ZnO 自组装薄膜的可控生长及其光催化性能

谢娟^{1,2} 王虎^{1,2,*} 段明¹

(¹西南石油大学, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 成都 610500; ²西南石油大学材料科学与工程学院, 成都 610500)

摘要: 通过改变工艺参数, 制得了粒径可控的 ZnO 自组装薄膜. 该薄膜在可见光区域出现了光子带隙. 以染料甲基橙的光催化降解为模型评价了 ZnO 自组装薄膜的光催化活性. 利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)表征了 ZnO 的晶体结构和微观形貌. 实验结果表明, ZnO 自组装薄膜在太阳光照射下表现出良好的光催化性能, 其光催化活性随着 ZnO 颗粒粒径的减小而提高. ZnO 自组装薄膜光催化降解甲基橙的反应符合一级反应动力学规律.

关键词: ZnO; 自组装; 可控生长; 光子带隙; 光催化

中图分类号: O643

Controlled Growth of Self-Assembled ZnO Thin Films and Characterization of Their Photocatalytic Properties

XIE Juan^{1,2} WANG Hu^{1,2,*} DUAN Ming¹

(¹State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China; ²College of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China)

Abstract: Self-assembled ZnO thin films with controlled sizes were successfully prepared by varying the processing parameters. The films have a photonic band gap, which extends the absorption range to the visible light region. The photocatalytic activities of the ZnO thin films were evaluated by the degradation of methyl orange (MO). The crystal structure of ZnO was characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the ZnO thin films exhibit good photocatalytic activities under sunlight. Furthermore, the photocatalytic activities of the ZnO thin films were highly dependent on sphere size. With an increase in ZnO sphere size, the degradation efficiency toward MO decreased. The photodegradation can be described using a pseudo-first-order kinetics equation.

Key Words: ZnO; Self-assembly; Controlled growth; Photonic band gap; Photocatalysis

随着社会和经济的发展, 环境污染日益严重, 不仅危害人类的身体健康, 而且阻碍了经济的发展. 高色度印染废水对环境污染危害严重, 但因其成分复杂、色泽深, 给工业废水的常规处理带来了很大的难度^[1-3]. 目前, 我国对印染废水的常规处理方法主要有氧化法、反渗透法、吸附沉淀法和中和

法等^[4-6]. 水溶性偶氮染料是印染废水污染治理的主要对象, 由于其含有难以降解的苯环, 导致使用化学和生物等降解方法难以达到理想的效果, 寻求新的水处理方法成为十分迫切的问题^[7-10].

在 20 世纪 80 年代后期, 光催化氧化法开始应用于控制环境污染领域. 不同于传统的处理方法,

Received: July 27, 2010; Revised: October 18, 2010; Published on Web: December 8, 2010.

*Corresponding author. Email: senty78@126.com; Tel: +86-28-66896950.

The project was supported by the Open Fund of State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation (Southwest Petroleum University, SWPU), China (PLN0805).

油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金(西南石油大学)(PLN0805)资助项目

© Editorial office of *Acta Physico-Chimica Sinica*

光催化氧化技术能有效地破坏许多结构稳定的难降解污染物,具有降解效率高和污染物降解彻底等优点,引起了广泛的关注^[11-14].光催化氧化技术已在降解有机污染物等领域取得了良好的效果.当光催化剂被适当的光源照射后,能产生光生电子-空穴对.光生空穴作为一类强氧化剂能和水反应生成 $\cdot\text{OH}$ 自由基,通过一系列氧化过程最终将染料等有机物降解^[15].

近年来,已发现多种光催化剂,如 TiO_2 、 ZnO 、 CdS 、 WO_3 等.由于多数光催化剂的禁带宽度位于紫外区域,只能吸收紫外光.然而,太阳光中紫外光只有4%.因此,光催化剂只能吸收紫外光的本征特性在很大程度上限制了它们的应用.能否提高光催化剂对太阳光(尤其是可见光)的利用率直接影响了光催化剂的光催化效率,这也是目前光催化氧化领域的研究热点^[16-21].

ZnO 作为一种重要的半导体材料,由于其优异的性能已被广泛地应用于压电传感器、光电器件和催化剂等领域. ZnO 具有低成本和在酸碱性介质中均表现出良好的催化降解性能,被认为是极具应用前景的高活性光催化剂.遗憾的是, ZnO 的禁带宽度为3.2 eV,故 ZnO 只能吸收紫外光.因而,众多学者致力于提高 ZnO 在可见光区域的光催化性能的研究^[22].

本文利用胶体自组装法得到了粒径可控的 ZnO 薄膜.所得的 ZnO 自组装薄膜具有可调控的可见光波段的光子带隙,为实现 ZnO 在可见光区域的光催化降解污染物提供了条件.甲基橙是一种典型的水溶性偶氮染料,其色度深、不易在自然条件下用微生物去除或分解.本文以光催化降解甲基橙溶液为模型,探讨了 ZnO 自组装薄膜在不同的光源照射下的光催化降解性能,以期为进一步发展新型环境纳米材料提供理论依据.

1 实验

1.1 ZnO 自组装薄膜的可控生长

ZnO 自组装薄膜的可控生长主要包括三个步骤^[23-24]. (1) 清液的制备,将醋酸锌(分析纯)和一缩二乙二醇(DEG,分析纯)按1:30(质量比)混合后缓慢加热至180 °C,这时混合物呈乳白色溶胶状.将该溶胶体系离心分离后,留取上层清液(溶液A)作为后续反应的反应物. (2) ZnO 胶体球的可控生长,按相同比例称取醋酸锌和DEG,两者混合后缓慢加热至

170 °C,取适量的溶液A加热到混合物中,再将温度升至180 °C,保温1 h,得到乳白色的含有 ZnO 胶体球的悬浮溶液.可以通过改变溶液A的加入量(1–20 mL)来调节 ZnO 胶体球的粒径大小,从而实现可控生长. (3) ZnO 薄膜的自组装生长,利用恒温加热平台维持基底温度为60 °C,将含有 ZnO 胶体球的悬浮溶液滴加到石英玻璃基底表面.待溶剂挥发完全后,将基底温度升至150 °C进行热处理,去除表面吸附的残余有机溶剂.最终,在石英基底表面自组装生长出 ZnO 薄膜.

1.2 光催化性能的测试

以染料甲基橙的光催化降解为模型评价 ZnO 的光催化活性.光催化性能测试在不透光的反应箱中进行.以125 W高压汞灯作为光源(主波长为365 nm),为增大样品的光照面积用细铜丝悬吊薄膜样品,使之与汞灯平行,薄膜处于液面以下1.5 cm处且与汞灯相距约15 cm.反应过程中持续磁力搅拌,定时取样,通过甲基橙的浓度随反应时间的变化来研究 ZnO 光催化性能.甲基橙的浓度随反应时间的变化采用直接比色法在紫外-可见分光光度计上跟踪分析.根据甲基橙水溶液的标准曲线,可得到不同反应时间下甲基橙的浓度,再由下式计算甲基橙的降解率(η):

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, C_0 和 C_t 分别为甲基橙溶液在465 nm处的初始浓度和降解 t 时刻后的浓度.

1.3 结构与性能的表征

利用X射线衍射仪(XRD,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$,XRD-7000S/L,日本岛津公司)测定 ZnO 自组装薄膜的晶体结构,扫描电子显微镜(SEM, JSM-6490LV,日本电子株式会社JEOL)观测 ZnO 自组装薄膜的微观形貌.利用紫外可见分光光度计(UV2550,日本岛津公司)测定 ZnO 薄膜的紫外-可见透射光谱.

2 结果与分析

2.1 ZnO 自组装薄膜的表征

图1是溶液A用量为15 mL时所得的 ZnO 自组装薄膜的X射线衍射图谱(XRD).从XRD图谱上可知,各个衍射峰的位置和强度与标准的六角相纤锌矿 ZnO (JCPDS No.5-0664)的特征峰一一对应,表明生成的 ZnO 为六方晶体结构.根据以下德拜-谢乐公式^[25]可以计算出晶粒的尺寸.

图1 (a) 自组装法制备的 ZnO 样品的 XRD 图谱和
(b) ZnO 的标准 XRD 图谱(JCPDS No.5-0664)
Fig.1 XRD pattern of (a) ZnO crystals prepared by
self-assembly method and (b) standard pattern of powder
ZnO (JCPDS No.5-0664)

$$D = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2)$$

其中, D 为晶粒的直径, λ 为 X 射线衍射波长 (0.154178 nm), B 为衍射峰的半高宽, θ 为布拉格衍射角. 由图上 ZnO 的 (101) 衍射峰的半高宽计算出平均晶粒直径为 29 nm.

当溶液 A 用量为 15 mL 时, 石英基底上生长的 ZnO 自组装薄膜的扫描电镜图 (SEM) 如图 2 所示. 自组装法生长的 ZnO 呈粒径均匀的球状 (直径约为 400 nm), 且有序紧密排列. 高倍数的 SEM 可以更好

图2 石英玻璃表面自组装法制备的 ZnO 样品的 SEM 图
Fig.2 SEM images of ZnO crystals prepared on quartz
glass by self-assembly method

图3 ZnO 二次粒子的尺寸 (D) 与溶液 A 用量的关系曲线
Fig.3 Relationship between sizes of ZnO secondary
particles (D) and volume of the solution A
Solution A consisted of crystal nucleus and polydisperse ZnO singlets.

地表征微观形貌 (如图 2(b) 所示). 每个 ZnO 胶体球都是由大量纳米级的小晶粒构成的二次粒子. 这些小晶粒的粒径约为 30 nm, 与 XRD 的结果相符.

在其它条件不变的情况下, 改变溶液 A 的用量, 可以制得不同粒径的 ZnO 胶体球. 图 3 为 ZnO 二次粒子的平均粒径与溶液 A 用量的关系曲线. 由图可知, 随着溶液 A 用量的减少, ZnO 胶体球的粒径逐渐增大, 其粒径变化范围为 200–800 nm. 不难看出, 溶液 A 的用量对最终生成的 ZnO 二次粒子的尺寸有较大的影响.

整个自组装法制备 ZnO 的过程包含了两个重要的过程: (1) 初级微粒的形成阶段, 即多分散的 ZnO 胶体的形成. 随着化学反应的进行, 溶液中溶质增多并达到饱和状态, 导致成核发生. 成核过程发生得十分迅速, 并逐渐生长为初级微粒; (2) 次级微粒的形成阶段, 即 ZnO 二次粒子的形成. 通过初级多分散微粒自发地尺寸和形貌选择性聚集, 形成了粒径均匀、排列整齐的 ZnO 二次粒子^[26].

本文推测, 溶液 A 主要是由晶核和多分散的 ZnO 初级微粒构成的. 随着溶液 A 用量的减小, 即溶液中所含的初级微粒的数目和成核的数目减少, 反应基团生成速率加快, 初级微粒粒径增大, 最终导致二次胶体粒子的粒径增大. 为了证实以上推测, 本文对不同粒径的二次粒子及相对应的初次微粒的尺寸进行了统计, 得到了初次微粒粒径与溶液 A 用量的关系曲线, 如图 4 所示. 由图可知, 随着溶液 A 用量的减小, 初次微粒粒径逐渐增大, 这与推测相符.

2.2 ZnO 自组装薄膜的光学带隙结构

图4 初级微粒粒径与溶液A用量的关系曲线

Fig.4 Relationship between diameter of ZnO singlets and volume of the solution A

在石英基底上以粒径为300 nm的单分散溶胶自组装生长薄膜,对样品进行紫外-可见透射光谱测试,如图5所示。从图中可以知道,该样品的透射光谱在紫外区域有一个吸收带边,根据 $(ah\nu)^2$ 与光子能量的关系可以得到吸收带边的位置为375 nm。除了上述的吸收带边外,透射光谱在波长465 nm附近还有一个较强的吸收,这对应于光子晶体的光子带隙。

对不同粒径的ZnO自组装薄膜进行紫外-可见透射光谱测试发现,ZnO胶体球粒径不同,其光子带隙中心波长 λ_c 的位置也会发生变化。图6为ZnO胶体球粒径 D 与光子带隙中心波长 λ_c 的关系曲线。由图可知,随着ZnO胶体球粒径的增大, λ_c 的位置由465 nm增大至1000 nm,这个范围几乎覆盖了整个可见光区域,并延伸到近红外波段。中心波长 λ_c 的位置随ZnO胶体球粒径的减小而发生蓝移现象(即 λ_c 的位置向较短的波长方向移动),且该移动完全受胶体球粒径的控制。这是光子晶体本征特性的体现。

图5 粒径为300 nm的ZnO自组装薄膜的透射光谱

Fig.5 Transmission spectra for ZnO self-assembled film with the diameter of 300 nm

图6 ZnO胶体球直径 D 与光子带隙中心波长 λ_c 的关系曲线Fig.6 Relationship between the photonic band position wavelength (λ_c) and the diameter (D) of ZnO colloidal spheres

由图6不难看出, D 与 λ_c 呈线性关系。由此可知,通过控制溶液A的用量,最终实现了对光子带隙中心波长 λ_c 位置的调控。

2.3 ZnO自组装薄膜的光催化性能

以光催化降解200 mL, $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的甲基橙溶液来评价不同粒径(300、350、400、450、500 nm)的ZnO自组装薄膜的光催化性能。图7为不同粒径的ZnO自组装薄膜分别在暗室中、太阳光和高压汞灯下照射60 min后降解甲基橙的效率。由图可知,在暗态下,无论是否存在ZnO光催化剂,甲基橙溶液的浓度几乎没有变化,其降解率均接近于0。这说明暗态下甲基橙溶液不会发生降解反应。

在太阳光照射下,未加入光催化剂时,太阳光的照射并不能引起甲基橙溶液浓度的下降。相反地,随着照射时间的延长,甲基橙溶液的浓度略有增加。这主要是由于在光照下有少量溶剂蒸发,从而引起了甲基橙溶液浓度的升高。当以ZnO自组装薄膜作为光催化剂时,甲基橙溶液的浓度减小,发

图7 不同光源照射下甲基橙的光催化降解率

Fig.7 Degradation efficiency of methyl orange under different light sources

生降解反应,且随着 ZnO 粒径的增大,甲基橙的光催化降解率减小.太阳光中大部分为可见光(波长为 400–700 nm),紫外光所占比例很小.能利用太阳光降解甲基橙,这可能与低维 ZnO 自组装薄膜对光子带隙的调节作用有关.可以推断出,正是由于其对可见光的吸收作用,使得 ZnO 自组装薄膜在太阳光照射下表现出光催化的性能.

在高压汞灯照射下,无 ZnO 光催化剂作用时,甲基橙溶液浓度变化很小,未发生明显的光解或光氧化现象.而甲基橙溶液在 ZnO 自组装薄膜的作用下,溶液出现了明显的光催化降解现象.

不同粒径的 ZnO 自组装薄膜的光催化降解率具有较大差异.在光催化降解 60 min 后,随着 ZnO 粒径的增大,甲基橙溶液的降解率逐渐降低. ZnO 二次粒子粒径越小,其纳米级的初次粒子的粒径也越小.甲基橙降解率随 ZnO 粒径的减小而增大的现象可能与以下两方面原因有关:一方面,颗粒粒径尺寸越小,光生载流子从主体到达表面的时间越短,甚至小于光生载流子的复合时间(约为 10 ns),这样使得更多的光生空穴在半导体表面被捕获,从而发生氧化反应,使其光催化活性更高;另一方面,颗粒粒径尺寸越小,其禁带宽度越大,价带电位变得更正,空穴的氧化能力越强,故其在高压汞灯的照射下的光催化活性越强.

为了研究 ZnO 自组装薄膜光催化降解甲基橙的反应动力学规律,以不同粒径的 ZnO 自组装薄膜作为光催化剂,在太阳光照射下对 200 mL, 15 mg·L⁻¹的甲基橙溶液进行降解测试.实验所得数据经过计算后结果如图 8 所示.由图可知,ln(C₀/C_t)与降解反应时间 *t* 之间有较好的线性关系,而且相关系数 *R*² 的值都接近于 1,表明 ZnO 自组装薄膜光催化降解甲基橙的反应符合一级反应动力学规律.

根据 Langmuir-Hinshelwood (L-H)动力学模型假设,反应速率可以表示为:

$$r = k\theta = -\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (3)$$

其中, θ 为反应物在催化剂表面的吸附份额或称表面覆盖度; *K* 为吸附常数,相当于吸附速率常数与脱附速率常数的比值; *C* 为溶液中反应物的浓度; *k* 为催化剂表面上活性位的表观反应速率常数,包含诸如催化剂用量、有效光子通量等参数.

当反应物溶液的初始浓度较低时, $KC \ll 1$, 故式(3)可以写成:

图 8 不同粒径的 ZnO 自组装薄膜降解甲基橙的 ln(C₀/C_t)与降解时间的关系曲线

Fig.8 Relationship between ln(C₀/C_t) and degradation time of methyl orange with different particle diameters of ZnO self-assembled thin films

$$r = -\frac{dC}{dt} = kKC = k_a' C \quad (4)$$

其中, k_a' 为假一级反应动力学常数.

对式(4)积分并整理为 $C=f(t)$ 的速率方程为:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_a' t \quad (5)$$

式中, k_a' 为反应速率常数^[27].

由式(5)可知, ln(C₀/C_t)与反应时间 *t* 呈线性关系,且直线的斜率为一级反应的速率常数.这与本文实验数据相符,即实验所得数据符合 L-H 模型的相关理论.

由图 8, 根据实验数据可拟合求出不同粒径 ZnO 自组装薄膜降解甲基橙溶液的动力学方程、速率常数(*k*)以及半衰期等参数,如表 1 所示(半衰期 *t*_{1/2} 是指反应物被降解为初始浓度的 1/2 时所需时间,即当 *C*_t=*C*₀/2 时,对应的反应时间).从表 1 中不难看出,随着 ZnO 粒径的减小,反应速率常数逐渐增大,催化反应速率逐渐加快.根据 L-H 理论可知, L-H 模型的基本前提条件是反应物在催化剂表面吸附符

表 1 不同粒径的 ZnO 自组装薄膜对甲基橙降解的反应速率常数

Table 1 Rate constant values for the degradation of methyl orange with different particle diameters of ZnO self-assembled thin films

<i>D</i> /nm	Kinetic equation	<i>k</i> /min ⁻¹	<i>R</i> ²	<i>t</i> _{1/2} /min
300	ln(C ₀ /C _t)=0.0266 <i>t</i> +0.20127	0.027	0.991	18.5
350	ln(C ₀ /C _t)=0.019 <i>t</i> +0.14922	0.019	0.994	28.6
400	ln(C ₀ /C _t)=0.01153 <i>t</i> +0.08012	0.012	0.991	53.2
450	ln(C ₀ /C _t)=0.00836 <i>t</i> +0.0119	0.008	0.993	81.5
500	ln(C ₀ /C _t)=0.00558 <i>t</i> +0.03925	0.006	0.993	117.2

合 Langmuir 吸附等温线, 反应速率取决于吸附量的大小. 而化合物在半导体表面上的吸附一般遵循 Langmuir 吸附等温式. 因此, ZnO 自组装薄膜对甲基橙的光催化降解反应速率取决于甲基橙在 ZnO 表面的吸附量的大小. 由于粒径较小的 ZnO 颗粒的比表面积相对较大, 故甲基橙在其表面的吸附量增大, 因此, 光催化降解反应速率就会增大.

3 结 论

通过改变反应参数来调节 ZnO 光子带隙中心波长的位置, 最终实现了 ZnO 自组装薄膜的可控生长. 制得粒径不同的 ZnO 自组装薄膜在太阳光照射下具有良好的光催化降解活性, 并且随着 ZnO 粒径的减小, 甲基橙的降解率逐渐增大. ZnO 自组装薄膜降解甲基橙的反应遵循一级反应动力学规律, 随着 ZnO 粒径的减小, 反应速率逐渐增大.

References

- 1 Karunakaran, C.; Dhanalakshmi, R. *Radiat. Phys. Chem.*, **2009**, **78**: 8
- 2 Lu, H. M.; Takata, T.; Lee, Y. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 846
- 3 Liao, D. L.; Badour, C. A.; Liao, B. Q. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, **194**: 11
- 4 Hu, J. Q.; Bando, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **82**: 1401
- 5 Su, C.; Hong, B. Y.; Tseng, C. M. *Catal. Today*, **2004**, **96**: 119
- 6 Kansal, S. K.; Singh, M.; Sud, D. *J. Hazard. Mater.*, **2008**, **153**: 412
- 7 Evgenidou, E.; Konstantinou, I.; Fytianos, K.; Poullos, I.; Albanis, T. *Catal. Today*, **2007**, **124**: 156
- 8 Karunakaran, C.; Dhanalakshmi, R. *Sol. Energy. Mater. Sol. Cells*, **2008**, **92**: 1315
- 9 Zhang, J. H.; Xiao, X.; Nan, J. M. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **176**: 617
- 10 Sun, X. M.; Deng, Z. X.; Li, Y. D. *Mater. Chem. Phys.*, **2003**, **80**: 366
- 11 Gao, P. X.; Wang, Z. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 11299
- 12 Zhai, X. H.; Long, H. J.; Dong, J. Z.; Cao, Y. A. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2010**, **26**: 663 [翟晓辉, 龙绘锦, 董江舟, 曹亚安. 物理化学学报, **2010**, **26**: 663]
- 13 Devi, L. G.; Reddy, K. M. *Appl. Surf. Sci.*, **2010**, **256**: 3116
- 14 Nguyen-Phan, T. D.; Pham, V. H.; Cuong, T. V.; Hahn, S. H.; Kim, E. J.; Chung, J. S.; Hur, S. H.; Shin, E. W. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**: 1387
- 15 Zhang, Y. R.; Wan, J.; Ke, Y. Q. *J. Hazard. Mater.*, **2010**, **177**: 750
- 16 Zhu, X. Q.; Zhang, J. L.; Chen, F. *Chemosphere*, **2010**, **78**: 1350
- 17 Vayssieres, L. *Adv. Mater.*, **2003**, **15**(5): 464
- 18 Ullah, R.; Dutta, J. J. *Hazard. Mater.*, **2008**, **156**: 194
- 19 Xie, J. S.; Wu, Q. S. *Mater. Lett.*, **2010**, **64**: 389
- 20 Sobana, N.; Swaminathan, M. *Sol. Energy. Mat. Sol. C*, **2007**, **91**: 727
- 21 Daneshvar, N.; Aber, S.; Seyed Dorraji, M. S.; Khataee, A. R.; Rasoulifard, M. H. *Sep. Purif. Technol.*, **2007**, **58**: 91
- 22 Liu, Z. L.; Deng, J. C.; Deng, J. J.; Li, F. F. *Mat. Sci. Eng. B-Solid*, **2008**, **150**: 99
- 23 Xie, J.; Deng, H.; Xu, Z. Q.; Li, Y.; Huang, J. J. *J. Cryst. Growth*, **2006**, **292**: 227
- 24 Wang, H.; Yan, K. P.; Xie, J.; Duan, M. *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **2008**, **11**: 44
- 25 Yang, H. Q.; Li, L.; Song, Y. Z.; He, P.; Yang, W. Y.; Ma, J. H.; Chen, D. C.; Fang, Y. *Sci. China Ser. B-Chem.*, **2007**, **37**: 418 [杨合情, 李 丽, 宋玉哲, 贺 萍, 杨文玉, 马军虎, 陈迪春, 房 喻. 中国科学B: 化学, **2007**, **37**: 418]
- 26 Yassitepe, E.; Yatmaz, H. C.; Ozturk, C.; Ozturk, K.; Duran, C. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2008**, **198**: 1
- 27 Rao, A. N.; Sivasankar, B.; Sadasivam, V. *J. Hazard. Mater.*, **2009**, **166**: 1357