

Nika Veronovski, univ. dipl. inž.

izred. prof. dr. **Majda Sfiligoj Smole**, univ. dipl. inž.

doc. dr. **Tatjana Kreže**, univ. dipl. inž.

izred. prof. dr. **Aleksandra Lobnik**, univ. dipl. inž.

Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Laboratorij za obdelavo in preskušanje polimernih materialov, Smetanova ul. 17, SI-2000 Maribor
odgovorni avtor: Majda Sfiligoj Smole; e-pošta: majda.sfiligoj@uni-mb.si

Samočistilne tekstilije na osnovi nanonanosov s TiO₂

V prispevku je opisan postopek priprave samočistilnih poliestrskih (PES) tekstilij s fotokatalitičnimi TiO₂ nanonanosami. Samočistilno površino smo pripravili s sol-gel procesom in proučili vpliv pogojev postopka na oblikovanje nanonanosov na vlaknih. Pri postopku polikondenzacije nanodelcev TiO₂ smo uporabili kisli in bazični katalizator. Pri toplotni obdelavi nanodelcev na poliestrskem substratu se je tvorila polimorfna kristalna TiO₂ struktura anataz, ki ima širšo optično vrzel v frekvenčnem pasu kot kristalna oblika rutil. Obdelane tekstilije smo analizirali, da bi določili vpliv postopka obdelave na njihove uporabne lastnosti. Raziskava je potrdila, da s sol-gel postopkom oblikujemo nanonanosose s samočistilno sposobnostjo, vendar pa imajo boljše fotokatalitične sposobnosti TiO₂ nanosi, pridobljeni iz kislega sola. Postopek obdelave poliestrskih pletiv s TiO₂ nanonanosami ni pomembno vplival na mehanske lastnosti PES pletenin.

Ključne besede: samočistilnost, TiO₂, poliestrna vlakna, nano TiO₂ nanosi

Self-Cleaning Textiles Based on Nano TiO₂ Coatings

The aim of this research was to obtain self-cleaning properties of PES surfaces by nano-modification with TiO₂ coatings. Sol-gel process was used for TiO₂ nanoparticles preparation and the influence of the process conditions on nano-coatings formation was studied. In the process of TiO₂ nanoparticles polycondensation, acid and alkaline catalyst were used. With thermal treatment of nanoparticles on the polyester substrate anatase polymorphic form of TiO₂ was formed which had a wider band gap than the crystal structure rutile. To determine the efficiency of the fibre nano-modification and influence of the treatment on the fibre properties, the photocatalytic activity was observed by Foron Brill. Violet EBLN degradation and the mechanical properties were determined. The results demonstrated that the photocatalytic properties of TiO₂ coatings obtained from acid sol were higher than those obtained from alkaline sol, however, the influence on the mechanical properties of PES knitted fabrics was insignificant irrespective of the treatment conditions used in the process.

Keywords: self-cleaning, TiO₂, polyester fibres, nano TiO₂ coatings

1.0 UVOD

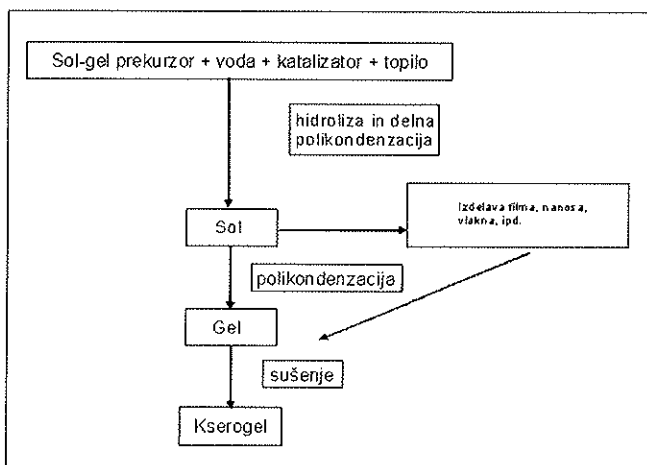
Čiščenje različnih površin je ekološko sporen proces zaradi izpuščanja izpiralnih čistil v okolje. Problem lahko zmanjšamo z uporabo samočistilnih površin oziroma površin z lahkim vzdrževanjem na osnovi anorgansko-organskih hibridnih polimerov, ki jih oblikujemo s sol-gel tehniko. Postopek se v praksi že uporablja

za premaze različnih površin (npr. okenska stekla), kjer z nano TiO₂ nanosi dosegamo učinke lahkega vzdrževanja. [1, 2] Na tekstilnih površinah je postopek še v razvoju predvsem zaradi negativnega vpliva fotokataličnega nanosa na vlaknati substrat.

V prispevku je predstavljena modifikacija PES tekstilije s TiO₂ za doseganje samočistilnih lastnosti.

1.1 Fotokatalitična aktivnost TiO₂ in samočistilni učinek

Fotokatalitično aktivne okside prehodnih kovin (MO) ali (MO₂), kot sta titanijev dioksid (TiO₂) ali cirkonijev dioksid (ZrO₂), uporabljamo kot fotokatalizatorje pri samočistilnih premazih. Za doseganje zadostne fotokatalitične aktivnosti katalizatorja je potrebna velika aktivna površina, ki jo zagotavlja katalizator v obliki nanodelcev. Nanodelce lahko oblikujemo v sol-gel procesu, ki vključuje nastajanje anorganskih mrež iz koloidne raztopine (sol) prek želiranja sola do nastajanja mreže v tekoči fazi (gel). Izhodiščno snov (t.i. prekursor) sestavljajo kovinski atomi, na katere so vezani različni atomi ali atomske skupine (t.i. ligandi). Najbolj razširjeni so kovinski alkoksidi, ker hitro reagirajo z vodo. Poleg prekursorja sestavljajo začetno raztopino še topilo in včasih tudi različni aditivi. Želiranje nastane pri reakcijah hidrolize in kondenzacije alkoksida prekursorja, v prisotnosti kisline ali baze kot katalizatorja. Sol-gel postopek je prikazan na sliki 1.



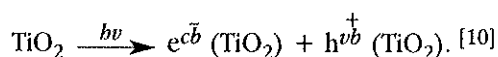
Slika 1: Shematski prikaz postopka sol-gel [3]

Pri samočistilnem procesu se zaradi fotokatalitične aktivnosti katalizatorja organske nečistoče razgradijo na enostavne anorganske komponente, kot npr. CO₂ in H₂O, in različne mineralne kisline, ki se zlahka odstranijo z vodo.

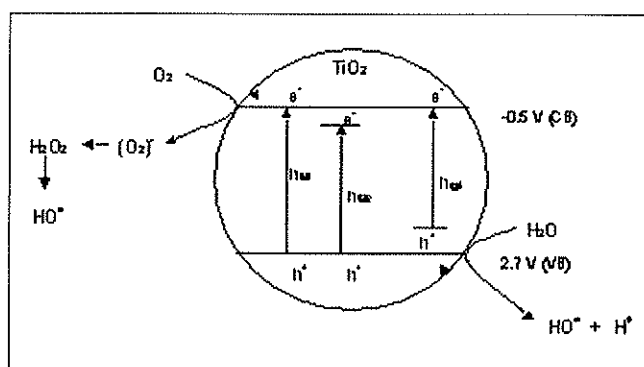
Idealen fotokatalizator mora biti stabilen, netoksičen, visoko fotoaktiven in poceni. Pomemben kriterij za razgradnjo organskih komponent je položaj redoks potenciala H₂O/•OH para (OH⁻ → •OH + e⁻; E₀ = - 2,8 V) znotraj vrzeli v frekvenčnem pasu polprevodnika. [4] Več polprevodnikov ima energije vrzeli v frekvenčnem pasu, ki so primerne za katalizo širokega spektra kemičnih reakcij. Ti so: TiO₂, WO₃, SrTiO₃, α-Fe₂O₃, ZnO in ZnS. Kovinski sulfidni polprevodniki, kot so CdS, CdSe ali PbS, so premalo stabilni za katalizatorje, vsaj v vodnih medijih, saj so izpostavljeni fotoanodni koroziji, poleg tega pa so tudi toksični. [5, 6] Tudi žele-

zovi oksidi niso primerni polprevodniki zaradi nevarnosti fotokatodne korozije. [4] Vrzel v frekvenčnem pasu ZnO (3,2 eV) je enaka, kot jo ima TiO₂ kristalna struktura anataz, vendar je ZnO nestabilen v vodnih raztopinah, ki so izpostavljene svetlobi, [7] saj nastaja na površini delcev Zn(OH)₂, ki je vzrok deaktivacije katalizatorja [6]. Kot potencialni fotokatalizator so raziskali tudi WO₃, vendar je manj fotokatalitično aktiven kot TiO₂.

Za doseganje samočistilnih lastnosti se najpogosteje uporablja titanijev dioksid (TiO₂) zaradi visoke oksidacijske sposobnosti (če ga izpostavimo UV svetlobi), hidrofilitnosti ter kemične obstojnosti. [8] TiO₂ je anorganski polprevodnik z vrzeljo 3,2 eV (TiO₂ kristalna struktura anataz) in ga lahko aktivira svetloba z energijo 388 nm. [9] Fotokataliza prek polprevodnega oksida, kot je TiO₂, se začne z absorpcijo fotona z energijo, ki je enaka ali večja od vrzeli v frekvenčnem pasu polprevodnika (3,2 eV za TiO₂ kristalna struktura anataz). Pri tem nastanejo pari elektron-praznina (e⁻/h⁺),

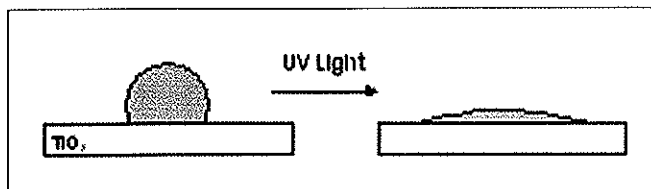


Nosilci naboja se ujamejo na površini kristala in delujejo kot prostorsko ločeni redoks centri. Ti elektroni nato povzročijo nastanek superoksidnih anionov (iz atmosferskega kisika) in vodikovega peroksida ter hidroksilnih radikalov (zelo visok oksidacijski potencial), praznine pa sodelujejo pri direktni oksidaciji polutantov oz. z nastajanjem hidroksilnih radikalov iz vode (slika 2).



Slika 2: Mehanizem fotooksidacijske razgradnje organskih polutantov na TiO₂ površini [11]

Procesi oksidacije so osnova svetlobno sprožene razgradnje organskih polutantov, [12, 13] ki vodi do nastanka enostavnih anorganskih komponent CO₂ in H₂O. Postopek se uporablja pri fotokatalitičnih prevlekah na različnih površinah za fotooksidacijsko odstranjevanje nečistoč in mikroorganizmov, prisotnih na teh površinah. Govorimo o samočistilnih in higienskih površinah. Poleg tega ima TiO₂ superhidrofilne lastnosti, kar vodi do povišane omočljivosti pri in po delovanju UV svetlobe (slika 3).



Slika 3: Shematski prikaz super-hidrofilnosti TiO_2 nanosov

Učinkovitost samočistilnih površin je odvisna od velikosti delcev TiO_2 , nanjo pa vpliva tudi kristalna struktura titanijevega dioksida, saj lahko kristalizira v več kristalnih oblikah. Med različnimi polimorfnimi oblikami sta komercialno in raziskovalno pomembni le TiO_2 kristalni strukturi rutil in anataz, [14] kot fotokatalizator pa se najpogosteje uporablja kristalna oblika anataz, ker ima širšo optično vrzel v frekvenčnem pasu (anataz 3,2 eV, rutil 3,0 eV) [15].

1.2 Uporaba nano TiO_2 delcev za pripravo samočistilnih tekstilij

V tekstilni tehnologiji ponuja nanotehnologija možnosti priprave novih materialov, kot so nanovlakna, nanokompoziti in nanonanos na tekstilijah, npr. [16, 17, 18, 19, 20] Za tekstilno industrijo so novi nanostrukturirani materiali izredno pomembni, saj omogočajo aplikacije tekstilnotehničnih materialov na novih področjih uporabe. Tudi raziskave samočistilnih tekstilij so v zadnjem času zelo intenzivne. [7, 21, 22, 23] Walid A. Daoud in J. H. Xin poročata o uspešni pripravi nanonanosov na bombažnih tkaninah z nizkotemperaturnim sol-gel postopkom pri normalnem pritisku. Iz alkoxidne raztopine (titanijev isopropoksid) sta oblikovala TiO_2 nanos na vlaknih s kristalno strukturo anataz, ki je imela katalitično sposobnost. Poleg samočistilnih je imel nanos še protimikrobne lastnosti. [23] T. Kemmit et al. je dokazal, da omejene procesne temperature, primerne za obdelavo celuloznih substratov, omejujejo stopnjo kristalizacije anataz oblike TiO_2 , kar se odraža v nižji aktivnosti tako obdelanih tekstilnih substratov v primerjavi s fotokatalitično aktivnostjo nanosov na keramiki, ki jo lahko obdelujemo pri višjih temperaturah, s čimer dosežemo višjo stopnjo kristalizacije in s tem večjo aktivnost. [22] Bozzi et. al je s površinsko modifikacijo volnenih, poliamidnih in poliestrskih vlaken povečal sposobnost vezanja TiO_2 na tekstilije iz teh vlaken. S predobdelavo tekstilnega substrata se je močno povečala hidrofilnost tekstilne površine in s tem sposobnost vezanja TiO_2 tudi pri nižjih temperaturah obdelave. [7] Številni avtorju so ugotovili, da imajo nanosi TiO_2 na tekstilijah tudi protimikrobne lastnosti, [5] kar širi njihovo namembnost tudi na druga področja uporabe, kot so npr. medicinske, higienske, pohištvne tekstilije itd.

V naši raziskavi smo proučili vpliv pogojev (kisli, alkalni medij) oblikovanja delcev TiO_2 na učinkovitost modifikacije in fizikalne lastnosti PES vlaken.

2.0 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Materiali

Za raziskavo smo uporabili nepotiskano in potiskano PES pletivo, namenjeno za izdelavo zastav proizvajalca Signum iz Škofje Loke. Tkanina je bila antistatično predobdelana in potiskana s sublimacijskimi barvili po postopku digitalnega tiska. Termofiksiranje potiskane pletenine je potekalo pri temperaturi 170–180 °C, postopek pa je trajal sedem minut.

2.2 Postopek obdelave

Za pripravo nanonanosov smo kot prekurzor uporabili 97 % titanijev (IV) isopropoksid-TTIP (Aldrich), kot katalizator 99 % etanojsko kislino (Alkaloid Skopje), oz. 25 % amoniak (Merck) in 99 % etanol (Merck) kot topilo. Koloidno raztopino, v kateri je bil tudi PES vzorec, smo ultrazvočno mešali 60 minut pri 40 °C v aparatu Elma ultrasonic pri frekvenci 35 kHz. Po obdelavi smo pletenino oprali, jo posušili na zraku in jo nato toplotno obdelali. Med 15-minutno toplotno obdelavo pri 100 °C se je tvorila kristalna struktura anataz.

2.3 Analizne metode

Vpliv postopka nanomodifikacije vlaken na oblikovanje nano TiO_2 delcev oziroma nanosov na PES vlaknih smo določili z opazovanjem vlaken z vrstičnim elektronskim mikroskopom SEM Zeiss Gemini Supra 35 VP pri 20.000-kratni povečavi. Vpliv modifikacije na mehanske lastnosti PES vlaken smo določali z merjenjem pretržne sile in pretržnega raztezka posameznih vlaken na dinamometru Vibrodyn 400 (Lenzing) pri vpenjalni dolžini 20 mm, hitrosti 20 mm/min in obremenitvi 150 mg. Meritve smo izvedli na posameznih vlaknih, ki smo jih dobili z razvlaknjenjem pletenine. Dolžinsko maso (titer) vlaken smo določili na aparatu Vibroskop (Lenzing). Mehanske lastnosti smo določali na kondicioniranih vlaknih. Rezultati so povprečje desetih meritev.

Za oceno samočistilne sposobnosti modificiranih PES vlaken smo uporabili fotokatalitično razgradnjo barvila »Foron Brill. Violet EBLN gr.« (Sandoz). Kapljico barvila smo kanili na neobdelan in na različno obdelane PES vzorce, ki smo jih nato 150 minut osvetljevali v Multi-light komori v področju UV svetlobe.

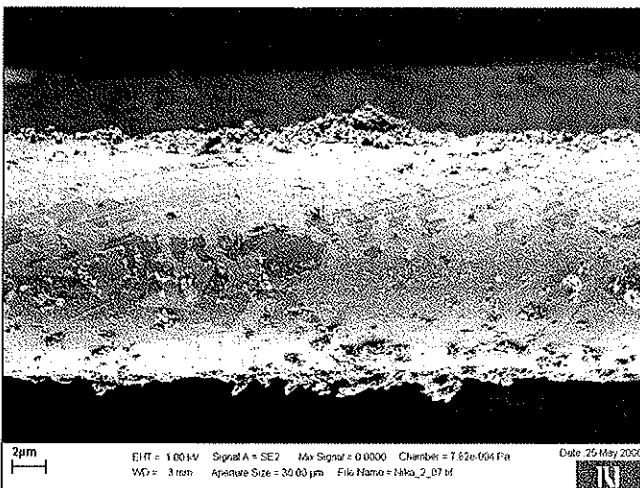
3.0 REZULTATI

Sliki 4 in 5 prikazujeta površinsko morfologijo modificiranih vlaken. Na sliki 4 je prikazan SEM posnetek PES vlakna s TiO_2 nanosom, ki smo ga oblikovali s sol-gel postopkom v alkalnem mediju. Nastali nanos na vlaknih je neenakomerne debeline. Površina vlakna ni gladka, mestoma ni prekrita z nanosom, poleg tega pa se ponekod tvorijo na oplaščenem vlaknu še dodatni

večji skupki delcev, ki dosežejo velikosti med nekaj 100 nm do 1 μm. Obdelava v kislem mediju vodi do nastanka tanjšega, enakomernejšega nanosa na vlaknih (slika 5), ki pa prav tako ne pokriva popolnoma površine vlakna. Površinska struktura tanjšega nanosa s številnimi sferičnimi TiO₂ nanodelci velikosti 100–200 nm zagotavlja boljše funkcionalnost nanosa.



Slika 4: Oblikovanje nanosov TiO₂ v alkalnem mediju



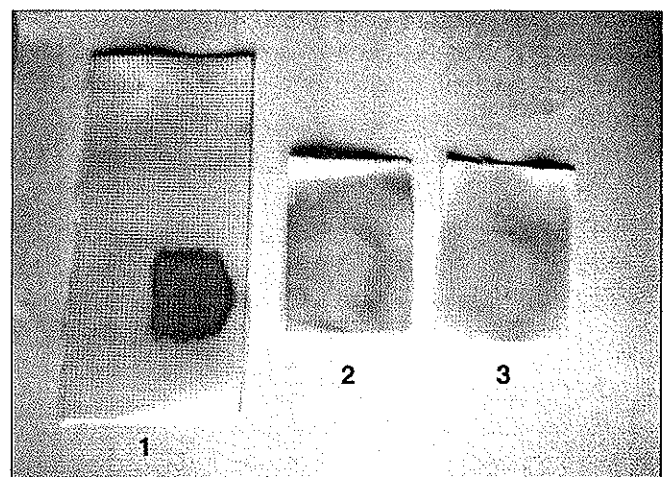
Slika 5: Oblikovanje nanosov TiO₂ v kislem mediju

Rezultati meritev dolžinske mase, pretržnih sil in raztezkov posameznih neobdelanih in dveh različno modificiranih PES vlaken so zbrani v preglednici 1. Vpliv obdelave na geometrijske lastnosti vlaken je zanemarljiv, razlike med neobdelanim in različno modificiranimi vlakni izvirajo predvsem iz eksperimentalnih nihanj. Čeprav smo pričakovali, da bo sol-gel postopek v alkalnem mediju povzročil rahlo zmanjšanje debeline vlakna zaradi alkalne hidrolize PES substrata oziroma da bo fotokatalitični nanos vplival na poslabšanje uporabnih lastnosti vlaken, pa rezultati kažejo, da plašč nanodelcev poveča natezno napetost. Pretržni raztezek se zmanjša v primerjavi z neobdelanimi vlakni zaradi manj elastičnega nanosa. Vpliv pogojev sol-gel postopka je zanemarljiv.

Preglednica 1: Dolžinske mase in mehanske lastnosti neobdelanih in nanomodificiranih PES vlaken

Vzorec	Titer [dtex]	Pretržna napetost [cN/tex]	Pretržni raztezek [%]
1 neobdelan vzorec	2,58	46,5	33
2 alkalna modifikacija	2,57	48,1	27,6
3 kislinska modifikacija	2,64	47,8	27,5

Samočistilno učinkovitost nanonanosov smo določali na podlagi fotokatalitične razgradnje barvila Foron Brill. Violet EBLN gr. (Sandoz). Na tekstilno površino smo kanili kapljico vodne raztopine barvila in opazovali, ali bo obdržala svojo obliko oziroma ali se bo po površini razlila, kar bi bil dokaz spremembe hidrofobno-hidrofilnih lastnosti. Fotokatalitično aktivnost pa smo ocenili vizualno s spremembo barvnega madeža na tekstiliji. Na sliki 6 so prikazani rezultati testa hidrofilitnosti in fotokatalitične aktivnosti nanonanosov TiO₂. Na neobdelani PES površini kapljica vodne raztopine barvila obdrži svojo obliko zaradi hidrofobnega značaja PES površin, medtem ko se kapljica v trenutku razlije na površini PES pletenine, ki smo jo samočistilno modificirali (slika 6). Hidrofilnost nanonanosov vpliva na sorpcijsko obnašanje tekstilije. Neobdelana tekstilija obdrži obarvan madež, medtem ko madež barvila na obeh obdelanih površinah obledi (postane svetlejši). Barvni madež na vzorcu, ki je bil obdelan s kislim solom, postane pri testu samočistilnosti svetlejši kot tisti na vzorcu, ki je bil obdelan z alkalnim solom, kar pomeni, da je fotokatalitična aktivnost nanosa, pripravljene s kislim katalizatorjem, večja od tiste, ki je pripravljena z bazičnim katalizatorjem. Rezultati raziskave sovpadajo z ugotovitvami Caoa et al., da je na površini TiO₂ filmov, pridobljenih iz alkalnega sola,



Slika 6: Test samočistilnosti na neobdelanih in obdelanih PES vzorcih

1 – neobdelan vzorec, 2 – nanomodificiran vzorec (priprava nanosov TiO₂ v alkalnem mediju), 3 – nanomodificiran vzorec (priprava nanosov TiO₂ v kislem mediju)

več kemisorpcijskih zvrsti CO₂, kot jih je na površini filmov TiO₂, pridobljenih iz kislega sola. Kemisorpcijske zvrsti CO₂ zmanjšujejo koncentracijo aktivnih zvrsti (kot so hidroksilne skupine in vezni kisik na površini filmov TiO₂) in sodelujejo pri nastajanju površinskih elektronov, ujetih v vrzel, ki so nezaželeni pri ločitvi in tako zmanjšujejo fotokatalitično aktivnost. [24]

4.0 SKLEPI

V raziskavi smo prikazali postopek priprave fotokatalitičnih TiO₂ nanonanosov s samočistilnimi lastnostmi na poliestrni pletenini. Za oblikovanje nanonanosov smo uporabili sol-gel postopek in proučili vpliv pogojev obdelave na fotokatalitično sposobnost in mehanske lastnosti vlaken. Nanonanosose smo oblikovali v kislem oziroma alkalnem mediju. Rezultati raziskave kažejo, da s sol-gel tehniko v kislem in alkalnem mediju oplastimo vlakna z nano TiO₂ nanosom neenakomerne debeline. Pogoji priprave nanonanososa močno vplivajo na debelino nanosa, pokritost vlakna z nanosom in oblikovanje dodatnih nanodelcev na površini vlaken. Nanonanososa, oblikovana pri kislih in alkalnih pogojih sta samočistilno učinkovita, vendar pa je fotokatalitična aktivnost nanosov, pridobljenih iz kislega sola, veliko večja kot pri bazičnem solu. Čeprav je vpliv pogojev nano TiO₂ modifikacije na mehanske lastnosti PES pletenin zanemarljiv, pa bo treba podrobneje raziskati vpliv obdelave še na nekatere druge lastnosti vlaken ter modificirati postopek tako, da bo dosežena boljša trajnost obdelave.

Viri

- [1] ANDREWS, J. *Photocatalytically-active, self-cleaning aqueous coating compositions and methods*, United States Patent, 31.12. 2002, New York.
- [2] MATSUDA A., KOTANI, Y., KOGURE, T., TATSUMISAGO, M. in MINAMI, T. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, vol. 83. no. 1, p. 229.
- [3] AVNIR D., KLEIN LC., LEVY D., SHUBERT V. in WOJCIK AB. *Organo-Silica Sol-Gel Materials, The Chemistry of Organosilicon Compounds*, Part 2. Edited by Y. Apeloig and Z. Rapport. Chichester : Wiley & Sons, 1997.
- [4] HOFFMANN, MR., MARTIN, ST., CHOI, W. in BAHNE-MANN, D. *Reviews*, 1995, vol. 95, p. 69–96.
- [5] DAOUD, WA. in XIN, JH. Nucleation and Growth of Anatase Crystallites on Cotton Fabrics at Low Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, 2004, vol. 87, no. 5, May, p. 953.
- [6] HOWE, RF. *Developments in Chemical Engineering and Mineral Processing*, 1998, vol. 6, no. 1, p. 55–84.
- [7] BOZZI, A., YURANOVA, T. in KIWI, J. Self-cleaning of wool-polyamide and polyester textiles by TiO₂ – rutile modification under daylight irradiation at ambient temperature. *Journal of Photocemistry and Photobiology, A: Chemistry*, 2005, p. 1–8.
- [8] FOX, MA. *Acc. Chem. Res.* 1983, 16, 314–321; YONEYAMA, H. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 1993, 18, 69–111; HAGHFELDT, A. in GRATZEL, M. *Chem. Rev.* 1995, 95, 49–68; HAGHFELDT, A. in GRATZEL, M. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 269–277; GRATZEL, M. *Nature* 2001, 414, 338–344.
- [9] *Photocatalysis – Science and Technology*. Edited by M. Kaneko and I. Okura. Tokyo : Kodansha Ltd. & Berlin : Springer-Verlag, 2002.
- [10] POPIELARSKI, S. *Photocatalysis on Nano-Sized Semiconductors*, 1998. <http://www.rpi.edu/dept/materials/COURSES/NANO/popielarski/index.html>
- [11] XIE, Yin YUAN, C. *Rare Metals* (Beijing), 2004, vol. 23, no. 1, p. 20–26, CAN 2004:302776.
- [12] PAZ, Y., LUO, Z., RABENBERG, L. in HELLER, A. *J. Mater. Res.* 1995, 10, p. 2842–2848.
- [13] PICHAT, P. *Heterogenous Photocatalysis*, in: *Handbook of Heterogenous Catalysis*; Vol. IV, p. 2111–2122. Editors G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Weinheim/Germany : Wiley-VCH, 1997.
- [14] AHONEN, P. *Aerosol production and crystallization of titanium dioxide from metal alkoxide droplets*, Dissertation for the degree of Doctor of Science. Technical research centre of Finland ESPOO 2001.
- [15] MOGYROSI, K., DEKANY, I. in FENDLER, JH. Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles. *Langmuir*, 2003, 19, p. 2938–2946.
- [16] LOBNIK, A., GUTMAHER, A., ZLATOLAS, D. in SFILIGOJ SMOLE, M. Textile Surface Modification via Sol-gel Process. V *International Fiber Society Conference 2006*, Seul.
- [17] MAHLTIG, B., AUDENAERT, F. in BOTTCHER, H. Hydrophobic Silica Sol Coatings on Textiles – The Influence of Solvent and Sol Concentration. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2005, 34, p. 103–109.
- [18] MATHER, R. Looking at nanostructured fibres in atomic force microscopes. *Technical Textiles International*, 2004; September, p. 11–23.
- [19] SCHOLLMMEYER E. Nanotechnology for Functionalization of Textile Materials. V *Book of Proceedings of the 8th International Textile, Clothing & Design Conference, Magic World of Textiles*, October 08th to 11th 2006, Dubrovnik.
- [20] STAKNE, K., SFILIGOJ SMOLE, M., STANA KLEINSCHKE, K., LOBNIK, A., BELE, M. in JAMNIK, J. *A Modification Method of Fibres by Nanocoatings, Patent Application P-200500210*, Date of application 19. 7. 2005. Ljubljana.
- [21] BEYDOUN, D. *Developement of a Novel Magnetic Photocatalyst. Preparation, Characterization and Implication for Organic Degradation in Aqueous Systems*. New South Wales : School of Chemical Engineering and industrial Chemistry, The University of New South Wales, May 2000.
- [22] KEMMITT, T., AL-SALI, NI., WATEERLAND, M., KENNEDY, VJ. in MARKWITZ, A. (T. Kemmitt et al.): Photocatalytic titania coatings, *Current Applied Physics*, 2004, 4, p. 189–192.
- [23] PELOW, M. Self-cleaning clothes. *J. Am. Ceram. Soc.* 2004, vol. 87, p. 953–955.
- [24] CAO, Y., YANG, W., CHENB, Y., DUB, H. in YUEA, P. Effect of chemisorbed surface species on the photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticulate films. *Applied Surface Science*, 2004, vol. 236, Issues 1–4, 15 September, p. 223–230.

Prispelo/Received: 12-2006; sprejeto/accepted: 01-2007