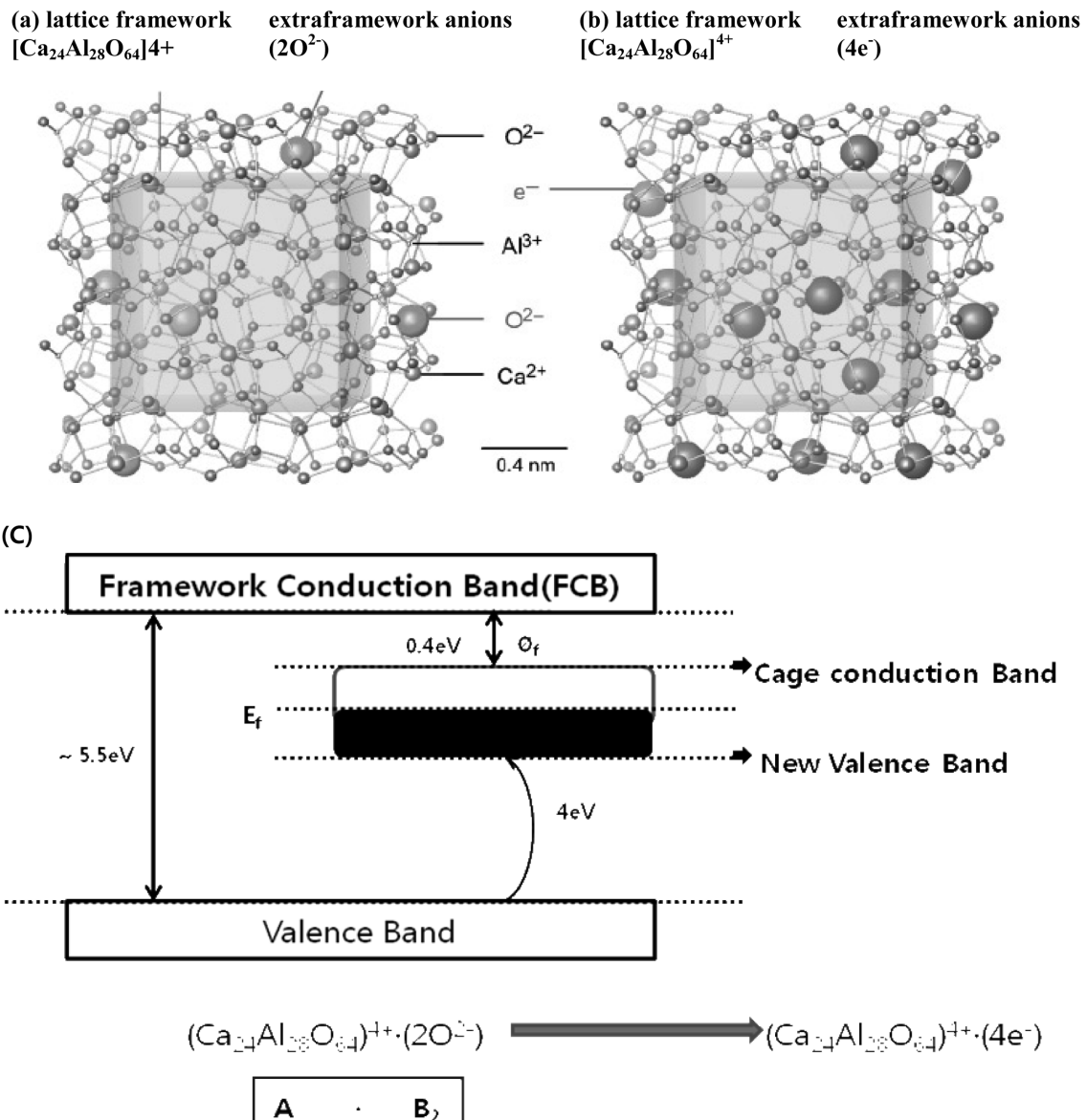


Fig. 1. Schematic of C12A7 Structures and transition of band gaps for C12A7. (a) Crystal structure of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . (b) The free  $\text{O}^{2-}$  ions replaced by Electrons in the C12A7 cages. (c) Energy levels of the free  $\text{O}^{2-}$  ions were replaced by Electrons in the C12A7 cages.

나타낸 것이다. Fig. 1(c)는 자유 산소 이온이 전자로 치환 되기 전, 후에 대한 밴드 갭의 변화를 나타낸 것이다.

일반적으로 C12A7 분말을 얻어내기 위하여 대부분 고상반응법을 이용하기 때문에 장시간(24시간 이상)의 분말 제조시간이 필요하며, 얻어낸 분말을 건조하는데 필요한 시간도 길며, 하소 과정 역시 고온(1300°C)에서 12~18시간의 처리 시간이 필요하다[1-3, 7]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 공정 시간을 단축하기 위하여 기존의 연소합성법(combustion)에 전자파(microwave) 처리를 더한 microwave-assistant 연소합성법을 이용하여 최소한의 공정시간을 거쳐 분말을 얻어내는 실험을 진행하였다. 이러한 공정을 통하여 C3A 혹은 C2A 등의 치환 불가능한 분말이 아닌 C12A7 분말을 얻어낼 수 있다면 기존의 고상반응법에서 하소 과정을 제외하더라도 48시간 이상 걸리는 분말 제조 공정 시간을 단 3~4시간으로 제작할 수 있기 때문에, 공정시간을 대폭 단축시킬 수 있다. 또한, C12A7을 환원 분위기에서 열처리하여 cage 내의 자유산소이온을 수소(H<sup>+</sup>) 이온 및 전자(e<sup>-</sup>)로 치환하여 C12A7에 전기적 특성을 부여할 수 있다. 고상반응법이 아닌 연소합성법을 통하여 제작된 C12A7을 열처리하여 수소 이온의 치환을 원활하게 하여 전기적 특성을 부여할 수 있는지를 착안하여 실험을 진행하였다.

2. 실험방법

Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>를 12 : 7의 비율로 구연산(Citric acid)과 함께 증류수에 섞은 후, 5분 동안 microwave 처리 후 열교반기에서 3시간 가량 교반 시킨 후 수분을 증발시켜 분말을 얻어내었다. 얻어낸 분말을 800~1100°C까지의 온도 범위에서 하소를 진행하였다.

제조된 분말을 x-ray diffraction(XRD, Rigaku D/MAX2C, Japan, Cu α(λ = 1.5046 Å)) 분석을 통하여 C3A, C2A 등의 여타 CA의 상이 생겨나지 않은 순수 C12A7이 제작되었는지 분석하였고, 또한 thermogravimetry-differential scanning calorimeter(TG-DSC, SDT Q600, TA Instruments, USA)로 상온에서 1300°C의 범위에서 분당 5도씩 승온하여 합성 온도 및 반응 온도 등을 분석하였다.

또한, 합성된 C12A7 분말을 Ar/H<sub>2</sub> = 9 : 1 및 8 : 2 분위기에서 각각 4~10시간 동안 열처리(post-annealing) 열처리 하여 C12A7 cage 내부의 자유 산소 이온을 수소 이온(H<sup>+</sup>)으로 치환을 진행하였고, 수소 치환 여부를 thermogravimetry-mass spectroscopy(TG-MS, TGA-1000, TA Instruments, USA) 분석을 통하여 확인하였다. 이후 300 nm 이하의 파장영역에서 UV-illumination(LF-204-LS, UVITEC, UK)을 통하여 H 이온이 활성화 될 수

있도록 에너지를 인가 하였고, 전기 전도도 확인을 위하여 4-probe type의 비저항 측정기(RESISTEST 8300, DongYang Tech, Japan)를 이용하여 시편의 선저항 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

연소합성법(combustion method)로 얻어진 분말의 XRD 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 800°C에서 하소된 분말의 경우 C12A7에 관련된 상이 거의 측정되지 않았으며, 비정질 상으로 확인되었다. 900°C에서 하소된 분말의 경우, 대부분의 C12A7 상으로 확인되고는 있지만, CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C3A) 및 CaO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(C2A)와 같은 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 관련 상들이 C12A7 상과 함께 확인되었다. 하지만 1000에서 하소된 분말의 상을 보면, 대부분 C12A7의 상을 나타내고 있으나, 42° 부근에서 non-equilibrium

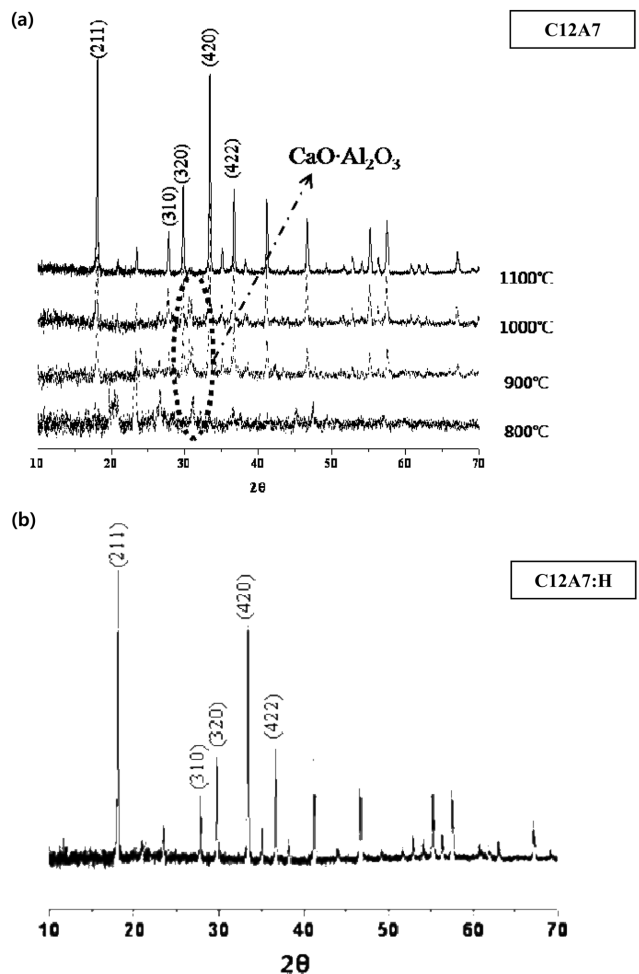


Fig. 2. patterns of (a) C12A7 raw powder calcined at 800~1100°C and (b) C12A7:H post-annealed at 1000°C for 8 h in Ar/H atmosphere.

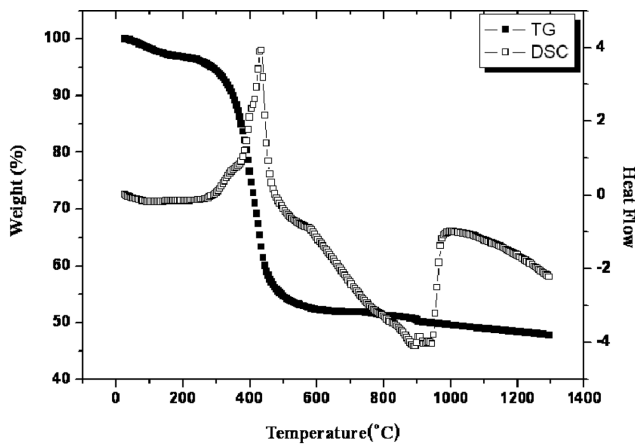


Fig. 3. Investigation of TG-DSC results between 0°C and 1300°C for C12A7 powders synthesized by combustion method with microwave-assistant.

CA 상이 아직 존재 하였다. 이 후 1100°C에서 하소 된 분말에서는 non-equilibrium CA 상이 확인되지 않았으며 C12A7의 상만 확인되었다. 이러한 현상은 Fig. 3 및 Table 1에 나타낸 TG-DSC 분석에서도 확인할 수 있다.

Fig. 3은 합성된 C12A7의 TG-DSC 분석 그래프이다. 400°C 부근까지는 합성된 C12A7 분말 내부에 포함되어 있던  $\text{NO}_x$  및 수분 등이 분해 혹은 기화되어 사라지는 구간이므로 질량의 감소가 크게 일어나지는 않는 구간이라고 보여진다[8, 9]. 이 후 433°C에서는 Al과 O가 재 결합하여  $\gamma$ -alumina 상을 형성하게 되며, 상이 형성되는 과정에서 흡열반응이 발생한다[10]. 579.8°C에서는  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 가 분해되어 CaO 상으로 형성되는 곳이며[9], 이후

580°C 부근부터 1000°C까지는 내부에서 형성된 CaO 및  $\text{Al}_2\text{O}_3$  들이 점차  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 로 변화되는 구간으로 발열 현상이 진행된다[9, 11]. 이후 1000°C 이상 되는 구간에서는 non-equilibrium  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  compound가 C12A7으로 결정화되는 구간이다[12]. 또한, 그림에는 표현되지 않았지만 1350~1400°C 구간에서는 액상으로 상이 변화된다[13]. 각각의 온도에서 발생하는 현상에 대해서는 Table 1에 정리하여 나타내었다.

Fig. 2와 Fig. 3의 결과를 비교해 보면 800°C 및 900°C에서는 C12A7의 상이 크게 나타나지 않는 이유는 이 온도 영역에서는 C12A7이 충분히 형성되지 못하므로 다른 CA 상과 혼합되어 나타나고 1000°C 이상에서 C12A7으로 결정화되므로 1000°C 이상의 온도에서 C12A7이 확인되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 C12A7 cage 내의 산소 이온이 수소 이온으로 치환되는 것을 보여주는 모식도 이다. Cage 내의 산소 이온이 느슨하게 결합되어 있는 상태에서 열처리를 통하여 활성화 된다. 활성화된 산소 이온이 외부의 H 이온과 결합하여 OH 및  $\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하게 되며 이탈하게 되고[14], 이탈된 빈 자리에  $\text{H}^0$  이온이 치환된다. 이렇게 치환된 H 이온을 300 nm 이하 파장의 UV 처리를 통하여 활성화 되고 아래의 3가지 메커니즘을 통하여 전기적 특성을 가지게 된다.

Fig. 5는 C12A7:H의 전도 메커니즘이다. Cage 내부로 치환된 H ion이 electron을 발생시키는 현상에 대하여 일어날 수 있는 조건을 분류해 놓은 것이다. Peter에 따르면 아래의 3가지 경우로 전자가 발생될 수 있다고 설명하였다[15].

Table 1  
TG-DSC analysis table of powder reaction depending on temperature

Temperature	Reactions
0~400°C	The loss of remaining water and organic solvents
432.98°C	formation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
579.80°C	Complete decomposition of calcium nitrate to CaO and crystallization of CaO
908.53°C	Crystallization of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and formation of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
1000°C~	Transformation of non-equilibrium $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ to equilibrium C12A7

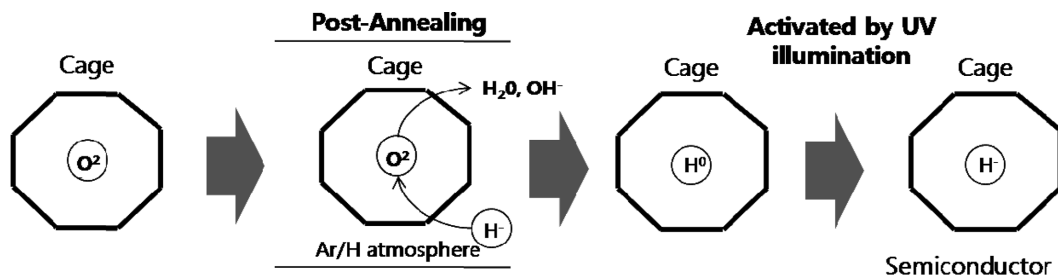


Fig. 4. Schematics of our experimental procedures about substitution to H ion into C12A7 cages. H ion that substituted in C12A7 cages give electronic properties to the insulating C12A7.

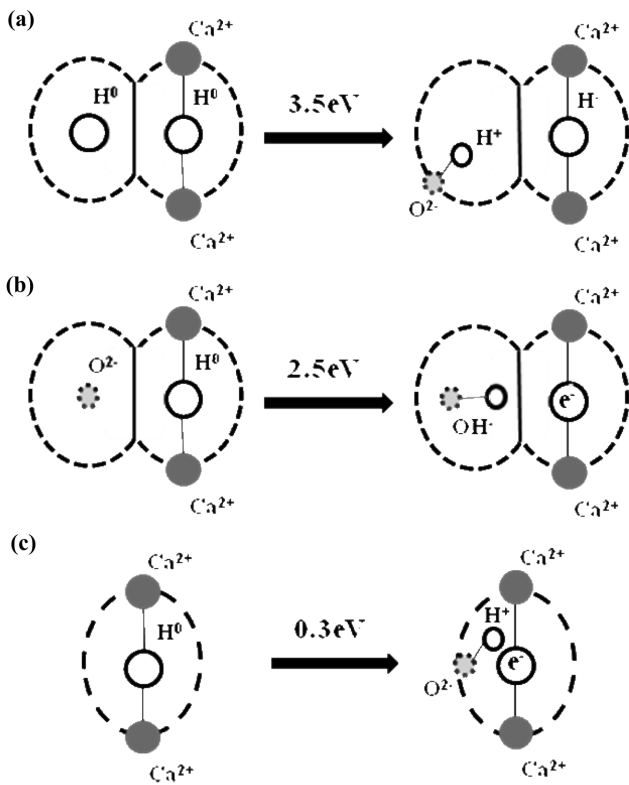
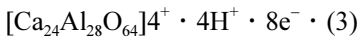
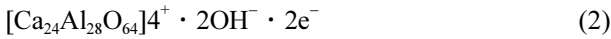
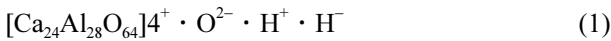


Fig. 5. Theoretically simulation model of H ion in C12A7 cages (a)  $H^+ + H^-$  (b)  $OH^- + e^-$  (c)  $H^+ + e^-$ .



(1)은 치환된  $H^0$  ion의 수가 많을 때 발생할 수 있는 경우이다.  $H^0$  이온들이 UV irradiation으로 인한 활성화 에너지를 얻을 경우 하나의  $H^0$  이온이 전자를 내놓으면서 반대편의  $H^0$  이온이 프레임(frame)을 구성하고 있는 산소와 결합되면서  $H^0 \rightarrow H^+ + O^{2-}$ 의 형태로 구성된다. 이 경우 약 3.5 eV의 활성화 에너지가 필요하며, H와 같은 super radical ion을 형성 하기 때문에 3가지의 경우 중 가장 많은 활성화 에너지를 필요로 한다[15]. (2) 처럼  $H^0$ 가 치환된 cage와 치환되지 않고 cage 내부에  $O^{2-}$  이온이 남아 있을 경우 발생할 수 있는 상황이다. 치환된  $H^0$ 가 (1)의 경우와 마찬가지로 활성화 에너지를 얻었을 경우,  $H^0$  이온이 남아있는 산소 이온과 결합하면서 전자를 발생시켜  $H^0 + O^{2-} \rightarrow OH^- + e^-$ 가 되는 경우이다. 이런 경우, H 이온이 H와 같은 super radical ion을 형성하지 않고,  $H^0$ 가  $OH^-$ 로 결합하면서 전자를 발생시키는데 필요한 에너지만 필요하기 때문에 (1)의 경우보다 낮은 2.5 eV의 활성화 에너지가 필요하게 된다. 마지막으로 (3)의 경우에는 치환된  $H^0$ 가 프레임을 구성하고

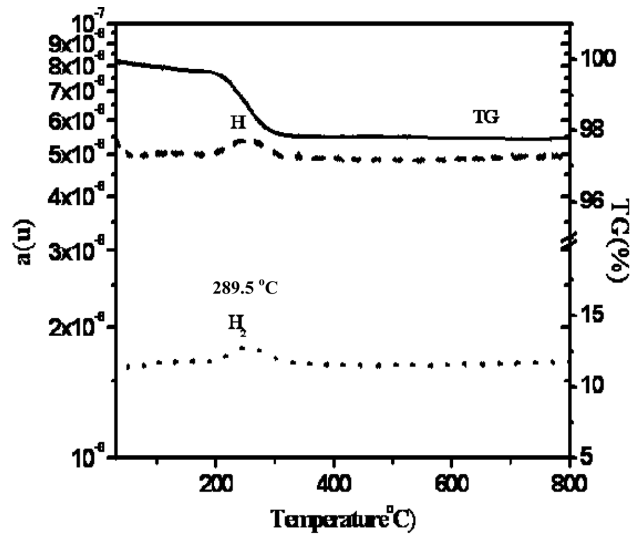


Fig. 6. TG-MS analysis diagram of C12A7:H.

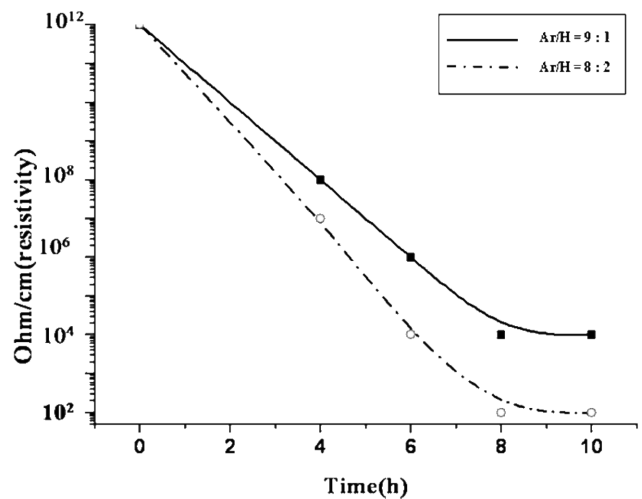


Fig. 7. Electrical resistivity diagram of C12A7:H. Lowest resistivity value of C12A7:H is  $10^2 \Omega \cdot cm$  due to 8 h post-annealed C12A7:H in Ar/H 8 : 2 atmosphere at  $1000^\circ C$ .

있는 산소와 결합하여  $H^0 \rightarrow H^+ + O^{2-} + e^-$ 를 형성하게 되는 상황이다.  $H^0$ 가 전자를 발생시키는 정도의 에너지 만이 필요한 상황이기 때문에 가장 낮은 0.3 eV의 활성화 에너지만이 필요하다[15].

Fig. 6은 C12A7을 Ar/H 8:2 분위기에서 10시간 동안 처리한 분말을 TG-MS 분석을 시행한 결과이다. TG 데이터에서  $289.5^\circ C$ 에서 2%의 질량이 감소하였고 그 부분의 MS 분석에서는 질량 감소가 일어나는 부분에서 H 및  $H_2$ 가 발견되었다. 또한 DTA 분석에서도 역시  $289.5^\circ C$ 에서 발열 반응을 나타내는 것으로 확인되었으므로 C12A7 내의 자유 산소 이온들이  $H^-$  이온으로 충분한 치환이 이루어진 것으로 확인되었다.

Fig. 7 및 Table 2는 C12A7을 각각 9 : 1, 8 : 2의 Ar/H

Table 2  
Electrical resistivity table of post-annealed C12A7:H in Ar/H atmosphere

Material	Processing condition with 1 h UV illumination	Electric resistivity (Ar/H = 9 : 1)	Electric resistivity (Ar/H = 8 : 2)
C12A7 (Not-treated)	-	$\sim 10^{12} \Omega/\text{cm}$	$\sim 10^{12} \Omega/\text{cm}$
C12A7:H powder	Ar/H atmosphere 1000°C/4 h	$\sim 10^8 \Omega/\text{cm}$	$\sim 10^6 \Omega/\text{cm}$
C12A7:H powder	Ar/H atmosphere 1000°C/6 h	$\sim 10^6 \Omega/\text{cm}$	$\sim 10^4 \Omega/\text{cm}$
C12A7:H powder	Ar/H atmosphere 1000°C/8 h	$\sim 10^4 \Omega/\text{cm}$	$\sim 10^2 \Omega/\text{cm}$
C12A7:H powder	Ar/H atmosphere 1000°C/10 h	$\sim 10^4 \Omega/\text{cm}$	$\sim 10^2 \Omega/\text{cm}$

분위기에서 처리 시간을 다르게 하여 치환된 C12A7:H를 UV 처리하여 치환된 H 이온을 활성화 시킨 물질의 전기적 특성을 분석하였다. 아무런 처리도 하지 않았던 C12A7의 비저항 값은  $\sim 10^{12} \Omega/\text{cm}$  정도로 완전한 부도체이다. C3A나 C2A 처럼 C12A7 역시 상온에서 부도체적 성질을 가지고 있다. 하지만 1000°C에서 4시간 동안 Ar/H 분위기에서 후 처리 과정을 진행하자 Ar/H = 9 : 1 C12A7은 비저항 값이  $10^8 \Omega/\text{cm}$ 으로, Ar/H = 8 : 2 경우는  $10^6 \Omega/\text{cm}$ 으로 대폭 감소하였다. 또한, 6시간 처리했을 시에는 비저항 값의 원래의 값보다 약 반, 1/3 수준으로 감소하였고, 8시간 이상 처리한 샘플은 각각  $10^4 \Omega/\text{cm}$ ,  $10^2 \Omega/\text{cm}$ 까지 감소하였다. 수소 처리 시간에 따라 치환된 수소의 양이 달라짐으로 인하여 비저항 값이 수소처리 시간에 비례하여 감소하는 것이 확인되었다.

#### 4. 결 론

마이크로웨이브 연소합성법(Combustion method)를 이용하여 제작된 C12A7 분말을 800~1100°C의 온도에서 하소한 후 XRD로 분석한 결과, 1000°C까지의 XRD 상은 여타의 CA의 상과 혼재되어 있으나, 1100°C에서는 C12A7의 상 만을 나타내었다. TG-DSC 분석에서도 동일한 결과를 보여주었다. 하소 된 C12A7을 1000°C, Ar/H = 9 : 1 및 8 : 2 분위기에서 4~10시간 동안 열처리(post-annealing)과정을 통하여 수소 이온 치환을 진행하였다. 열처리 하지 않은 C12A7의 경우 약  $10^{12} \Omega/\text{cm}$  비저항 값에서, 8시간 이상 처리하였을 경우 9 : 1의 분위기에서 약  $10^4 \Omega/\text{cm}$  과 8 : 2의 분위기에서  $\sim 10^2 \Omega/\text{cm}$ 으로 비저항 값이 감소하였고, TG-MS 분석을 통하여 H 및  $\text{H}_2$  가스가 289.5°C에서 발생하는 것을 확인하였고, 비저항 값의 감소 및 TG-MS 분석을 통한 H 및  $\text{H}_2$  가스의 방출로 확인된 결과, C12A7의 cage 내부로 수소 이온이 잘 치환된 것을 반영한다.

본 실험은 고상반응법을 이용하지 않고 마이크로웨이브 연소합성법을 이용하여 C12A7을 제작하여, 수소 이온 치환이 가능하다는 것을 보여주었다. 이 것은 수소 이온 뿐만 아니라 여타의 할로겐 족 이온( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ )들 뿐만 아니라, 전자의 치환 역시 가능하다는 것을 보여주는

결과로써 C12A7을 전도체로 치환할 수 있는 응용 범위를 넓혔다고 사료된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono, "Light-induced conversion of an insulating refractory oxide into a persistent electronic conductor", *Nature* 419 (2002) 462.
- [2] H. Hosono and Y. Abe, "Occurrence of superoxide radical ion in crystalline  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  prepared via solid-state reactions", *Inorg. Chem.* 26 (1987) 1192.
- [3] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka and H. Hosono, "High-density electron anions in a nanoporous single crystal:  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}](4^+)(4e^-)$ ", *Science* 301 (2003) 626.
- [4] J.A. Imlach, L.S. Dent Glasser and F.P. Glasser, "Excess oxygen and the stability of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Cement Conc. Res.* 1 (1971) 57.
- [5] J. Jeevaratnam and L.S.D. Glasser, "Anion substitution and structure of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 105.
- [6] K. Kurashige, Y. Toda, S. Matsuishi, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, "Czochralski growth of  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  crystals", *Crystal Growth & Design.* 6 (2006) 1602.
- [7] K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, "Modification of sol-gel-derived amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films by F-2 excimer laser irradiation at ambient temperature", *J. Mater. Res.* 17(6) (2002) 1244.
- [8] M. Mazloumi, H. Khalifehzade and S.K. Sadrnezhad, "Alumina nanopowder production from synthetic bayer liquor", *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3654.
- [9] W. Brockner, C. Ehrhardt and M. Gjikaj, "Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in comparison to  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ", *Thermochim. Acta.* 456 (2007) 64.
- [10] M. Thiruchitrabalam, V.R. Palkar and V. Gopinathan, "Hydrolysis of aluminium metal and sol-gel processing of nano alumina", *Mater. Lett.* 58 (2004) 3063.
- [11] Q. Meng, J. Lin, L. Fu, H. Zhang, S. Wang and Y. Zhou, "Sol-gel deposition of calcium silicate red-emitting luminescent films doped with  $\text{Eu}^{3+}$ ", *J. Mater. Chem.* 11 (2001) 3382.
- [12] B.S. Mitchell, "Crystallization and solidification studies in calcia-alumina fibres formed via inviscid melt spinning (IMS)", *Ceramics International* 24 (1998) 67.
- [13] A. Douy and M. Gervais, "Crystallization of amor-

- phous precursors in the calcia-alumina system: a differential scanning calorimetry study”, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 70.
- [14] T. Dong, J. Li, F. Huang, L. Wang, J. Tu, Y. Torimoto, M. Sadakata and Q. Li, “One-step synthesis of phenol by  $O_2$  and  $OH_2$  emission material”, *Chem. Commun.* 21 (2005) 2724.
- [15] P.V. Sushko, A.L. Shluger, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono, “Role of hydrogen atoms in the photoinduced formation of stable electron centers in H-doped  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ”, *Physical Review B* 73 (2006) 045120.
- [16] S.W. Kim, S. Matsuishi, M. Miyakawa, K. Hayashi, M. Hirano and H. Hosono “Fabrication of room temperature-stable  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  electride: a review”, *J. Mater. Sci. Mater Electron.* 18 (2007) S5.