

FOTOKATALITSKE TANKE PLASTI IN NJIHOVA UPORABA

Urška Lavrenčič Štangar, Andraž Šuligoj, Marko Kete, Minoo Tasbihi

ZNANSTVENI ČLANEK

Univerza v Novi Gorici, Laboratorij za raziskave v okolju, Vipavska 13, 5001 Nova Gorica

POVZETEK

Pri fotokatalitskem čiščenju vode je suspendiran katalizator v vodni fazi navadno bolj učinkovit kakor imobiliziran na inertni podlagi, vendar je v prvem primeru potreben neželjeni ukrep ločevanja/recikliranja katalizatorja. Zato smo se usmerili v pripravo imobiliziranega katalizatorja v obliki tankih plasti na stekleni ali aluminijasti podlagi. V članku sta predstavljena postopka nizkotemperaturne sol-gel priprave prozornih tankih plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ s samočistilnimi lastnostmi in debelejših plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ za učinkovito razgradnjo onesnaževal iz vode in zraka. Sinteza temelji na pripravi nanokristalnega sola titanovega dioksida z vezivom iz silike, ki po nanosu ne potrebuje termične obdelave pri visokih temperaturah. Različni sintezni parametri in preizkusne razmere za preučevanje fotokatalitske aktivnosti so predstavljeni glede na končno aplikacijo. Za tanke plasti, ki se uporabljajo za čiščenje vode, je zelena hitra kinetika, kar je bilo doseženo z dodatkom visokoaktivnih prahov TiO_2 v sol. Isti preparativni postopek je bil uporabljen za pripravo učinkovitih tankih plasti za čiščenje zraka. V nasprotju s temi pa so bile tanke plasti na steklu s samočistilnimi lastnostmi tanjše in prozorne, da so obdržale prvotni videz podlage in se utrdile pri sobnih razmerah oz. zunanji izpostavitvi soncu. V prispevku so predstavljene glavne funkcionalne in strukturne značilnosti fotokatalitskih tankih plasti.

Ključne besede: fotokataliza, titanov dioksid, samočistilna prevleka, nizkotemperaturni sol-gel

Photocatalytic thin films and their application

ABSTRACT

When photocatalytic water treatment is concerned, suspended catalyst in the aqueous phase is usually more efficient than immobilized on an inert support, but in the former case an undesirable separation/recycling step is needed. We have therefore concentrated on the preparation of immobilized catalysts in the form of films on glass and aluminum supports. The low-temperature sol-gel processing route to obtain transparent thin $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ films for self-cleaning purposes and thicker $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ coatings for efficient removal of pollutants in water and air is presented. The synthesis is based on a production of a nanocrystalline titania sol with a silica binder that after deposition does not require thermal treatment at high temperatures. Depending on the target application, some specific synthesis parameters and photocatalytic activity testing conditions are illustrated. For water-cleaning coatings fast kinetics is required, which was achieved by addition of a highly active titania powder into the sol. The same preparation procedure was used to prepare efficient air-cleaning coatings. On the other hand, self-cleaning films were thinner and transparent to keep the original appearance of the substrate and they solidified at ambient conditions. The main functional and structural properties of the photocatalytic coatings are given.

Key words: photocatalysis, titanium dioxide, self-cleaning coating, low-temperature sol-gel

1 UVOD

Titanov dioksid v obliki praškastih disperzij in tankih nanostrukturiranih plasti ostaja najbolj pogost fotokatalizator za čiščenje zraka in vode. Kadar je izpostavljen UVA-svetlobi, ima visoko oksidacijsko

moč in lahko razgradi škodljiva organska onesnaževala do ogljikovega dioksida, vode in mineralnih kislin [1–4]. Z imobiliziranjem TiO_2 na trdno podlago kot tanka (nano- ali mikro-) plast se izognemo problemu separacije fotokatalizatorja iz suspenzije pri uporabi suspenzijskih reaktorjev. Nekatere tehnike, ki omogočajo imobilizacijo fotokatalizatorja na trden nosilec, so: razprševanje, kemijski parni nanos, toplotna oksidacija, sol-gel-tehnika itd. [1].

Sol-gel-tehnike imajo nekaj prednosti pred drugimi tehnikami nanašanja, kot so na primer enostavnost in raznolikost procesa, homogenost na molekularnem nivoju ter blagi pogoji pri pripravi. Obstaja pa tudi nekaj težav s fotokatalitsko aktivnostjo imobiliziranega TiO_2 , na primer (i) nižja stopnja prenosa elektrona in vrzeli preko polprevodnika zaradi zmanjšane površine katalizatorja pri imobiliziranem TiO_2 ; (ii) zmanjšana absorpcija svetlobe zaradi omejene količine delcev TiO_2 na površini, ki so sposobni absorbirati svetlobo; (iii) podlaga, ki ima lahko negativne vplive na fotokatalitsko aktivnost, na primer difuzija natrija iz stekla v notranjost tanke plasti med termično obdelavo. Slednjemu se lahko izognemo z uporabo nizkotemperaturnih postopkov [5], kjer se kristalizacija aktivnega TiO_2 začne že v raztopini. Ti postopki imajo širši spekter mogočih aplikacij, ker ne zahtevajo zahtevnih termičnih obdelav materiala.

Čeprav je bila fotokataliza TiO_2 najprej bolj namenjena čiščenju vode, se je kasneje izkazalo, da so samočistilne površine bolj uporabne s stališča aplikacij kot čiščenje vode ali zraka predvsem zaradi dveh razlogov [3]. Prvič, hitra kinetika fotokatalitske razgradnje v tem primeru ni potrebna, in drugič, visoka stopnja svetlobno inducirane superhidrofilnosti, ki je glavni prispevek pri samočistilnem učinku, je pridobljena tudi z majhnimi svetlobnimi jakostmi. Kljub naraščajočemu številu samočistilnih fotokatalitskih izdelkov na trgu še vedno ni idealne standardne metode za določevanje učinkovitosti samočistilnih materialov.

Nekatere nove metode za določevanje samočistilnih in fotokatalitskih aktivnosti [6,7] smo uporabili za dva tipa tankih plasti, ki so bile pripravljene po nizkotemperaturnem sol-gel-postopku: (i) tanke prozorne plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ za samočistilne namene in (ii) debelejšje plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ za odstranjevanje onesnaževal v vodi in zraku.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1. Priprava samočistilnih tankih plasti TiO_2/SiO_2

Priprava je temeljila na patentiranem postopku [8] sinteze kislega vodnega sola, ki je vseboval fotokatalitsko aktivne nanodelce TiO_2 (s to razliko, da smo izhajali iz kisle vodne suspenzije TiO_2 slovenskega proizvajalca Cinkarna Celje), vezivo SiO_2 , dodana pa so mu bila tudi organska topila (1-propanol in 2-propoksietanol).

Raztopino veziva SiO_2 smo pripravili z uporabo tetraetil ortosilikata (TEOS), koloidne silike Levasil 200/30 %, HCl, ki je katalizirala hidrolizo TEOS-a, in 1-propanola. Končni sol za pripravo tankih plasti je vseboval 2,1 % masnega deleža TiO_2 z molskim razmerjem $n(Ti) : n(Si) = 1 : 1$. Sol smo nanесли s potapljanjem ($10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, objektna stekla) ali s pršenjem na večje steklene površine ($25 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}$). Pripravljeni tanki plasti (imenovani *UNG10-7Cdip* in *UNG10-7Cspray*) sta bili popolnoma prepustni za vidno svetlobo in za utrjevanje nista potrebovali toplotne obdelave (plast se v obeh primerih lahko utrdi tako, da steklo s tanko plastjo za en dan postavimo na sonce ali ob radiator, kar je dovolj za dolgotrajno mehansko stabilnost).

2.2 Priprava tankih plasti TiO_2/SiO_2 za razgradnjo organskih snovi v vodi in zraku

Kompozite TiO_2/SiO_2 smo sintetizirali in imobilizirali na aluminijeve ploščice [10], pri čemer sta bila uporabljena dva komercialna praška TiO_2 (Degussa P25 in Millennium PC500, masno razmerje 1:1) in sol-gel-vezivo oz. za primerjavo so bile plasti pripravljene tudi brez veziva.

Vezivo TiO_2/SiO_2 smo sintetizirali iz naslednjih glavnih komponent: refluktiran sol TiO_2 , pripravljen iz prekursorja titanovega izopropoksida, tetraetil ortosilikat in komercialna koloidna silika Levasil 200/30 %. Vir visoko fotokatalitsko aktivnega TiO_2 je bila mešanica prahov Degussa P25 in Millennium PC500, ki smo jo suspendirali v raztopini veziva in dobljeno sol-suspenzijo še homogenizirali v ultrazvočni kopeli. Pred nanosom sol-suspenzije na aluminijeve ploščice ($24 \text{ cm} \times 1,2 \text{ cm}$ za fotokatalizo v vodi in $34 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ za fotokatalizo v zraku) smo le-te zaščitili s plastjo silike, ki je bila pripravljena iz metil trimetoksi silana, tetraetil ortosilikata in Levasila 200/30 % (vzorec *Al-p*). Po vsakem nanosu sol-suspenzije smo nastale tanke plasti TiO_2/SiO_2 termično obdelali pri $150 \text{ }^\circ\text{C}$ eno uro. Postopek smo ponovili, dokler ni bila dosežena količina katalizatorja 1 mg/cm^2 (množinsko razmerje $n(Ti) : n(Si) = 2 : 1$); vzorec smo poimenovali *titania/binder/Al-p*.

Za pripravo kontrolnega fotokatalizatorja smo uporabili suspenzijo dveh komercialnih praškov TiO_2 v etanolu brez veziva, ki smo jo prav tako nanесли na aluminijeve ploščice (vzorec *titania/Al*).

2.3 Instrumentalni del

Uklon rentgenskih žarkov (XRD) na praškastih vzorcih, ki smo jih pridobili z odstranjevanjem plasti na več aluminijastih ploščicah, smo opravili na PANalytical X-žarkovnem difraktometru z uporabo CuK_α radiacije ($0,15406 \text{ nm}$). Morfologijo vzorcev smo preučevali z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM) na Zeiss SupraTM 3VP mikroskopu (samočistilne tanke plasti) na Kemijskem inštitutu v Ljubljani in na FEI-Sirionovem mikroskopu (tanke plasti za čiščenje vode in zraka) na Indijskem inštitutu znanosti (*Indian Institute of Science*), Bangalore.

2.4. Določanje samočistilne sposobnosti

Samočistilno sposobnost pri vzorcu smo določili: (i) s standardno metodo merjenja kontaktnih kotov, pri kateri na samočistilno plast naneseemo tanko plast modelnega maščobnega onesnaževala in (ii) z novejšo fluorescenčno metodo, pri kateri opazujemo fotooksidacijo natrijeve soli tereftalne kisline, ki jo, vgrajeno v polimerni matrici, naneseemo na samočistilno plast.

(i) **Metoda z merjenjem kontaktnega kota (KK).** Kot modelno maščobno onesnaževalo smo uporabili metil stearat. Čiste samočistilne tanke plasti smo pred uporabo 24 h obsevali v UV-osvetljevalniku (sijalke: CLEO 20 W, $438 \text{ mm} \times 26 \text{ mm}$, Philips; široki maksimum pri 355 nm , intenziteta sevanja $2,0\text{--}2,2 \text{ mW/cm}^2$). Po obsevanju smo na tanko plast fotokatalizatorja s potapljanjem (hitrost vlečenja 20 cm/min) v raztopino metil stearata ($0,2 \text{ M}$) v n-heksanu nanесли tanko plast onesnaževala in vzorec ponovno postavili v osvetljevalnik, kjer smo ga obsevali določen čas pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Razgradnjo metil stearata (MS) smo določali z merjenjem kontaktnega kota vodne kapljice s površino pri sobni temperaturi s horizontalnim mikroskopom s kotomerom (Contact Angle Meter (CAM-100), KSV Instrument, Ltd. Finska). Vzorci za merjenje KK so bili vzeti iz komore pri različnih časih osvetljevanja.

(ii) **Fluorescenčna metoda.** Pri tej metodi smo na fotokatalitsko aktivno plast s potapljanjem v raztopino natrijeve soli tereftalne kisline (TFK) z dodanim polimerom (hidroksietil-celuloza) nanесли trdno tanko prozorno plast TFK, samočistilno učinkovitost pa določali z visoko občutljivo fluorescenčno detekcijo enega od oksidacijskih produktov TFK, tj. hidroksitereftalna kislina HTFK [6]. Debelina prozorne TFK-plasti je bila približno $1 \text{ }\mu\text{m}$.

Čiste samočistilne tanke plasti smo pred nanosom TFK-plasti obsevali tako, kot je že omenjeno zgoraj. Po nanosu TFK smo vzorce za določen čas obsevali in za HPLC-analizo (HP 1100 Series kromatograf s FLD-detektorjem) plast TFK sprali z mešanico etanola in vode v volumskem razmerju 1 : 1. Analiza eksperimentalnih podatkov, pridobljenih po različnih časih obsevanja, je bila izvedena v skladu s kinetičnim modelom za začetek razgradnje oz. nastajanja HTFK (do platoja krivulje). Razgradnja TFK sledi enačbi psevdoničelnega reda, tako da nastanek HTFK posledično sledi kinetiki ničelnega reda (konstanta reakcijske hitrosti nastanka HTFK = k_1) [6].

2.5 Določanje fotokatalitske aktivnosti v vodi

Fotokatalitsko aktivnost tankih plasti v vodni raztopini smo določali v fotoreaktorju s šestimi nizkotlačnimi živosrebrnimi fluorescenčnimi sijalkami kot vir UVA-svetlobe (CLEO 20 W, 438 mm × 26 mm, Philips; maksimum pri 355 nm). Fotokatalitska celica je bila postavljena v sredini reaktorja in je vsebovala teflonski nosilec za do 12 lamel imobiliziranega katalizatorja, postavljenih okrog njegove osi [11]. V enem eksperimentu smo uporabili 11 aluminijevih ploščic s katalizatorjem TiO₂/SiO₂.

Medij za fotokatalitsko razgradnjo je bila vodna raztopina (250 mL) fenola (50 mg/L), nakisana s perklorno kislino do pH = 3,2. HPLC-analize v temni fazi eksperimenta in ob različnih časih osvetljevanja so bile narejene na kromatografu HP 1100 Series, medtem ko je bila določitev celotnega organskega ogljika (TOC) narejena na aparatu Analytik Jena AG MULTI N/C 3100.

2.6 Določanje fotokatalitske aktivnosti v zraku

Fotoreaktor za *in-situ* GC-MS fotokatalitske eksperimente je bil nedavno izdelan in optimiziran za praškaste fotokatalizatorje [7]. Reaktor je sestavljen iz šestih nizkotlačnih živosrebrnih fluorescenčnih sijalk (Philips CLEO 15 W, maksimum pri 355 nm) in iz odbojne površine iz poliranega aluminija, postavljene za sijalkami. Reaktorska celica z imobiliziranim katalizatorjem na aluminijevih ploščicah, pritrjenih okoli osi na posebnem teflonskem nosilcu, je narejena iz borosilikatne steklene cevi (notranji premer 42 mm, višina 42 cm) in postavljena vodoravno na sredini fotoreaktorja. Pri eksperimentu so bile uporabljene tri aluminijaste ploščice z imobiliziranim katalizatorjem.

Regulirani vstopni plin je bil sestavljen iz suhega zraka, vlažnega zraka in toluena. Pretoka tako suhega kot mokrega zraka sta bila nastavljena na 0,2 L/min, tako da je bil celoten pretok zraka 0,4 L/min s 40–45-odstotno vlažnostjo. Pretok toluena je bil

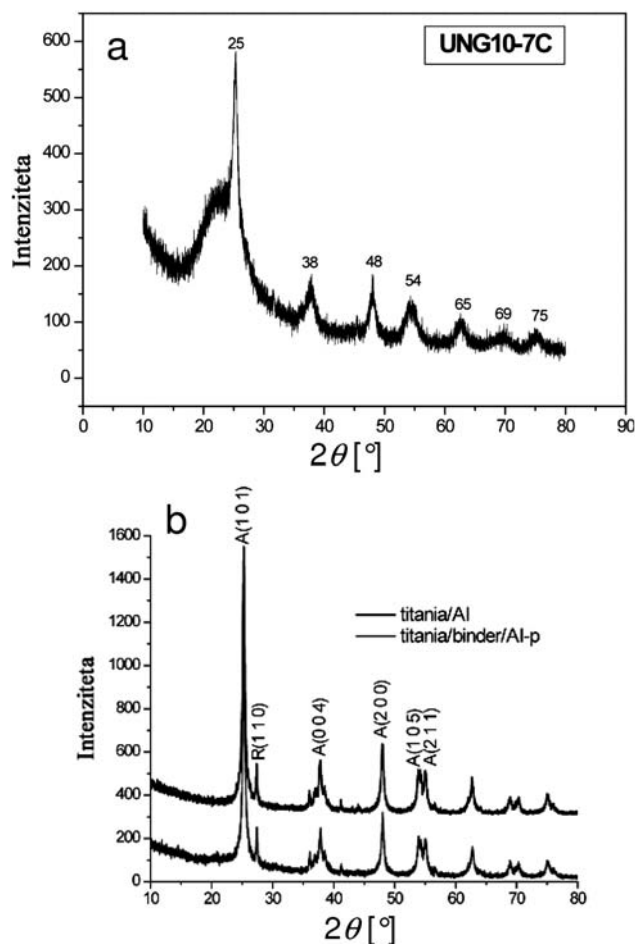
0,25 µL/min, končni volumen injiciranega toluena v sistemu pa je bil 0,140 mL. Koncentracija toluena je bila izmerjena v določenih časovnih intervalih med temno fazo in fotokemijsko reakcijo neposredno s plinskim kromatografom (GC Varian 3900), priklopljenim na masni spektrometer (Saturn 2100 T).

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

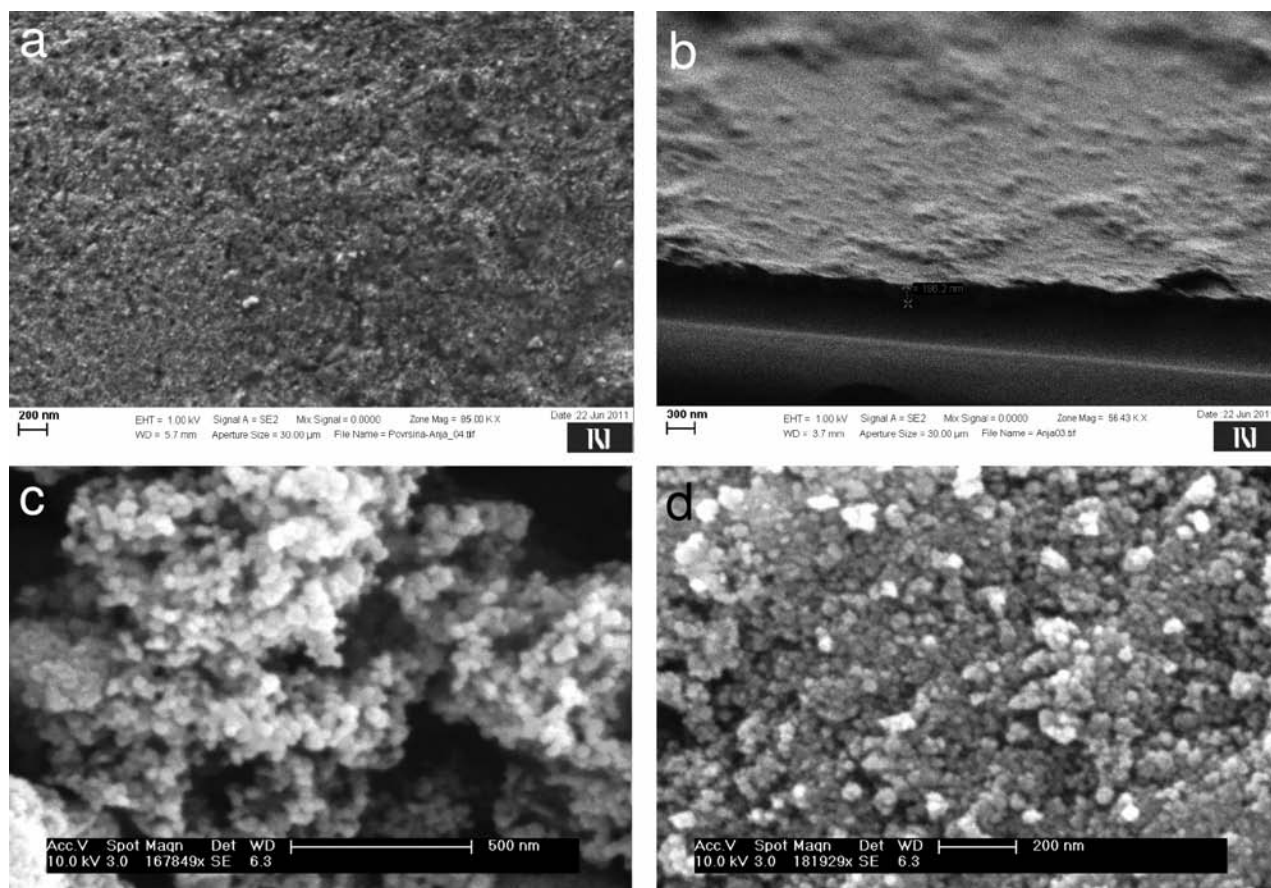
3.1 Struktura in morfologija tankih plasti

Rentgenski difraktogrami (XRD) na **sliki 1** kažejo, da je anatas z najmočnejšim uklonskim vrhom pri $2\theta = 25,3^\circ$ najbolj zastopana kristalinična faza v vseh primerih. Prisotnost amorfnega veziva iz silike v samočistilnih vzorcih je dobro vidna v širokem vrhu med 20° in $30^\circ 2\theta$, medtem ko je v vzorcih za čiščenje vode in zraka videti vrh rutilne faze pri $2\theta = 27,7^\circ$, ta pa je povezan z dodatkom Degusse P25, ki vsebuje manjši delež rutila.

SEM-posnetki vseh vzorcev so prikazani na **sliki 2**. Videti je, da je bila nanostrukturirana površina tanke samočistilne plasti (**slika 2a, b**) homogena in brez razpok. Debelina tanke plasti, ustvarjene z metodo potapljanja, je bila okoli 200 nm. SEM-slika vzorca



Slika 1: XRD-spektri praškastih vzorcev



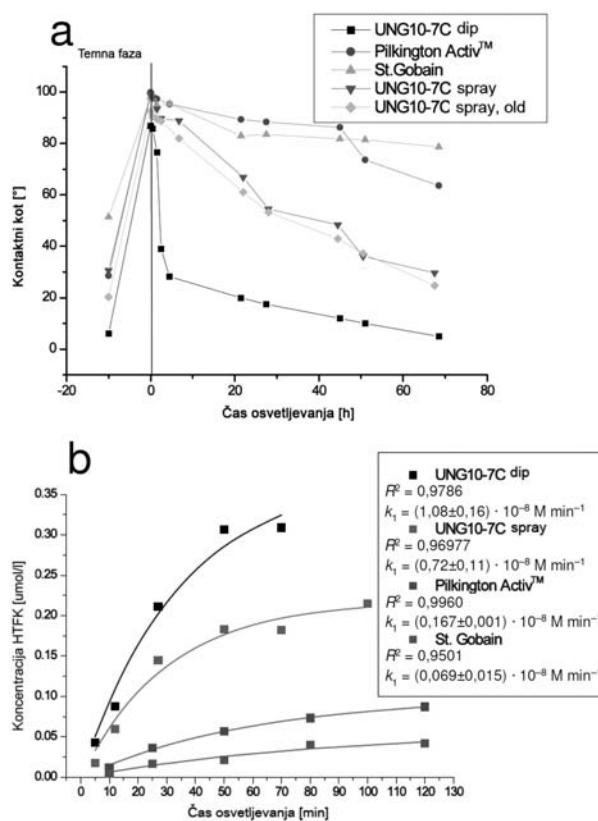
Slika 2: SEM-posnetki tankih plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ UNG10-7C dip na steklu (a, b), titania/Al (c) in titania/binder/Al-p (d)

titania/Al brez veziva (slika 2c) pokaže precej velike ločene skupke. Po uporabi veziva pa je površina postala veliko bolj homogena z med seboj povezanimi delci (slika 2d), tanka plast pa je bila s tem tudi dobro pritrjena na podlago. Debelina tankih plasti, namenjenih čiščenju vode in zraka, je bila več kot 10-krat večja od debeline prozornih samočistilnih tankih plasti.

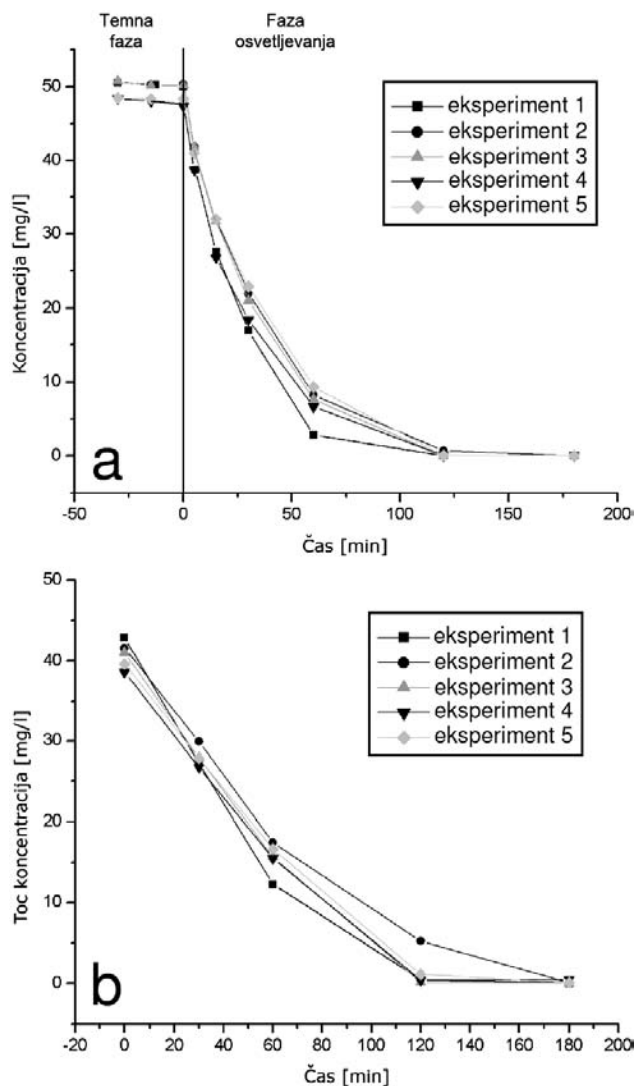
3.2. Samočistilna učinkovitost tankih plasti na steklu

Slika 3 prikazuje samočistilno učinkovitost vzorcev UNG10-7C dip in UNG10-7C spray (sveže in starejše – po dvomesečni izpostavitvi na prostem) v primerjavi s komercialnima samočistilnima stekloma Pilkington in St. Gobain. Učinkovitosti, določene z metodo KK (a) in s fluorescenčno metodo (b), se dobro ujemajo. Kontaktni koti po predobsevanju in pred nanosom MS so majhni, še posebej v primeru najbolj učinkovitega vzorca UNG10-7C dip, ki izkazuje močan fotoinduciran superhidrofilni efekt.

Po nanosu MS postane površina hidrofobna, vendar pride s časom osvetljevanja do razgradnje le-tega, kar neposredno opazimo kot zmanjševanje KK. Vzorec UNG10-7C spray je bil manj učinkovit pri



Slika 3: Samočistilna aktivnost, določena z metodo kontaktnih kotov (a) in fluorescenčno metodo (b)

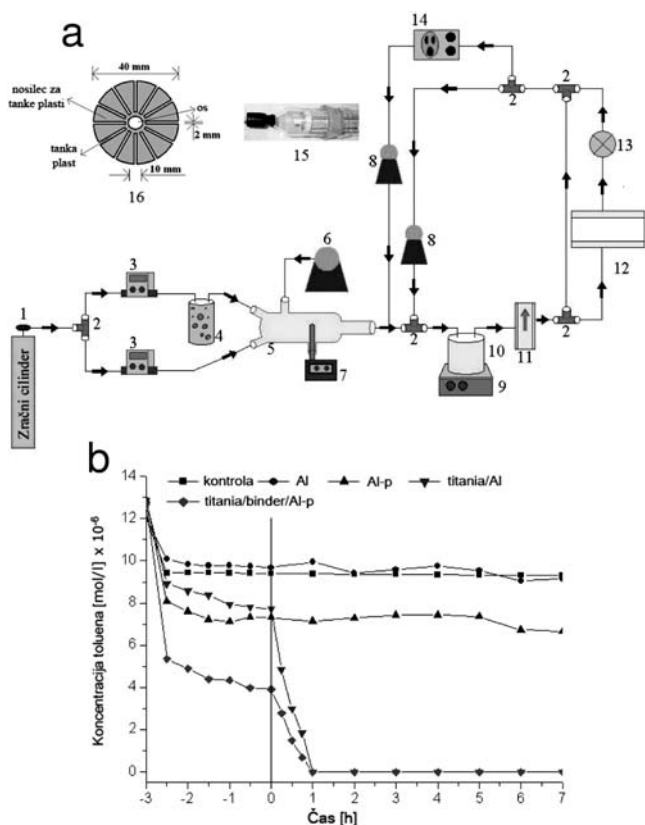


Slika 4: Fotokatalitska aktivnost *titania/binder/Al-p* vzorcev pri razgradnji fenola v vodi (pet poskusov): HPLC-analiza koncentracije fenola pred UVA-osvetljevanjem in med njim (a), ustrezna TOC-analiza (b)

razgradnji organskih plasti MS in TFK, kar gre najverjetneje pripisati manjši debelini te tanke plasti. Vendar pa se sama učinkovitost po dvomesečni izpostavitvi ni poslabšala. Pozornost velja posvetiti časovnemu okviru, ki je potreben za pridobitev rezultatov po dveh metodah; ta jasno kaže prednost fluorescenčne metode v primerjavi z metodo KK.

3.3 Fotokatalitska aktivnost tankih plasti za razgradnjo organskih snovi v vodi in zraku

Slika 4 prikazuje visoko aktivnost (hitro kinetiko) *titania/binder/Al-p* vzorcev za razgradnjo fenola v vodi. S ponavljajočimi se fotodegradacijskimi eksperimenti z uporabo istih ploščic s katalizatorjem (eksperimenti 1 do 5) je bilo zaznati majhen padec v aktivnosti (razpolovni čas se je povečal z 18 min na 26 min), vendar so tanke plasti ostale visoko fotokata-



Slika 5: Shematski diagram postavitve za plinsko fotokatalizo [7] s fotografijo reakcijske celice s teflonskim nosilec za aluminijaste nosilce s katalizatorjem [12] (a), temna adsorpcija in fotorazgradna krivulja za plinasti toluen (b)

litsko aktivne, saj je prišlo do popolne razgradnje raztopine fenola v roku treh ur. To je bilo potrjeno tudi s TOC-analizo. Celotni organski ogljik, izmerjen po treh urah osvetljevanja raztopine fenola v prisotnosti *titania/binder/Al-p*-ploščic katalizatorja, je bil v območju 0–0,5 mg/L. Nasprotno pa vzorci *titania/Al* niso bili stabilni pod enakimi pogoji, njihova aktivnost je hitro padla med ponavljanjem eksperimentov.

Oba tipa vzorcev na aluminijastih ploščicah (*titania/binder/Al-p* in *titania/Al*) sta bila prav tako uporabljena pri razgradnji toluena v toku zraka (slika 5). Hiter padec koncentracije toluena v temni fazi se je pojavil zaradi njegove adsorpcije na lamele katalizatorja in zaradi njegove razredčitve v reaktorski celici. Po pričakovanju vzorci z golim in zaščitnim aluminijem (*Al* in *Al-p*) niso pokazali nobene fotokatalitske aktivnosti. Vzorci s fotokatalizatorjem, imobiliziranim na aluminijeve ploščice, so pokazali zelo dobre fotokatalitske aktivnosti s hitrimi razgradnimi kinetikami. Vezivo je poleg izboljšane mehanske stabilnosti tankih plasti (dobra vezava na nosilec) pripomoglo tudi k občutnem izboljšanju adsorpcije v temni fazi.

Pomembno je omeniti, da fotokatalitska aktivnost ni bila zmanjšana z »razredčenjem«
TiO₂ s fotokatalitsko neaktivno siliko v *titania/binder/Al-p*-vzorcih;

tudi tu je bila enaka količina katalizatorja na nosilcu kot pri čistem *titania/Al*-vzorcu (1 mg/cm^2), vendar ustrezno manjša vsebnost TiO_2 .

4 SKLEPI

Tanke plasti $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, pripravljene po nizkotemperaturnem postopku, so se izkazale kot učinkovite pri osvetljevanju z bližnjo UV-svetlobo za razgradnjo organskih onesnaževal v vodi, zraku in trdnih onesnaževal s površine v primeru samočistilnih prevlek. Tanke plasti, ki so bile pripravljene z vezivom, so pokazale večjo homogenost in boljšo oprijemljivost kot tanke plasti brez veziva.

Kadar je fotokatalitska plast nanesena direktno na podlago aluminijska, lahko nastajajo kemijske interakcije med obema. Zaščitna plast pod plastjo katalizatorja se je izkazala za učinkovit način ohranjanja dolgotrajne fotokatalitske aktivnosti. Kemijske interakcije med podlago in fotokatalitsko plastjo smo dodatno zmanjšali z nizkotemperaturno termično obdelavo. Prenos tako pripravljenih plasti iz sistema za čiščenje vode v sistem za čiščenje zraka se je pokazal kot učinkovit.

Vezivo v fotokatalitski plasti vzorcev za čiščenje vode in čiščenje zraka ima vlogo tudi v povečani

adsorpciji plinastega onesnaževala na nosilec v temni fazi fotokatalitskih eksperimentov.

5 LITERATURA

- [1] M. Kaneko, I. Okura, *Photocatalysis: Science and Technology*, Springer, Berlin, 2002
- [2] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33
- [3] A. Mills, S. K. Lee, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 152 (2002) 233
- [4] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, *Surf. Sci. Reports*, 63 (2008) 515
- [5] K. Maver, U. L. Štangar, U. Černigoj, S. Gross, R. C. Korošec, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8 (2009) 657
- [6] U. Černigoj, M. Kete, U. L. Štangar, *Catal. Today*, 151 (2010) 46
- [7] M. Tasbihi, U. L. Štangar, U. Černigoj, J. Jirkovsky, S. Bakardjieva, N. N. Tušar, *Catal. Today*, 161 (2011) 181
- [8] U. Černigoj, U. L. Štangar, *Preparation of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sols and use thereof for deposition of self-cleaning and antifogging coatings*, mednarodna številka aplikacije PCT/SI2009/000052, mednarodna številka publikacije WO 2010/053459 A1, European Patent Office, München, 2009
- [9] A. Soklič, Nanos in morebitni vpliv samočistilne tanke plasti $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ na izkoristek fotonapetostnega modula, diplomsko delo, Univerza v Novi Gorici, Nova Gorica, 2011
- [10] A. Šuligoj, U. Černigoj, U. L. Štangar, Postopek priprave obstojnih plasti titanovega dioksida na kovinskih nosilcih za namene fotokatalitskega čiščenja, patentna prijava; št. prijave P-201000432, Urad Republike Slovenije za intelektualno lastnino, Ljubljana, 2010
- [11] U. Černigoj, U. L. Štangar, P. Trebše, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 188 (2007) 169
- [12] M. Tasbihi, E. Šinigoj, M. Kete, A. M. Raichur, N. N. Tušar, U. L. Štangar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, poslano v objavo, 2011