

文章编号:1007-2780(2022)11-1375-20

碳纳米管/液晶复合材料的研究进展

郭晓征¹, 安立宝¹, 常春蕊^{2*}

(1. 华北理工大学 机械工程学院, 河北 唐山 063210;

2. 华北理工大学 理学院, 河北 唐山 063210)

摘要: 当今各种纳米材料在液晶显示和非显示应用方面已显示出非凡潜力。其中, 碳纳米管与液晶分子同具各向异性几何外形, 更容易分散到液晶中, 稳定性更强。本文简要综述了近年来碳纳米管/液晶复合材料的研究进展, 首先介绍了碳纳米管与液晶材料的基础概念与分类, 讲述了将碳纳米管分散到液晶中常用的 3 种方法, 讨论了碳纳米管对液晶材料相变温度、光学性能、电导率、介电性质与力学性能等物理性质的影响, 最后介绍了碳纳米管/液晶复合材料在致动器、传感器、手写板、高强度材料等领域的应用。对碳纳米管/液晶复合材料制备、性能与应用研究的认识, 将有助于探讨碳纳米管与液晶分子间相互作用导致改善液晶热、介电、电光、力学等物理性质的确切机制, 为未来相关应用的实现奠定了基础。

关键词: 碳纳米管; 液晶; 复合材料; 电光性能; 复合应用

中图分类号: O753⁺. 2 **文献标识码:** A **doi:** 10. 37188/CJLCD. 2022-0203

Research progress of carbon nanotube/liquid crystal composites

GUO Xiao-zheng¹, AN Li-bao¹, CHANG Chun-rui^{2*}

(1. College of Mechanical Engineering, North China University of Science and Technology,

Tangshan 063210, China;

2. College of Sciences, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: Today, various nanomaterials have shown remarkable potential in liquid crystal display and non-display applications. Among them, carbon nanotubes and liquid crystal molecules have the same anisotropic geometry, which is easier to disperse into the liquid crystal and has more substantial stability. This review briefly reviews the carbon nanotubes/liquid crystal composite materials in recent years. Firstly, the basic concept and classification of carbon nanotubes and liquid crystal materials are introduced. Then, three common methods of dispersing carbon nanotubes into liquid crystal are described, and the effects of carbon nanotubes on physical properties of liquid crystal materials such as phase transition temperature, optical properties, electrical conductivity, dielectric properties and mechanics properties are discussed. Finally, the applications of carbon nanotubes/liquid crystal composites in actuators, sensors, handwriting tablets, high strength materials, and other fields are introduced. The understanding of the

收稿日期: 2022-06-20; 修订日期: 2022-07-20.

基金项目: 河北省自然科学基金 (No. A2021209005); 河北省教育厅项目 (No. QN2021118)

Supported by Natural Science Foundation of Hebei Province (No. A2021209005); Hebei Provincial Department of Education Project (No. QN2021118)

*通信联系人, E-mail: changchunrui@ncst.edu.cn

preparation, properties, and application of carbon nanotubes/liquid crystal composites will help to explore the exact mechanism of the interaction between carbon nanotubes and liquid crystal molecules leading to the improvement of liquid crystal thermal, dielectric, electro-optical, mechanical, and other physical properties, and lay a foundation for the realization of related applications in the future.

Key words: carbon nanotubes; liquid crystals; composite materials; electro-optic properties; composite application

1 引言

液晶(Liquid Crystal, LC)是指介于液体状态与晶体状态之间的中介相或介晶态物质,既具有液体的流动性,又具有各向异性晶体所特有的双折射性,是一种有机化合物^[1]。因其独特的场效应、双折射特性以及对温度的灵敏性,液晶材料被广泛应用于液晶显示^[2]、非线性光学^[3]、电光器件^[4]、传感器^[5]、软致动器^[6-7]等领域。而碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNT)因其独特的比表面积和量子禁锢现象,表现出优异的电学和光学特性^[8-9],在作为液晶材料添加剂方面更展现出优异性能。碳纳米管与液晶分子可通过 π - π 相互作用结合,由于碳纳米管的大尺寸,众多液晶分子可在碳纳米管表面有序锚定,增强液晶主体的取向序与介电行为,进而降低阈值电压和提高响应速度。并且,碳纳米管的多孔结构可吸附主体液晶中残留的离子杂质,有效改善液晶介质的应用性能。然而,碳纳米管间强范德瓦尔斯吸引相互作用大于碳纳米管与液晶分子间的结合力,易使碳纳米管发生团聚,降低复合材料的应用潜力。因此,在复合前可对碳纳米管进行表面修饰^[10]、掺杂原子^[11]或改变形状^[12],以提高碳纳米管在液晶介质中的分散性,获得碳纳米管/液晶稳定复合体系。本文首先简要概述了液晶、碳纳米管的基本概念与分类,总结了碳纳米管/液晶复合材料的制备方法,并着重讨论了所掺碳纳米管对液晶物理性质的影响,最后对碳纳米管/液晶复合材料的应用进行了简要介绍。

2 液晶与碳纳米管简述

2.1 液晶

液晶首先由奥地利植物学家 F. Reinitzer 于 1888 年发现。后来德国物理学家 O. Lehman 发

现,这种类似液体的物质在偏光显微镜下显示出晶体特有的双折射特性,是一种具有流动性的晶体,故取名为“液晶”^[13]。液晶一方面具有液体的流动性与连续性,另一方面又具有晶体的各向异性。

2.1.1 液晶的分类

液晶有多种分类方式,根据液晶分子几何形状,可分为棒状分子、碟状分子、条状分子、碗状分子、燕尾状分子等。根据液晶形成方式,可分为热致液晶和溶致液晶。热致液晶的光电效应受温度条件控制,而溶致液晶受控于浓度。当今用于显示的液晶一般为热致液晶。热致液晶的种类有向列相、胆甾相与近晶相 3 种。

其中,向列相液晶(Nematic liquid crystal, NLC)是目前应用最广泛的液晶,如熟知的溶剂型单体液晶 5CB、负性液晶 MBBA 及混合液晶 E7 等。其分子排列一维有序,但分子质心无序,即不存在平移有序性,如图 1(a)所示。在正交偏光显微镜下,向列相液晶会呈现黑色丝状结构(图 1(d)),黑丝中液晶指向与偏振片偏振化方向垂直或平行,黑丝两端是液晶分子排列中指向矢连续突变形成的奇异点。胆甾相液晶分子排列具有螺旋扭曲特性。如图 1(b)所示,在与螺旋轴垂直的面内,分子排列类似于向列相液晶,而在沿螺旋轴方向相邻截面间,分子指向方向存在偏转,并沿螺旋轴方向呈扭曲螺旋结构。在正交偏光显微镜下,胆甾相液晶根据不同的表面锚定可呈现多种独特的纹理结构,如在基板表面垂直锚定时,螺旋轴平行于基板排列,胆甾相液晶呈现类似指纹的条纹状,如图 1(e)所示,被称为指纹结构。近晶相液晶兼具取向有序性和平移有序性^[14],在排列结构上表现出层状结构,层的厚度与分子长度接近,如图 1(c)所示。层间分子几乎无关联且易产生滑动,当分子取向沿层法线方向时,称为近晶 A 相,当分子取向与层法线方向成

特定倾角时,称为近晶C相。在正交偏光显微镜下,近晶A相会形成近似椭圆的多边形纹理结构,并叠加液晶分子的双折射特性,呈现鲜艳的色彩,如图1(f)所示^[15]。

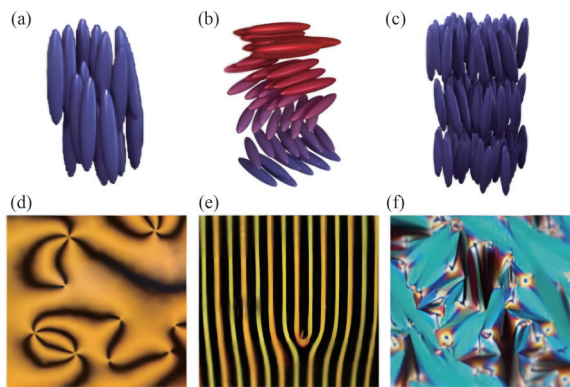


图1 热致液晶分子排列示意图及正交偏光显微照片。(a, d)向列相;(b, e)胆甾相;(c, f)近晶A相^[14]。

Fig. 1 Schematic arrangement of thermotropic liquid crystal molecules and orthogonal polarization micrographs. (a, d) Nematic phase; (b, e) Cholesteric phase; (c, f) Near-crystalline A phase^[14].

溶致液晶常见的种类有层状相液晶、六角相液晶与立方相液晶^[16],如图2所示。层状相结构中分子长轴互相平行且垂直于层平面;六角相结构中圆柱形聚集体互相平行且排列成六方结构;立方相结构中球形或圆柱形聚集体在溶液中成立方堆积,呈现面心或体心立方结构。

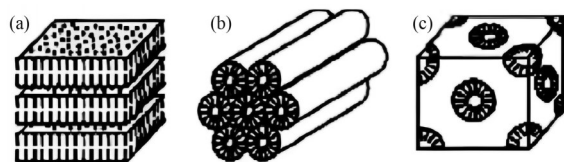


图2 溶致液晶分子排列示意图。(a)层状相结构;(b)六角相结构;(c)立方相结构^[16]。

Fig. 2 Schematic diagram of lyotropic liquid crystal molecular arrangement. (a) Layered phase structure; (b) Hexagonal phase structure; (c) Cubic phase structure^[16].

此外,根据液晶分子量大小,可将液晶分为小分子液晶与高分子液晶(Liquid Crystal Polymer, LCP)。其中小分子液晶分子量较小,主要应用于液晶显示,而高分子液晶分子量较大,主要应

用于高强度材料,在致动器、软性机器人、传感器等方面也具有广阔的应用前景。下面基于分子量大小介绍液晶分子结构。

2.1.2 液晶的结构

用于显示的小分子液晶多呈棒状,主要由刚性核与柔性链两部分构成。图3为小分子液晶结构通式。式中,X、Y为柔性末端基团,如烷基(R)、烷氧基(RO)、氰基(CN)等;B为刚性环体系,如苯环、吡啶环、嘧啶环、二氧六环等;A为连接基团,又名中心桥键,如烯键(C=C)、亚乙基(CH₂CH₂)、酯基(COO)等;Z为侧向基团,如三氟甲氧基(OCF₃)、烷氧基(RO)等。刚性核从外观上看通常呈近似棒状或片状,可由苯环或脂肪环通过刚性连接单元组成。刚性核的存在,在使液晶分子呈现线状或片状结构的同时,也使液晶像结晶那样规则排列。而柔性链的存在可以改善液晶的稳定性,降低液晶主链对液晶基元排列与取向的限制,进而改善液晶的相变温度,对液晶材料的介电、光学或其他各向异性性质起着重要作用。同时,也使液晶分子具有永久偶极矩或感应偶极矩,使液晶能够像液体那样自由移动。

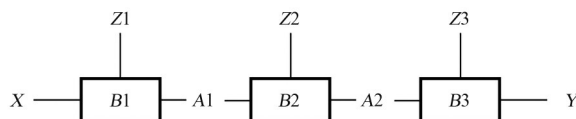


图3 小分子液晶结构通式

Fig. 3 General formula of small molecule liquid crystal structure

高分子液晶根据液晶基元在大分子链中的位置,可分为主链型与侧链型,前者液晶基元分布主链上,后者分布在侧链上^[17]。其中,主链型高分子液晶又可分为刚性主链型与半刚性主链型,如图4(a~b)。而侧链型高分子液晶又可分为尾接侧链型与腰接侧链型,如图4(c~d)。此外,中国化学家周其凤首次提出了甲壳型高分子液晶的概念^[18-19]。甲壳型高分子液晶是液晶基元只通过一个共价键或很短的间隔基,在重心位置与高分子主链相连的高分子液晶,如图4(e)。

其中,主链型高分子液晶具有较大的刚性,从而具有较高的玻璃化温度以及模量,适用于高

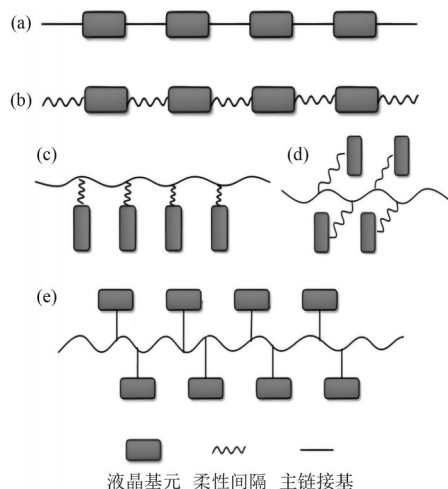


图 4 高分子液晶结构示意图。(a)刚性主链型;(b)半刚性主链型;(c)尾接侧链型;(d)腰接侧链型;(e)甲壳型。

Fig. 4 Schematic diagram of polymer liquid crystal structure. (a) Rigid main chain type; (b) Semi-rigid main chain type; (c) Tail-linked side-chain type; (d) Waist-linked side-chain type; (e) Shell type.

性能工程材料,如 Kelve 纤维等。侧链型高分子液晶通常具有很高的柔性,使得液晶基元对于外场响应迅速,适用于非线性光学与光电响应材料。而甲壳型高分子液晶虽在结构上属侧链型高分子液晶,但在性质上更接近主链型高分子液晶,可应用于耐高温热塑性弹性体、聚合物电解质、光致发光液晶、太阳能电池等方面^[20]。

可见,小分子液晶与高分子液晶都包含坚硬部分与柔韧部分。小分子液晶具有化学结构明确、易提纯、结晶性好和重复性高等优点^[21],而高分子液晶结合了液晶的特性与高分子优异的力学性能,具有大幅提高的热稳定性、较大的相区间温度、粘度大、流动行为与一般溶液显著不同的特点。

2.2 碳纳米管

碳纳米管是 1991 年日本电气股份有限公司的科学家 Iijima^[22]发现的一种新型碳结构,是继 C_{60} 之后碳家族中出现的又一新成员。它具有一维管状结构及独特的力学、电学和化学性质,引起了化学、物理、材料科学以及纳米科技领域学者的极大关注。随碳纳米管合成技术与纯化研究的不断完善,其研究方向开始转向化学修饰和应用方面。

2.2.1 碳纳米管的分类

碳纳米管是由单层或多层石墨片围绕中心轴且按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米管,又称巴基管,属富勒碳系。按壁数不同,可分为单壁碳纳米管(Single-wall carbon nanotubes, SWCNT)与多壁碳纳米管(Multiwall carbon nanotubes, MWCNT),如图 5 所示。单壁碳纳米管的直径通常在 1~2 nm 之间,长度为微米级甚至毫米级,因其直径大小的分布范围小、缺陷少,理论上单壁碳纳米管具有较高的均匀一致性^[23-24]。而多壁碳纳米管的直径通常在 2~100 nm 之间,长度可达几毫米,层间距与石墨层相当,约为 0.34 nm。可见,多壁碳纳米管尺寸具有很高的分散性。

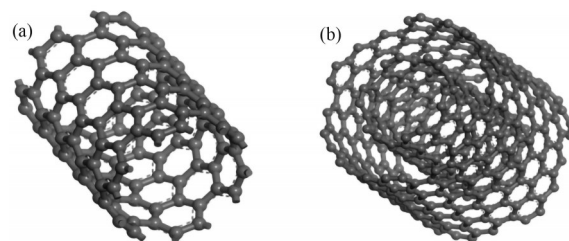


图 5 碳纳米管结构示意图。(a)单壁碳纳米管;(b)多壁碳纳米管。

Fig. 5 Schematic diagram of the structure of CNTs. (a) SWCNTs; (b) MWCNTs.

根据碳纳米管中碳六边形沿轴向的不同取向,可分为扶手椅型碳纳米管、螺旋型碳纳米管、锯齿型碳纳米管 3 种,如图 6 所示。碳纳米管也可以用手性矢量 (n, m) 来表征,如表 1 所示。 n 和 m 表示整数,当参数 (n, m) 确定时,碳纳米管的结构也随之确定。特别地,螺旋型碳纳米管具有特殊的结构,即存在镜像结构对应物,但并不能完全重合,如同左手与右手一样,称为手性,螺旋型碳纳米管也称为手性碳纳米管。碳纳米管的这种手性结构与 DNA 二级螺旋结构相似。研究表明,手性碳纳米管具有优异的微波吸收性能^[25]、特殊的电学性能与优越的力学性能等。

根据导电性,碳纳米管又可分为金属性碳纳米管与半导体性碳纳米管。碳纳米管的导电性能与螺旋角和直径有关,当 $n-m$ 的结果为 3 的整数倍时,碳纳米管表现为金属性;当 $n-m$ 的结果不为 3 的整数倍时,碳纳米管表现为半导体性^[26]。目前所制备的碳纳米管为金属性碳纳米管与半

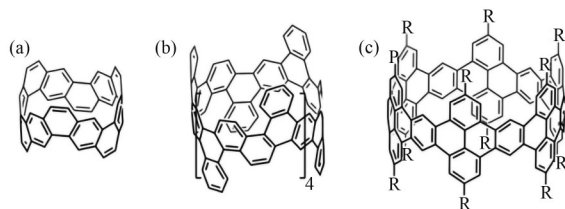


图 6 碳纳米管中碳六边形沿轴向不同取向示意图。(a) 扶手椅型;(b)螺旋型;(c)锯齿型。

Fig. 6 Schematic diagram of different orientations of carbon hexagons along the axial direction in CNTs. (a) Armchair type; (b) Helical type; (c) Zigzag type.

表 1 碳纳米管按手性矢量分类

Tab. 1 Classification of carbon nanotubes by chiral vector

分类	手性矢量	螺旋角
扶手椅型	$n=m$	$\theta=30^\circ$
螺旋型	$n>m\neq 0$	$0^\circ<\theta<30^\circ$
锯齿型	$n>m=0$	$\theta=0^\circ$

导体性碳纳米管的混合物。其中,金属性碳纳米管具有优异的导电性能与良好的弹道输运特性,是制备纳米导线的理想材料,而半导体性碳纳米管则是制备纳米半导体电子器件的优良材料。

2.2.2 碳纳米管的性质

碳纳米管由石墨片层卷曲而成,孔隙结构丰富,结构中碳原子以 sp^2 杂化为主,但其中的六角形网络结构会产生一定弯曲,形成空间拓扑结构,可形成一定数量的 sp^3 杂化键。同时,石墨片层在卷曲过程中,边界上的悬空键随机结合,从而导致了管轴方向的随机性,且碳原子六角格子排列成螺旋形,具有一定的螺旋度^[27]。

碳纳米管的性质与其结构紧密相联。首先,碳纳米管的多孔纳米结构、质轻、高长径比使其具有较大的比表面积且稳定度高,对大多数无机或有机化合物均具有较强的富集能力。其次,碳纳米管中 sp^2 杂化形成的高强度 $C=C$ 共价键,使其具有高杨氏模量(1 200 GPa)和弹性强度(150 GPa),其抗拉强度可达 50~200 GPa^[28]。并且,碳纳米管中因 sp^2 杂化形成了大量高度离域化的 π 电子, π 电子可沿管侧壁高速传递,使其具有良好的导电性,而导电性又随管直径和螺旋方式的不同而不同。对碳纳米管导电性能的理论计算与实际测试结果表明,碳纳米管可以是良导

体,也可以是半导体或绝缘体,甚至同一碳纳米管的不同部位,因其结构不同也会呈现不同的导电性。同时,基于大 π 键电子云的易极化与易流动性质,碳纳米管还具有良好的光学性能,被广泛应用于非线性光学材料的设计与合成中^[29]。

此外,碳纳米管末端通常连接两个五边形的半富勒烯分子,这些半富勒烯分子关闭碳纳米管两端,使其不易与其他物质反应,而当这些半富勒烯分子丢失时,碳纳米管末端便会容易连接各种官能团,发生化学反应^[30]。

3 碳纳米管/液晶复合材料的制备方法

制备碳纳米管/液晶复合材料一般采用:(1)将碳纳米管与液晶直接复合,随后过滤混合物以除去不需要的杂质;(2)在与液晶复合前,将碳纳米管分散在合适的溶剂中,并通过蒸发除去多余的溶剂;(3)在与液晶复合前,对碳纳米管进行表面物理包覆或共价功能化处理^[31]。

第一种方法是将碳纳米管与液晶直接复合,并对复合物进行过滤,目的是去除不需要的杂质,例如石墨或无定形碳等;再经超声处理,将碳纳米管均匀分散于液晶中。这是由于液晶分子的芳香环与碳纳米管的碳环间存在 π - π 相互作用,并可发生电荷转移,诱导碳纳米管电荷分布不均、产生偶极矩,又可通过偶极相互作用进一步增强碳纳米管与液晶分子间的结合强度。

第二种方法是先将碳纳米管分散在合适的有机溶剂中,如乙醇、丙酮、甲苯、氯仿、四氢呋喃(或二甲基甲酰胺)等^[32],然后将碳纳米管/有机溶剂分散系与液晶复合,并对复合液进行超声处理,使碳纳米管均匀分散于液晶中,同时蒸发去除其中的有机溶剂。这种方法的优势在于当碳纳米管分散在合适的有机溶剂中时,碳纳米管与溶剂间的结合作用将大于碳纳米管与碳纳米管间的结合力,从而有效阻止碳纳米管的团聚,以保证碳纳米管充分分散在主体液晶中。

第三种方法是在与液晶复合前,通过表面物理包覆或共价功能化等对碳纳米管进行预处理^[33]。如物理包覆共轭聚合物、两亲嵌段共聚物、聚电解质、生物聚合物等物质^[34],或共价功能

化如 V_2O_5 、 NiP_2 、 CoS_2 等物质,也可以共价功能化如 MnO_2 涂层、 MoS_2 纳米片等物质^[35]。其中,聚合物包覆因允许碳纳米管作为单独的单元分散,可以使碳纳米管有效地分散于溶剂中而不受损坏。这种方法的优势在于通过预处理可改善碳纳米管与液晶分子间的非共价键结合,或增强碳纳米管的反应活性、与液晶分子以共价键结合,进而使碳纳米管在主体液晶中的分散度与相容性得到提高。

特别地,在采用上述 3 种方法前,均可对碳纳米管进行球磨处理,以减小碳纳米管聚集体、缩短其长度。然而,这 3 种方法均有其局限性。在第一种方法中,碳纳米管的良好分散受限於低浓度范围,且难于在过滤后测得液晶中碳纳米管的准确浓度。在第二种方法中,分散碳纳米管的有机溶剂难于被完全蒸发,未蒸发的有机溶剂会影响液晶相。而在第三种方法中,表面改性可能会导致碳纳米管的固有性质发生变化。

此外,Tie 等人^[36]提出了一种利用交流电场改善碳纳米管在液晶中分散的方法。图 7 为不同电压下碳纳米管聚集体在液晶介质中的变化。在没有电场的情况下,可以观测到大的碳纳米管聚集体;而随着场强逐渐增大,簇尺寸变小,且在临

界场强以上簇消失,并最终得到碳纳米管与液晶的良好结合。即使在电场被移除后,碳纳米管与液晶仍分散良好。

综上所述,可采用对碳纳米管改性、选择合适的有机溶剂、施加外部电场等方法来制备稳定、优良的碳纳米管/液晶复合材料,提高碳纳米管于液晶中的分散比例,同时也可以有效阻止其团聚行为。

4 碳纳米管/液晶复合材料的性能

碳纳米管客体的掺入影响了主体液晶相变、光学、电学与力学等各方面的性质。

4.1 碳纳米管/液晶复合材料的相变

液晶相变是反映液晶分子取向行为随温度变化的重要参数,相变温度描述了液晶物质各种相态间的转变温度,包括由液晶相态到各向同性相态的转变温度,即液晶的清亮点,记为 T_{NI} ;以及由各向同性相态到液晶相态的转变温度,记为 T_{IN} ,也称为退火相变温度。研究表明,在液晶中分散一定量碳纳米管,会改变其相变温度。

Singh 等^[37]在向列型小分子液晶 W-3017 中分别掺入质量分数为 0.01% 和 0.02% 的多壁碳纳米管,发现掺入碳纳米管复合体系的 T_{NI} 相比纯液晶均增加了 0.5 °C。 T_{NI} 的升高被认为是多壁碳纳米管与液晶分子间 π - π 相互作用使其向列相有序性增强所致。Dhar 等^[38]通过热力学研究也表明,纯向列相液晶、质量分数为 0.01% 和 0.02% 的单壁碳纳米管与纯向列相液晶复合体系的相转变温度分别为 52.0 °C、54.0 °C 和 55.0 °C,即随单壁碳纳米管掺入,复合体系相转变温度也有所增大。进一步表明,具有各向异性几何外形的碳纳米管可通过 π - π 和各向异性相互作用增强主体液晶的向列有序性,进而增大复合体系的相转变温度。

李攀等^[39]在一种丙烯酸酯类液晶高分子中掺入多壁碳纳米管,即采用溶液共混法制备了不同质量分数的 MWCNT/LCP 复合材料。同样发现当多壁碳纳米管的质量分数从 0.05% 上升到 5% 时,复合体系的 T_{NI} 从 255.9 °C 上升到了 270.1 °C。 T_{NI} 的升高被认为是 LCP 中由苯环和酯键构成的刚性基元与多壁碳纳米管间可形成 π - π 共轭作用,从而在一定程度上增加了液晶刚



图 7 碳纳米管聚集体随电场强度的变化^[36]

Fig. 7 Variation of CNTs aggregated with electric field strength^[36]

性基元的运动难度,进而使得复合体系 T_{NI} 升高。

然而, Dalir 等^[40]将单壁碳纳米管掺入到共晶单轴向列相液晶 E_{5CN7} 中,发现随单壁碳纳米管掺入,相转变温度 T_{NI} 降低。随后,较高的单壁碳纳米管掺入又会使得相转变温度 T_{NI} 升高,如图 8 所示。

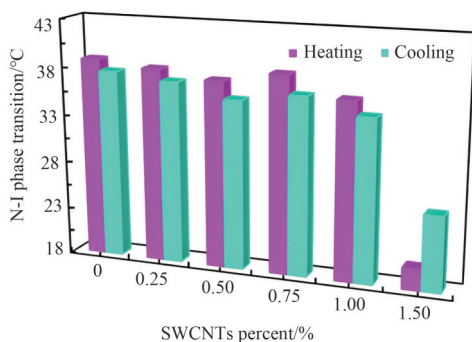


图 8 不同浓度的单壁碳纳米管对相变温度的影响^[40]

Fig. 8 Effects of different concentrations of SWCNTs on phase transition temperature^[40]

随单壁碳纳米管浓度增加, T_{NI} 会先降低,这是由于单壁碳纳米管在主体液晶介质中的团聚扰乱了液晶的向列有序性,从而使得复合体系相转变温度降低。而单壁碳纳米管质量分数在 0.75% 时,液晶分子与碳纳米管间的 π - π 相互作用得到增强,从而使得复合体系向列有序性提高、相转变温度增大。然而,随单壁碳纳米管质量分数增加至 1.5%, T_{NI} 显著下降,考虑是管间相互作用力进一步增强而形成网格聚集体,对液晶向列有序性造成破坏所致。此外,对于复合体系,相变焓与相变熵也随碳纳米管浓度增加而降低,考虑是碳纳米管与液晶分子间发生分子轨道重叠和电荷转移、相转变温度降低的结果。

综上所述,碳纳米管对主体液晶相转变温度会有影响,影响机制主要有:(1)碳纳米管与液晶分子间的 π - π 共轭作用;(2)碳纳米管对主体液晶各向异性的影响;(3)碳纳米管与液晶分子轨道的重叠;(4)碳纳米管与液晶分子间的电荷转移。因此,碳纳米管与液晶复合体系相转变温度会随碳纳米管浓度发生显著变化。

4.2 碳纳米管/液晶复合材料的光学性能

液晶的光学性能取决于液晶分子取向的变化,如非线性光学与光致收缩效应。非线性光学

(Nonlinear Optical, NLO)是反映液晶介质在强相干光作用下产生的非线性现象;光致收缩效应是反映液晶吸收光能而发生相态转变的现象。

研究发现,掺入碳纳米管可以改善主体液晶非线性光学性能。Ara 等^[3]分别将质量分数为 0.25%、0.5%、0.75%、1% 的单壁碳纳米管掺入到向列相液晶 E_{5CN7} 中,并采用 Z 扫描技术测定其三阶非线性光学性质。结果表明,所掺单壁碳纳米管提高了向列相液晶 E_{5CN7} 的三阶非线性极化率,从而改善了复合体系三阶非线性光学性质。当所掺单壁碳纳米管质量分数在 0.25%~0.5% 范围时,复合体系三阶非线性极化率随掺入浓度的增大而增加。而对于质量分数在 0.5%~1% 范围时,其三阶非线性极化率会随浓度增大而降低。孙姗筱好等^[24]用双十二烷基二甲基溴化铵 (DDAB) 对碳纳米管进行表面修饰,并分别将修饰前后的碳纳米管掺入到向列相液晶 BHR33400 中,再通过施加外部电场,考查不同情况下不同样品的变化。如图 9 所示,同样发现,随单壁碳纳米管质量分数由 0.1% 增加至 0.5%,复合体系三阶非线性吸收系数 β 值始终呈递增趋势。且修饰、施加电场可进一步提高复合体系的三阶非线性吸收系数,如质量分数为 0.5% 时,修饰加电样品 β 值较修饰未加电样品 β 值提高 $0.5e^{-8}$,较未修饰未加电样品 β 值提高 $1.3e^{-8}$ 。

这是由于碳纳米管与液晶分子间的 π - π 相互

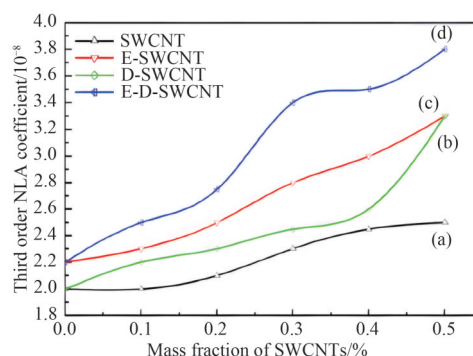


图 9 掺杂浓度对体系非线性吸收系数的影响。(a)未修饰未加电;(b)修饰后未加电;(c)未修饰加电;(d)修饰后加电^[24]。

Fig. 9 Effects of doping concentration on the nonlinear absorption coefficient of the system. (a) Unmodified and unelectrified system; (b) Modified and unelectrified system; (c) Unmodified and electrified system; (d) Modified and electrified system^[24].

作用改善了复合体系的取向有序性,增加了相应的取向有序参数,从而提高了其三阶非线性光学值。并且,经表面修饰后,碳纳米管的分散性得到改善,进一步改善了复合体系的均一性,进而三阶非线性吸收系数对比未修饰前有所提高。此外,由于碳纳米管沿长轴与短轴导电性的显著不同,电场作用可促使碳纳米管随液晶分子协同偏转,增强复合体系的协同取向,从而使得复合体系整体导电性与电子云排布发生变化,使得复合体系三阶非线性吸收系数得到进一步提高。然而,当掺入碳纳米管浓度较高时,碳纳米管与碳纳米管间的范德瓦尔斯相互作用力将大于碳纳米管与液晶分子间的结合力,导致碳纳米管形成聚集体,甚至形成聚集体网格,致其有序参数减小,进而减小复合体系的三阶非线性光学值。

另一方面,Yu等^[41]将碳纳米管沉积到液晶弹性体(Liquid crystal elastomer, LCE)纤维上制得了一种核壳型CNT/LCE纤维,测得该纤维收缩率随近红外光强度的增加而提高,其收缩率可高达45.4%,如图10所示。并且,随光照强度的增强,收缩速度也得到加快。这是由于碳纳米管具有良好的近红外光吸收性能与优异的导热性能^[42-43],碳纳米管将吸收的光能转化为热能,并将热能传递到LCE中,使LCE由液晶态转变为液态,引起LCE中介晶基元的排列顺序由有序态变为无序态,从而导致CNT/LCE纤维的收缩。并且,随光照强度增加,温度也会增加,从而促使LCE中介晶基元的运动速度加快,进而导致收缩速度加快。

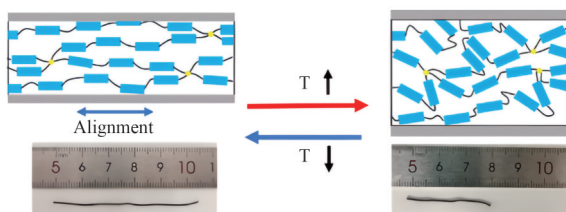


图10 CNT/LCE纤维随光照强度的变化,图中灰色部分为CNT,蓝色部分为LCE^[41]。

Fig. 10 Variation of CNT/LCE fibers with light intensity, the gray part is CNT, and the blue part is LCE^[41].

综上所述,碳纳米管的掺入对液晶的光学性能会有影响。碳纳米管既会通过其与液晶分子间的 π - π 相互作用而改善主体液晶的取向有序

性,也会通过其优异的吸光导热效应而实现主体液晶相态的转变。

4.3 碳纳米管/液晶复合材料的电学性能

4.3.1 电导率

液晶的电导率即为液晶电阻率的倒数。通常,液晶材料具有高电阻率,影响液晶电阻率的主要因素有微量无机杂质或极性有机杂质,其主要由液晶化合物合成过程中产生的副产物和未反应的原料组成。

Cirtoaje等^[44]研究了向列相液晶(MCL 6601 Merck)与质量分数为0.5%的多壁碳纳米管复合体系电导率随施加电场的变化规律。由图11所示的液晶电流与电场的变化关系曲线可知,随电场增大,掺入碳纳米管复合体系的电导率相比纯液晶有了大约1 000倍的提高。这可能是由于在给定温度和给定施加电场下,碳纳米管内部的电子载流子会发生逃逸、形成电流所致。

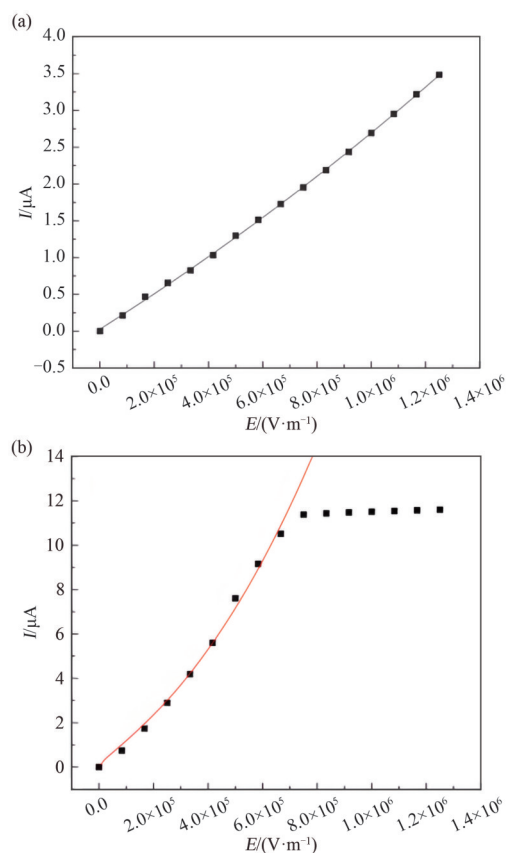


图11 液晶电流随电场的变化。(a)不掺杂碳纳米管的样品;(b)掺杂碳纳米管质量分数为0.5%的样品^[44]。

Fig. 11 Variation of liquid crystal current with electric field. (a) Sample without CNTs; (b) Sample with the mass fraction of doped CNTs 0.5%^[44].

尹俊霞等^[45]的研究也表明在掺入碳纳米管后,复合体系电阻下降。图 12 为复合体系电阻随掺入碳纳米管浓度的变化规律。研究发现,相对于纯液晶材料,当碳纳米管质量分数为 0.3% 时,其表面电阻显著降低。表面电阻下降的可能原因是碳纳米管的共轭效应,其有利于复合体系内各成分间的电子传输与能量传递,电子可通过 π 键传输,有效提高液晶的电导率和降低液晶电阻。

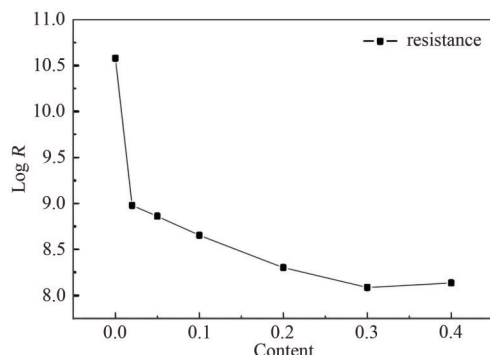


图 12 复合体系电阻随碳纳米管掺杂浓度的变化^[45]

Fig. 12 Variation of resistance of the composite system with the concentration of doped CNTs^[45]

此外, Yadav 等^[46]发现,质量分数为 0.1% (Mix 1) 和 0.2% (Mix 2) 的多壁碳纳米管与向列相液晶 BBEA 复合体系的电导率显著增大。图 13 为 55 °C 时电导率随频率变化的实验曲线。可见, Mix. 1 与 Mix. 2 两复合体系电导率相比纯液晶都有所增加。电导率的增加,一方面可能是由于碳纳米管的高导电性,另一方面可能是由于

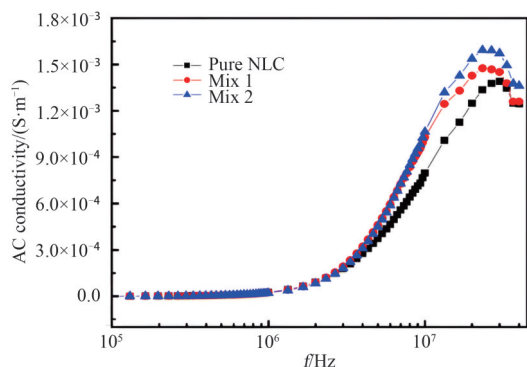


图 13 纯向列相液晶和碳纳米管掺杂液晶体系电导率随频率的变化^[46]

Fig. 13 Variation of electrical conductivity with frequency in pure NLC and CNT-doped LC systems^[46]

碳纳米管有利于电荷载流子的传输。此外,碳纳米管的高纵横比,可使其在很低的浓度下达渗滤阈值,即渗滤阈值也可能是复合体系电导率提高的原因^[47-48]。

然而, Timko 等^[49]研究表明,将质量分数为 0.1% 和 0.2% 的羧基化单壁碳纳米管掺入到主体液晶 6CHBT 中,复合体系电导率降低。图 14 为复合体系电导率随频率变化的实验曲线。当单壁碳纳米管质量分数为 0.2% 时,复合体系电导率相比纯液晶降低两倍以上。这可能是由于羧基化单壁碳纳米管对液晶中杂质离子的选择性吸附,降低了复合体系的电导率,而弛豫时间与电导率成反比^[50],故复合体系电导率随频率增大而增大。而当频率大于 100 Hz 时,质量分数为 0.1% 和 0.2% 的碳纳米管复合体系的电导率差异极小,这可能是羧基化单壁碳纳米管对液晶中杂质离子选择性吸附达饱和所致。

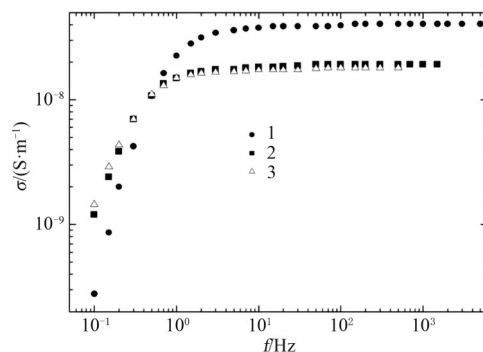


图 14 纯 6CHBT 液晶和单壁碳纳米管掺杂液晶体系电导率随频率的变化。图中 1 为纯 6CHBT 液晶; 2 为掺杂单壁碳纳米管质量分数为 0.1% 的复合体系; 3 为掺杂单壁碳纳米管质量分数为 0.2% 的复合体系^[49]。

Fig. 14 Electrical conductivity of pure 6CHBT liquid crystal and SWCNT-doped LC system varies with frequency. In the figure, 1 is pure 6CHBT liquid crystal, 2 is the composite system doped with SWCNTs with a mass fraction of 0.1%, 3 is the composite system doped with SWCNTs with a mass fraction of 0.2%^[49].

需要说明, Cristina、尹俊霞、Yadav 等测得碳纳米管掺杂复合体系电导率增大, 而 Timko 等测得碳纳米管掺杂复合体系电导率减小, 这是由于所掺碳纳米管管长、管径的不同。其中, Cristina、尹俊霞、Yadav 等采用的是多壁碳纳米管, 而

Timko 等采用单壁碳纳米管,所使用单壁碳纳米管的长度和直径均小于多壁碳纳米管,单壁碳纳米管电导率也一般低于多壁碳纳米管,且单壁碳纳米管经羧基改性,与液晶介质兼容性更好,能有效吸附液晶介质中残留的杂质离子,故使得羧基化单壁碳纳米管/液晶复合体系电导率下降。

综上所述,碳纳米管对主体液晶电导率会有影响,其影响机制主要有:(1)碳纳米管本身具有良好的导电性;(2)碳纳米管的共轭效应,有利于复合体系内各成分间的电子传输与能量传递;(3)碳纳米管的高纵横比使其在低浓度下即可达渗滤阈值,使得复合体系电导率显著增加。虽然如此,碳纳米管与液晶复合体系电导率也会随碳纳米管类型、尺寸和预处理情况的不同而有所不同,甚至会出现电导率降低的可能,而这对于液晶在很多领域的应用是非常有利的。

4.3.2 介电性质与电光响应

液晶具有介电常数各向异性,即 $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, 其中 $\epsilon_{\parallel}$ 、 $\epsilon_{\perp}$ 分别表示液晶分子轴向与横向介电常数,反映液晶分子沿长轴与短轴方向极性的大小,且称 $\Delta\epsilon > 0$ 的液晶为正性液晶,称 $\Delta\epsilon < 0$ 的液晶为负性液晶。液晶的介电各向异性与其电光响应密切相关,液晶的电光响应是反映液晶在电场作用下发生取向转变、影响透光率的电光行为。其电光响应参数包括阈值电压、饱和电压与响应时间。阈值电压为透过率变化 10% 时所对应的电压;饱和电压为透过率变化 90% 时所对应的电压;响应时间为液晶改变原来排列方式所需的时间,描述了液晶分子在所施加电压下发生偏转的响应速度。

研究发现,掺入碳纳米管可对向列相液晶分子起到锚定作用,增强主体液晶的取向有序性,改善主体液晶的介电各向异性,得到更快的响应与更低的阈值电压。Guo 等^[51]在主体向列相液晶中掺入镀镍多壁碳纳米管,发现掺入质量分数为 0.01% 时复合体系的介电各向异性提高了 3.6%,且在 5 V 和 1 kHz 时,上升时间减少了 9.5%,并随掺入质量分数增大,上升时间进一步减少。图 15(a)和(b)分别显示了复合体系在电压关闭和电压开启状态下,多壁碳纳米管与向列相液晶协同取向的示意图。在电压关闭状态下,多壁碳纳米管随向列相液晶分子沿取向层锚定方向排列,复合体系介电常数取决于

向列相液晶和多壁碳纳米管的横向分量,其值与纯向列相液晶相近。而在电压开启与电场作用下,多壁碳纳米管随向列相液晶分子旋转到施加电场方向,表现了多壁碳纳米管与向列相液晶分子间的协同取向相互作用,复合体系介电常数取决于向列相液晶与多壁碳纳米管的轴向分量^[52],碳纳米管的介电各向异性又增强了液晶介质的介电各向异性。因此,由于碳纳米管对向列相液晶分子的锚定作用,掺入碳纳米管增强了复合体系的取向序,增大了复合体系的介电各向异性,从而得以改善复合体系的电压响应、降低器件的阈值电压。

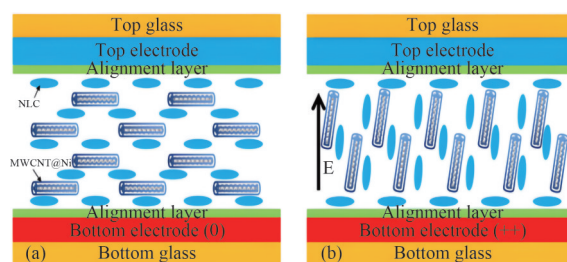


图 15 MWCNT/Ni/NLC 复合材料在(a)电压关闭和(b)电压开启状态下的协同取向示意图^[51]。

Fig. 15 Schematic diagram of collaborative orientation for MWCNT/Ni/NLC composites in (a) voltage-off state and (b) voltage-on state^[51].

Singh 等^[53]将质量分数为 0.01% 和 0.02% 的单壁碳纳米管掺入到向列相液晶中,也发现复合体系阈值电压分别下降了 20% 和 40%。而 Verma 等^[54]分别将质量分数为 0.02% 和 0.05% 的单壁碳纳米管分散到向列相液晶 5CB 中,同样发现单壁碳纳米管的存在降低了复合体系的阈值电压。图 16 为纯 5CB 与 SWCNT/5CB 复合体系的透光率-电压特性曲线,从中观察到在掺入单壁碳纳米管质量分数为 0.02% 和 0.05% 时,阈值电压分别减少了 45% 和 70%。由于单壁碳纳米管与液晶分子间的协同取向相互作用,以及单壁碳纳米管可在向列介质中充当局部锚定场,复合体系的介电各向异性与取向有序性均得到增强,从而改善了复合体系的电压响应,降低了器件的阈值电压。

Pandey 等^[55]将质量分数为 0.1% (Mix. 1) 与 0.25% (Mix. 2) 的单壁碳纳米管掺入到负介电各向异性向列相液晶 EBBA 中,发现复合体系的介

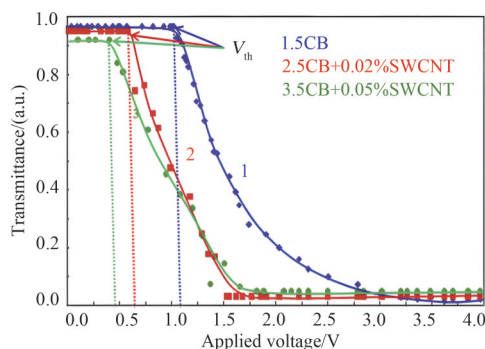


图 16 纯 5CB、0.02%、0.05% 质量分数单壁碳纳米管分散 5CB 的透射强度随交流电压的变化,图中垂直虚线对应阈值电压^[54]。

Fig. 16 Transmission intensity of pure 5CB, 0.02%, 0.05% mass fraction of SWCNTs dispersed 5CB as a function of AC voltage, the vertical dotted line in the figure corresponds to the threshold voltage^[54].

电常数发生显著变化。图 17(a~b)分别显示了 40 °C 时低探测电压下,单壁碳纳米管掺入 EBBA 复合体系 (Mix. 1 和 Mix. 2) 相对介电常数的垂直分量 $\epsilon'_{\perp}$ 高于纯向列相,而平行分量 $\epsilon'_{\parallel}$ 低于纯向列相,导致复合体系的介电各向异性增加。

这是由于液晶分子的芳环与碳纳米管结构中的六元环间存在相互作用,液晶分子与碳纳米管间存在 π - π 电子转移所致。这种电荷转移使得碳纳米管带有净电荷,具有永久偶极矩,该永久偶极矩会提高碳纳米管/液晶复合体系的偶极矩^[56]。在平行排列液晶盒中,少量碳纳米管在协同取向相互作用下平行于电极表面,即碳纳米管偶极矩方向垂直于施加电场方向;但随碳纳米管掺入量增加,一些碳纳米管将沿施加电场方向,使得复合体系相对介电常数的垂直分量 $\epsilon'_{\perp}$ 有所增加。而在垂直排列液晶盒中,碳纳米管长轴方向与液晶分子指向矢均垂直于电极表面,即二者均沿施加电场方向产生感应极化。然而,对于负性液晶分子,二者的偶极贡献相互对抗,并可能致使掺杂系统中液晶分子倾斜取向,造成复合体系偶极矩降低,从而使复合体系相对介电常数的平行分量 $\epsilon'_{\parallel}$ 有所降低;且随碳纳米管掺入量增加,较多碳纳米管沿场方向产生较高的偶极贡献,使得复合体系相对介电常数的平行分量 $\epsilon'_{\parallel}$ 又略有增加,但仍低于纯向列相的值。

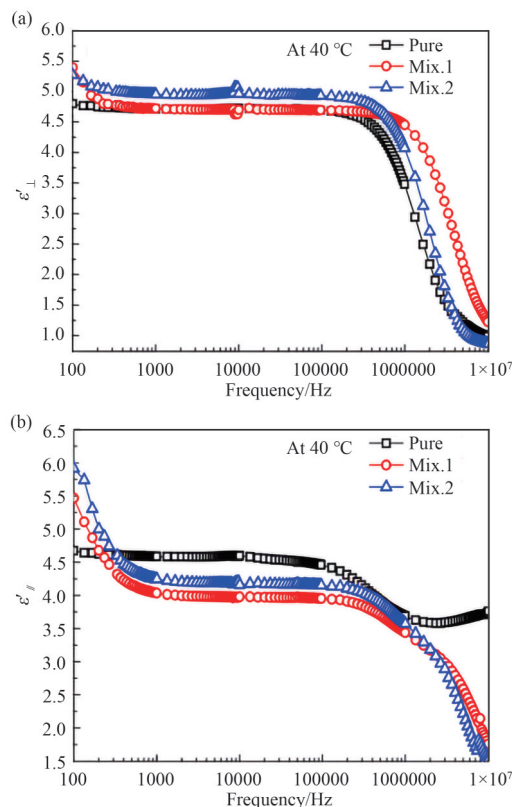


图 17 纯向列相液晶和掺杂单壁碳纳米管样品介电常数随频率的变化。(a) 垂直分量 $\epsilon'_{\perp}$; (b) 平行分量 $\epsilon'_{\parallel}$ ^[55]。

Fig. 17 Variation of dielectric constants with frequency for pure NLC and samples doped with SWCNTs. (a) Vertical component $\epsilon'_{\perp}$; (b) Parallel component $\epsilon'_{\parallel}$ ^[55].

而对于高分子液晶,在其中掺入碳纳米管后,复合体系的电光性能也会发生明显变化。如图 18 所示,张伟伟等^[57]将 4 种质量分数 (0%, 0.03%, 0.05%, 0.07%) 的多壁碳纳米管分别掺入到全息聚合物分散液晶 (Holographic polymer dispersed liquid crystal, H-PDLC) 中,测得复合体系的阈值电压与饱和电压均随多壁碳纳米管质量分数的增加而降低,且在质量分数为 0.05% 时,阈值电压与饱和电压达到最低。这是由于具有优异导电性与多孔结构的多壁碳纳米管被包裹在聚合物中,增加了复合体系的电导率与电容,从而降低了复合体系的阈值电压与饱和电压。

综上所述,碳纳米管对主体液晶的介电各向异性与电光响应会有影响。碳纳米管与液晶分子间存在协同取向相互作用,且碳纳米管对其周围液晶分子有锚定作用以及碳纳米管的偶极特

性,使得碳纳米管的掺入会提高主体液晶的介电各向异性,改善其电光性能,如器件阈值电压、饱和电压和响应时间的降低。此外,碳纳米管可有效捕获主体液晶中的杂质离子^[58],大幅降低液晶

中由于杂质离子移动而产生的电流,消除交流场中的杂散电流^[59],从而进一步降低液晶器件的阈值电压、饱和电压与响应时间。

4.4 碳纳米管/液晶复合材料的力学性能

候焱等^[60]将质量分数为5%、8%、12%的单壁碳纳米管分别掺入到液晶弹性体LCE中,测得不同温度下纯LCE与各质量分数SWCNT/LCE复合体系的力学性能,如图19所示。可见,随SWCNT质量分数增加,复合体系的力学性能会发生明显变化。当SWNCT质量分数为5%时,除30℃外复合体系SWCNT/LCE的力学性能略低于纯LCE。但当SWNCT质量分数为8%时,各温度下复合体系SWCNT/LCE的力学性能均得到改善,且在30℃时,复合体系的断裂强度为5.62 MPa,相比纯LCE提高3倍左右,其断裂伸长率为182%,相比纯LCE提高30%左右。而当SWNCT质量分数为12%时,各温度下复合体系SWCNT/LCE的力学性能又会有所降低,但仍高于纯LCE。

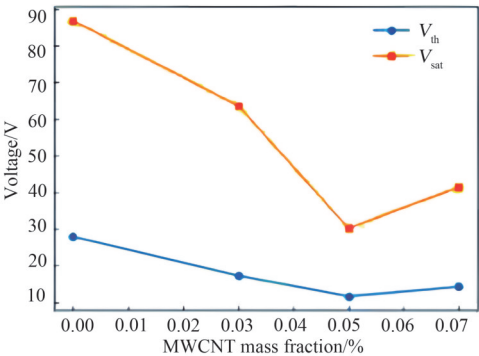


图 18 阈值电压和饱和电压随多壁碳纳米管质量分数的变化。图中蓝色为阈值电压,橙色为饱和电压^[57]。

Fig. 18 Variation of threshold voltage and saturation voltage with the mass fraction of MWCNTs. The blue is the threshold voltage, and the orange is the saturation voltage^[57].

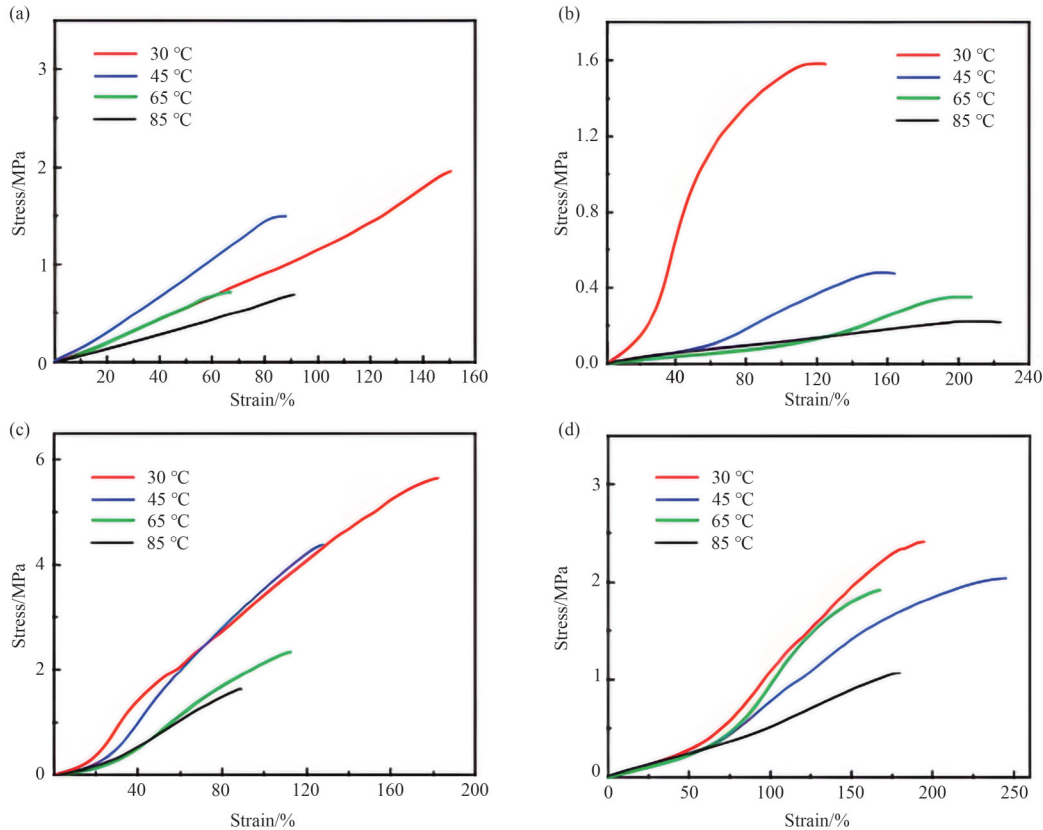


图 19 不同温度下纯LCE(a)及质量分数为5%(b)、8%(c)、12%(d)的SWCNT/LCE复合体系的应力-应变曲线^[60]。
Fig. 19 Stress-strain curves of pure LCE (a), and 5% (b), 8% (c), 12% (d) SWCNT/LCE composite systems at different temperatures^[60].

这是由于内部液晶基元的有序度对复合体系力学性能的影响占主导地位。对于质量分数为5%的SWCNT/LCE复合体系,所掺SWCNT减低了LCE内部液晶基元的有序度,致使复合体系的力学性能略低于纯LCE。而随SWCNT质量分数增至8%,SWCNT增强了LCE中各组分间的界面结合力与相容性,致使内部液晶基元的有序度增强,从而使复合体系的力学性能得到增强。但当SWCNT质量分数进一步增加至12%,其在LCE中的局部分散性会降低,从而出现团聚与相分离现象,造成LCE内部缺陷,进而导致复合体系力学性能下降。

类似地,孙丹丹等^[61]先在LCE中引入末端含双键的MWCNT制得本征型LCE,再将本征型LCE与经羟基化并接枝烷基链的功能化MWCNT复合,制得MWCNT/LCE复合体系。经测试,复合体系MWCNT/LCE的平均拉伸强度高达13.87 MPa,约为纯LCE的4.2倍。复合体系拉伸强度的提高可能归因于本征LCE与功能化MWCNT间的共价交联与 π - π 非共价共轭作用,二者共同增强了MWCNT与LCE间的界面黏附力,从而提高了复合体系的力学性能。

综上所述,碳纳米管的掺入对LCE的力学性能会有影响。碳纳米管对液晶基元有序度的扰乱与碳纳米管自身的团聚行为,会降低LCE的力学性能,而碳纳米管与LCE间的 π - π 非共价共轭作用,将提升LCE的力学性能。

5 碳纳米管/液晶复合材料的应用

碳纳米管在液晶中的分散会带来主体液晶取向与相变、电光、力学等性能的改善。碳纳米管/液晶复合材料不仅可以用于显示方向,其在致动器、传感器、显示器、高强度材料等领域都有了长足的发展。

5.1 致动器/软性机器人

Kim等^[62]分别将质量分数为0.1%与0.5%的碳纳米管分散到LCE中制得LCE/CNT复合体系,并分别制得复合膜LCE/CNT₁₊₁和LCE/CNT₅₊₅。该复合薄膜能够通过可见光或红外光实现快速、可逆、可编程、无线和局部选择性弯曲驱动。图20所示为复合薄膜在287 mW·cm⁻²光强度照射下的弯曲情况。结果表明,复合膜LCE/

CNT₁₊₁在1.2 s内可弯曲到接近90°的峰值弯曲角,并在光照后2.2 s内恢复到原来的平面形状;而复合膜LCE/CNT₅₊₅在3 s内可弯曲到接近105°的峰值弯曲角,并在5 s内恢复到原来的平面形状。

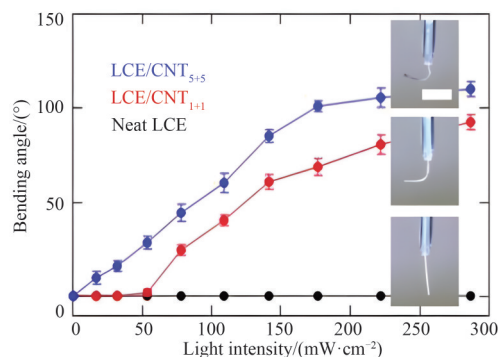


图20 复合薄膜在287 mW·cm⁻²光强度照射下的弯曲情况^[62]

Fig. 20 Bending of the composite film under 287 mW·cm⁻² light intensity^[62]

经分析,复合膜在光照条件下发生弯曲是由于所掺碳纳米管可广泛吸收可见光,且具有高导热性,可将吸收的光能转化为热量,并将热量传输到LCE中引起弯曲驱动。因此,LCE/CNT复合膜可以用于自变形结构或软机器人的研制。

Yu等^[41]将碳纳米管沉积到LCE纤维上制得了一种核壳型CNT/LCE纤维软致动器,如图21(a)所示。CNT/LCE纤维暴露于红外光下收缩明显,其最大做功约为614 kJ/m³,比骨骼肌的平均值40 kJ/m³高出15倍以上^[63-64],并经200次以上的光诱导驱动后,CNT/LCE纤维仍具有优异的驱动性能。这是由于CNT/LCE纤维中的碳纳米管会将吸收的光能转化为热能,使得LCE纤维基体温度升高,从而发生收缩。如若CNT/LCE纤维受单侧光源照射,其两侧会产生温度差,受光源照射侧收缩更为明显,这种不对称收缩会使得CNT/LCE纤维产生向光弯曲行为,如图21(b)所示。此外,CNT/LCE纤维还可被用于人工肌肉。如图21(c)所示,CNT/LCE纤维一端固定,另一端施加一定负载,当一侧受近红外光照射时,CNT/LCE纤维会像肌肉一样上下收缩,并经持续照射、温度梯度消失而恢复。

可见,核壳型CNT/LCE纤维驱动器具有优

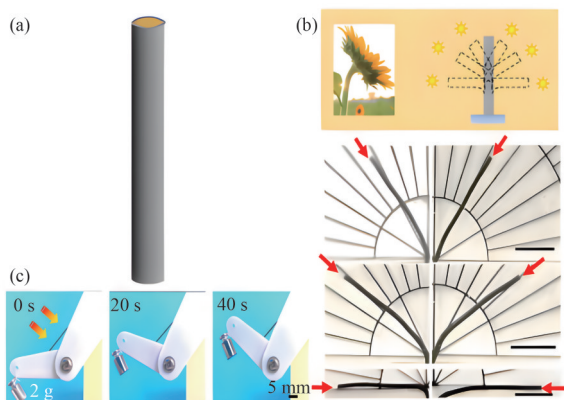


图 21 (a)核壳型 CNT/LCE 纤维,图中黄色部分为 LCE 纤维芯,灰色部分为 CNT 壳层;(b)CNT/LCE 纤维向光弯曲行为,图中箭头表示光的入射方向;(c)CNT/LCE 纤维在近红外光刺激下的肱二头肌行为^[41]。

Fig. 21 (a) Core-shell CNT/LCE fibres, the yellow part represents the LCE fibre core and the grey part represents the CNT shell layer; (b) Bending behaviour towards light of CNT/LCE fibres, the red arrows represents the direction of light incidence; (c) Biceps behaviour of CNT/LCE fibres under light stimulation with NIR light^[41].

异的近红外光驱动性能,特别是 CNT/LCE 纤维可以从任意方向接受光照射,实现精确快速地向光弯曲,可用于设计如软致动器、仿生机器人或光学传感等功能性纤维驱动器。

5.2 传感器

Lai 等^[5]研究了一种基于掺杂碳纳米管聚合物分散液晶(Polymer dispersed liquid crystal, PDLC)制得的丙酮检测化学传感器。如图 22(a)所示,该传感器包括 PDLC 传感膜与平面叉指电极对。当传感器暴露在丙酮气体中,丙酮分子会通过 CNT-PDLC 薄膜扩散,改变薄膜电阻,并可测得在气体浓度在 $1 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ 范围内,薄膜电阻随气体浓度呈线性响应,响应时间约为 32 s,从而通过 CNT-PDLC 传感膜电阻的测试,可实现对化学气体丙酮分子浓度的检测。这是由于丙酮分子会破坏 CNT-PDLC 液晶相薄膜中复合结构的有序性(图 22(c)),引起碳纳米管导电网络重构,从而改变传感膜电阻,并通过传感膜电阻的变化,实现对化学气体浓度的检测。特别地,该丙酮检测化学传感器在承受重力和机械冲击时坚固耐用,并可与简单的读出电路一起用

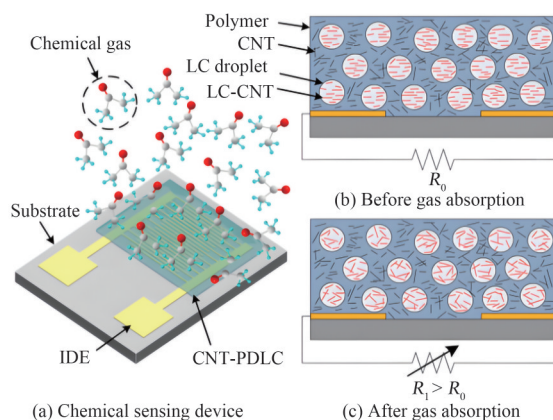


图 22 (a) CNT-PDLC 化学传感装置示意图;(b)复合材料中 PDLC 和 CNT 的取向;(c) CNT-PDLC 复合材料吸附丙酮气体时的反应^[5]。

Fig. 22 (a) Schematic diagram of the CNT-PDLC chemical sensing device; (b) Orientation of PDLC and CNT in the composite; (c) Reaction of the CNT-PDLC composite when absorbing acetone gas^[5].

于检索感测信号。

Atta 等^[65]研究了一种基于离子液晶(Ionic liquid crystal, ILC)、CNT 和 Fe-Ni 合金纳米粒子改性玻碳电极(Carbon electrode, GC)制得的用于检测人血清中 H_2O_2 含量的电化学传感器。该传感器通过在 GC 表面上滴铸两层连续的 ILC 和 CNT/Fe-Ni 混合物薄层而制成,如图 23 所示。采用安培法对血清中的 H_2O_2 浓度进行测定,其在较宽的浓度范围($0.007 \sim 1\,000 \mu\text{mol/L}$)和较低的检测极限(0.971 nmol/L)内,均可实现对 H_2O_2 浓度的精准检测。这是由于在电化学传感器表面, H_2O_2 可发生还原反应,其还原机制为 $H_2O_2 +$

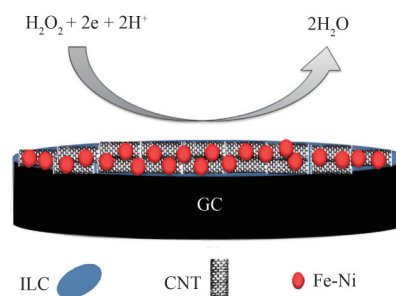


图 23 GC/ILC/(CNT-Fe-Ni) 修饰电极用于电化学还原 H_2O_2 的示意图^[65]

Fig. 23 Schematic diagram of GC/ILC/(CNT-Fe-Ni) modified electrode for electrochemical reduction of H_2O_2 ^[65]

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ 。其中,氢离子和电子均来自于 CNT 或 Fe-Ni 合金纳米粒子,而滴铸的 ILC、CNT/Fe/Ni 薄层有利于增加电化学传感器的离子传导性与表面积,且 Fe-Ni 合金纳米粒子会对 H_2O_2 的还原过程起到促进作用。因此,该电化学传感器具有较高的回收率、出色的抗干扰能力和长期稳定性。

5.3 手写板

Miao 等^[66]将聚乙烯吡咯烷酮(Polyvinyl pyrrolidone, PVP)包裹的 CNT 掺入到双稳态胆甾相液晶(Cholesteric Liquid Crystal, ChLC)薄膜中,制得一种光热可擦除性手写板。该手写板具有高度灵敏性与清晰的显示亮度,其在 $30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 光照强度下的擦除时间可达 32 s,相比纯 ChLC 手写板节约 51% 的时间。如图 24 所示,该手写板初始状态为亮绿色(图 24(a)),当施加电场时手写板会呈现出高度的透明状态(图 24(b)),而在施加外部压力下,即用手写笔在手写板上书写时,手写板上将呈现出亮绿色字迹(图 24(c)),但在遭受强度为 $30\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的近红外光照射时,手写板又会表现出擦除现象,即被擦除部分会由亮绿色变为黑色(图 24(d))。

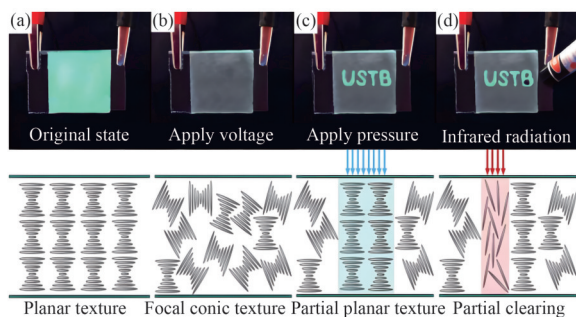


图 24 PVP/CNT/ChLC 书写板随外部环境的变化及其相对应的分子排列状况^[66]

Fig. 24 Changes of PVP/CNT/ChLC writing board with external environment and its corresponding molecular arrangement^[66]

这是由于在施加电场时手写板中的 ChLC 会由平面态织构转变为焦锥态织构,而处于焦锥态织构的 ChLC 不能反射入射光,故显示出透明状态。但在施加外部压力时,压力作用会使 ChLC 由焦锥态织构变回平面态织构,从而展现出亮绿色字迹,而在遭受近红外光照射时,被照射部分会因 PVP/CNT 优异的近红外光吸收性能与导热性

能,将吸收的光能转化为热能传导到 ChLC 中,致使 ChLC 快速升温至清亮点而处于液态,从而表现出擦除现象。该手写板可应用于压敏显示器、电子书、智能玻璃等领域。

5.4 高强度材料

Han 等^[67]将热致液晶聚合物(Thermotropic liquid crystalline polymer, TLCP) Vectra B950 与 MWCNT 掺入到聚酰胺共聚物(Polyamide copolymer, PAc)中,制得 MWCNT/TLCP/PAc 复合纤维。在 TLCP 质量分数为 20%、MWCNT 质量分数为 1% 时,MWCNT/TLCP/PAc 复合纤维的平均拉伸模量为 25.11 GPa,拉伸强度为 94.65 MPa,相比不含 MWCNT 的 TLCP/PAc 纤维,拉伸模量与强度分别提高了 240% 和 27%。这是碳纳米管本身具有良好的力学性能以及充当 TLCP 与 PAc 间的粘附剂、进一步增强 TLCP 与 PAc 间的粘附所致。该纤维可应用于 3D 打印等增材制造中,因其良好的延展性与柔软度,有益于改善常用长玻璃纤维与长碳纤维等易堵塞 3D 打印器械中喷嘴,进而导致纤维断裂和纤维取向方向改变等力学性能下降的现象。

综上所述,碳纳米管与液晶分子间的协同作用在软致纤维驱动器、丙酮气体、 H_2O_2 检测、手写板与高强度材料方面展现出优异的性能。液晶工程塑料和液晶纤维可做成火箭发动机的壳体、防弹衣、高级轮胎等,液晶高分子材料正在向家电领域、医疗器械和运动器械等领域发展,这些无不表明液晶材料的广泛发展前景。而碳纳米管/液晶复合材料也必将在相应功能材料、电光器件、传感器、显示器等应用领域的工作中发挥重要作用。

6 结论与未来展望

本文简要陈述了碳纳米管/液晶复合材料的制备、性能与应用研究,以探讨碳纳米管与液晶分子间相互作用导致改善液晶热、介电、电光、力学等物理性质的确切机制。碳纳米管与液晶分子间存在 π - π 相互作用,这种相互作用增强了液晶分子在碳纳米管表面的界面锚定,从而使碳纳米管/液晶复合材料具有更好的排列、更低的阈值电压、饱和电压与更快的响应速度等性能提升。

并且,碳纳米管吸附离子杂质的能力进一步增强了液晶介质中掺入碳纳米管的应用潜力。最后,例举了碳纳米管/液晶复合材料的实际应用。

然而,制备均匀、稳定的碳纳米管/液晶复合材料是当前面临的一大问题,碳纳米管间强范德瓦尔斯吸引相互作用大于碳纳米管与液晶分子间的结合力,易使碳纳米管发生团聚,即使在对碳纳米管进行表面物理包覆或共价键改性后,碳纳米管仍会随时间推移发生团聚现象,大幅降低

了碳纳米管/液晶复合材料的应用潜力,也使大部分碳纳米管/液晶复合材料的器件只停留在实验室规模的制造与测试中,无法大规模应用于实际生产生活。因此,未来需要进一步去探究碳纳米管与液晶分子间相互作用导致液晶光热性能、电导率、介电各向异性、阈值电压、饱和电压、响应速度与力学性能等方面发生变化的确切机制,为实现碳纳米管/液晶复合体系在致动器、传感器、显示器、功能材料等领域的应用奠定基础。

参 考 文 献:

- [1] 杨傅子. 从晶体光学到液晶光学—液晶物理的光学研究进展[J]. 液晶与显示, 2016, 31(1): 1-39.
YANG F Z. From crystal optics to liquid crystal optics—the development of optical techniques for studying liquid crystal physics [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2016, 31(1): 1-39. (in Chinese)
- [2] 范海震, 叶秋, 黄海坤, 等. 基于时序-偏光特性条状近眼孔径的超多视图三维显示[J]. 液晶与显示, 2022, 37(5): 647-653.
FAN H Z, YE Q, HUANG H K, *et al.* Super multi-view three-dimensional display based on near-eye timing-polarization-characteristics apertures [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(5): 647-653. (in Chinese)
- [3] ARA M H M, DEGHANI Z. Improvement of the third order nonlinear optical properties of nematic liquid crystal under the influence of different compositional percentage of doped SWCNT and the external electric field [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 275: 281-289.
- [4] TIKHONOV E A, ILCHISHIN I P. Resonance nonlinear optical properties of dye-doped liquid crystals under pulse excitation: Insight into early experiments [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 267: 73-80.
- [5] LAI Y T, KUO J C, YANG Y J. A novel gas sensor using polymer-dispersed liquid crystal doped with carbon nanotubes [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 215: 83-88.
- [6] 翟飞, 封伟. 4D打印液晶弹性体软体机器人及其热致运动行为[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1389-1396.
ZHAI F, FENG W. 4D Printed liquid crystal elastomer soft robot and its thermal derived motion behavior [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1389-1396. (in Chinese)
- [7] 胡文婷, 左波, 聂振洲, 等. 光驱动液晶弹性体扭曲环带软致动器的有限元分析[J]. 应用化学, 2021, 38(10): 1397-1404.
HU W T, ZUO B, NIE Z Z, *et al.* Finite element analysis of light-driven liquid crystal elastomer twisted toroidal ribbon soft actuators [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2021, 38(10): 1397-1404. (in Chinese)
- [8] KHAN I, SAEED K, KHAN I. Nanoparticles: Properties, applications and toxicities [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2019, 12(7): 908-931.
- [9] JEEVANANDAM J, BARHOUM A, CHAN Y S, *et al.* Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations [J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2018, 9(1): 1050-1074.
- [10] ONG C C, MURTHE S S, MOHAMED N M, *et al.* Nanoscaled surface modification of poly(dimethylsiloxane) using carbon nanotubes for enhanced oil and organic solvent absorption [J]. *ACS Omega*, 2018, 3(11): 15907-15915.
- [11] LAI F L, ZHOU G Y, LI F, *et al.* Highly dual-heteroatom-doped ultrathin carbon nanosheets with expanded interlayer distance for efficient energy storage [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(3): 3143-3153.
- [12] SAROJA A P V K, MURUGANATHAN M, MUTHUSAMY K, *et al.* Enhanced sodium ion storage in interlayer expanded multiwall carbon nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2018, 18(9): 5688-5696.
- [13] 张云熙. 液晶显示的发展概况[J]. 现代显示, 1995(3): 26-28.

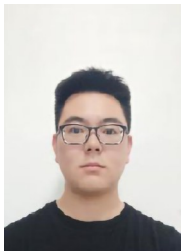
- ZHANG Y X. Development overview of liquid crystal display [J]. *Advanced Display*, 1995(3): 26-28. (in Chinese)
- [14] KIM Y H, YOON D K, JEONG H S, *et al.* Smectic liquid crystal defects for self-assembling of building blocks and their lithographic applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(4): 610-627.
- [15] 沈志雄. 基于液晶与超构表面实现动态太赫兹波前调控[D]. 南京:南京大学,2021.
- SHEN Z X. Active terahertz wavefront modulations based on liquid crystals and metasurfaces [D]. Nanjing: Nanjing University, 2021. (in Chinese)
- [16] 贾兵,张婉萍,陈明华. 液晶结构及其在化妆品中的应用研究进展[J]. 日用化学品科学,2015,38(12):21-26.
- JIA B, ZHANG W P, CHEN M H. Research progress in liquid crystal structure and the application in cosmetics [J]. *Detergent & Cosmetics*, 2015, 38(12): 21-26. (in Chinese)
- [17] 安江良. 基于液晶高分子的向列相-向列相转换研究[D]. 杭州:浙江理工大学,2016.
- AN J G. Nematic-nematic transition for liquid crystalline polymers [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2016. (in Chinese)
- [18] 周其凤.“甲壳型”液晶高分子研究进展[J]. 中国科学基金,1994(4):256-261.
- ZHOU Q F. Progress in the study of mesogen-jacketed liquid crystal polymers [J]. *Bulletin of National Natural Science Foundation of China*, 1994(4): 256-261. (in Chinese)
- [19] 汤慧,宛新华,范星河,等. 甲壳型液晶高分子研究进展[J]. 高分子通报,2005(4):58-68.
- TANG H, WAN X H, FAN X H, *et al.* Advances in mesogen-jacketed liquid crystalline polymers [J]. *Polymer Bulletin*, 2005(4): 58-68. (in Chinese)
- [20] 吴伯熙,骆支旺,邓媛,等. 功能“甲壳”型液晶高分子的研究进展[J]. 液晶与显示,2022,37(2):169-185.
- WU B X, LUO Z W, DENG Y, *et al.* Recent progress of functional mesogen-jacketed liquid crystal polymers [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 169-185. (in Chinese)
- [21] 吕敏,周瑞敏,吕琨,等. 高结晶性小分子给体材料应用于全小分子有机太阳能电池中的研究进展[J]. 化学学报,2021,79(3):284-302.
- LÜ M, ZHOU R M, LÜ K, *et al.* Research progress of small molecule donors with high crystallinity in all small molecule organic solar cells [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 79(3): 284-302. (in Chinese)
- [22] IIJIMA S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. *Nature*, 1991, 354(6348): 56-58.
- [23] 苏曙光,张策. 不同管径碳纳米管的制备及其电化学性能研究[J]. 现代化工,2019,39(7):89-92.
- SU W G, ZHANG C. Preparation of carbon nanotubes with different diameters and their electrochemical properties [J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(7): 89-92. (in Chinese)
- [24] 孙姗姗. 纳米颗粒掺杂液晶的光学非线性研究[D]. 长春:长春理工大学,2020.
- SUN S X Y. Research on optical nonlinearity of liquid crystal doped with nanoparticles [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2020. (in Chinese)
- [25] 江里舟,陈明东. 手性碳纳米管的结构及其吸波机理综述[J]. 科技展望,2016,26(2):147.
- JIANG L Z, CHEN M D. A review on the structure and absorption mechanism of chiral carbon nanotubes [J]. *Science and Technology*, 2016, 26(2): 147. (in Chinese)
- [26] CHIANG T Y, BANERJEE K, SARASWAT K C. Analytical thermal model for multilevel VLSI interconnects incorporating via effect [J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2002, 23(1): 31-33.
- [27] 王娟娟. 液晶高分子/碳纳米管复合材料的制备与性能研究[D]. 兰州:兰州大学,2009.
- WANG J J. Study on preparation and properties of liquid crystal polymer/carbon nanotube composites [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2009. (in Chinese)
- [28] HILL F A, HAVEL T F, HART A J, *et al.* Enhancing the tensile proper ties of continuous millimeter-scale carbon nanotube fibers by densification [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5(15): 7198-7207.
- [29] 贺慧敏,杨辉,李莹,等. 电场调控的碳纳米管非线性光学开关及其管径效应[J]. 原子与分子物理学报,2022,39(5):68-76.
- HE H M, YANG H, LI Y, *et al.* Manipulating nonlinear optical properties of carbon nanotube via external electric field [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2022, 39(5): 68-76. (in Chinese)
- [30] CHATTERJEE K. Nano Focus: High-yield, low-cost approach developed to functionalize MWCNT surface [J].

- MRS Bulletin*, 2011, 36(2): 86.
- [31] KUMAR A, SINGH D P, SINGH G. Recent progress and future perspectives on carbon-nanomaterial-dispersed liquid crystal composites[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2021, 55(8): 083002.
- [32] LIU C X, CHOI J W. Improved dispersion of carbon nanotubes in polymers at high concentrations[J]. *Nanomaterials*, 2012, 2(4): 329-347.
- [33] YADAV S P, SINGH S. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview[J]. *Progress in Materials Science*, 2016, 80: 38-76.
- [34] CHOI Y M, JUNG J, HWANG J Y, *et al.* Advances in liquid crystalline nano-carbon materials: preparation of nano-carbon based lyotropic liquid crystal and their fabrication of nano-carbon fibers with liquid crystalline spinning[J]. *Carbon Letters*, 2015, 16(4): 223-232.
- [35] 贾冬晴, 尚蒙娅, 孙浩炯, 等. 改性碳纳米管用于超级电容器电极的研究进展[J]. *炭素技术*, 2021, 40(06): 8-14. JIA D Q, SHANG M Y, SUEN H T, *et al.* Progress on modified carbon nanotubes as supercapacitor electrodes [J]. *Carbon Techniques*, 2021, 40(06): 8-14. (in Chinese)
- [36] TIE W W, YANG G H, BHATTACHARYYA S S, *et al.* Electric-field-induced dispersion of multiwalled carbon nanotubes in nematic liquid crystal [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21652-21658.
- [37] SINGH D, SINGH U B, DHAR R, *et al.* Enhancement of electro-optical and dielectric parameters of a room temperature nematic liquid crystalline material by dispersing multi-walled carbon nanotubes [J]. *Liquid Crystals*, 2021, 48(3): 307-312.
- [38] SINGH D, SINGH U B, PANDEY M B, *et al.* Dielectric and electro-optic behaviour of nematic-SWCNT nano-composites under applied bias field [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(9): 1389-1395.
- [39] 李攀, 郭艳青, 张莹, 等. 多壁碳纳米管/向列型液晶高分子复合材料的制备与表征[J]. *高分子材料科学与工程*, 2013, 29(7): 140-143. LI P, GUO Y Q, ZHANG Y, *et al.* Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube and nematic liquid crystalline polymer composites [J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2013, 29(7): 140-143. (in Chinese)
- [40] DALIR N, JAVADIAN S. Synergistic effect of non-covalent interaction in colloidal nematic liquid crystal doped with magnetic functionalized single-walled carbon nanotubes [J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(11): 115103.
- [41] YU Y, LI L L, LIU E P, *et al.* Light-driven core-shell fiber actuator based on carbon nanotubes/liquid crystal elastomer for artificial muscle and phototropic locomotion [J]. *Carbon*, 2022, 187: 97-107.
- [42] CHAMBERLAIN T W, POPOV A M, KNIZHNIK A A, *et al.* The role of molecular clusters in the filling of carbon nanotubes [J]. *ACS Nano*, 2010, 4(9): 5203-5210.
- [43] FUJII M, ZHANG X, XIE H Q, *et al.* Measuring the thermal conductivity of a single carbon nanotube [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(6): 065502.
- [44] CÎRTOAJE C, PETRESCU E, MOTOC C. Electric field effects in nematic liquid crystals doped with carbon nanotubes [J]. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 2013, 54: 242-246.
- [45] 尹俊霞. 碳纳米管改性及掺杂向列相液晶的性能研究[D]. 武汉: 武汉轻工大学, 2017. YIN J X. Study on properties of carbon nanotubes modified and doped nematic liquid crystals [D]. Wuhan: Wuhan Polytechnic University, 2017. (in Chinese)
- [46] YADAV G, AGRAHARI K, MANOHAR R. Multiwall carbon nanotube-nematic liquid crystal composite system: preparation and characterization [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2021, 42(5): 707-714.
- [47] SHEHZAD K, HUSSAIN T, SHAH A T, *et al.* Effect of the carbon nanotube size dispersity on the electrical properties and pressure sensing of the polymer composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(24): 11014-11020.
- [48] SHEHZAD K, DANG Z M, AHMAD M N, *et al.* Effects of carbon nanotubes aspect ratio on the qualitative and quantitative aspects of frequency response of electrical conductivity and dielectric permittivity in the carbon nanotube/polymer composites [J]. *Carbon*, 2013, 54: 105-112.

- [49] KOPČANSKÝ P, TIMKO M, STUDENYAK I P, *et al.* Dielectric properties of 6CHBT liquid crystals with carbon nanotubes modified by COOH group and nanocomposites on their base [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 227: 61-65.
- [50] YAROSHCHUK O, KOVAL'CHUK O, KRAVCHUK R. The interfacial dipole-to-dipole interaction as a factor of polar anchoring in the cells with planar liquid crystal alignment [J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2005, 438(1): 195/[1759]-204/[1768].
- [51] GUO Y Q, LI W J, LI X S, *et al.* Influences of nickel plated multi-walled carbon-nanotube on the electro-optical properties of nematic liquid crystal [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(47): 475201.
- [52] BASU R, IANNACCHIONE G S. Dielectric hysteresis, relaxation dynamics, and nonvolatile memory effect in carbon nanotube dispersed liquid crystal [J]. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106(12): 124312.
- [53] SINGH D, SINGH U B, PANDEY M B, *et al.* Improvement of orientational order and display parameters of liquid crystalline material dispersed with single-wall carbon nanotubes [J]. *Materials Letters*, 2018, 216: 5-7.
- [54] VERMA R, MISHRA M, DHAR R, *et al.* Enhancement of electrical conductivity, director relaxation frequency and slope of electro-optical characteristics in the composites of single-walled carbon nanotubes and a strongly polar nematic liquid crystal [J]. *Liquid Crystals*, 2017, 44(3): 544-556.
- [55] VIMAL T, PANDEY S, GUPTA S K, *et al.* Enhanced negative dielectric anisotropy and high electrical conductivity of the SWCNT doped nematic liquid crystalline material [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, 204: 21-26.
- [56] GUPTA S K, SINGH D P, MANOHAR R. Enhancement of dielectric and electro-optical properties in SWCNT dispersed ferroelectric liquid crystals [J]. *Ferroelectrics*, 2014, 468(1): 84-91.
- [57] 张伟伟,李鹏飞,沈金荣,等. 多壁碳纳米管掺杂的聚合物分散液晶光栅的电光特性[J]. 液晶与显示, 2020, 35(11): 1095-1102.
- ZHANG W W, LI P F, SHEN J R, *et al.* Electro-optical characteristics of polymer-dispersed liquid crystal gratings doped with multi-walled carbon nanotubes [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2020, 35(11): 1095-1102. (in Chinese)
- [58] LEE C W, SHIH W P. Quantification of ion trapping effect of carbon nanomaterials in liquid crystals [J]. *Materials Letters*, 2010, 64(3): 466-468.
- [59] BAIK I S, JEON S Y, LEE S H, *et al.* Electrical-field effect on carbon nanotubes in a twisted nematic liquid crystal cell [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 87(26): 263110.
- [60] 侯燚,胡文婷,王猛,等. 碳纳米管/液晶弹性体复合材料的力学性能[J]. 液晶与显示, 2022, 37(2): 241-249.
- HOU Y, HU W T, WANG M, *et al.* Mechanical property of carbon nanotube/liquid crystal elastomer composite materials [J]. *Chinese Journal of Liquid Crystals and Displays*, 2022, 37(2): 241-249. (in Chinese)
- [61] 孙丹丹. 本征型碳纳米管/液晶弹性体的制备及性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.
- SUN D D. Preparation and performance study of intrinsic carbon nanotube liquid crystal elastomer [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2021. (in Chinese)
- [62] KIM H, LEE J A, AMBULO C P, *et al.* Intelligently actuating liquid crystal elastomer-carbon nanotube composites [J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(48): 1905063.
- [63] PANG X L, QIN L, XU B, *et al.* Ultralarge contraction directed by light-driven unlocking of prestored strain energy in linear liquid crystal polymer fibers [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(32): 2002451.
- [64] KIM H, BOOTHBY J M, RAMACHANDRAN S, *et al.* Tough, shape-changing materials: crystallized liquid crystal elastomers [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(11): 4267-4275.
- [65] ATTA N F, GAWAD S A A, GALAL A, *et al.* Efficient electrochemical sensor for determination of H₂O₂ in human serum based on nano iron-nickel alloy/carbon nanotubes/ionic liquid crystal composite [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 881: 114953.
- [66] MIAO Z C, WANG D. An electrically and thermally erasable liquid crystal film containing NIR absorbent carbon nanotube [J]. *Molecules*, 2022, 27(2): 562.
- [67] HAN J Y, CHEN T R, BAIRD D G. Generation of nylon copolymer reinforced with carbon nanotubes and thermo-

tropic liquid crystalline polymers for use in fused filament fabrication [J]. *Polymer Composites*, 2021, 42(9): 4328-4341.

作者简介:



郭晓征(1998—),男,河北邢台人,硕士研究生,2020年于华北理工大学获得学士学位,主要从事碳纳米管/液晶复合材料的研究。E-mail: guo.xz@qq.com



常春蕊(1982—),女,河北抚宁人,博士,副教授,2011年于中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所获得博士学位,主要从事碳纳米管的液晶行为及器件的研究。E-mail: changchunrui@ncst.edu.cn