

## Методика оптического детектирования метана волоконно-оптическим сенсором при применении фотокаталитического нанокompозита $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$

© Л.Л. Хомутишникова<sup>1</sup>, И.К. Мешковский<sup>1</sup>, С.К. Евстропьев<sup>1,2,3</sup>, М.Ю. Литвинов<sup>1</sup>,  
Е.П. Быков<sup>1</sup>, С.А. Плясцов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),  
190013 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> НПО „ГОИ им. С.И. Вавилова“,  
192171 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: larahlesnyh@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

В окончательной редакции 12.01.2023 г.

Принята к публикации 17.02.2023 г.

Продемонстрирована методика дистанционного фотокаталитического детектирования метана волоконно-оптическим сенсором при применении нанокompозита  $ZnO-SnO_2-Fe_2O_3$ . Фотокаталитический нанокompозит синтезирован неизотермическим полимерно-солевым методом из водных растворов нитратов металлов и поливинилпирролидона. Исследование морфологии и кристаллической структуры нанокompозита проведено методами электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов. Синтезированный материал обладает способностью к фотогенерации активных форм кислорода и фотокаталитической активностью. Оптическое детектирование осуществлялось по измерению сдвига резонансной длины волны волоконной брэгговской решетки при изменении температуры в процессе экзотермического фотокаталитического окисления метана.

**Ключевые слова:** метан, детектор, фотокатализ, волоконно-оптический сенсор.

DOI: 10.21883/OS.2023.03.55395.4525-23

### 1. Введение

Детектирование горючих газов является важной и актуальной проблемой на всех стадиях их добычи, транспортировки и применения. Решению этой проблемы посвящены многочисленные исследования и разработки [1–10].

Метан — главный компонент природного газа — летуч и взрывоопасен, при концентрации 4–5% в воздухе он может образовывать взрывоопасные смеси [10]. Поэтому оптическое детектирование метана в газовых трубопроводах, на нефтеперерабатывающих производствах и угольных месторождениях является особенно актуальным.

В настоящее время существуют датчики, основанные как на термическом, так и фотокаталитическом окислении метана. Так, например, в работе [1] представлен датчик метана на основе  $Pd/Al_2O_3$ , который наносили на катушки из Pt. Детектирование метана осуществлялось за счет измерения изменения сопротивления датчика при температуре 450°C, для которой характерно термическое окисление метана и соответствующее ему увеличение сопротивления цепи детектора. В работе [2] был описан датчик на основе  $Ni_2O_3-SnO_2$ , в котором газочувствительные свойства измерялись при температуре 300–500°C. Датчик метана на основе двумерных

наностенок  $ZnO$ , в котором газочувствительные свойства достигали максимальных значений при температуре 300°C, был представлен в [3]. Проблемой существующих термоокислительных датчиков метана является высокая рабочая температура (до 500°C), что вызывает опасность взрыва газов при детектировании.

Для повышения чувствительности датчиков метана используют модификацию поверхности оксидов металлов благородными металлами, которые могут снижать рабочую температуру детектирования [4–8]. В [4] представлен датчик метана на основе  $Pt/Co_3O_4/MoS_2$ , который способен работать при температуре 170°C. В [5] представлен датчик на основе пленок  $SnO_2/Pd$ , обладающий чувствительностью к метану при температуре 160°C. Датчик метана на основе нанопластинок  $VO_2/Au$ , работающий при комнатной температуре, был разработан в [6].

Разработка фотокаталитических газовых датчиков была описана в работах [8–11]. В [8] сообщается о создании фотоокислительного датчика метана на основе гибридных структур графена и  $ZnO/Pd$ , обладающего высокой чувствительностью при облучении видимым светом с длиной волны 470 nm. В работе [9] представлен датчик на основе  $Au-ZnO$  для детектирования  $NO$ , работающий при комнатной температуре и длине волны 300–350 nm. Газовый датчик на основе нановолокон  $ZnO$ , предложенный в [10], показал высокую чувствительность,

Химический состав использованного раствора и полученного оксидного композита

Состав пленкообразующего раствора						Состав композита, mol.%		
H <sub>2</sub> O	Пропанол-2	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	ПВП	ZnO	SnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
47.62	47.62	2.26	0.07	0.05	2.38	95	3	2

обратимый отклик и хорошую селективность по отношению к НСНО при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 nm при комнатной температуре. Датчик на основе SnO<sub>2</sub>/Pd, который продемонстрировал высокую чувствительность к NO<sub>2</sub> при облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны 365 nm, был разработан в [11]. Фотокаталитические композиты, использованные в [8,9,11], содержат благородные металлы, и проблема применения более доступных компонентов для создания эффективных фотокатализаторов является актуальной.

Одними из наиболее эффективных фотокатализаторов являются оксид цинка и материалы на его основе [8–10,12–16]. Поверхность оксида цинка чувствительна к химическому составу окружения, и этот материал широко используется при создании различных газовых сенсоров (например, [8–10,12,13]). При этом детектирование газов осуществляется в [9,10] при облучении ZnO видимым [12] или ультрафиолетовым (УФ) [10,11] светом. Исследования, проведенные в [14–17], показали, что морфология и наличие структурных дефектов в ZnO играют важную роль в его чувствительности к изменению внешней среды и спектральному составу излучения, используемого для фотовозбуждения этого материала.

Целью настоящей работы являлось изучение возможности дистанционного оптического детектирования метана на основе его фотокаталитического разложения при применении современных волоконно–оптических сенсоров, позволяющих осуществлять удаленный контроль за объектом.

В качестве основного фотокаталитического компонента был использован высокодисперсный нанокompозит системы ZnO–SnO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, свойства которого были описаны ранее в [14]. Ему присущи высокие фотокаталитические свойства, проявляющиеся при воздействии излучения видимого спектрального диапазона, а также термостабильность и химическая устойчивость этого оксидного материала.

## 2. Материалы и методы

### 2.1. Синтез ZnO–SnO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фотокатализатора и методы его исследования

В настоящей работе получение оксидных порошков ZnO–SnO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществлялось с помощью полимерно–солевого метода согласно работе [14]. Для синтеза порошков использовались водные растворы

0.26 М Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 0.26 М SnCl<sub>2</sub>, 0.31 М FeCl<sub>3</sub>, а также раствор поливинилпирролидона *C* = 5 wt. % (ПВП) (*M<sub>w</sub>* = 10000; BioChimica) в пропанол–2. Растворы солей и ПВП смешивали при комнатной температуре и непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученные растворы сушили при температуре 80°C в течение 5 h, затем высушенную композитную пленку прокаливали при 550°C в течение 2 h для получения композитного порошка фотокатализатора. Состав используемого раствора представлен в таблице.

Способность синтезированного материала к фотогенерации химически активного синглетного кислорода была исследована методом люминесцентной спектроскопии [18] на установке, подробно описанной в [19].

Морфология поверхности синтезированных порошков исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) VEGA3 TESCAN, при напряжении 30 kV. Кристаллический фазовый состав изучали с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (Япония). Использовалось излучение медного анода с  $\lambda_{(CuK\alpha)} = 1.5418 \text{ \AA}$ . Радиус гониометра 285 mm. Рентгенограмма снималась в диапазоне углов  $2\theta/\theta$  от 20° до 120° в геометрии съемки по Бреггу–Брентано. Измерения проводились с использованием CuK <sub>$\beta$</sub>  фильтра. В эксперименте напряжение на трубке составило 40 kV, ток — 40 mA, выходная мощность 1.6 kW. Скорость сканирования по  $2\theta$  составила 5°/min. Для интерпретации дифракционных рефлексов использовалась база дифракционных данных ICDD PDF–2 (2008).

Для оценки фотокаталитических свойств полученного порошка ZnO–SnO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> было изучено их влияние на кинетику фотолиза красителя Rhodamine 6G (BVDA, Holland) в водном растворе по методике, описанной в [14]. В настоящей работе был использован водный раствор красителя ( $5 \cdot 10^{-6}$  М), изготовленный раствором навески материала в дистиллированной воде. Раствор ФК с красителем заливался в кварцевую кювету и подвергался УФ облучению, используя УФ лампу ДКБУ–9. Кинетика процесса разложения красителя исследовалась путем периодического измерения спектральных свойств облучаемого раствора красителя. Для измерения спектров фотолуминесценции в ближнем УФ и видимом спектральных диапазонах применялся спектрофлуориметр „Флюорат–02–Панорама“.

### 2.2. Эксперименты по детектированию метана

На рис. 1 представлена установка для проведения экспериментов по фотокаталитическому детектированию метана. Согласно данной схеме, баллон с метаном

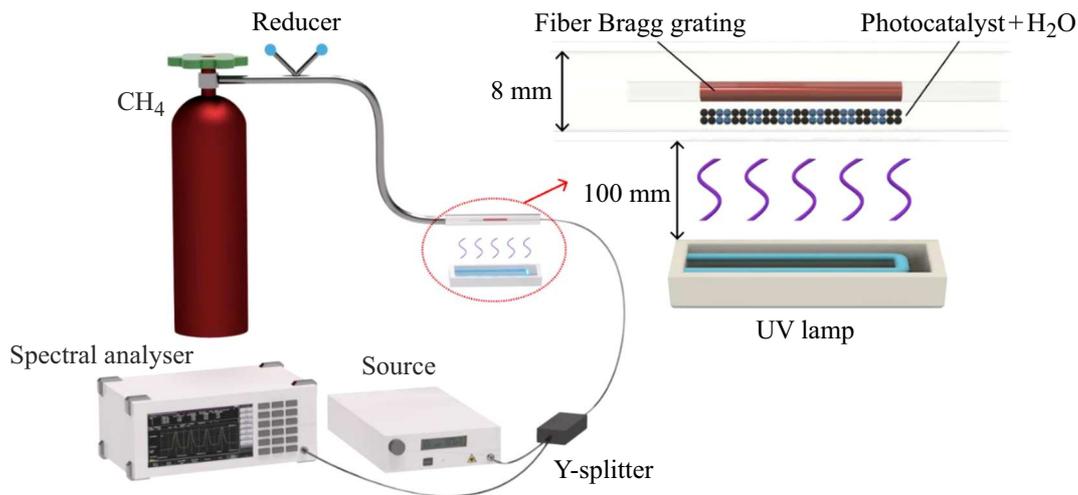


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для фотокалитического детектирования метана.

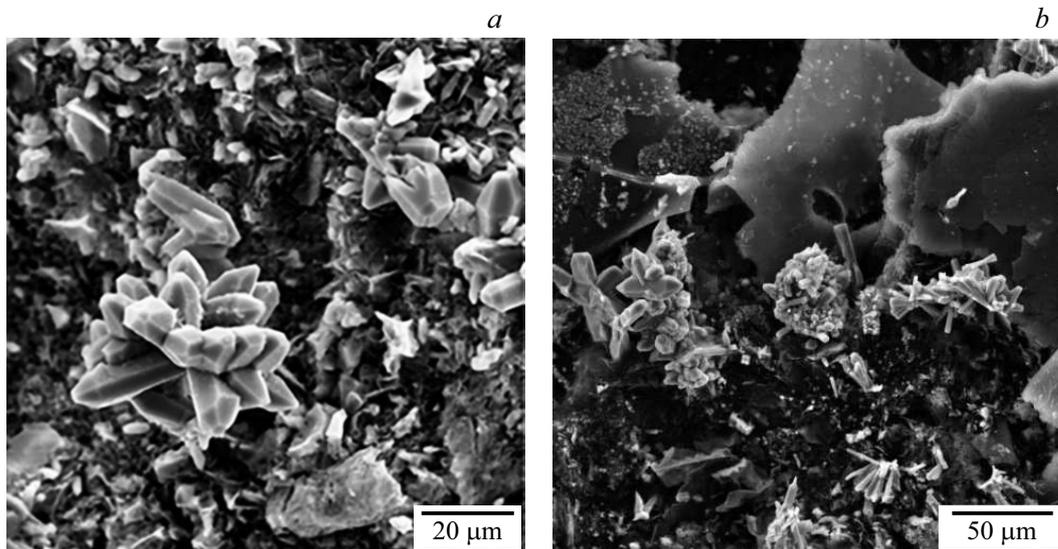


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки фотокалитического порошка  $\text{ZnO}$  95 mol.%;  $\text{SnO}_2$  3 mol.%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2 mol.%.

( $P = 150 \text{ atm}$ ) подсоединен через редуктор к закрытой стеклянной трубке общим объемом 3 ml. Внутри стеклянной трубки помещали волоконную брэгговскую решетку (ВБР) с покрытием из припоя, содержащего 63% Sn и 37% Pb. ВБР была записана в одномодовое оптическое волокно SMF-28 по методике [20,21]. Записанная ВБР имеет следующие характеристики: длина решетки 1 mm, центральная длина волны 1550.392 nm, температурная чувствительность решетки с припоем 37.52 pm/°C. Оптическое излучение, генерируемое на широкополосном источнике (ИИ) Thorlabs S5FC1005S, распространялось по оптическому волокну (ОВ) и через Y-ответвитель поступало на ВБР, после чего отраженный сигнал регистрировался на оптическом спектроанализаторе (ОСА) Anritsu MS9740B. Детектирование теплового эффекта при фотоокислении метана осуществлялось по измерению сдвига резонансной дли-

ны волны ВБР ( $\Delta\lambda_B$ ) относительно опорной решетки с последующим переводом значений  $\Delta\lambda_B$  в температурные значения согласно уравнению

$$\Delta T = \frac{\Delta\lambda_B}{K_T}, \quad (1)$$

где  $K_T$  — температурная чувствительность используемой ВБР.

Для проведения экспериментов по фотокалитическому детектированию метана в стеклянную трубку помещали 0.05 g порошка фотокатализатора (ФК, РС) и 0.5 ml дистиллированной воды таким образом, чтобы решетка была погружена в смесь. После выдержки смеси в течение 10–15 min в трубку закачивали метан ( $P = 1.5 \text{ atm}$ ), а затем смесь облучали ультрафиолетовым светом лампы ДКБУ-9 (мощность 9 W, спектральный диапазон от 205 до 315 nm,  $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$ )

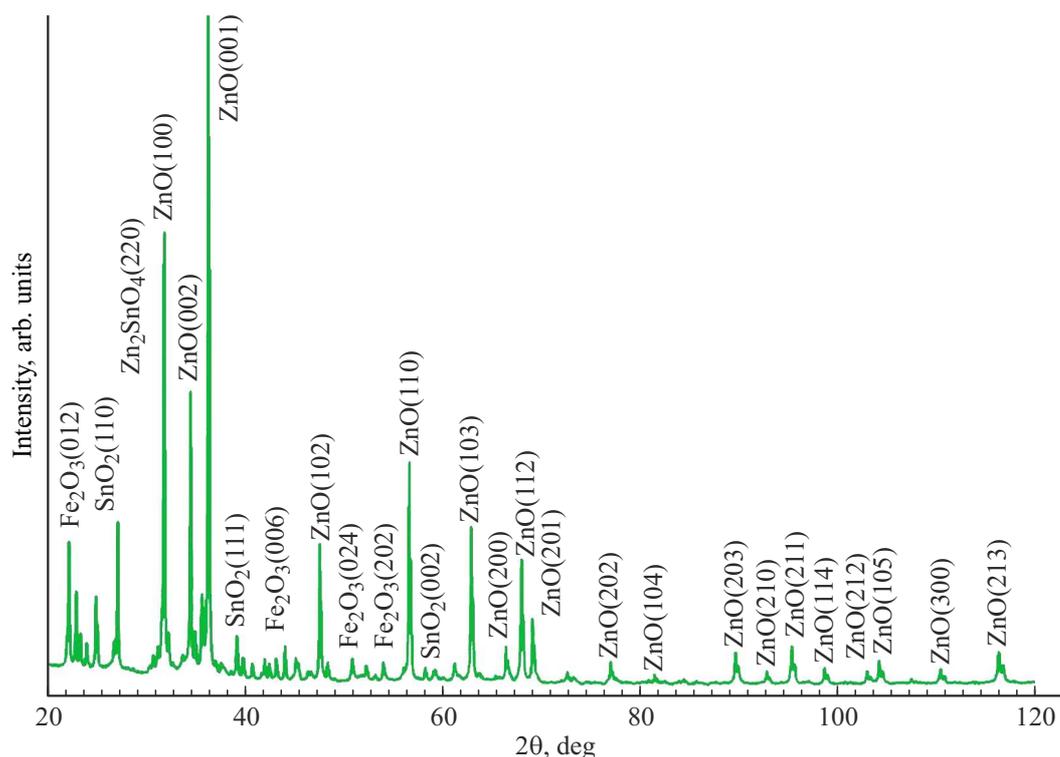


Рис. 3. Рентгенограмма фотокаталитического порошка ZnO 95 mol.%; SnO<sub>2</sub> 3 mol.%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol.%.

в течение заданного времени. Изменение длины волны входе фотоокисления метана  $\Delta\lambda_{pc}$  измеряли каждые 30 с. Параллельно с этим измерялось изменение длины волны опорной решетки  $\Delta\lambda_{OP}$  при облучении УФ.

При УФ облучении изменение ДВО отражает общее изменение температуры фотокаталитической ячейки  $\Delta T$  и определяется совокупным действием двух факторов:

- 1) тепловыделением, возникающим при экзотермическом фотокаталитическом окислении метана  $\Delta T_{pc}$ ;
- 2) нагреванием элементов фотокаталитической ячейки под действием УФ излучения  $\Delta T_{uv}$ .

Соответственно экспериментально измеряемое изменение температуры  $\Delta T$  составляет:

$$\Delta T = \Delta T_{pc} + \Delta T_{uv}. \quad (2)$$

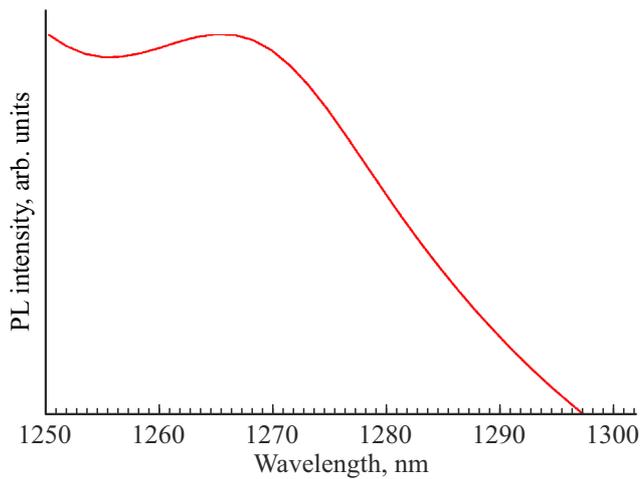
В работе осуществлялись эксперименты по изучению эффекта нагрева ячейки без ФК под действием УФ облучения (что соответствует  $\Delta T_{uv}$ ), что позволяло определить влияние фотокаталитического окисления метана на изменения температуры ячейки, т.е. величины  $\Delta T_{pc}$ . Учитывая, что эта величина определяется тепловым эффектом экзотермической реакции окисления метана, при фиксированных параметрах фотокаталитической ячейки и используемого возбуждающего излучения, значение  $\Delta T_{pc}$  отражает концентрацию метана в газовой смеси.

### 3. Результаты и обсуждения

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические снимки синтезированного фотокаталитического порошка, имеющего химический состав: ZnO 95 mol.%; SnO<sub>2</sub> 3 mol.%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol.%. Из рисунка видно, порошок состоит из микрочастиц и их агрегатов, а также содержит микрокристаллические образования, имеющие форму „цветов“, содержащих гексагональные микрокристаллы оксида цинка. Такая морфология порошков обусловлена неодновременной кристаллизацией различных оксидов в процессе неизотермической термообработки исходной смеси и обеспечивает высокие фотокаталитические характеристики материала [14].

Рентгенофазовый анализ синтезированного порошка продемонстрировал присутствие в нем гексагональных кристаллов оксида цинка (JCPDS 01–070–8072). Расчеты по формуле Шеррера показали, что средний размер кристаллов оксида цинка в образцах составляет  $46 \div 49$  nm. Присутствие SnO<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составе фотокатализатора приводит к появлению на рентгенограммах пиков этих оксидов, а также кубических кристаллов ортостаннатов и ферритов цинка (ZnSnO<sub>4</sub> (JCPDS 24–1470) и ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (JCPDS 79–1150)) (рис. 3). Эти кристаллы, так же как и оксид цинка, обладают фотокаталитическими свойствами, который способны генерировать химически активные формы кислорода [22,23] и окислять метан.

На рис. 4 приведен спектр фотолюминесценции ( $\lambda_{ex} = 405$  nm) оксидного порошка в ближней инфра-



**Рис. 4.** Спектр фотолюминесценции ( $\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$ ) фотокаталитического порошка ZnO 95 mol.%; SnO<sub>2</sub> 3 mol.%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 mol.%.

красной (ИК) области спектра. В спектре наблюдается полоса эмиссии с максимумом 1270 nm, характерная для химически активного синглетного кислорода и соответствующая электронному переходу  $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$  [18]. Следует отметить, что фотогенерация химически активного кислорода наблюдается под действием излучения видимого спектрального диапазона.

Для описания кинетика фотокаталитического разложения красителей в растворах часто применяется модель Ленгмюра-Хиншельвуда [24,25]. Согласно этой модели, изменение концентрации  $C$  красителя в разбавленных ( $C \ll 10^{-3} \text{ M}$ ) растворах описывается уравнением псевдопервого порядка скорости фотокаталитического процесса.

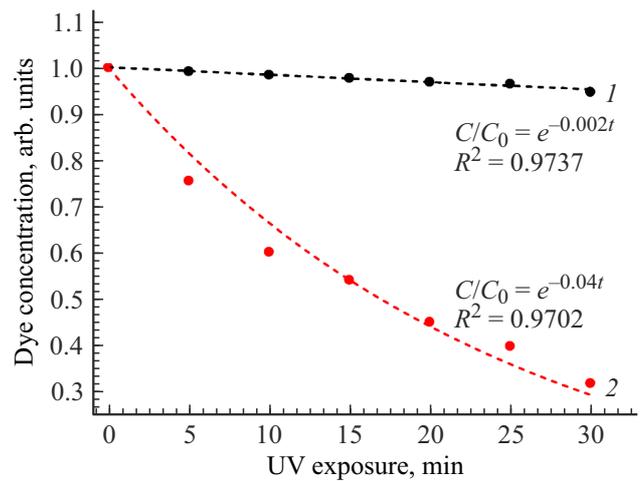
$$\frac{C}{C_0} = e^{-kt}, \quad (1)$$

где  $C_0$  — исходная концентрация красителя в растворе,  $k$  — константа скорости псевдо—первого порядка.

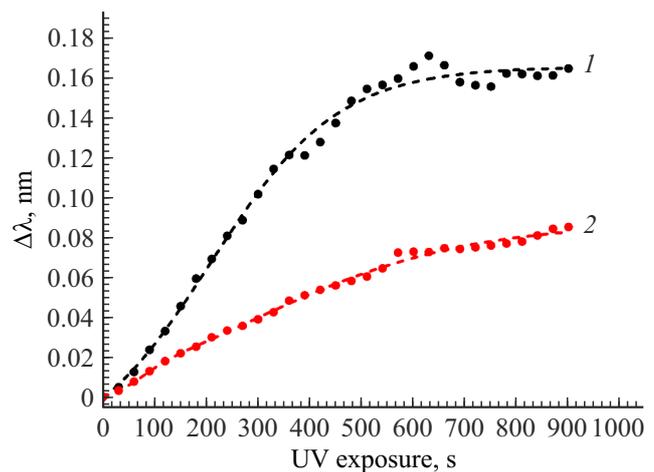
Рисунок 5 иллюстрирует влияния добавки фотокатализатора на кинетику фоторазложения красителя Rhodamine 6G в водном растворе. Следует отметить, что при отсутствии добавок фотокатализатора процесс фоторазложения красителя в растворе протекал в 20 раз медленнее.

На рис. 6 показаны усредненные по данным четырех независимых экспериментов зависимости изменения ДВО ( $\Delta\lambda$ ) ВБР с фотокатализатором (кривая 1) и контрольной ВБР без фотокатализатора (кривая 2) от продолжительности УФ облучения ФК в среде метана и воды. Из рисунка видно также, что при продолжительности облучения 800 s ДВО ВБР с фотокатализатором (кривая 1) перестает изменяться, что связано с полной конверсией метана при его окислении и соответствующим прекращением тепловыделения.

На рис. 7 приведена усредненная по данным четырех независимых экспериментов кинетическая зависимость



**Рис. 5.** Влияние продолжительности УФ облучения на изменение относительной концентрации красителя в водном растворе (кривая 1) и в аналогичном растворе, содержащем фотокаталитический порошок (кривая 2).



**Рис. 6.** Кинетики изменения длин волн отражения ВБР с фотокатализатором (кривая 1) и контрольной ВБР (кривая 2) в процессе фотокаталитического окисления метана.

изменения температуры  $\Delta T_{pc}$  в ячейке, определяемого тепловыделением в процессе фотокаталитического окисления метана. Из кинетической кривой видно, что реакцию фотоокисления метана можно разделить на три периода:

- I — индукционный период от 0 до 125 s;
- II — период роста скорости реакции от 125 до 289 s;
- III — период замедления скорости более 289 s.

Кроме того, на кривой производной от  $\Delta T_{pc}$  видно, что максимальная скорость процесса фотоокисления наблюдается при 207 s и составляет 7.51 mK/s. Таким образом, наиболее эффективное фотоокисление метана наблюдается на участке от 125 до 289 s, при этом максимальные значения  $\Delta T_{pc}$ , полученные в ходе экспериментов на данном временном участке, достигали  $\sim 3 \text{ K}$ .

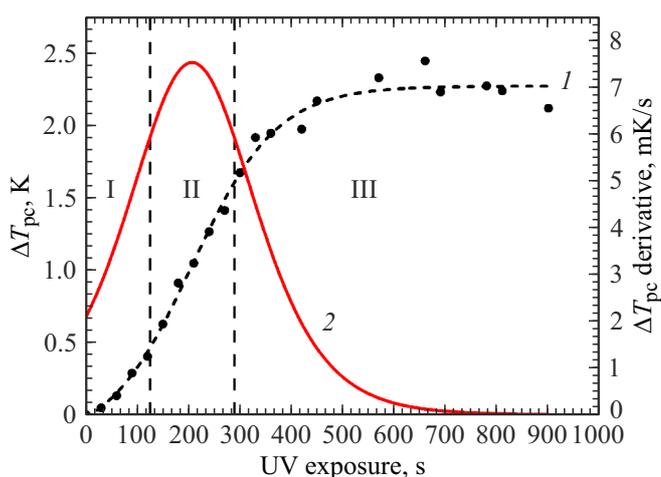


Рис. 7. Кинетика изменения температуры в процессе фотокаталитического окисления метана (1) и её производная (2).

## Выводы

В работе продемонстрирована возможность оптического детектирования метана волоконно-оптическим сенсором при применении фотокаталитического нанокompозита ZnO–SnO<sub>2</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нанокompозит был синтезирован полимерно-солевым методом, состоял из смеси различных оксидных кристаллов размером менее 50 nm и характеризовался способностью к фотогенерации химически активных форм кислорода и фотокаталитической активностью. Оптическое детектирование метана осуществлялось путем регистрации с помощью термочувствительного волоконно-оптического датчика температурных изменений, вызванных окислением метана в фотокаталитической ячейке. Максимальная скорость процесса фотоокисления наблюдалась при 207 s и составляла 7.51 mK/s.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Liu, Y. Zhang, Y. Yu, J. Xu, J. Sun, G. Lu. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160** (1), 1091-1097 (2001)
- [2] Nguen Minh Vuong, Nguen Minh Hieu, Hoang Nhat Hieu, Hwangpyo Yi, Dojin Kim, Yong-Shik Han, Myungbae Kim. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **192**, 327-333 (2014). DOI: 10.1016/j.sub.2013.10.117
- [3] T.-P. Chen, S.-P. Chang, F.-Y. Hung, S.-J. Chang, Z.-S. Hu, K.-J. Chen. *Sensors*, **13**, 3941-3950 (2013). DOI: 10.3390/s130303941
- [4] D. Zhang, H. Chang, Y. Sun, C. Jiang, Y. Yao, Y. Zhang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **252**, 624-632 (2017). DOI: 10.1016/j.sub.2017.06.063
- [5] D. Haridas, V. Gupta. *Chemical*, **166-167**, 156-164 (2012). DOI: 10.1016/j.sub.2012.02.026
- [6] J. Liang, W. Li, J. Liu, M. Hu. *Mater. Lett.*, **184**, 92-95 (2016). DOI: 10.1016/j.matlet.2016.08.030
- [7] Z.P. Tshabalala, K. Shingange, B.P. Dhonge, O.M. Ntwaeaborwe, G.H. Mhlongo, D.E. Motaung. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **238**, 402-419 (2017). DOI: 10.1016/j.sub.2016.07.023
- [8] Y. Xia, J. Wang, L. Xu, X. Li. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **304**, 127334 (2020). DOI: 10.1016/j.sub.2019.127334
- [9] N. Gogurla, A.K. Sinha, S. Santra, S. Manna, S.K. Ray. *Sci Rep*, **4**, 6183 (2014). DOI: 10.1038/srep06483
- [10] J. Cui, L. Shi, T. Xie, D. Wang, Y. Lin. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **227**, 220-226 (2016). DOI: 10.1016/j.sub.2015.12.010
- [11] F.H. Saboor, T. Ueda, K. Kamada, T. Hyodo, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, Y. Shimizu. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **223**, 429-439 (2016). DOI: 10.1016/j.sub.2015.09.075
- [12] Q. Geng, Z. He, X. Chen, W. Dai, X. Wang. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **188**, 293-297 (2013). DOI: 10.1016/j.sub.2013.07.001
- [13] S. Park. *Current Appl. Phys*, **16** (10), 1263-1269 (2016). DOI: 10.1016/j.cap.2016.07.005
- [14] L.L. Khomutinnikova, S.K. Evstropiev, D.P. Danilovich, I.K. Meshkovskii, D.V. Bulyga. *J. Composite Science*, **6**, 331 (2022). DOI: 10.3390/jcs6110331
- [15] Md. T. Uddin, Y. Nicolas, C. Olivier, T. Toupance, L. Servant, M.M. Müller, H.-J. Kleebe, J. Ziegler, W. Jaegermann. *Inorg. Chem.*, **51** (14), 7764-7773 (2012). DOI: 10.1021/ic300794j
- [16] S.K. Evstropiev, L.V. Lesnykh, A.V. Karavaeva, N.V. Nikonov, K.V. Oreshkina, L.Yu. Mironov, S.Yu. Maslennikov, E.V. Kolobkova, I.V. Bagrov. *Process Intensification*, **142**, 107587, (2019). DOI: 10.1016/j.ccep.2019.107587
- [17] Д.В. Бulyга, С.К. Евстропьев. *Опт. и спектр.*, **130** (9), 1455-1463 (2022). DOI: 10.21883/OS.2022.09.53309.3617-22
- [18] D. Toshiro, N. Yoshio. *J. Phys. Chem.*, **111**, 4420-4424 (2007).
- [19] V.M. Kiselev, I.M. Kislyakov, A.N. Burchinov. *Opt. Spectrosc*, **120** (4), 520-524 (2016).
- [20] А.И. Грибаев, С.В. Варжель, К.А. Коннов, А.М. Стам, Р.Ф. Идрисов, Ю.И. Сложеникина. *Изв. вузов. Приборостроение*, **60** (5), 466-473 (2017). DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-5-466-473
- [21] К.А. Коннов, Е.А. Фролов, А.И. Грибаев, В.В. Захаров, А.А. Михнева, В.А. Новикова, С.В. Варжель. *Опт. и спектр.*, **125** (1), 51-56 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.07.46266.2-18
- [22] X. Lou, X. Jia, J. Xu, S. Lin, Q. Gao. *Mater. Sci. Engineering: A*, **432** (1-2), 221-225 (2006).
- [23] S. Song, X. Yang, Y. Zhang, F. Zhang, J. Ding, J. Bao, C. Gao. *Progress in Natural Sci.: Mater. Int.*, **22** (6), 639-643 (2012). DOI: 10.1016/j.pnsc.2012.11.008
- [24] V.I. Gaya, A.H. Abdullah. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.*, **9**, 1-12 (2008). DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003
- [25] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **49** (1), 1-14 (2003). DOI: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010