

Molten-salt 방법에 의해 합성되는 판상형 알루미나 분말의 입성장 거동에 미치는 Salt의 영향

김보연*** · 이윤주* · 김수룡* · 권우택* · 신동근* · 김영희*,† · 최덕균**

*한국세라믹기술원 에너지효율소재팀
08516 서울 금천구 디지털로 10길 77
**한양대학교 신소재공학과
04763 서울 성동구 왕십리로 222

(2014년 11월 15일 접수, 2014년 12월 9일 수정본 접수, 2014년 12월 15일 채택)

Effect of Salt on Crystal Growth of Plate-like Alumina Particles by Molten-salt Method

Bo Yeon Kim***, Yoon Joo Lee*, Soo Ryong Kim*, Woo Teck Kwon*, Dong-geun Shin*, Younghee Kim**† and Duck Kyun Choi**

*Energy Efficient Material Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
77 Digital-ro, 10-gil, Geumcheonon-gu, Seoul 08516, Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, 222 Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea
(Received 15 November 2014; Received in revised form 9 December 2014; accepted 15 December 2014)

요 약

일반적으로 결정은 계면에 따라 그 성장속도가 다르기 때문에 계면의 성장을 제어함으로써 다양한 형태의 결정입자를 얻는 것이 가능하다. 알루미나의 경우 산업적 이용범위가 다양해지고 있어, 다양한 크기 또는 종횡비가 다른 다양한 형상의 분말이 요구되기도 한다. 용융염(molten-salt)을 이용하여 세라믹 입자를 성장시킬 경우, 800~900 °C 이상에서 용융되는 salt의 조건을 변화함으로써 세라믹 입자의 결정 성장 방향을 제어할 수 있는데, 알루미나의 경우 주로 판상형으로 입자가 성장하게 되며, 이때 salt의 ionic strength에 따라 판상형으로 성장하는 결정의 성장 속도를 제어하는 것이 가능하다. 본 연구에서는 NaCl, Na₂SO₄, Na₃SO₄를 이용하여 ionic strength가 다른 다양한 salt 조건에서 알루미나 입자를 성장시켰으며, 이들이 알루미나 결정 성장에 미치는 영향과 온도, 농도 변화에 따라 형성되는 알루미나의 크기 및 형상의 변화에 관하여 연구하였다.

Abstract – Alumina powder have been expanded its application in industry and required to control its morphology such as powder size and aspect ratio of single particle. It can be synthesized by molten - salt method which is possible to obtain various shapes of ceramic particles by controlling the growth direction because each crystal face has different growth rate. In this study, various combinations of salts such as NaCl, Na₂SO₄, Na₃PO₄ and their mixture were used for control the growth of plate like alumina particle from the initial stage of synthesis because salt having different ionic strength can control the growth direction of ceramic particle under its melting condition around 800~900 °C, and growth behavior of plate-like alumina particle with different reaction conditions such as temperature and concentration on the crystal size and shape was studied.

Key words: Alumina, Molten-salt Method, Crystal Growth, Plate-like Particle

1. 서 론

알루미나는 뛰어난 기계적 강도와 높은 내마모성, 내열성에 기인하여 내마모재, 촉매담체, 필터 등 사용범위가 광범위하다. 이로 인해 원료로 사용되고 있는 알루미나 분말의 산업적 이용범위도 다양

해지고 있는데, 특히 판상형 알루미나 입자의 경우 코스메틱, 페인트, 플라스틱 등의 안료 혹은 필러로 사용되어 심미적 효과를 부여하는 용도로도 개발되고 있다[1-3]. 뿐만 아니라 전산모사 연구 분야에서는 전복접질 구조를 모방한 복합체 구조를 재현하기 위하여 판상형 알루미나를 사용하고 있으며, 다양한 크기 또는 다양한 종횡비의 입자를 필요로 하고 있다[4-6].

세라믹 분말은 그 종류에 따라 molten-salt 방법, 수열합성법 등으로 제조가 가능하며 합성 조건에 따라 다양한 형태의 입자를 얻을 수 있다. 특히, 결정의 성장은 결정면에 따라 그 성장 속도가 다르기 때문에 계면의 성장 속도를 조절함으로써 다양한 형상의 입자 설계가 가능

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: yhkocim@kicet.re.kr

‡이 논문은 한양대학교 배성열 교수의 정년을 기념하여 투고되었습니다.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하다. CaCO_3 , Fe_2O_3 또는 ZnO 등은 수열방법에 의해 합성을 하게 되는 경우, pH, 온도, 압력 등의 조건을 변화시켜 계면의 성장 속도를 선택적으로 조절하는 것이 가능한데[7-10], 알루미늄 역시 molten salt 방법, 수열합성법 등으로 제조가 가능하므로 다양한 형태의 결정질 알루미늄 분말을 제조할 수 있다.[11-14] Molten-salt 방법은 용융 온도가 낮은 salt를 이용하여 세라믹 입자의 결정을 성장시키는 방법인데, salt의 ionic strength 차이에 의하여 세라믹 입자의 성장시 결정면의 성장 속도를 조절할 수 있다. 이와 관련하여 L. Zhu 등은 NaCl , KCl , Na_3PO_4 를 이용하여 판상형 알루미늄을 제조하였으며[15,16], S. Hashimoto 등은 Na_2SO_4 를 사용하여 판상형 알루미늄 입자를 제조하였다[17]. 이들 연구 결과에 의하면 상기 salt를 이용하여 1000 °C 이상의 열처리 범위에서 판상형의 결정성 알루미늄 입자를 합성하는 것이 가능하다.

하지만 salt의 ionic strength의 차이에 따라 형성되는 판상형 입자의 크기나 중형비를 결정하는데 미치는 영향이 구체적으로 소개된 바 없다. 이에, 본 연구에서는 세가지 salt 조건과 γ -상의 알루미늄을 출발물질로 사용하여 판상형 알루미늄을 제조하고, 반응농도와 시간, 온도 등이 알루미늄 입자의 결정성장에 미치는 영향을 확인하였다.

2. 실험방법

출발물질로 사용된 γ -상의 알루미늄은 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\sim 18\text{H}_2\text{O}$ (51~57.5%, Junsei Chemical Co., Ltd) 또는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (63%, Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd)를 300~550 °C에서 하소한 후 900 °C에서 열처리하여 준비하였다. Salt의 종류는 세 가지 조건으로 하였는데, NaCl (Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd)과 KCl (99.5%, Yakuri Pure Chemicals Co., Ltd) 1:2 혼합 salt와 Na_2SO_4 (> 99%, Sigma Aldrich), Na_2SO_4 와 Na_3PO_4 (> 99%, Sigma Aldrich) 혼합 salt를 각각 사용하였다. Na_2SO_4 와 Na_3PO_4 혼합 salt의 경우, Na_3PO_4 의 첨가량은 0.5 wt%로 한정하였다.

출발물질인 γ -상의 알루미늄과 salt는 무게비 3 : 8 조건으로 아케이드 모르타르를 이용하여 hand milling으로 혼합하였다. 일부의 조건 (seed effect test)에 대해서는 13 nm 크기의 α -상의 알루미늄(99.8% trace metals basis, Sigma-Aldrich)를 seed로 사용하였는데, 출발물질에 대하여 0.5 wt%가 되게 첨가하였다. 알루미늄 출발물질과 salt의 혼합물은 1000~1200 °C 범위에서 1시간 동안 열처리를 진행하였으며, 반응이 종료된 분말은 따뜻한 1 M-HCl 용액과 증류수를 이용하여 3회 세척하고 필터링 하였다. 세척이 완료된 알루미늄 분말은 60 °C에서 24시간 건조하였다.

수득된 분말에 대해서는 X-선 회절분석기(P/MAX 2200V/PC, Rigaku Corp.)를 이용하여 알루미늄 결정 형성 여부를 확인하였으며, FE-SEM(JSM-6700F, JEOL)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다. 그리고, 입도분석기(LA-950A2, HORIBA)를 사용하여 각각의 조건에서 합성된 알루미늄 분말의 입도 분포를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Seed 효과

합성에 앞서 출발물질의 특성 평가를 먼저 진행하였다. Fig. 1(a)와 (b)는 각각 900 °C에서 열처리를 한 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 의 X-선 회

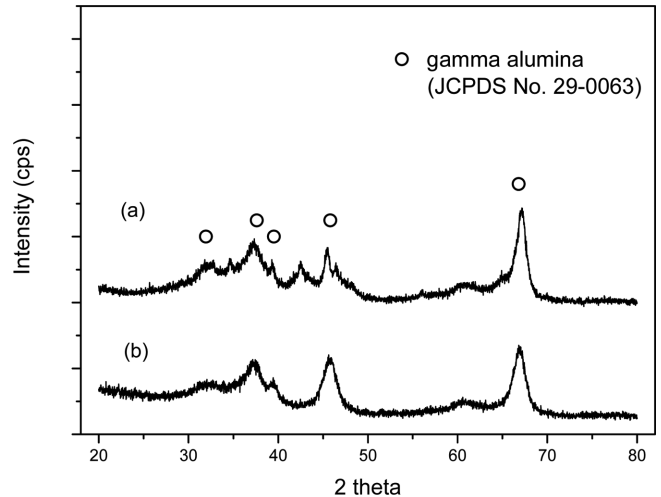


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of γ -alumina which were prepared by heat treatment of (a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, and (b) $\text{Al}(\text{OH})_3$.

절분석 결과를 나타내었다. 두 종류의 물질 모두 broad한 spectra를 보이고는 있으나 37.6°, 45.8°, 66.8° 위치에서 뚜렷한 회절 피크를 확인할 수 있었다. 이는 γ -상의 알루미늄(JCPDS card no. 29-0063)에 해당하는 것으로, 상기 두 종류의 초기물질은 모두 900 °C 영역에서 나노 결정질의 γ -상의 알루미늄을 형성하였음을 보여주고 있다. 본 연구에서는 초기 물질로 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 사용하였는데, 이들은 종류에 관계없이 열처리 과정에서 γ -상의 알루미늄으로 전환되므로 초기물질에 대한 영향성은 배제하였다.

먼저 열처리하여 얻어진 γ -상의 알루미늄을 이용하여 NaCl - KCl 조건에서 seed 유무에 따른 차이를 확인하였다. Fig. 2는 seed를 첨가하지 않은 경우 또는 α -상 알루미늄을 seed로 사용하였을 때, 1000 °C에서 열처리하여 얻어진 시료에 대한 SEM 이미지를 보여주

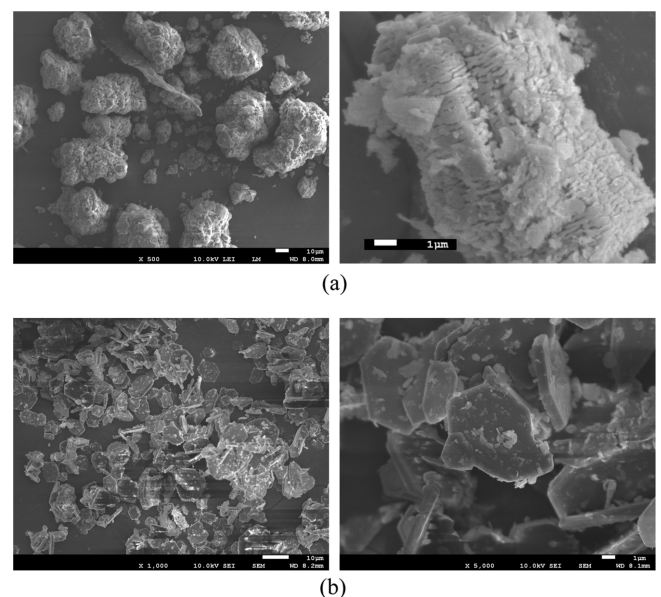


Fig. 2. SEM images of alumina particles which were grown (a) without seed, and (b) using α -phase alumina seed in NaCl - KCl mixture.

고 있다. 이때 출발원료(γ -상 알루미늄)와 salt와의 혼합비는 3 : 8이었다. Seed를 첨가하지 않은 경우 수십 μm 크기의 응집된 비정형 입자를 확인할 수 있었고(Fig. 2(a)), 이를 고배율로 관찰하여 보면 조립의 판상형 입자들이 층을 형성하고 있었다. 반면, 13 nm 크기의 α -상 알루미늄 입자를 seed로 첨가하여 합성을 유도 한 경우에는 Fig. 2 (b)와 같이 크기가 10 μm 이상인 판상의 알루미늄 입자가 형성되었다. 이는 NaCl-KCl 조건에서는 고온 안정상인 α -상의 seed로부터 결정 성장이 진행되면서 γ -상의 알루미늄이 단지 source로 작용을 하게 되는 반면, seed가 존재하지 않는 경우에는 γ -상의 알루미늄이 source이자 seed 역할을 하게 되는데, 이때 일부의 입자가 선택적으로 크게 성장하기 보다는 다수의 seed가 유사한 성장 속도를 가지고 결정 성장이 되면서 층상형을 이루게 되는 것으로 예상된다. 이 때문에 α -상의 seed가 존재하는 경우 10 μm 크기의 단일 입자로 성장할 수 있었으나 seed가 존재하지 않는 경우에는 거대입자로 성장하지 못하고 조립의 판상형 입자 입자가 층상을 이루면서 응집 분말을 형성하게 된 것으로 확인되었다.

반면, Na_2SO_4 를 salt로 사용한 경우 seed의 첨가 여부에 관계 없이 판상 입자로 성장하였을 뿐만 아니라 입자의 크기 역시 두 조건 모두 유사하게 나타났다(Fig. 3). 출발물질로 사용된 γ -상의 알루미늄은 잘 알려진 바와 같이 판상형으로 성장하는 결정구조인데, $\text{Na}_2(\text{SO}_4)$ 조건에서는 출발물질인 γ -알루미늄이 seed 역할을 할 때에 NaCl-KCl 조건과는 다르게 입성장 속도가 늦어져 거대 입자로 성장을 할 수 있는 것으로 보인다. Fig. 2(b)와 3(a)에서 판상형 입자 표면에 1 μm 미만의 작은 입자들이 관찰되는데, 이러한 현상은 합성이 완료된 후 세척 과정에서 salt가 완전히 세척되지 않았을 경우 종종 발생하는 문제로 판상 입자의 결정성이나 형상에는 영향이 없었다.

Fig. 4는 seed를 첨가한 NaCl-KCl 조건에서 형성된 알루미늄과 seed의 첨가 없이 Na_2SO_4 에서 형성된 알루미늄 입자의 X-선 회절분석 결과로 모두 α -상의 알루미늄 회절 피크(JCPDS No. 04-0800)와 일치하였다. 다만, Fig. 2와 3에서 확인한 SEM 결과에 의하면 salt의 종류에 따라 알루미늄 결정의 형성에 미치는 seed의 효과는 매우 상이

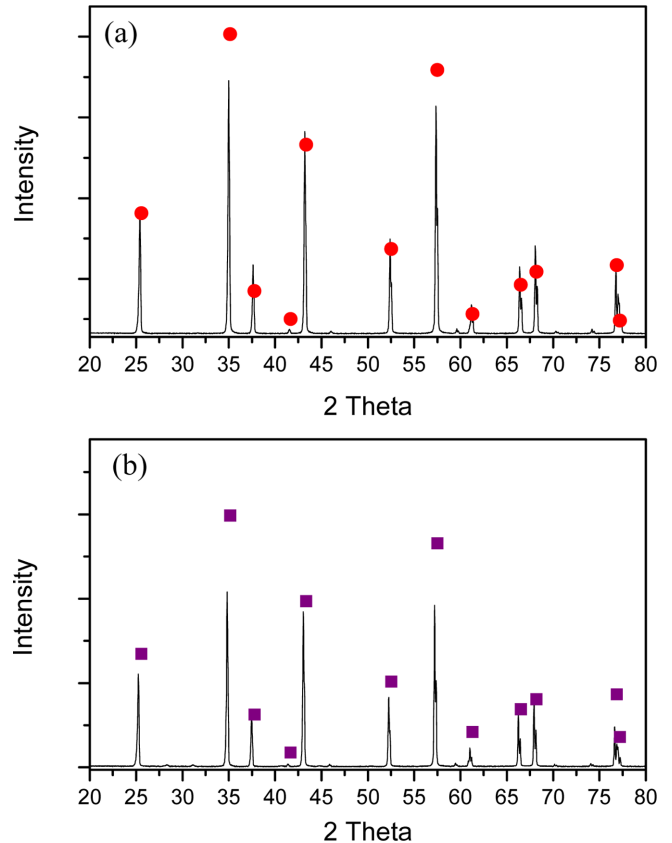


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of alumina particles which were obtained at 1000 °C using salts such as (a) NaCl and KCl mixture, and (b) Na_2SO_4 .

하였다. 결정은 성장면에 따라 표면에 노출되는 원자의 밀도가 다르고, 이로 인하여 각 면에 따라 polarity가 다르다. 이 때문에 용융시 이온으로 해리되는 salt는 ionic strength에 따라 각 결정의 면에서 다른 밀도로 존재하게 되고 이로 인하여 결정 면에 따라 입자의 성장 속도를 제어할 수 있게 된다. 상기 salt는 각각 Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} 로 이온화되며, 이들의 ionic strength는 $\text{Na}^+ < \text{K}^+$, $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-}$ 로 구분될 수 있다. NaCl-KCl은 Na_2SO_4 에 비하여 cationic strength는 크나 anionic strength가 낮는데, 이 경우 α -상의 seed가 존재하여야 알루미늄 결정이 판상의 큰 입자로 성장하는데 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반면 anionic strength가 상대적으로 높은 Na_2SO_4 salt의 경우 seed의 존재에 관계없이 판상의 α -상 알루미늄을 형성할 수 있었다.

3-2. 반응농도

본 연구에서 반응 농도란 출발물질과 salt의 혼합 비율을 조절한 것으로, Na_2SO_4 에 대한 γ -상의 알루미늄 무게비가 3 : 5, 3 : 8, 그리고 3 : 10이 되도록 조절하여 출발물질의 농도에 따른 판상 알루미늄 입자의 성장거동을 확인하였다. 앞서 확인한 바와 같이 혼합비가 3 : 8인 경우 평균 입경은 12 μm 이었으며(Fig. 5), 이보다 반응 농도가 높은 3 : 5 조건의 경우에는 입자의 크기가 10 μm 로 작아졌다. 이러한 결과는 각각의 농도 조건에서 얻어진 분말의 SEM 이미지와 일치하였다(Fig. 6). 이는 농도가 높을수록 seed의 수가 상대적으로 많아지게 되므로 오히려 알루미늄 입자가 크게 성장하는 것을 방해하는 요인으로 작용한 것이다.

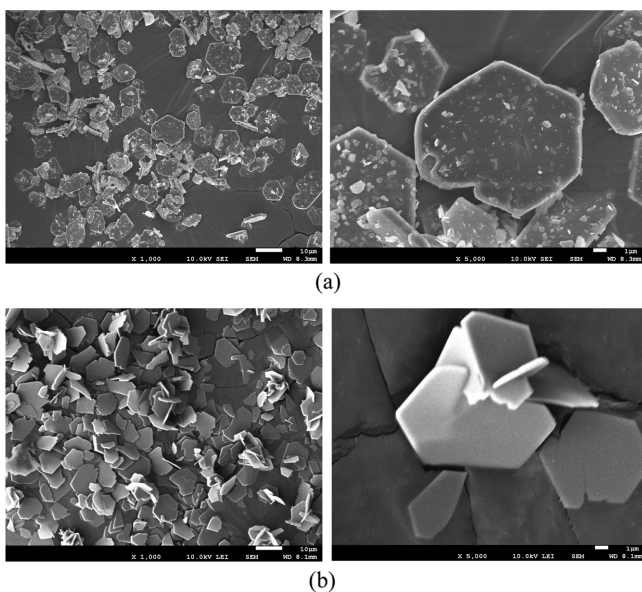


Fig. 3. SEM images of alumina particles which were grown (a) without seed, and (b) using α -phase alumina seed in Na_2SO_4 .

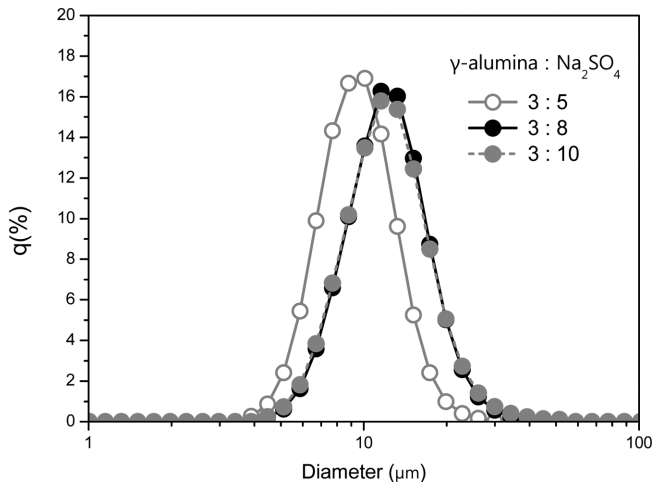


Fig. 5. Particle size distribution analysis results of alumina particles which were prepared with different weight ratio of γ -alumina to Na_2SO_4 .

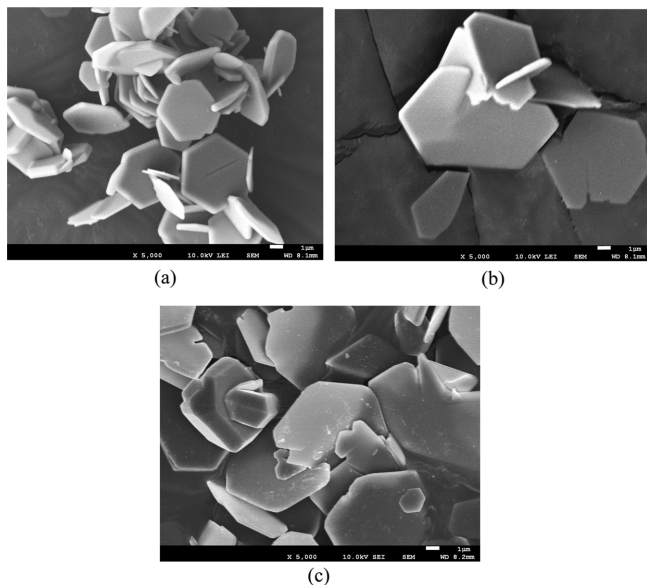


Fig. 6. SEM images of alumina particles which were synthesized using γ -alumina in different weight ratio to Na_2SO_4 ; (a) 3:5, (b) 3:8, and (c) 3:10.

그러나, 농도를 낮추게 되는 경우(3 : 10 조건) 평균 입경이 $12\ \mu\text{m}$ 로 3 : 5 조건과 비교하면 입자의 크기에는 변화가 없었다. 뿐만 아니라 입자의 크기와 형태에도 큰 변화가 없는 것으로 보아 입성장에 영향을 미칠 수 있는 출발 물질의 농도 범위는 약 37 wt%(3 : 5 조건) 이하이며, 이 때 형성되는 판상형 입자의 크기는 $12\ \mu\text{m}$ 이하로 조절할 수 있음을 확인하였다.

3-3. 반응 온도

NaCl-KCl 과 Na_2PO_4 두 가지 salt 조건에 대하여 반응 온도에 대한 영향을 확인하였다. 반응온도는 $1000\sim 1200\ ^\circ\text{C}$ 범위로 하였으며, NaCl-KCl 을 사용하는 경우에는 $13\ \text{nm}$ 크기의 α -상의 알루미늄을 seed로 사용하였고, Na_2SO_4 를 사용하는 경우에는 seed의 첨가 없이

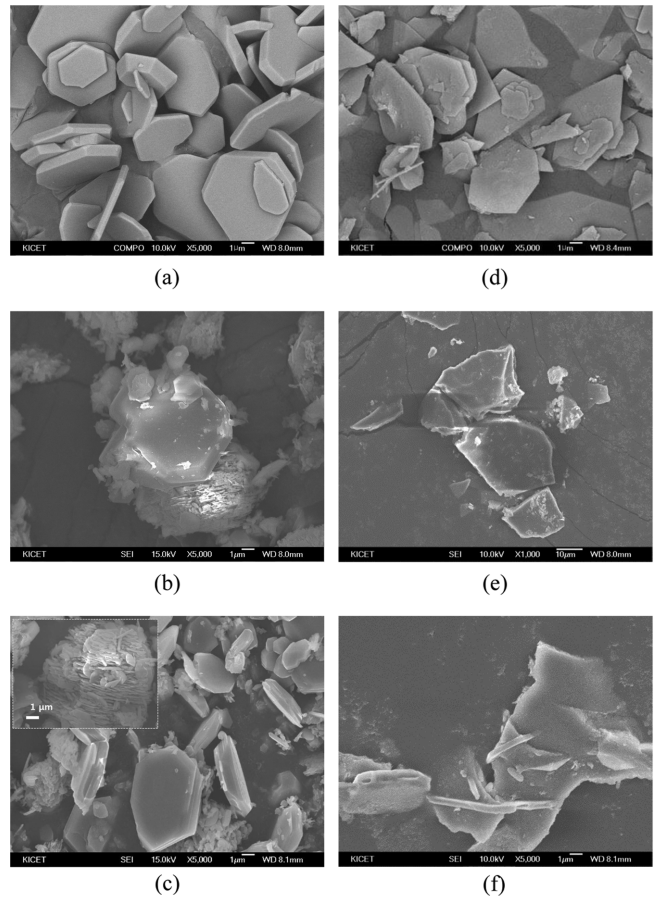


Fig. 7. SEM images of alumina particles which was grown with NaCl-KCl mixture at with different heat treatment temperature at (a) $1000\ ^\circ\text{C}$, (b) $1100\ ^\circ\text{C}$, and $1200\ ^\circ\text{C}$, and in Na_2SO_4 with 0.5% Na_3PO_4 at (a) $1000\ ^\circ\text{C}$, $1100\ ^\circ\text{C}$, and $1200\ ^\circ\text{C}$.

합성을 진행하였다. 이 때, Na_2SO_4 의 경우 입자의 형태 변화를 더욱 뚜렷하게 관찰하기 위하여 anionic strength가 상대적으로 높은 Na_3PO_4 를 0.5 wt%를 첨가하여 사용하였다.

Fig. 7(a)-(c)는 NaCl-KCl 을 사용하는 경우 반응 온도에 따른 분말의 SEM 이미지를 나타내었다. 그 결과 반응 온도가 높을수록 알루미늄 입자가 판상 형태를 잃는 것으로 나타났다. 온도가 높아질수록 입자의 두께가 증가하게 되어, 오히려 입자의 평균 직경은 감소하였다. 무엇보다, 이 경우에는 온도가 높아질수록 $10\ \mu\text{m}$ 크기의 단일 입자와 더불어 seed가 존재하지 않았을 경우에 나타났던 층상형을 이루는 조립 판상입자들의 클러스터가 함께 관찰되었다(Fig. 7(b)) 이는 반응 온도의 상승으로 인하여 본래의 α -상의 알루미늄 seed 뿐만 아니라 출발물질로 사용된 γ -상의 알루미늄이 동시에 seed 역할을 하면서 입성장을 하게 된 것으로 보인다. 따라서, NaCl-KCl 을 사용하는 경우 판상 알루미늄을 얻기 위한 반응 온도는 $1000\ ^\circ\text{C}$ 가 가장 적절한 것으로 판단된다.

Fig. 7(d)-(f)는 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaPO}_4$ 를 사용하는 경우의 입자크기에서 변화가 나타났는데, 이 경우에도 합성온도가 높아질수록 입자의 크기가 성장하였다. 그러나, 입자의 형태가 NaCl-KCl 을 사용하는 경우와 차이를 보였는데, 이 경우 두께 방향으로 성장되지 않고 판상을 유지하면서 입자의 크기가 성장하였다(Fig. 7(d)-(f)) PO_4^{3-} ion은 소량의

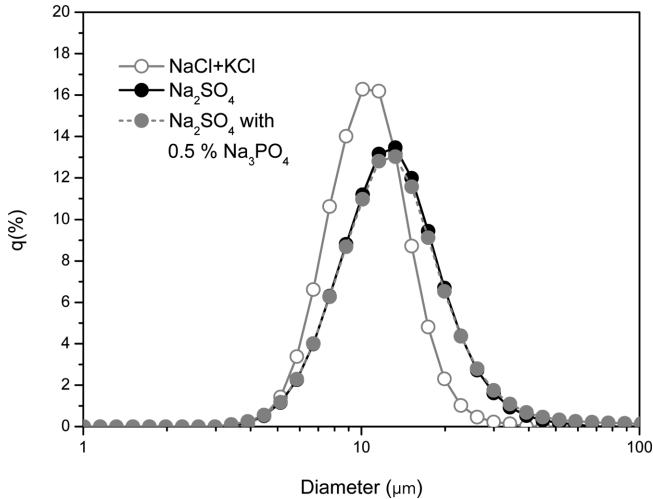


Fig. 8. Particle size distribution analysis results of alumina particles which were grown with various salts.

첨가만으로도 알루미늄 결정의 성장 방향을 보다 효과적으로 제어하는 것으로 보이며 반응온도가 높을수록 성장 방향에 대한 성장 속도가 높아지면서 그 형태를 잃게 되는 것으로 예상된다.

3-4. Salt의 ionic strength에 의한 영향

동일 온도(1000 °C), 농도(source : salt = 3 : 8) 조건에 대하여 salt의 종류에 따라 형성된 알루미늄 입자의 형태 및 크기를 비교하여 보았다. 먼저 이들의 입도분석 결과를 Fig. 8에 도시하였는데, Na₂SO₄를 salt로 사용하는 경우와 Na₃PO₄가 첨가된 경우에는 평균 입경이 모두 12 μm로 나타났다. NaCl-KCl 조건의 경우에는 이보다 조금 작은 10.5 μm인 것으로 측정되었는데, 입도 분포 역시 다른 salt에 비해서는 좁은 분포도를 나타냈다. 무엇보다도 salt에 의한 영향은 입자의 두께에서 그 차이점을 확인할 수 있는데, 이는 SEM을 이용한 현미경 관찰로 확인하였으며 그 대표적인 이미지를 Fig. 9에 나타내었다. 먼저, NaCl-KCl 조건에서는 입자의 두께가 약 1 μm 내외인 것으로 확인 되는데, 크기는 2 μm 두께의 분말도 관찰 되었다. Salt를 Na₂SO₄를 사용하는 경우 입자의 두께는 약 0.4 μm까지 형성되는 것으로 확인되었으며 이보다 anionic strength가 큰 Na₃PO₄를 첨가한 조건에서는 입자의 두께가 0.1 μm로 낮아졌다.

상기 결과를 종합하여 보면 anionic strength의 크기는 $Cl^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-}$ 의 순서대로 나열할 수 있는데, 형성되는 입자의 평균 입경은 salt의 종류에 따라 NaCl-KCl < Na₂SO₄로, 입자의 두께는 NaCl-KCl > Na₂SO₄ > Na₃PO₄인 것으로 나타났다. 결정의 성장은 결정면에 따라 그 속도가 다르기 때문에 결정면에서의 결정성장 속도를 조절하게 되면 다양한 형태의 결정 입자를 얻을 수 있어 수열합성의 경우 capping agent 등을 이용하여 결정면에서의 성장 속도를 조절할 수 있게 된다[9,18,19]. Salt는 용융될 때 각 이온으로 해리될 수 있는데, 이렇게 해리된 이온은 polarity가 다른 결정면에 따라 ion 밀도가 다르게 존재하게 되면서 결정면에 따른 성장 속도를 조절하게 된다. 본 연구 결과에 의하면, 알루미늄의 경우 molten salt 방법에 의하여 판상형 입자를 형성하게 될 때 anion strength가 높을수록 입자의 두께를 작게 제어하는 것으로 확인되었다.

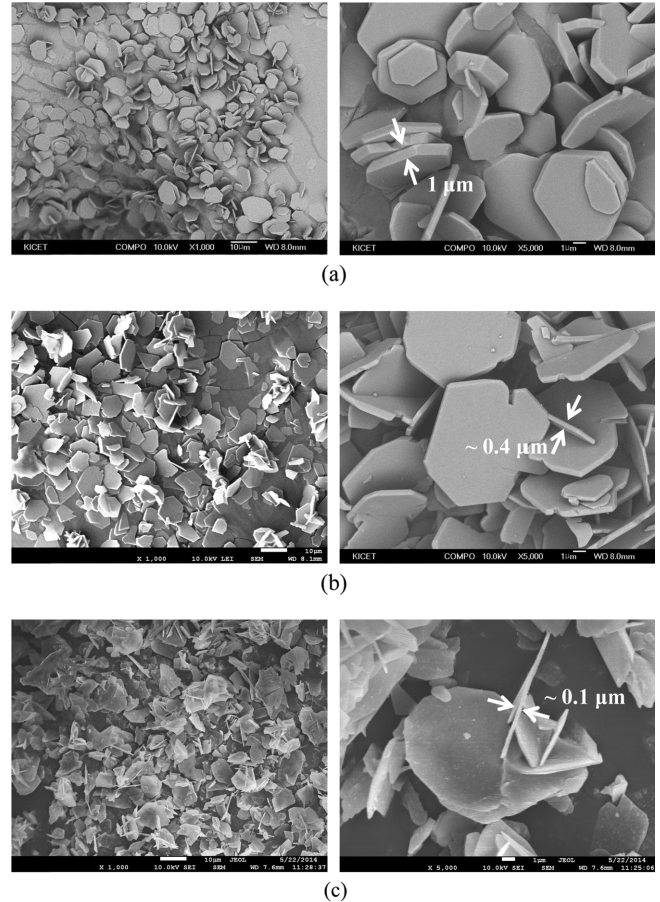


Fig. 9. Microstructure of plate like alumina particles which were obtained at 1000 °C, using salts such as (a) NaCl and KCl mixture, (b) Na₂SO₄, and (c) Na₂SO₄ with 0.5 % Na₃PO₄.

4. 결 론

본 연구에서는 molten salt 방법을 이용하여 γ상의 알루미늄으로부터 판상의 α-알루미늄을 제조하였다. 사용된 염은 NaCl-KCl 혼합 salt와 Na₂SO₄ 그리고, 0.5 wt% Na₃PO₄가 첨가된 Na₂SO₄이며, 동일 출발 물질을 사용하더라도 NaCl-KCl의 경우에는 seed를 필요로 하였다. 반응 농도와 온도 조건에 따라 판상 입자의 크기가 변화할 수 있는데, 1000 °C 반응 온도 조건에서는 γ-알루미늄의 농도가 37 wt% 이하인 경우가 입자 크기에 영향을 미치게 되며, 반응 농도는 높을수록 작은 입자가 형성되었다. 반응 온도는 높을수록 큰 입자를 형성하였으며, 특히 anionic strength가 높은 Na₃PO₄가 존재하는 경우 판형으로의 입자 성장이 두드러지게 나타났다. 뿐만 아니라 salt의 종류에 따라 판상 입자의 두께 조절이 가능하였는데, NaCl-KCl > Na₂SO₄ > Na₃PO₄의 순서에 따라 입자의 두께가 결정되었다.

감 사

이 논문은 교육과학기술부의 융합파이오니아 사업(No. NRF 2010-0019468)의 지원을 받아 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Somasundran, P., Markovic, B., Krishnakumar, S. and Yu, X., Birdi, K. S. (Ed.), *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 127-192(1997).
2. Maile, F. J., Pfaff, G. and Reynders, P., "Effect Pigments - Past, Present and Future," *Prog. Org. Coat.*, **54**(3), 150-163(2005).
3. Eppler, R. A., "Selecting Ceramic Pigments," *Materials & Equipment/Whitewares: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **8**(11/12), 1139-1149(2008).
4. Bonderer, L. J., Feldman, K. and Gauckler, L. J., "Platelet-reinforced Polymer Matrix Composites by Combined Gel-casting and Hot-pressing. Part I: Polypropylene Matrix Composites," *Compos. Sci. Technol.*, **70**(13), 1958-1965(2010).
5. Oner Ekiz, O., Dericioglu, A. F. and Kakisawa, H., "An Efficient Hybrid Conventional Method to Fabricate Nacre-like Bulk Nano-laminar Composites," *Materials Science and Engineering: C*, **29**(6), 2050-2054(2009).
6. Gurbuz, S. N. and Dericioglu, A. F., "Effect of Reinforcement Surface Functionalization on the Mechanical Properties of Nacre-like Bulk Lamellar Composites Processed by a Hybrid Conventional Method," *Materials Science and Engineering: C*, **33**(4), 2011-2019(2013).
7. Bell, N. E., Cho, S. B. and Adair, J. H., "Size and Shape Control of α -Alumina Particles Synthesized in 1,4-Butanediol Solution by α -Alumina and α -Hematite Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(6), 1411-1420(1998).
8. Chen, S. F., Yu, S. H., Wang, T. X., Jiang, J., Cölfen, H., Hu, B. and Yu, B., "Polymer-Directed Formation of Unusual CaCO_3 Pancakes with Controlled Surface Structures," *Adv. Mater.*, **17**(12), 1461-1465(2005).
9. Garcia, S. P. and Semancik, S., "Controlling the Morphology of Zinc Oxide Nanorods Crystallized from Aqueous Solutions: the Effect of Crystal Growth Modifiers on Aspect Ratio," *Chem. Mater.*, **19**(16), 4016-4022(2007).
10. Rajagopal, S., Lee, H. M., Lee, K. and Kim, C. K., "Hydrothermal Synthesis of One-dimensional Tungsten Oxide Nanostructures Using Cobalt Ammonium Sulfate as a Structure-directing Agent," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(10), 1833-1835(2013).
11. Danchevskaya, M. N., Ivakin, Y. D., Torbin, S. N. and Muravieva, G. P., "The Role of Water Fluid in the Formation of Fine-crystalline Oxide Structure," *J. Supercrit. Fluids*, **42**(3), 419-424(2007).
12. Li, W. J., Shi, E. W. and Yin, Z. W., "Growth Habit of Rutile and α - Al_2O_3 Crystals," *J. Cryst. Growth*, **208**(1), 546-554(2000).
13. Lee, S. G., Park, H. C., Kang, B. S., Seo, G. S., Hong, S. S. and Park, S. S., "Synthesis of α -alumina Platelets from γ -alumina With and Without Microwaves," *Materials Science and Engineering: A*, **466**(1), 79-83(2007).
14. Seo, G.-S., Lee, S.-G., Ahn, B.-H., Ju, C.-S., Hong, S.-S., Park, S.-S. and Lee, G. D., "Effect of Metal Fluoride on the Formation of α -Alumina Particles," *Korea Chem. Eng. Res.*, **48**(5), 627-631(2010).
15. Zhu, L.-H., Huang, Q.-W. and Liu, W., "Synthesis of Plate-like α - Al_2O_3 Single-crystal Particles in NaCl-KCl Flux Using $\text{Al}(\text{OH})_3$ Powders and Starting Materials," *Ceram. Int.*, **34**(7), 1729-1733(2008).
16. Zhu, L.-H. and Huang, Q.-W., "Morphology Control of α - Al_2O_3 Platelets by Molten Salt Synthesis," *Ceram. Int.*, **37**(1), 249-255(2011).
17. Hashimoto, S., Zhang, S., Lee, W. E. and Yamaguchi, A., "Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Platelets from α -Alumina Platelet and Magnesium Sulfate Precursors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**(11), 1959-1961(2003).
18. Tian, Z. R., Voigt, J. A., Liu, J., McKenzie, B., McDermott, M. J., Rodriguez, M. A. and Xu, H., "Complex and Oriented ZnO Nanostructures," *Nat. Mater.*, **2**(12), 821-826(2003).
19. Chen, S. F., Yu, S. H., Jiang, J., Li, F. and Liu, Y., "Polymorph Discrimination of CaCO_3 Mineral in an Ethanol/water Solution: Formation of Complex Vaterite Superstructures and Aragonite Rods," *Chem. Mater.*, **18**(1), 115-122(2006).