

이산화 티타늄/마이카 복합 재료의 적외선 광반사 특성

길현석 · 이석우[†]

공주대학교 화학과
(2015년 6월 28일 접수, 2015년 9월 9일 심사, 2015년 9월 18일 채택)

Synthesis and Infrared Light Reflecting Characteristics of TiO₂/Mica Hybrid Composites

Hyun Suk Kil and Seog Woo Rhee[†]

Department of Chemistry, Kongju National University, 56 Kongju University Road, Kongju, 32588, Korea
(Received June 28, 2015; Revised September 9, 2015; Accepted September 18, 2015)

초 록

본 연구에서는 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 합성과 적외선 반사 특성에 관한 연구를 수행하였다. 마이카 입자의 존재 하에 아세트산 수용액에서 titanium isopropoxide의 가수 분해 반응과 축합 반응에 의해 TiO₂/마이카 복합 재료를 합성하였다. TiO₂/마이카 복합 재료의 열처리(600~1000 °C, 1~3 h)에 의해 마이카 표면에 형성된 비결정성 상의 TiO₂는 anatase 상을 거쳐 결정성 rutile 상으로 전환되었으며 열처리 조건에 의해 결정의 크기가 제어되었다. FE-SEM 분석, ED-XRF 분석, XRPD 분석을 통하여 마이카와 TiO₂/마이카 복합 재료의 물리화학적 특성을 규명하였다. 확산 반사-근적외선 분광 분석을 통하여 측정된 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 근적외선 범위(780~2,500 nm)에서의 일사 반사율은 88.6%로, 순수한 소성 마이카의 86.6%보다 다소 높았다. 따라서 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료는 높은 광반사율을 나타내는 차열 도료의 안료로 사용할 수 있을 것이다.

Abstract

In this work, we describe the synthesis and infrared light reflecting characteristics of TiO₂/mica hybrid composites. TiO₂/mica composite materials were obtained by the hydrolysis and condensation reaction of titanium isopropoxide in an aqueous solution of acetic acid in the presence of mica particles. Amorphous phase of TiO₂ on the surface of mica was converted to the crystalline rutile phase via anatase phase by heat treatment (600-1000 °C, 1-3 h) of TiO₂/mica composite materials, and the size of crystals was controlled by heat treatment conditions. Physicochemical properties of mica and TiO₂/mica composites were investigated using FE-SEM, ED-XRF, and XRPD. The solar reflectance of TiO₂/mica composites in the near IR region (780~2,500 nm) measured using a diffuse reflectance NIR spectrophotometer was 88.6%, which is rather higher than that of calcined pure mica (86.6%). Therefore, TiO₂/mica composites can be used as NIR light reflective pigments.

Keywords: titanium dioxide, mica, light reflecting material, composite, paint pigment

1. 서 론

태양 광선은 자외선 6.8%, 가시광선 38.9%, 적외선 54.3%의 광량 비율을 갖는다[1]. 이 중에서 적외선(780 nm~1 mm)은 에너지는 낮지만 열적 작용이 커서 열선이라고 불린다. 이와 같은 열선들은 여름철 건물의 실외 및 실내 온도의 상승을 유발하고, 냉방기의 가동을 점차 증가시켜 도시의 열섬(heat island) 현상을 일으킨다[2,3]. 따라서 건물의 외피에 차열 도료를 도포함으로써 건물 내로 유입되는 근적외선을 차단하여 건물의 온도 상승을 억제하고자 하는 노력이 활발하게 진행 중이다.

이와 같이 적외선 차단 기능을 갖는 무기계 산화물의 특징은 유기

계 차단제보다 열적으로 안정하여 내구성이 높다는 장점을 갖는다. 적외선 차단 도료의 기본 구성 성분은 1) 유기계 중합체 수지(결합제), 2) 분산 용매, 3) 안료, 4) 첨가제로 이루어진다. 무기계 나노 입자 중 대표적인 백색 근적외선 차단제는 TiO₂, CeO₂, MgO, Al₂O₃, ZnO 등이며, 최근 들어 불순물 혼입된 TiO₂, 산화철, 산화 크로뮴 기반 복합 산화물 등이 유색 안료로 사용되고 있다[3-13].

이산화 티타늄은 다형체인 anatase, rutile, brookite 중 하나의 상으로 존재한다[5]. Anatase 상의 TiO₂는 광활성도가 높기 때문에 광촉매, 염료감응 태양 전지 등에 사용되고[14,15], brookite 상의 TiO₂는 준안정 상태이며, 순수하게 단일 상만을 제조하기 어렵기 때문에 상대적으로 연구가 많이 수행되지 않았다[5]. Rutile 상의 TiO₂는 열역학적으로 가장 안정하고[16], anatase 상에 비해 구조적으로 원자 배열이 치밀하여 큰 밀도를 가지며, 효율적인 광산란/광반사 특성을 갖기 때문에 오랜 기간 동안 자외선 및 적외선에 대한 광반사 물질로서 이용되어 왔다[3,7,12]. 입자의 크기에 따라 광산란/광반사 특성이 달라지기 때문에 TiO₂ 입자의 크기, 모양에 따라 적용되는 파장 영역이 달라진

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Department of Chemistry, 56 Kongju University Road, Kongju, 32588, Korea
Tel: +82-41-856-8613 e-mail: jjsnrhee@kongju.ac.kr

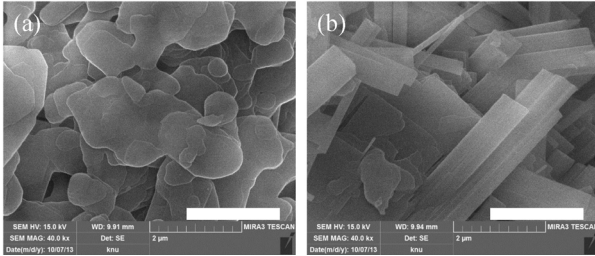


Figure 1. Scanning electron microscopic images of (a) mica and (b) mica calcined at 1000 °C for 3 h. Scale bar is 2 μm.

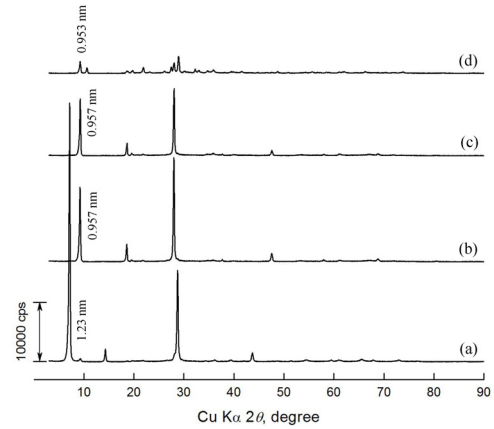


Figure 2. Powder X-ray diffraction analyses of (a) mica, (b) mica calcined at 600 °C for 3 h, (c) mica calcined at 800 °C for 3 h, and (d) mica calcined at 1000 °C for 3 h.

다[3,17,18].

다양한 종류의 무기 화합물들이 층상 구조를 가지며, 마이카는 대표적인 판상 형태의 층상 구조 물질이다[19]. 판상 형태의 마이카는 표면에 대한 부착성을 향상시킬 수 있고, 마이카 층간과 표면을 다양한 유기 물질과 무기 물질로 개질할 수 있기 때문에 단열재, 플라스틱 충전제, 의약, 화장품 및 안료 등에 광범위하게 응용되고 있다[20-23]. 마이카는 상대적으로 빛의 투과성이 좋지 때문에 개질 없이 광반사 물질로 사용하기에는 적절하지 않다. 따라서 마이카의 부착성을 유지한 채 광반사 물질로 사용하기 위해서는 마이카의 층간 또는 표면을 우수한 광반사 물질로 개질할 필요가 있다.

본 연구에서는 산업 전반에 걸쳐 사용되는 판상 형태의 층상 구조 물질인 마이카와 적외선 차단 물질인 이산화 티타늄을 복합화하여 다기능성 광반사 물질을 합성하고자 하였다. 마이카 입자의 존재 하에 아세트산 수용액에서 titanium isopropoxide의 가수 분해 반응과 축합 반응에 의해 TiO₂/마이카 복합 재료를 얻었으며, TiO₂/마이카 복합 재료의 열처리(600~1000 °C, 1~3 h)에 의해 마이카 표면에 형성된 이산화 티타늄의 상 변화 및 결정 크기 변화를 관찰하여 반사광 파장과 상관관계를 도출하여 도료의 안료에 대한 응용성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. TiO₂/마이카 복합 재료의 합성

이산화 티타늄이 도포된 마이카의 합성은 문헌에 보고된 방법을 응용하여 합성하였다[24]. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 2.0 g의 마이카(Na-형태 fluorophlogopite, AK Chemical Co., Ltd)와 200 mL의 증류수에 넣고 실온에서 24 h 동안 자기 교반하였다. 250 mL 비커에 40 mL의 아세트산(Kanto Co.)과 10 mL의 증류수를 넣은 혼합 용액에 7.0 mmole의 titanium tetraisopropoxide (TTIP)를 넣고, 50 °C에서 40 min 동안 자기 교반하였다. TTIP 혼합 용액을 마이카 분산액에 첨가하고 실온에서 2 h 동안 자기 교반하였다. 생성된 고체 물질을 소결 유리 거르개를 이용하여 거른 후, 증류수로 5회 세척하고, 60 °C 오븐에서 건조하였다. 건조된 생성물은 소성 온도(600~1000 °C)와 소성 시간(1~3 h)을 변화하며 전기로(Thermo Scientific)에서 소성시켰다.

2.2. 물리화학적 분석

형성된 복합 재료는 주사 전자 현미경(HR FE-SEM, MIRA3 LM, TESCAN)을 이용하여 형태를 분석하였다. 이산화 티타늄이 도포된 마이카 표면의 화학적 조성은 ED-XRF (SEA2220A, S.W.N. Control Systems Co., Ltd.)로 분석하였다. 합성된 복합 재료의 분말 X-선 회절 분석은 X-선 회절 분석기(Mimiflex II, Rigaku)를 이용하여 Cu Kα 조

사선으로 2θ = 4 °/min 스캔 속도로 3~90°까지 측정하였다. 특정한 피크에 대하여 Scherrer's 공식을 이용하여 특정 방향의 결정 크기를 계산하였다. 적분구(ISR-3100, Shimadzu)가 장착된 DRS-UV/Vis/NIR 분광기(UV-3600, Shimadzu)를 이용하여 복합 재료의 퍼센트 반사율을 780~2,500 nm 범위에서 측정하였다. 테플론을 압축하여 제조한 spectralon (Lapsphere Inc.)을 기준 물질로 사용하였다. 근적외선 영역(780~2,500 nm)의 일사 반사율(solar reflectance)은 JIS K 5602 '도막의 일사 반사율의 구하는 방법'에 기반하여 계산하였다[3].

3. 결과 및 고찰

3.1. 열에 의한 마이카의 형태 및 구조의 변화

마이카와 소성된 마이카의 SEM 이미지를 Figure 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 마이카는 Na-형태 fluorophlogopite로 판상 형태의 결정(Figure 1(a))을 갖는 약 1~20 μm의 크기의 전형적인 층상 구조 물질이다[19]. 표면이 매끄럽고 둥근 형태의 판상의 입자들이 겹겹이 쌓여 있는 것을 관찰할 수 있다. 1000 °C에서 소성된 마이카(Figure 1(b))는 소성 전 마이카에 비해 형상이 달라져 사각 기둥 형태의 구조로 전환된 것이 관찰되었다.

마이카와 소성된 마이카의 분말 XRD 패턴을 Figure 2에 나타내었다. 마이카의 회절 패턴(Figure 2(a))은 문헌에 보고된 fluorophlogopite (JCPDS card No. 25-842)의 패턴과 매우 유사하다. 2θ = 7.16°에 나타나는 강한 회절 피크(d = 1.23 nm)는 마이카의 (001)면에 의한 회절이며, 14.3°에 나타나는 회절 피크는 마이카의 (002)면에 의한 회절이며, 28.8°에 나타나는 회절 피크는 마이카의 (003)면에 의한 회절로 전형적인 층상 구조를 갖는 물질의 특성을 나타내고 있다. 600~800 °C에서 3 h 소성한 마이카의 (001)면에 의한 회절(Figure 2(b~c))은 2θ = 9.22° (d = 0.957 nm)로 이동하였다. 이는 층간에 존재하는 물에 의해 팽윤되어 있던 마이카 층들이 소성에 의해 물 분자가 이탈되면서 수축되었기 때문이다[25]. 뚜렷한 (00l)면에 의한 회절이 관찰되며, 층상 구조가 유지되고 있음을 알 수 있다. 1,000 °C에서 3 h 소성한 마이카의 경우 다른 시료와 비교하여 현저하게 약화된 (00l)면에 의한 회절이 관찰되며, 약한 새로운 피크들이 관찰되었다. 이는 층에 존재하는 수산화이온이 물로 이탈되면서 층과 층 사이가 서로 결합되기 때문으로 판단된다[25].

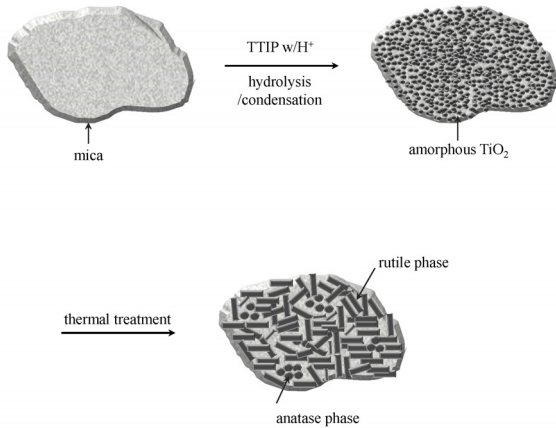


Figure 3. Schematic illustration of the formation of TiO₂/mica composites. Amorphous anatase type of titanium dioxide nanoparticles were coated on the surface of mica by the hydrolysis and condensation reaction of titanium isopropoxide (TTIP) in the aqueous acetic acid media. The anatase phase was then converted to the more stable rutile phases by heat treatment and the rutile crystals were grown on the surface of mica.

3.2. 마이카 입자 표면에 TiO₂ 입자의 형성 및 열처리에 의한 상 변화

마이카 표면에 비결정성 TiO₂의 형성과 열처리에 의한 결정 성장에 대한 모식도를 Figure 3에 나타내었다. TTIP는 산촉매 존재 하에 가수 분해 반응과 축합 반응을 일으켜 비결정성 TiO₂를 형성한 후, 열처리에 의해 비결정성 TiO₂는 결정성 anatase 상의 TiO₂로 전환되고, 최종적으로 열적으로 가장 안정한 rutile 상의 TiO₂로 전환되었다.

소성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 SEM 이미지를 Figure 4에 나타내었다. 600 °C에서 소성한 복합 재료의 SEM 이미지(Figure 4(a))의 마이카 표면에서 아주 작은 크기의 이산화 티타늄이 도포된 것을 관찰할 수 있다. Scherrer 공식에 의해 측정된 anatase (101)면 방향의 크기는 평균 5.5 nm이었다. 800 °C에서 소성한 복합 재료의 SEM 이미지(Figure 4(b))의 마이카 표면에서도 이산화 티타늄 입자가 도포된 것이 관찰되었으며, Scherrer 공식에 의해 측정된 anatase (101)면 방향의 크기는 평균 9.3 nm로 600 °C에서 소성한 복합 재료에 비해 결정의 크기가 증가된 것을 관찰할 수 있었다. 1000 °C에서 1 h 동안 소성한 복합 재료의 SEM 이미지(Figure 4(c))의 마이카 표면에서는 30~80 nm 크기의 구 모양의 이산화 티타늄이 마이카 표면 전체를 완전히 도포하고 있는 것이 관찰되었다. 1000 °C에서 3 h 동안 소성한 복합 재료의 SEM 이미지(Figure 4(d))에서는 200~400 nm 크기의 주상 형태의 이산화 티타늄 입자가 관찰되었다.

소성된 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 분말 XRD 패턴을 Figure 5에 나타내었다. 600 °C에서 소성된 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 XRD 회절 패턴(Figure 5(a))은 일부 반응하지 않은 마이카와 결정성이 낮은 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료 회절 패턴을 나타내고 있다. 본 연구에서 사용한 방법으로 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료를 합성할 때, 타이타늄 이온들이 형성한 나노미터 크기의 전하를 띤 줄 입자들이 마이카 표면에 부착되는 것은 물론 층간에 존재하는 Na⁺ 이온과 교환 반응을 하여 층간 삽입된 후, 소성에 의해 층간에 작은 기둥(pillar)을 형성한다[21,26]. 그 결과 반응 전에 비해 층간 거리는 늘어나 마이카의 (001)면의 회절은 낮은 2θ 값쪽으로 이동하였다. 결정성이 낮아진 결과 다른 피크의 회절 세기는 약해져 관찰 범위에서 약한 피크로 관찰되거나 사라졌다. JCPDS card No. 73-1764의 anatase 상 TiO₂와 비교

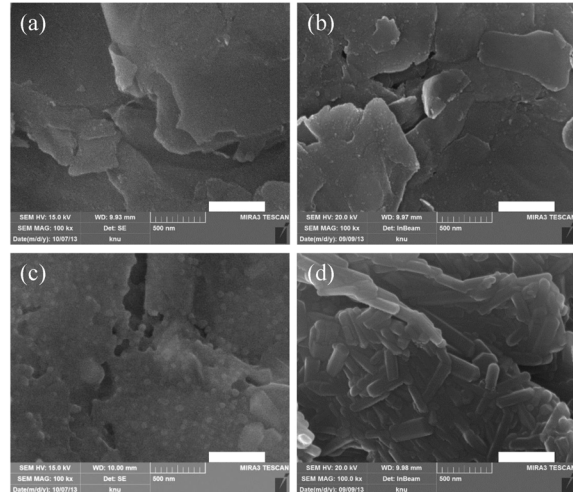


Figure 4. Scanning electron microscopic images of (a) TiO₂/mica composite calcined at 600 °C for 3 h, (b) TiO₂/mica composite calcined at 800 °C for 3 h, (c) TiO₂/mica composite calcined at 1000 °C for 1 h, and (d) TiO₂/mica composite calcined at 1000 °C for 3 h. Scale bar is 500 nm.

해 보았을 때, (101), (004), (200), (105), (211)면에 의한 회절이 관찰되었으며, rutile 상 TiO₂에 의한 회절 패턴은 관찰되지 않았다.

800 °C에서 소성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 XRD 회절 패턴(Figure 5(b))에서는 입자 크기의 증가로 anatase 상 TiO₂의 결정성이 증가된 것이 관찰되었으며, 일부(13.4%) anatase 상에서 rutile 상으로의 상 전이가 일어난 것이 관찰되었다. 1,000 °C에서 1 h 동안 소성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 XRD 회절 패턴(Figure 5(c))에서는 결정성 rutile 상의 (110), (101), (200), (111), (210), (211)면에 의한 회절이 관찰되었으며, JCPDS card No. 84-1284의 rutile 상 TiO₂에 의한 회절 패턴과 일치함을 알 수 있었다. Anatase 상에서 rutile 상으로의 상 전이가 약 45% 정도 일어난 것이 관찰되었다. 1,000 °C에서 3 h 동안 소성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 XRD 회절 패턴(Figure 5(d))에서는 약 84% 이상 rutile 상으로의 상전이가 이루어진 것이 관찰되었다. 이는 준안정 상태인 anatase 상 이산화 티타늄이 소성에 의해 열적 안정 상태인 rutile 상으로의 상전이가 활발하게 진행되기 때문이다[16].

3.3. TiO₂/마이카 복합 재료의 화학적 조성

ED-XRF를 이용하여 분석한 소성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료 표면의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타낸 바와 같이 모든 시료에는 비슷한 함량의 원소들이 존재하는 것이 관찰되었으며, 마이카(Na-형태 fluorophlogopite)를 구성하는 주요 원소인 Mg와 Si는 물론 표면에 도포된 TiO₂가 주성분(66.4%)으로 관찰되어 복합 재료가 형성되었음을 나타내었다.

3.4. TiO₂/마이카 복합 재료에 의한 NIR 반사능력 평가

마이카, 소성된 마이카, 소성된 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료의 DRS NIR 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다. 마이카의 경우(Figure 6(a)), 966 nm와 1152 nm에서 약한 흡수 피크가 관찰되었으며, 1415 nm와 1907 nm에서 강한 흡수 피크를 나타냈다. 이는 마이카 표면 및 층간에 존재하는 물과 층에 존재하는 OH기의 흡수에 의한 피크이다[27,28]. NIR (780~2500 nm) 범위에서 일사반사율은 85.7%로 얻어졌다. 소성에 의해 마이카에서 표면 및 층간에 존재하는 물이 이탈하고, 층에

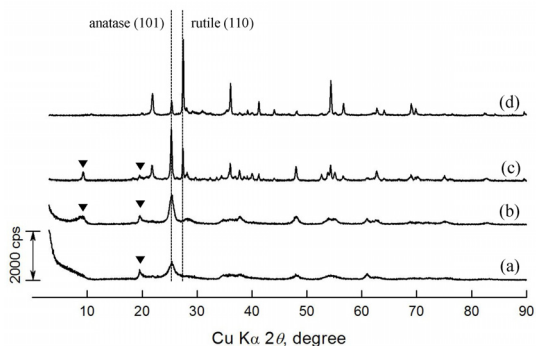


Figure 5. Powder X-ray diffraction analyses of (a) TiO₂/mica composite calcined at 600 °C for 3 h, (b) TiO₂/mica composite calcined at 800 °C for 3 h, (c) TiO₂/mica composite calcined at 1000 °C for 1 h, and (d) TiO₂/mica composite calcined at 1000 °C for 3 h. ▼ corresponds to non-swellaible mica.

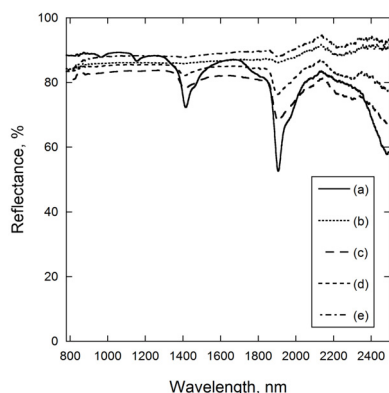


Figure 6. Diffuse reflectance near infrared (NIR) spectroscopic analyses of (a) mica, (b) mica calcined at 1000 °C for 3 h, (c) TiO₂/mica composite calcined at 600 °C for 3 h, (d) TiO₂/mica composite calcined at 800 °C for 3 h, and (e) TiO₂/mica composite calcined at 1000 °C for 3 h.

존재하는 OH기가 물로 이탈됨으로써 마이카에서 나타나는 특징적인 흡수 피크가 사라졌다(Figure 6(b)). 더욱이 층과 층 사이의 결합에 의해 소성하기 전보다 치밀한 구조로 전환되었기 때문에 마이카에 비해 반사율이 증가하였으며, 일사반사율은 86.6%로 늘어났다. TiO₂/마이카 혼성 복합 재료를 600 °C와 800 °C에서 3 h 소성한 시료(Figure 6(c, d))에서는 마이카에서 관찰된 물에 의한 흡수가 관찰되었고, 일사반사율은 각각 81.5%와 84.6%로 늘어났다. 마이카의 조직이 치밀하지 않고, 마이카 표면에 형성된 TiO₂ 입자의 크기가 작아 근적외선 반사에 적합하지 않기 때문이다. TiO₂/마이카 혼성 복합 재료를 1000 °C에서 3 h 소성한 시료(Figure 6(e))에서는 물에 의한 흡수가 관찰되지 않았으며, 전반적으로 소성된 마이카에 비해 좋은 반사율을 나타내었으며, 근적외선 영역 일사반사율은 88.6%로 늘어났다. 소성에 의해 마이카의 조직이 치밀하게 전환되었으며, 마이카 표면에 형성된 TiO₂ 결정의 크기가 근적외선 반사에 적합하기 때문에 좋은 반사율을 나타낸 것으로 판단된다.

일반적으로 광반사를 위해 사용되는 안료로는 Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, Sb₂O₃ 등이 있으며, 다양한 연구 결과가 문헌에 보고되어 있다. 하지만 물질의 표면에서 일어나는 빛의 반사는 입자의 모양 및 크기, 물질의 띠 간격, 표면 특성, 화학적 조성, 굴절률, 막의 두께, 입사광의 파

Table 1. Chemical Compositions of TiO₂/Mica Composites Determined by Energy Dispersive X-ray Fluorescence (ED-XRF) Analysis

Sample	Composition (%)				
	MgO	SiO ₂	TiO ₂	etc	Sum
TiO ₂ /Mica-600 °C, 3 h	5.05	27.65	66.35	0.95	100
TiO ₂ /Mica-800 °C, 3 h	5.13	27.46	66.59	0.82	100
TiO ₂ /Mica-1000 °C, 1 h	4.78	26.95	67.43	0.84	100
TiO ₂ /Mica-1000 °C, 3 h	4.86	26.20	67.99	0.95	100

장 등 다양한 인자에 의해 영향을 받기 때문에 문헌에 보고된 일사반사율은 대체로 넓은 범위의 값을 갖는다. 본 연구와 유사한 방법으로 수행한 연구 결과를 보고한 문헌에는 순수한 분말 시료의 780~2100 nm 범위에 대한 일사반사율은 Al₂O₃ 98.1%, TiO₂ 96.0%, SiO₂ 89.4%, Sb₂O₃ 84.8%로 보고되어 있다[29]. 본 연구에서 합성한 TiO₂/마이카 혼성 복합 재료는 TiO₂ 입자가 마이카의 표면과 층간에만 도포되어 있고, TiO₂ 입자의 분율이 전체 질량의 66.4% 정도이다. 근적외선 영역의 일사반사율은 문헌에 보고된 순수한 TiO₂이나 Al₂O₃ 분말보다는 낮은 값을 갖지만 순수한 SiO₂나 Sb₂O₃와 유사한 값을 갖는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 산업 전반에 걸쳐서 사용되는 판상 형태의 층상 구조 물질인 마이카와 적외선 차단 물질로 활용도가 높은 이산화 티타늄의 복합 재료를 합성하여 도료 분야에서의 광반사 물질로의 응용성을 살펴보고자 하였다. 이에 TTIP로 마이카 표면을 처리하고 소성 과정을 거쳐 TiO₂/마이카 복합 재료를 합성하였다. 복합 재료의 표면에 anatase 상과 rutile 상의 TiO₂ 입자가 혼재하여 도포되었으며, 다양한 온도에서의 열처리에 의해 anatase 상을 광촉매 활성이 적고, 열적 안정성이 높은 rutile 상의 TiO₂로 전환하였고, 결정 크기를 제어하여 근적외선 반사 능력을 갖는 복합재료를 제조할 수 있었다. 복합 재료의 DRS 분석을 통하여 780~2,500 nm 사이의 광반사 특성을 관찰하였으며, 본 연구에서 합성한 복합재료의 일사반사율(88.6%)은 소성한 마이카의 일사반사율(86.6%)에 비해 약간 높은 것으로 관찰되었다. 따라서 본 연구에서 제조한 TiO₂/마이카 복합 재료는 근적외선 차단용 차열 도료 등에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업(2012-0006682) 및 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원(2011-4010-203040)으로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

References

1. I. E. Kochevar, M. A. Pathak, and J. A. Parrish, Photophysics, photochemistry, and photobiology. In: I. M. Freedberg, A. Z.

- Eisen, S. I. Katz, K. Wolff, L. A. Goldsmith, K. F. Austen, and T. B. Fitzpatrick (eds.). *Fitzpatrick's Dermatology in General Medicine*, 5th ed. 220-229, McGraw-Hill, New York, USA (1999).
2. H. H. Kim, Urban heat island, *Int. J. Remote Sensing*, **13**, 2319-2336 (1992).
3. Y. Matsuo, *New developments of high-reflective materials*, 3-12, CMC, Tokyo, Japan (2010).
4. M. Dahl, Y. Liu, and Y. Yin, Composite titanium dioxide nanomaterials, *Chem. Rev.*, **114**, 9853-9889 (2014).
5. L. Sang, Y. Zhao, and C. Burda, TiO₂ nanoparticles as functional building blocks, *Chem. Rev.*, **114**, 9283-9318 (2014).
6. M. Cargnello, T. R. Gordon, and C. B. Murray, Solution-phase synthesis of titanium dioxide nanoparticles and nanocrystals, *Chem. Rev.*, **114**, 9319-9345 (2014).
7. P. Jeevanandam, R. S. Mulukutla, M. Phillips, S. Chaudhuri, L. E. Erickson, and K. J. Klabunde, Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1912-1918 (2007).
8. H. -X. Wu, T. -J. Wang, and Y. Jin, Morphology "phase diagram" of the hydrous alumina coating on TiO₂ particles during aqueous precipitation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 5274-5278 (2006).
9. J. Zou, P. Zhang, C. Liu, and Y. Peng, Highly dispersed (Cr,Sb)-co-doped rutile pigments of cool color with high near-infrared reflectance, *Dyes Pigm.*, **109**, 113-119 (2014).
10. H. R. Hedayati, A. A. S. Alvani, H. Sameie, R. Salimi, S. Moosakhani, F. Tabatabaee, and A. A. Zarandi, Synthesis and characterization of Co_{1-x}Zn_xCr_{2y}Al_yO₄ as a near-infrared reflective color tunable nano-pigment, *Dyes Pigm.*, **113**, 588-595 (2015).
11. S. Jose, A. Prakash, S. Laha, S. Natarajan, and M. L. Reddy, Green colored nano-pigments derived from Y₂BaCuO₅: NIR reflective coatings, *Dyes Pigm.*, **107**, 118-126 (2014).
12. S. Kumar, N. K. Verma, and M. L. Singla, Study on reflectivity and photostability of Al-doped TiO₂ nanoparticles and their reflectors, *J. Mater. Res.*, **28**, 521-528 (2013).
13. N. Kioumarsipour, R. S. Razavi, K. Ghani, and M. Kioumarsipour, Evaluation of shape and size effects on optical properties of ZnO pigment, *Appl. Surf. Sci.*, **270**, 33-38 (2013).
14. J. Panpranot, K. Kontapakdee, and P. Praserttham, Effect of TiO₂ crystalline phase composition on the physicochemical and catalytic properties of Pd/TiO₂ in selective acetylene hydrogenation, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8019-8024 (2006).
15. S. Yang, Y. C. Zheng, Y. Hou, X. H. Yang, and H. G. Yang, Anatase TiO₂ with nanopores for dye-sensitized solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 23038-23043 (2014).
16. V. N. Koparde and P. T. Cummings, Phase transformations during sintering of titania nanoparticles, *ACS Nano*, **2**, 1620-1624 (2008).
17. S. Kumar, N. K. Verma, and M. L. Singla, Size dependent reflective properties of TiO₂ nanoparticles and reflectors made thereof, *Dig. J. Nanomater. Bios.*, **7**, 607-619 (2012).
18. W. E. Vargas, Optimization of the diffuse reflectance of pigmented coatings taking into account multiple scattering, *J. Appl. Phys.*, **88**, 4079-4084 (2000).
19. J. -M. Oh, T. T. Biswick, and J. -H. Choy, Layered nanomaterials for green materials, *J. Mater. Chem.*, **19**, 2553-2563 (2009).
20. M. I. Carretero and M. Pozo, Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical and cosmetic industries part II. Active ingredients, *Appl. Clay Sci.*, **47**, 171-181 (2010).
21. P. M. T. Cavalcante, M. Dondi, G. Guarini, F. M. Barros, and A. B. da Luz, Ceramic application of mica titania pearlescent pigments, *Dyes Pigm.*, **74**, 1-8 (2007).
22. H. H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: A general overview, *Appl. Clay Sci.*, **17**, 207-221 (2000).
23. Q. Gao, X. Wu, and Y. Fan, Solar spectral optical properties of rutile TiO₂ coated mica-titania pigments, *Dyes Pigm.*, **109**, 90-95 (2014).
24. T. Kaneko, M. Fujii, T. Kodama, and Y. Kitayama, Synthesis of titania pillared mica in aqueous solution of acetic acid, *J. Porous Mater.*, **8**, 99-109 (2001).
25. C. Marcos, Y. C. Arango, and I. Rodriguez, X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites, *Appl. Clay Sci.*, **42**, 368-378 (2009).
26. J. -H. Yang, H. Piao, A. Vinu, A. A. Elzatahry, S. -M. Paek, and J. -H. Choy, TiO₂-pillared clays with well-ordered porous structure and excellent photocatalytic activity, *RSC Adv.*, **5**, 8210-8215 (2015).
27. E. Finocchio, I. Baccini, C. Cristiani, G. Dotelli, P. G. Stampino, and L. Zampori, Hybrid organo-inorganic clay with nonionic interlayers. Mid- and near-IR spectroscopic studies, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 7484-7493 (2011).
28. J. G. P. W. Clevers, L. Kooistra, and M. E. Schaepman, Using spectral information from the NIR water absorption features for the retrieval of canopy water content, *Int. J. Appl. Earth Obs. Geoinf.*, **10**, 388-397 (2008).
29. T. Thongkanluang, N. Chirakanphaisarn, and P. Limsuwan, Preparation of NIR reflective brown pigment, *Procedia Eng.*, **32**, 895-901 (2012).