

Optical Properties of Carbon Nanotubes / Taper Zinc Oxide Composite Powders

Zhi-yong Wang, Chuan-sheng Chen, Xi-li Xie, Zhi-li Chen, Jun Yuan, Jin-hong Lü, Yan Jiao

College of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha, China

E-mail: jxccc1934@yahoo.com.cn

Abstract: Carbon nanotubes/taper zinc oxide composite powders were prepared by refluxing using zinc chloride as raw material and ammonia as precipitator. The morphology, structure and optical property of composite powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectra. The experimental results show that the ultraviolet emission peaks at 354 nm are observed by the combination with carbon nanotubes and taper zinc oxide. Moreover, the intensity of ZnO characteristic peaks are reduced with increasing refluxing time, and the intensity of ultraviolet emission peaks at 354 nm is evidently improved.

Keywords: carbon nanotube; ZnO; composite powder; optical property

碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的光学性能研究

王志勇, 陈传盛*, 谢喜利, 陈致力, 袁俊, 吕金红, 焦琰

长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南长沙, 中国, 410114

E-mail: jxccc1934@yahoo.com.cn

摘要: 利用氯化锌为原料, 氨水为沉淀剂, 通过回流制备了碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体, 并使用扫描电子显微镜、X射线衍射仪和荧光光谱仪研究了复合粉体的形貌、结构和光学性能。实验结果表明, 碳纳米管与锥形氧化锌复合, 可使复合粉体在 354 nm 处出现强的紫外发射峰。此外, 通过增加回流时间可减弱氧化锌的特征发射峰, 同时显著增强复合粉体在 354 nm 处的紫外发射峰强度。

关键词: 碳纳米管; 氧化锌; 复合粉体; 光学性能

1 引言

ZnO作为一种II-VI族直接带隙半导体, 其择优取向的c轴六角纤锌矿生长特性和在室温条件下具有高的激子束缚能(60 meV), 保证了其室温紫外光发射, 同时ZnO具有大的禁带宽度(3.37 eV), 对应紫外光的波长范围有望实现蓝、紫外光发射, 而且可以根据需求进行掺杂, 调节其发光波长。此外, 与ZnSe、GaN、SiC等其他的宽带隙材料相比, ZnO具有很高化学和热稳定性、更好的抗辐射损伤能力、较低的生长温度、适合做长寿命器件等优势。因此, ZnO纳米材料在光电器件等领域具有广阔的应用前景。

碳纳米管具有独特的管状结构和特殊的力学、光、电、磁等性质, 在增强复合材料、场发射显示器件、纳米电子器件、纳米晶体管、传感器、储氢材料、催化剂

载体等诸多领域取得了可喜的成绩。实验研究表明, 利用碳纳米管作为增强相有利于提高氧化锌的性能。如Jiang等人通过纳米氧化锌包覆碳纳米管, 获得了具有很好光催化性能的碳纳米管/氧化锌复合材料^[1]。Yu K^[2]、Chien^[3]、Pan^[4]等人利用碳纳米管显著提高了氧化锌纳米结构的场发射性能。Sameera I等人利用碳纳米管复合能改变纳米氧化锌的电导率^[5]。Na Zhang^[6]等人通过共价连接负载氧化锌量子点, 获得的碳纳米管/氧化锌复合材料具有很好发光性能。本课题组通过表面负载纳米氧化锌, 可改善碳纳米管的光学性能^[7]。尽管在碳纳米管/纳米氧化锌复合材料方面取得了可喜的成绩, 但是在光学性能方面的研究结果比较分散, 还有待于进一步研究。本文利用碳纳米管与锥形氧化锌复合, 且通过改变回流时间可有效调节复合粉体的发光特性。

2 实验过程

2.1 碳纳米管的制备和改性

基金项目: 湖南省自然科学基金(09JJ3095); 湖南省教育厅科学研究基金(09A001); 国家大学生创新实验项目(091053608)。

实验用多壁碳纳米管(MWCNTs)是由催化热分解法制备,用溶胶-凝胶法制备的镍作催化剂,在700℃下通过催化裂解乙炔气体生长。多壁碳纳米管原始产物首先经过3:1的混合酸($V_{\text{硫酸}}:V_{\text{硝酸}}=3:1$)在100℃下加热回流0.5h,然后用 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸在100℃下加热回流2h,再用去离子水冲洗至滤液pH值呈中性,最后烘干研磨即得到纯净的多壁碳纳米管。

2.2 碳纳米管/氧化锌复合粉体的制备

将0.02g经酸处理后的碳纳米管分散在50mL质量分数为2%的聚乙烯醇水溶液中,并超声搅拌20min;然后将50mL浓度为 0.05mol/L 的 ZnCl_2 溶液缓慢加入上述溶液中,并用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 调节溶液pH值至9.5,超声搅拌15min后在180℃下分别回流2h和4h;最后过滤,将获得的沉淀在75℃下干燥,研磨后即得到碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体。

2.3 复合粉体的结构表征

使用 Philips PW 1710 X-射线衍射仪对碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体进行分析。利用 S4800 型场发射扫描电子显微镜观察碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的表面形貌。采用荧光光谱(Hitachi F4500)研究了样品的光学性能。其实验过程为:首先将少量复合粉体加入连盖比色皿中,加入无水乙醇,超声分散15分钟后,再利用荧光光谱仪进行测试,激发波长为320nm。

3 结果与讨论

3.1 SEM 结果分析

图1为碳纳米管/氧化锌复合粉体的SEM像。从图1a回流2h的碳纳米管/氧化锌复合粉体的SEM像中可看出,复合粉体是由碳纳米管和锥形氧化锌组成,碳纳米管完全嵌入锥形氧化锌中。当回流时间增加到4h时,氧化锌的颗粒大小细化,但有少量碳纳米管裸露在外,如图1b所示。

3.2 XRD 结果分析

图2为碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的XRD图,图中曲线a和b曲线分别为回流时间为2h和4h的复合粉体。从图中可看到,获得的复合粉体主要表现为六方纤锌矿结构,与六方纤锌矿标准卡片(JCPDS 36-1451)相一致。此外,在 $2\theta=44.31^\circ$ 处观察到碳(101)晶面衍射峰,在 $2\theta=38.01^\circ$ 处出现的衍射峰可能是由聚乙烯醇反应残存物引起,与文献[8]报道的结果相一致。

3.3 荧光光谱结果分析

图3为不同样品在无水乙醇中的室温荧光光谱

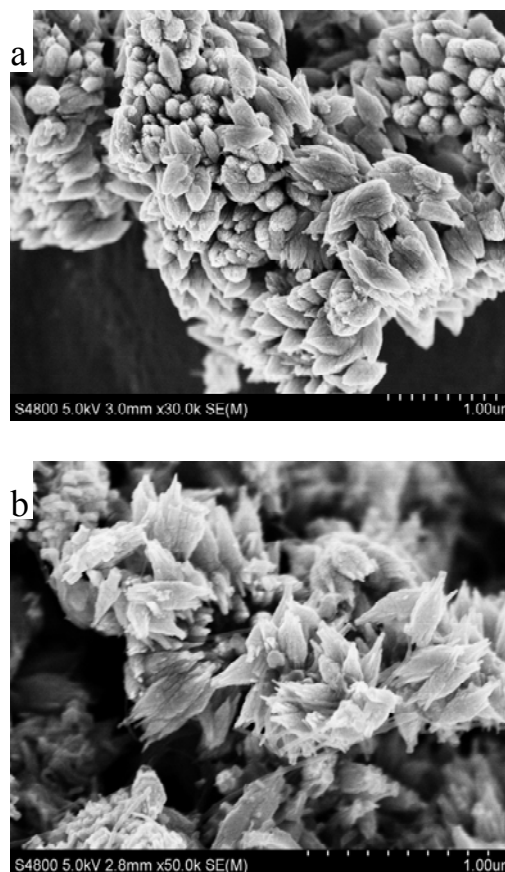


Figure 1. SEM images of carbon nanotube/taper zinc oxide composite powders: (a) refluxing 2h, (b) refluxing 4h

图1. 碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的SEM像:
(a) 回流2h; (b) 回流4h

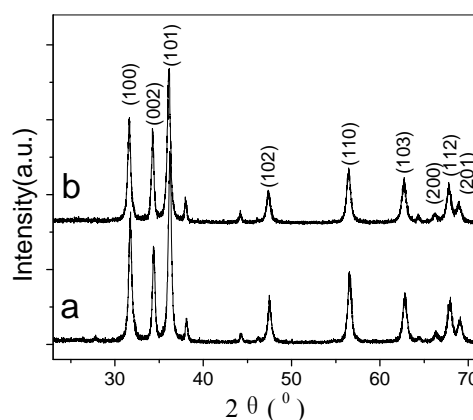


Figure 2. XRD of carbon nanotube/taper zinc oxide composite powders: (a) refluxing 2h, (b) refluxing 4h

图2. 碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的XRD图:
(a) 回流2h; (b) 回流4h

图, 激发波长为 320 nm。从图 3 曲线 a 纯碳纳米管的荧光光谱中可发现, 在 354 nm 左右有一个紫外发射峰。这一发射峰是由于碳纳米管经过处理后, 其长度变短, 导致其最低空轨道和最高占有轨道之间的能隙增大, 使得其捕获激发光的能量增强; 另外, 经过处理在其表面引入羧酸、羰基等基团, 减少电子与空穴的复合, 光子的利用效率增高, 从而增强光的发射。从回流 2h 的碳纳米管/锥形 ZnO 复合粉体的荧光光谱图 (图 3 曲线 b) 中可看到, 在 354 nm 处发现碳纳米管的发射峰, 在 380-396 nm 之间出现一个紫外发射带, 这一紫外发射带为 ZnO 近带边发射, 是自由激子发光引起的。此外, 在 450 nm、467 nm 和 538 nm 处分别发现 3 个发射峰, 其中在 450 nm 和 467 nm 处出现的蓝色发光峰是电子从锌填隙(Zni)形成的缺陷能级到价带跃迁发射而产生的, 而在 538nm 出现的绿光发射带是由于氧化锌结构中的氧空位引起的。当回流时间达到 4h 时, 碳纳米管/锥形 ZnO 复合粉体在 354 nm 左右的发射峰强度显著提高, 发射峰变的尖锐; 但其在 380-396 nm 之间的紫外发射带分裂成两个主要的发射峰。此外, 其蓝光发射峰和绿光发射带强度大大

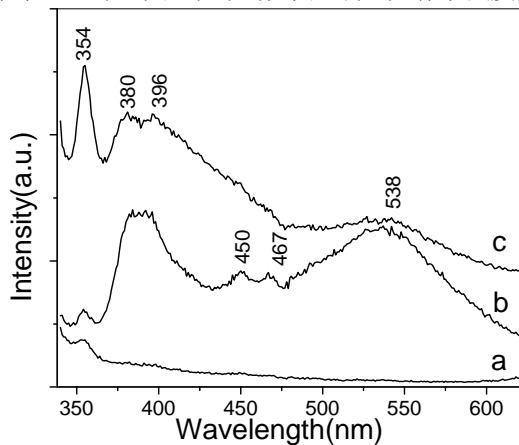


Figure 3. room temperature fluorescence spectra of carbon nanotube/taper zinc oxide composite powders: (a) pure CNTs, (b) refluxing 2h, (c) refluxing 4h

图 3 碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体的室温荧光光谱图:
(a) 纯碳纳米管; (b) 回流 2h; (c) 回流 4h

降低, 如图 3 曲线 c 所示。这结果说明增加回流时间将大大降低氧化锌的特征发射峰强度, 但增强了碳纳米管的特征发射峰。这是因为随着回流时间的延长, ZnO 的结晶趋于完好, 复合粉体的缺陷和氧空位相应减少, 从而降低了 ZnO 的紫外、蓝光和绿光发射。

4 总结

(1) 利用水热方法制备了碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体;

(2) 碳纳米管/锥形氧化锌复合粉体除了发现氧化锌的特征发射峰外, 在 354 nm 处产生一个新的紫外发射峰;

(3) 随着回流时间的增加, 碳纳米管的特征发射峰强度明显增强, 而氧化锌的特征发射峰的强度大大减弱。

References (参考文献)

- [1] Jiang L, Gao L. Fabrication and characterization of ZnO-coated multi-walled carbon nanotubes with enhanced photocatalytic activity[J]. *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 91(2): 313-316.
- [2] Yu K, Zhang Y X, Xu F, Li Q, Zhu Z Q, Wan Q. Significant improvement of field emission by depositing zinc oxide nanostructures on screen-printed carbon nanotube films[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88 (15): 153123-1~153123-3.
- [3] Huang C S, Yeh C Y, Chang Y H, et al. Field emission properties of CNT-ZnO composite materials[J]. *Diamond & Related Materials*, 2009, 18(2-3): 452-456.
- [4] Pan Y G, Zhu C C, Gao Y L. Enhanced emission characteristics of zinc oxide mixed carbon nanotubes films[J]. *Applied surface science*, 2008, 254(13): 3787- 3792.
- [5] Sameera I, Bhatia R, Prasad V. Preparation, characterization and electrical conductivity studies of MWCNT/ZnO nanoparticles hybrid[J]. *Physica B: Condensed Matter*, 2010, 405(7): 1709-1714.
- [6] Na Zhang, Jing Sun, Danyu Jiang, et al. Anchoring zinc oxide quantum dots on functionalized multi-walled carbon nanotubes by covalent coupling[J]. *Carbon*, 2009, 47: 1214-1219.
- [7] Chen C S, Chen X H, Yi B, et al. Zinc oxide nanoparticle decorated multi-walled carbon nanotubes and their properties[J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(12): 5401-5407.
- [8] Zhang Y P, Sun X W, Pan L K, et al. Carbon nanotube-ZnO nanocomposite electrodes for supercapacitors[J]. *Solid State Ionics*, 2009, 180: 1525-1528.