

[研究論文]

ゾル-ゲル法による マイエナイト(Ca₁₂Al₁₄O₃₃)の合成 ——材料分析室利用研究成果、その XXVII(3)——

竹本稔・紅野祥希・中沢馨司郎

応用化学科

Synthesis of Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) by Some Sol-Gel Methods --Research works accomplished by using materials analysis facilities: XXVII(3)--

Minoru TAKEMOTO, Yoshiki KONO, Keishiro NAKAZAWA

Abstract

Synthesis of Mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) was tried by some sol-gel methods using calcium nitrate tetrahydrate or calcium 2-ethylhexanoate as a calcium source and aluminum-*iso*-propoxide or aluminum-*sec*-butoxide as an aluminum source. Atmosphere during sintering affected the synthesis of Ca₁₂Al₁₄O₃₃. The yield of Ca₁₂Al₁₄O₃₃ after sintering in air was higher than that after sintering in O₂. It was found that the yield tended to become higher, when using calcium 2-ethylhexanoate synthesized from calcium acetate monohydrate and 2-ethylhexanoic acid and aluminum-*iso*-propoxide.

Keywords: sol-gel method, mayenite, X-ray diffraction

1. はじめに

酸化カルシウム CaO と酸化アルミニウム Al₂O₃ の 2 元系化合物の 1 つ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ (12CaO・7Al₂O₃, または C12A7 呼ばれる) は鉱物名マイエナイトとして天然に産出し、また、CaO と Al₂O₃ を原料に用い、固相反応によって人工的に合成できる化合物である[1]。Ca₁₂Al₁₄O₃₃ は Ca²⁺、Al³⁺、O²⁻によって構成されるケージ状の構造体が 3 次元的に連結し、ケージ 6 個のうち 1 個の割合でケージ内に O²⁻が 1 個取り込まれた結晶構造を持つ[2]。Ca₁₂Al₁₄O₃₃ は古くからセメント材料として利用されてきたが、ケージ内に取り込まれた O²⁻はケージに緩く束縛されているため高速で移動できる。このことによって、Ca₁₂Al₁₄O₃₃ は高い酸化物イオン導電性を示す[3]。ケージ中の O²⁻イオンは他の陰イオンで置換することができる。H⁺イオンで置換すると、紫外線の照射によって永続的な電気伝導性が現れる[4]。また電子で置換すると室温で安定なエレクトライド(電子化物)となり、金属的電気伝導性[5]や超伝導性[6]が現れる。

以上のように、陰イオン置換によりさまざまな電子物性を示すことが近年次々に明らかにされてきた。これらのさまざまな電子物性を広く応用するためには、サイズや形態

の制御が可能な合成方法を開発する必要がある。溶液を経由した合成方法はそれらを可能にする方法であり、かつ、一般的に固相反応よりも、より低温で目的の物質を合成できるため、異種の材料との複合化への発展も期待できる。溶液を経由する合成方法の 1 つにゾル-ゲル法がある。ゾル-ゲル法による Ca₁₂Al₁₄O₃₃ の合成の報告についてはいくつかあり、使用している原料によって分類すると、次の 3 つにまとめられる。

- (1) 硝酸カルシウムとアルミニウム-*sec*-ブトキシドを含み、溶媒を 2-メトキシエタノールとする溶液を乾燥後、酸素中 900 °C で加熱する[7]。
- (2) 金属カルシウムと 2-エチルヘキサン酸との反応によって得られる 2-エチルヘキサン酸カルシウムとアルミニウム-*iso*-プロポキシドを含み、溶媒を 2-メトキシエタノールとする溶液を乾燥後、空气中、450 °C で加熱する[8]。
- (3) 硝酸カルシウムと硝酸アルミニウムを溶解させた水溶液にクエン酸、エチレングリコールを加え、加熱してゲルを得る。このゲルを酸素中 900 °C 以上の温度で加熱[9]、または、空气中あるいは 4% H₂/96% N₂ の混合ガス中 850 °C 以上の温度で加熱する[10]。

溶液を経由する金属酸化物の合成では、金属源の選択、温度や雰囲気などの焼成条件の設定が合成の成否に関わるほど重要になることがある。上に記したように、ゾルゲル法による $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の合成においては、さまざまな合成条件の設定が可能のように思えるが、上記(1)と(2)に基づいた実験を行ったところ、十分な再現性が得られなかった。そこで本研究では上記(1)と(2)の方法について $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成過程を追跡しながら検討を行い、それらを発展・改良した。

2. 実験方法

本実験では次に記すように、溶液 1 から溶液 4 の 4 種類の溶液を調製し、乾燥、焼成を行って試料を得た。

溶液 1 は文献[7]にならない、カルシウム原料として硝酸カルシウム四水和物 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム原料としてアルミニウムトリ-*sec*-ブトキシド $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ を用い、次の手順で調製した。30 mL の 2-メトキシエタノールを溶媒とし、硝酸(69%)を 1 mL 加え、 $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ を 1.725 g 溶解させた。これに $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 1.4247 g を加えて溶解させ、Ca と Al がモル比で 6 : 7 で含まれる透明な溶液を得た。

溶液 2 はカルシウム原料として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用い、アルミニウム原料としてアルミニウムトリ-*iso*-プロポキシド $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ を用いた。Ca と Al がモル比で 6 : 7 で含まれるよう、溶液 1 と同様の手順で調整し、透明な溶液を得た。なお、この溶液は溶液 1 において、Al 原料を $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ から $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ に替えたものに相当する。

溶液 3 は文献[8]にならない調整した。文献[8]では溶媒として 2-メトキシエタノールを用い、その溶媒中で金属カルシウムと 2-エチルヘキサン酸とを反応させ、2-エチルヘキサン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ の 2-メトキシエタノール溶液を調整している。ここではカルシウム原料として市販の $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ 、アルミニウム原料として $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ を用いた。2-メトキシエタノール 8 mL にアセチルアセトン 5.6 mL を加え、これに $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ 0.3645 g を加え加熱して溶解させた。冷却後、 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ 0.5045 g と 2-メトキシエタノール 16 mL 加えた。最終的に Ca と Al がモル比で 6 : 7 で含まれる白濁した液を得た。

溶液 4 はカルシウム原料として酢酸カルシウム一水和物 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、アルミニウム原料として $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ を用いた。まず、30 mL の 2-メトキシエタノールを溶媒とし、アセチルアセトン 1 mL を加え、これに $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ を 1.0736 g 加え、加熱して溶解させた。これとは別に、2-エチルヘキサン酸 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ 16 mL に $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.7617 g を加え、加熱して溶解させ、 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ を含む溶液を調整した。この Ca を含む溶液に、先の Al を含む溶液を加えて混合し、Ca と Al をモル比で 6 : 7 で含む透明な溶液を得た。

これらの調製した溶液を空气中で乾燥させた。一部についてはさらに空气中で 350 °C ないし 450 °C で加熱して前

駆体を得た。そして空气中または酸素中で温度を上げながら繰り返し焼成した。得られた試料の粉末 X 線回折測定を行い、焼成温度の上昇に伴う生成相の変化を追跡した。

3. 実験結果と考察

図 1(a)に溶液 1 を 230 °C で乾燥後、200 mLmin⁻¹ の酸素気流中、900 °C で 2 h 焼成して得られた試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。前記の通り、この溶液は文献[7]にならって調整したものであり、さらに焼成条件は文献[7]において $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成する条件と同じである。目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成は確認されず、文献[7]の結果を再現することができなかった。 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (図中△、PDF #38-1429) と $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (図中□、PDF #11-0357) が生成相として確認され、また、未同定の回折ピークが数多く検出された。図 1(b)に溶液 2 を 230 °C で乾燥後、酸素中、900 °C で 2 h 焼成して得られた試料の粉末 X 線回折測定結果を示す。図 1(a)と同様目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成は確認されず、 CaAl_2O_4 (図中▽、PDF #23-1036)、および $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (図中△、PDF #38-1429) が生成相として確認された。

$\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ の 2 成分系状態図については、乾燥した雰囲気中で調べられた図[11]と湿潤環境で調べられた図[12]の 2 種類が報告されている。前者では中間の化合物として $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 CaAl_2O_4 、 CaAl_4O_7 、 $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ の 4 つが存在し、本研究で目的としている $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ は存在しない。後者では中間の化合物として、先に挙げた 4 つの化合物に加えて $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の存在が示されている。前記の通り、図 1 は 200 mLmin⁻¹ の酸素気流中で焼成して得られた試料の測定結果である。酸素気流により試料は湿気の少ない環境で焼成されたことになる。このため $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成が抑

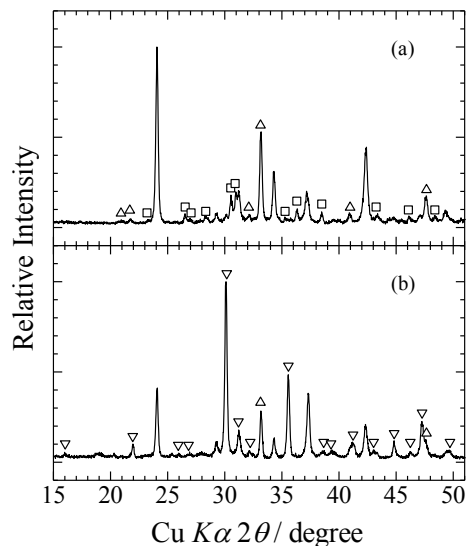


図 1 溶液 1 から得られた試料(a)、および溶液 2 から得られた試料(b)の粉末線回折測定結果。試料はいずれも溶液の乾燥物を酸素中 900 °C で 2 h 焼成して得られた。△ : $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、□ : $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ 、▽ : CaAl_2O_4

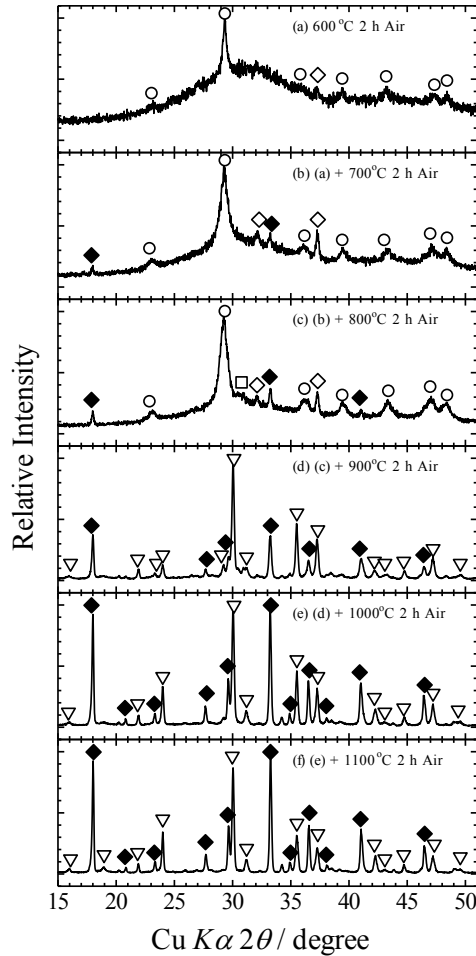


図2 溶液1から得られた前駆体を空气中、温度を上げながら2hの焼成を繰り返すことによって得られた試料の粉末X線回折測定結果。○ : CaCO_3 、◇ : CaO 、◆ : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、□ : $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ 、▽ : CaAl_2O_4

制されたのではないかと考えられる。実際に、合成した $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ を湿気のない環境で高温にさらすと分解するという現象が見出されている[13]。そこで次の実験より、加熱は大気中で行うことにした。

溶液1について、乾燥後、空气中350 °Cで加熱して前駆体を得た。この前駆体を空气中で温度を上げながら繰り返し焼成を行い、生成相の変化を追跡した。その結果を図2に示す。600 °Cでは(a)、 CaCO_3 (カルサイト、図中○、PDF #5-0586)のみが検出された。これを700 °Cで焼成すると(b)、主相は CaCO_3 であるが、少量の CaO (図中◇、PDF #37-1497)とともに少量の目的物質 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (図中◆、PDF #48-1882)の生成が確認された。引き続き800 °Cで焼成すると(c)、新たに $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ が少量共存し、計4相が共存する試料が得られた。目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成比は700 °Cの時と比較して若干増加している。さらに900 °Cで焼成すると(d)、主相は CaAl_2O_4 (図中▽ : PDF #23-1036)となり、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成比はさらに増加した。続けて1000 °C (e)、そして1100 °C (f)で焼成した。1000 °Cで

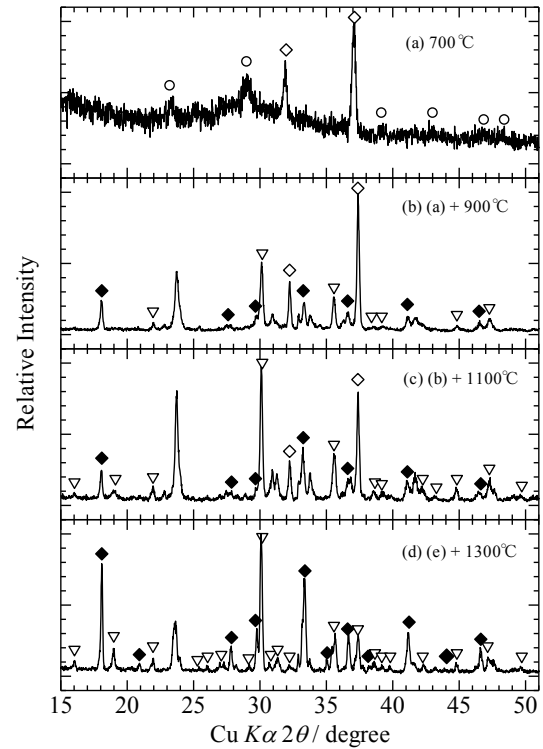


図3 溶液3を乾燥後、空气中で温度を上げながら繰り返し焼成して得られた試料の粉末X線回折測定結果。○ : CaCO_3 、◇ : CaO 、◆ : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、▽ : CaAl_2O_4

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が主相となったが、1100 °Cで焼成しても単一相とはならなかった。図1(a)と図2(b)~(d)を比較すると、Caを含む原料として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を、Alを含む原料として $\text{Al}(\text{O-sec-Bu})_3$ を使用した場合、酸素中よりも空气中で焼成した方が目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成しやすいと推測された。特に空气中での焼成で700 °Cという低温で焼成することにより、微量とはいえ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成したことは注目に値する。

Caを含む原料として $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ 、Alを含む原料として $\text{Al}(\text{O-iso-Pr})_3$ を用いて得られた溶液3を乾燥後、空气中で温度を上げながら繰り返し焼成した。得られた試料の粉末X線回折測定結果を図3に示す。700 °Cでは(a)、 CaO (図中◇)と CaCO_3 (カルサイト、図中○)のみが検出され、目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成は確認されなかった。これを900 °Cで焼成すると(b)、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成した。ただし、 CaO (図中◇)が最も多く生成し、次いで CaAl_2O_4 (図中▽)が多く生成した。1100 °Cで焼成すると(c)、 CaO の減少とともに CaAl_2O_4 と $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の生成量が増加するよう見える。1300 °Cで焼成すると(d)、 CaO は消失し、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の相対的な生成量は増加したものの単一相には至らなかった。

「2. 実験方法」の節で記したように、ここで使用した溶液3は透明ではなく、白濁していた。これは市販の2-エチルヘキサン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ が溶媒の2-メト

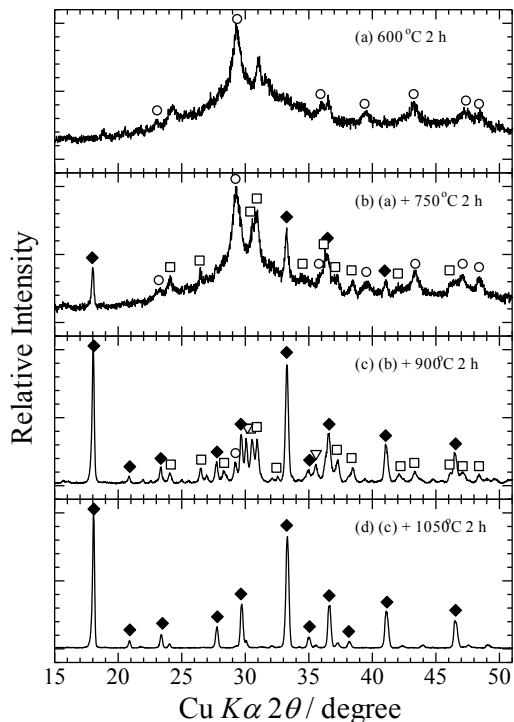


図 4 溶液 4 を乾燥後、空气中で温度を上げながら繰り返し焼成して得られた試料の粉末 X 線回折測定結果。○ : CaCO_3 、◇ : CaO 、◆ : $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ 、□ : $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ 、▽ : CaAl_2O_4

キシエタノールに溶解しなかったことによる。図 3 と図 2 と比較してみると、 1100°C で焼成しても、 CaO が残存していることが注目される。溶解しなかった $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ が粒子状で溶液中に残存したため、 Al との反応に時間を要し、焼成の過程で CaCO_3 粒子、そして CaO 粒子として残存したことが考えられる。

カルシウムを含む無機化合物をゾル-ゲル法で合成する際に 2-エチルヘキサン酸カルシウム $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ はしばしば使用されるが、比較的高価な試薬である。金属カルシウムと 2-エチルヘキサン酸との反応[8]、あるいは酸化カルシウムと 2-エチルヘキサン酸との反応[14]による $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ の合成例が報告されている。本研究では前節で記したように、酢酸カルシウム一水和物 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ と 2-エチルヘキサン酸との反応により得られた $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ を用い、溶液 4 を調整した。これを乾燥後、空气中で温度を上げながら繰り返し焼成した。得られた試料の粉末 X 線回折測定結果を図 4 に示す。 600°C で焼成すると(a)、 CaCO_3 (図中○)の生成、および未同定の物質の存在が確認された。これを 750°C で焼成すると(b)、 CaCO_3 は残存するものの、目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ (図中◆)の生成が確認された。また、 $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (図中□)の共存が確認された。さらに 900°C で焼成すると(c)、目的の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が主相となり、 1050°C で焼成すると(d)、ほぼ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の単一相となった。図 4(b)と図 2(c)とを比較すると、 Ca

を含む原料として $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を用いたとき(溶液 1)よりも、 $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ を用いたとき(溶液 4)の方が、より低温で多量の目的物質 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が得られている。

CaCO_3 と Al_2O_3 との固相反応において、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成する過程で生成する中間相を調べた報告[13]がある。それによれば、 $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ の生成を経由して $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成すると考えられる。実際、本研究の中で溶液 4 を用いたとき、図 4(b)に示すように 750°C で比較的多量の $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ が生成しており、その後の、より高温での焼成(図 4(c)および(d))により、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が多量に生成している。この $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ は準安定相であり、その生成条件については詳しいことは分かっていないが、これを効果的に生成させることができれば、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ をより低温で多量に合成できるのではないかと推測される。

固相反応法による $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の合成では一般に高温・長時間の焼成が必要である。例えば、 CaCO_3 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を原料に用いた場合、 1350°C で 30 h の加熱によって、ほぼ単一相の $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が得られる[1]。その合成条件と比較して、本研究の 2-エチルヘキサン酸カルシウムを原料として用いる方法は既報の方法と同様、より低温・短時間で $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が合成できる方法であり、さまざまな応用への展開が期待される。

4. まとめ

本研究ではゾル-ゲル法により $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ の合成を試みた。さまざまな原料や溶媒の組み合わせ、焼成温度や焼成時の雰囲気等をさまざまに設定して実験を行った。通常の金属酸化物の合成と同様、原料や溶媒の選択は合成される化合物へ影響した。2-エチルヘキサン酸カルシウムとアルミニウム-*iso*-プロポキシドの原料の組み合わせにすると、より低温で $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成しやすくなることが分かった。焼成時の条件も同様に影響し、酸素中よりも空气中で焼成した方が、 $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ が生成しやすいと考えられる結果を得た。

参考文献

- [1] M. Ruzsak, S. Witkowski, P. Pietrzyk, A. Kotarba, and Z. Sojka, The Role of Intermediate Calcium Aluminate Phases in Solid State Synthesis of Mayenite ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), *Functional Materials Letters* 4, 183, (2011).
- [2] A. Stys, I. Kaiser-Bischoff, H. Boysen, M. Lerch, M. Hölzel, and A. Senyshin, Neutronenbeugungsuntersuchungen am schnellen Sauerstoffionenleiter Mayenit ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$), *Z. Anorg. Alleg. Chem.* 632, 2136, (2006).
- [3] J. T. S. Irvine, M. Lacerda, and A. R. West, Oxide ion conductivity in $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, *Mat. Res. Bull.* 23, 1033, (1988).
- [4] 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, 462

- (2002).
- [5] 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: [Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(4e⁻), *Science* 301, 626, (2003).
- [6] M. Miyakawa, S. W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, and H. Hosono, Superconductivity in an Inorganic Electride 12CaO·7Al₂O₃:e⁻, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 7270, (2007).
- [7] N. Sakamoto, M. Hori, Y. Matsuyama, N. Wakiya, and H. Suzuki, Oxygen-Enhanced Crystallization of Solution-Derived 12CaO·7Al₂O₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 92, S189, (2009).
- [8] P. M. Chavhan, A. Sharma, R. K. Sharma, G. Singh, and N. K. Kaushik, Dip coated 12CaO·7Al₂O₃ thin film through sol-gel process using metal alkoxide, *Thin Solid Films* 519, 18, (2010).
- [9] L. Gong, Z. Lin, S. Ning, J. Sun, J. Shen, Y. Torimoto, and Q. Li, Synthesis and characteristics of the C12A7-O⁻ nanoparticles by citric acid sol-gel combustion method, *Mater. Lett.* 64, 1322, (2010).
- [10] S. N. Ude, C. J. Rawn, R. A. Peascoe, M. J. Kirkham, G. L. Jones, and E. A. Payzant, High temperature X-ray studies of mayenite synthesized using the citrate sol-gel method, *Ceram. Int.* 40, 1117, (2014).
- [11] R. W. Nurse, J. H. Welch, and A. J. Majumdar, The CaO-Al₂O₃ System in a Moisture-Free Atmosphere, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 64, 409, (1965).
- [12] A. K. Chatterjee and G. I. Zhmoidin, The Phase Equilibrium Diagram of the System CaO-Al₂O₃-CaF₂, *J. Mater. Sci.* 7, 93, (1972).
- [13] J-P. Eufinger, A. Schmidt, M. Lerch and J. Janek, Novel anion conductors - conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion-substituted mayenite-type cage compounds C₁₂A₇:X (X = O, OH, Cl, F, CN, S, N), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, 6844, (2015).
- [14] A. P. Rodriguez, M. Inoue, T. Tanaka, M. Miyake, A. M. Sfer, E. Kishimoto, H. Tsujigiwa, R. S. Rivera, and H. Nagatsuka, Effect of CaTiO₃-CaCO₃ prepared by alkoxide method on cell response, *J. Biomed. Mater. Res. A*, 93A, 297, (2009).