

Effect of Precursor Ammonia on Photocatalysis of Flower-Like ZnO Microstructures Prepared by Microwave Method

Dong Liu, Qinglan Ma, Yuanming Huang*

School of Mathematic and Physics, Changzhou University, Changzhou
Email: *dongshanisland@126.com

Received: Oct. 16th, 2013; revised: Oct. 18th, 2013; accepted: Oct. 22nd, 2013

Copyright © 2013 Dong Liu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Flower-like ZnO was prepared by using a simple and efficient microwave method in different amount of ammonia. The structure, morphology and optical properties of the products were characterized by XRD, SEM and PL. It was found that ZnO prepared by this method was micro dimension. Flower-like structure was consisted of a series of the thick bottom and thin top nanorods; photoluminescence showed a strong green emission peak. Photocatalytic measure showed that ZnO had a strong function of degradation on methyl orange, and the degradation rate is about 95% after 1 hour. The amount of ammonia had effects on structure and morphology of ZnO, but had no significant effects on photoluminescence and photocatalysis.

Keywords: Microwave Method; Flower-Like ZnO; Morphology; Photocatalysis

氨水量对微波制备花状 ZnO 光催化性能的影响

刘冬, 马青兰, 黄远明*

常州大学数理学院, 常州市
Email: *dongshanisland@126.com

收稿日期: 2013年10月16日; 修回日期: 2013年10月18日; 录用日期: 2013年10月22日

摘要: 通过一种简便高效的微波法在不同氨水量下制备了花状 ZnO。采用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)及光致发光光谱仪(PL)对产物的结构、形貌以及光学特性进行表征。发现此种方法制备的 ZnO 为微米量级, 花状结构是由一系列底部粗、顶部细的纳米棒组合而成, 光致发光显示有很强的绿光发光峰。光催化测试表明 ZnO 对甲基橙有较强的降解作用, 1 小时的降解率约 95%。氨水量对 ZnO 的结构形貌有影响, 对光致发光和光催化效果无明显影响。

关键词: 微波法; 花状 ZnO; 形貌; 光催化

1. 引言

由于我国正在大力提倡绿色环保的理念, 人们对生活环境的质量要求也越来越高, 环境污染已成为当前一个日益严重的问题。光催化作为一种绿色、简便、

*通讯作者。

高效的新型环境处理方法, 已得到了很多科研工作者的重视, 光催化氧化法能有效的破坏许多较难降解的污染物, 并最终氧化成二氧化碳和水等无机物, 可减少二次污染^[1,2]。ZnO 作为一种重要的宽禁带半导体光催化材料, 具有无毒、价格低廉等优点, 在光催化领

域有着十分广阔的应用前景^[3,4]。花状 ZnO 作为一种特殊形貌的 ZnO, 在电池^[5]、传感器^[6]、抗菌^[7]、光催化等方面均有应用, 因此引起广泛的研究。花状 ZnO 的制备方法主要有溶液法^[8]、水热法^[9]和微波法^[10]等, 微波合成方法是近些年新兴的合成方法, 跟其它方法相比, 具有设备简单、加热速度快、加热均匀以及高效率等优点^[11]。目前, 李辉等人采用超声辅助微波法^[12,13], 王亚明等人采用微波结合水热法^[14], Amir Kajbafvala 研究组采用直接微波法^[15]制备出花状 ZnO 光催化材料。本文采用微波法简便快捷地制备出花状 ZnO, 详细探索了氨水量对 ZnO 结构、形貌、光致发光和光催化性能的影响, 并从能带结构上对其光催化机理进行深刻的分析。

2. 实验

2.1. 样品的制备

称取 0.05 mol 的 $ZnCl_2$ 溶解在 200 ml 蒸馏水中, 置于磁力搅拌器上搅拌至完全溶解。搅拌同时缓慢滴加适量 $NH_3 \cdot H_2O$ 至上述溶液中, 再继续搅拌至透明溶液。将透明溶液放入微波炉中, 调节微波功率至 240 W, 加热 20 min。经自然冷却, 水洗过滤, 最后干燥得到样品。实验过程中氨水的量从 25 mL 逐渐增加至 40 mL、55 mL、70 mL、85 mL, 发现随着氨水的量的增加, ZnO 的产率由 41.11% 减小到 24.51%, 22.41%、14.49%、11.11%, 呈逐渐减小的趋势, 可能是由于产生的 ZnO 又和 $NH_3 \cdot H_2O$ 反应生成了溶于水的络合物 $Zn(NH_3)_4^{2+}$ 。

2.2. 性能测试

采用 XRD、SEM、PL 观测其结构, 表面形貌和光致发光, 最后对样品进行光催化测试。将 120 mg 的 ZnO 粉末溶解于 400 mL, 8 mg/L 的甲基橙水溶液中, 置于磁力搅拌器上持续搅拌, 待搅拌均匀后开 100 W 汞灯光照并开始取样。实验中取样的时间间隔 10 min, 测试在不同时间段甲基橙溶液的吸光度, 计算甲基橙的降解率 C/C_0 。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 是不同氨水量制备 ZnO 的 XRD 图。可以看

到每个图中都出现的(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)等衍射峰均与 ZnO 的纤锌矿标准图谱(JCPDS No.36-1 451)相吻合, 证实了所得产物为纤锌矿结构的 ZnO, 图中尖锐的衍射峰说明 ZnO 晶体的结晶度良好。根据谢乐公式和布拉格公式可以计算出每个样品的晶粒大小和晶格常数, ZnO 颗粒的平均晶粒大小分别为 38.5 nm、36.4 nm、30.9 nm、33.0 nm 和 31.1 nm, 计算的晶格常数 a 等于 3.26 Å, c 等于 5.22 Å, 与标准纤锌矿结构的晶格常数 a 等于 3.250 Å, c 等于 5.207 Å 几乎一致, 这从另一方面证实了产物为纤锌矿结构的 ZnO。在 2θ 等于 27° 左右出现少许微弱的衍射峰为残留的 $ZnCl_2$, 这是由于产物没有彻底清洗干净。另外从图中还能看到当氨水量为 85 mL 时, (002) 峰特别尖锐, 说明沿着这个晶向的生长比较好, 这与后面的 SEM 结果也相吻合。

3.2. SEM 分析

图 2 是 25 mL 氨水和 85 mL 氨水制备 ZnO 的 SEM 图。图(a)和(b)是 25 mL 氨水时的 SEM 图, 可以看出花瓣单元平均直径和长度分别约为 $1 \mu m$ 和 $3 \mu m$, 花状结构形貌较好, 表面较光滑, 花状结构是棒状的单元组成的紧密堆积体, 是由一系列底部粗顶部细的纳米棒组合而成且呈放射状生长结构。(c)和(d)是 85 mL 氨水时的 SEM 图, 可以看出花瓣单元直径和长度分别约为 $1.3 \mu m$ 和 $2 \mu m$, ZnO 表面呈绒毛状有少许细

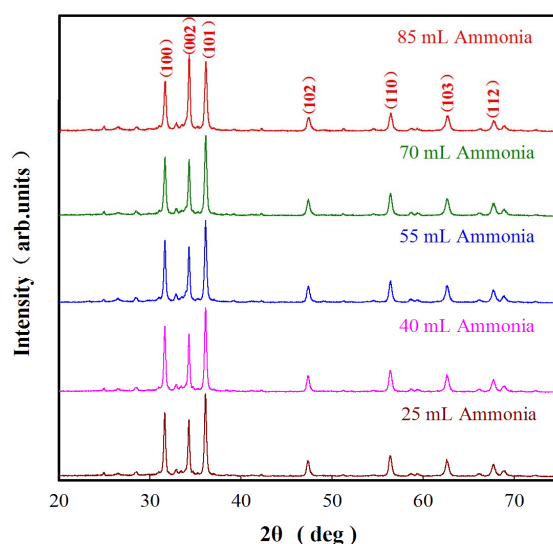


Figure 1. XRD patterns of ZnO prepared by different amount of ammonia
图 1. 不同氨水量制备 ZnO 的 XRD 图

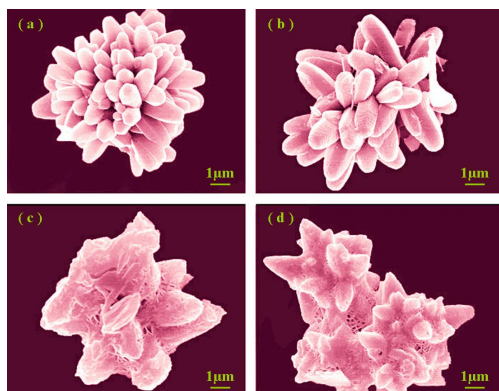


Figure 2. SEM images of ZnO prepared by 25 mL and 85 mL ammonia
图 2. 25 mL 氨水和 85 mL 氨水制备 ZnO 的 SEM 图

微的孔洞，纳米棒生长方向较单一，花瓣发生团聚导致形貌不规则。可见随着氨水量的增加，产物表面变得粗糙，花瓣发生团聚。因为 ZnO 是一种极性晶体，不同晶面有不同的生长速率^[16]，正极性(001)面更容易沉积生长单元 $Zn(OH)_4^{2-}$ ，从而产生的 ZnO 沿着 C 轴生长形成 ZnO 纳米棒，ZnO 沿各个方向生长，最终 ZnO 纳米棒在核上定向排列结果形成从中心向外发散的花状结构^[17]。

3.3. PL 分析

图 3 是不同氨水量制备 ZnO 的 PL 光谱。从图中能观察到不同氨水量制备 ZnO 的发光峰均位于 538 nm 左右，除了强度略有不同之外无明显差异，说明氨水量对 ZnO 的 PL 性能影响很小。图中 538 nm 处的绿光发光峰，通常认为是与氧空位缺陷有关的发光^[18]，另外该发光峰较强，说明产物中的氧缺陷比例较大，从而导致 ZnO 在 370 nm 处的本征发光峰几乎没有。

3.4. 光催化测试分析

图 4 是 ZnO 的光催化测试结果。图(a)是 25 mL 氨水时甲基橙溶液的吸光度，可以看出甲基橙有两个吸收峰，位于 270 nm 和 464 nm 左右，分别是苯环结构的吸收峰和偶氮键的吸收峰^[19]，两个吸收峰均随着时间逐渐降低，到 60 min 吸收峰几乎是一条直线，说明甲基橙分子完全被降解。图(b)是甲基橙的降解率图，可以看到每个样品随着时间的降解效果是近似的，说明氨水量对光催化效果影响很小，从图中还能看出花状 ZnO 对甲基橙的降解作用很强，1 小时后甲

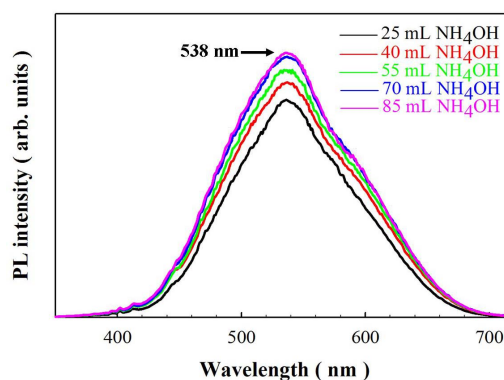


Figure 3. PL spectra of ZnO prepared by different amount of ammonia

图 3. 不同氨水量制备 ZnO 的 PL 光谱

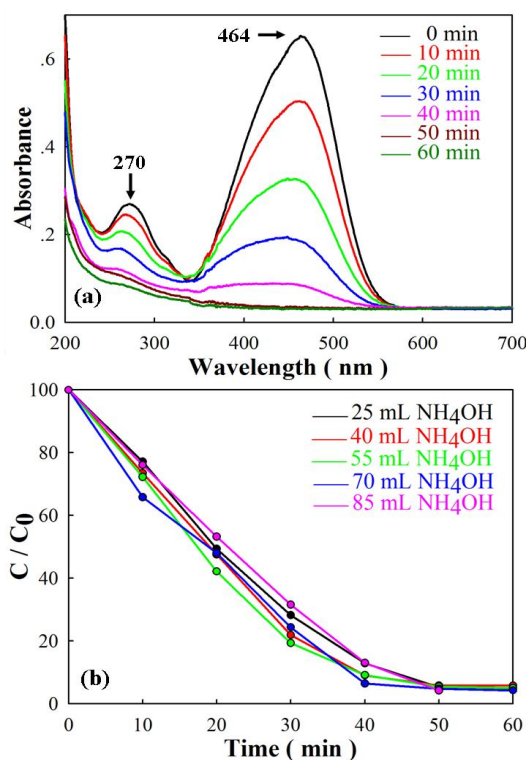


Figure 4. (a) Photocatalytic degradation of methyl orange of ZnO prepared by 25 mL ammonia; (b) Photocatalytic efficiency of ZnO prepared by different amount of ammonia

图 4. (a) 25 mL 氨水制备 ZnO 催化甲基橙的降解; (b) 不同氨水量制备 ZnO 的光催化效率

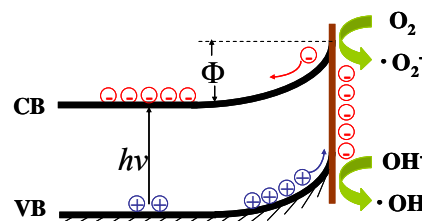


Figure 5. Photocatalytic mechanism of ZnO
图 5. ZnO 光催化机理

基橙的降解率约 95%。

3.5. 光催化机理分析

图 5 是 ZnO 光催化机理。光照时, ZnO 价带上的电子被激发到导带, 形成带负电的高活性电子(e^-), 同时在价带产生相应带正电的空穴(h^+)。产生的电子和空穴部分在 ZnO 体内或表面复合, 其余在 ZnO 表面发生光催化反应, 参与反应的电子和空穴会分别与甲基橙中的 O_2 和 OH^- 反应生成羟基自由基 $\cdot OH$ 和超氧离子 $\cdot O_2^-$, 它们能将甲基橙解为水和二氧化碳^[20]。另外由于 ZnO 和甲基橙溶液的费米能级不同, ZnO 与溶液会发生电子转移形成耗尽层, 导致 ZnO 的导带和价带向上弯曲形成势垒, 使得导带的电子向内部运动, 价带的空穴向表面运动, 从而能够抑制电子和空穴的复合, 促进光催化反应。

4. 结论

用微波法简便快捷地制备了微米量级的花状 ZnO。通过分析表征得到氨水量对 ZnO 的产率和表面形貌有影响, 但对光致发光和光催化性能均无明显影响。光催化结果表明该方法制备的花状 ZnO 对甲基橙有很明显的降解作用, 降解率在 1 小时后约达到 95%。

参考文献 (References)

- [1] Zhang, Q.H., Han, W.D., Hong, Y.J., et al. (2009) Photocatalytic reduction of CO_2 with H_2O on Pt-loaded TiO_2 catalyst. *Catalysis Today*, **148**, 335-340.
- [2] Chen, L., ThanhThuy, T.T, Huang, C.A., et al. (2013) Synthesis and photocatalytic application of Au/Ag nanoparticle-sensitized ZnO films. *Applied Surface Science*, **273**, 82-88.
- [3] Huang, Y.M., Ma, Q.L. and Zhai, B.G. (2013) Preparation and performance of ZnO based gas sensors working at room temperature. *Key Engineering Materials*, **538**, 289-292.
- [4] Li, C.P., Li, D.M., Li, J.H., et al. (2010) Growth mechanism, structural and optical properties of hexagonal cone-shaped ZnO nanostructure. *Chinese Journal of Luminescence*, **31**, 114-118.
- [5] Ahmad, M., Zhu, J., Sun, H.Y., et al. (2011) Synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructures and their functionalization by Au nanoparticles for improved photocatalytic and high performance Li-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 7723-7729.
- [6] Guo, W.W., Liu, T.M., Zeng, W., et al. (2011) Gas-sensing property improvement of ZnO by hierarchical flower-like architectures. *Materials Letters*, **65**, 3384-3387.
- [7] Zhang, W.D. and Ma, X.Y. (2009) Effects of flower-like ZnO nanowhiskers on the mechanical, thermal and antibacterial properties of waterborne polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 1103-1109.
- [8] Qi, L., Li, H.S. and Lin, D. (2013) Simple synthesis of flower-like ZnO by a dextran assisted solution route and their photocatalytic degradation property. *Materials Letters*, **107**, 354-356.
- [9] Xie, J., Wang, H., Duan, M., et al. (2011) Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied Surface Science*, **257**, 6358-6363.
- [10] Su, X.T., Zhao, H., Xiao, F., et al. (2012) Synthesis of flower-like 3D ZnO microstructures and their size-dependent ethanol sensing properties. *SciVerse ScienceDirect*, **38**, 1643-1647.
- [11] 刘春艳, 程超 (2010) 微波法合成多种形貌氧化锌. *影像科学与光化学*, **4**, 265-271.
- [12] Li, Q., Li, H., Wang, R.M., et al. (2013) Controllable microwave and ultrasonic wave combined synthesis of ZnO micro-/nanos-structures in HEPES solution and their shape-dependent photocatalytic activities. *Journal of Alloys and Compounds*, **567**, 1-9.
- [13] Li, H., Liu, E.T., Lu, Z., et al. (2011) Fabrication of ordered flower-like ZnO nanostructures by a microwave and ultrasonic combined technique and their enhanced photocatalytic activity. *Materials Letters*, **65**, 3440-3443.
- [14] Wu, S.S., Jia, Q.M., Sun, Y.L., et al. (2012) Microwave-hydrothermal preparation of flower-like ZnO microstructure and its photocatalytic activity. *ScienceDirect*, **22**, 2465-2470.
- [15] Kajbafvala, A., Samberg, J.P., Ghorbani, H., et al. (2012) Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods. *Superlattices and Microstructures*, **51**, 512-522.
- [16] Huang, Y.M., Ma, Q.L. and Zhai, B.G. (2013) A simple method to grow one-dimensional ZnO nanostructures in air. *Materials Letters*, **93**, 266-268.
- [17] 朱振峰, 蔺华妮, 陈之战 等 (2012) 低温水浴法制备不同花状结构 ZnO 粉体及其发光性能研究. *功能材料*, **43**, 1-5.
- [18] Liu, W.J., Meng, X.Q., Zheng, Y., et al. (2010) Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanorods and nanotubes. *Applied Surface Science*, **257**, 677-679.
- [19] 王悦辉, 沈建红 (2012) 不同电性的纳米银对甲基橙光谱学性质的影响. *物理化学学报*, **6**, 1313-1319.
- [20] Meng, M., Lai, Y.L., Yu, Y.F., et al. (2011) Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **105**, 335-345.