

# Study on Liquid Crystalline Orientation for Carbon Nanotubes

Chunrui Chang<sup>1,2,3</sup>, Wei Chen<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou

<sup>2</sup>Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing

<sup>3</sup>Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing

Email: wchen2006@sinano.ac.cn

Received: Sep. 10th, 2011; revised: Sep. 21st, 2011; accepted: Sep. 25th, 2011.

**Abstract:** The research on liquid crystallinity of carbon nanotubes (CNTs) is the novel and frontier subject. The liquid crystallinity is their orientation characteristic, which is from the effects of excluded volumes for CNTs and performs the typically optical birefringence. CNTs' rodlike anisotropy lies in promoting formations of various orienting liquid crystalline defects and the nanotube uniform alignments, and the liquid crystalline defects will be expected to transform into highly uniform orienting structures with actions of doping, shearing, external fields and so on. The paper mainly makes simple reviews about orienting characteristics for liquid crystalline CNTs by means of morphology characterization, emphasizing their inherent properties. Magnitudes of nanotubes make them visible under certain characterization (i.e. scanning electron microscopic characterization), as well as both of their inherent high Young's modulus and the strong attractive interaction between them make the liquid crystallinity uncommon but regular (apt to behave splaying).

**Keywords:** Carbon Nanotubes; Liquid Crystallinity; Self-Assembly; Orientation

## 碳纳米管的液晶性取向研究

常春蕊<sup>1,2,3</sup>, 陈 韦<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州

<sup>2</sup>中国科学院半导体研究所, 北京

<sup>3</sup>中国科学院研究生院, 北京

Email: wchen2006@sinano.ac.cn

收稿日期: 2011年9月10日; 修回日期: 2011年9月21日; 录用日期: 2011年9月25日

**摘 要:** 碳纳米管的液晶性研究是当今碳纳米管研究领域的全新、前沿课题, 其液晶性即有序取向性。这种取向有序来自模型化碳纳米管的排斥体积效应, 并外现于典型的光学双折射现象。碳纳米管的棒状各向异性深入人心, 它是纳米碳管经自组织形成取向液晶性缺陷的诱因, 是高度一致纳米管取向形成的源泉, 若经掺杂、剪切、外场等的作用, 将实现由缺陷液晶性向高度有序液晶性的期待转变。本文着重从取向形貌对液晶性碳纳米管的取向特征进行了简要综述性介绍, 强调碳纳米管的本质特性。碳纳米管的大尺寸使之取向液晶性清晰可见, 而其自身的高杨氏模量特性及其间强的吸引相互作用亦使之液晶性取向易于呈现展曲性、有规可循。

**关键词:** 碳纳米管; 液晶性; 自组织; 取向性

### 1. 引言

在当今研究炙手可热的纳米技术时代, 碳纳米管因其极其可观的一维力、热、光、电特性, 尤其备受

人们关注。但由于碳纳米管的表面疏水特性, 及其管壁之间存在的较强的固有范德瓦尔斯吸引相互作用, 碳纳米管难于溶于水等许多溶剂之中, 且易缠绕成团,

从而使得上述所提到的、本来属于碳纳米管的优异性能受限,难以得到充分发挥。如此,为了更好地实现一维各向异性纳米碳管材料的一维特性,制备高度有序碳纳米管材料(或复合材料)将成为一项十分有效、却又极富挑战性的手段方法。然而目前,获取碳纳米管有序结构的相关报道<sup>[1-3]</sup>,以及涉及到所尝试探索的方式方法层出不穷<sup>[4-6]</sup>,本文将着重介绍本研究室对于碳纳米管呈现液晶性体现传统液晶序的研究认识。

液晶有彼此平行排列、表现长程取向序的趋势,通常将液晶的这一指向性表征为指向矢参量  $n$ <sup>[7]</sup>。相应地,液晶相特指介于传统晶相与液相之间,具有在长程范围内位置无序但取向有序的特征。事实证明,呈各向异性棒状或圆盘状几何外形的分子或颗粒,在适当的温度或浓度范围内均可以表现出液晶序,存在于液晶相态之中。

许多研究均表明,碳纳米管可以被简单地视为硬棒状大分子的特例,它们具有相似的各向异性几何外形,只是其分属于纳米尺寸,具有独特的高杨氏模量特性,且管壁之间存在固有较强的范德瓦尔斯吸引相互作用。碳纳米管可以呈现液晶相已毋庸置疑,它存在于由多壁碳纳米管或单壁碳纳米管形成的高浓度分散液(或悬浮液)之中,容易得知这里所形成的液晶相为依赖于分散质浓度变化而变化的溶致型液晶相。它与由传统液晶分子形成的溶致液晶相之间既有共性,又有个性。纳米碳管形成液晶相的本征因素在于其一定的柔韧性及其自身一维各向异性的高长径比;由于碳纳米管液晶结构的溶致型,通常情况下我们可以通过由溶剂蒸发浓缩的方法来获得碳纳米管液晶性聚集态。

也正因此,碳纳米管液晶态着实富有吸引力,它在体现液晶有序性的同时,也让我们可以透过碳纳米管,更为直观地饱览那般神奇的液晶世界;碳纳米管长约微米量级、柔软易弯曲,它的一根取向效果则相当于由多个普通液晶分子沿其轴向首尾相接、聚集取向之成效。足见碳纳米管液晶性特征既简单(高倍显微可见)又捉摸不定(蕴意深刻),值得我们去追踪现有研究并进一步开发它潜在的液晶特性及其相应的应用价值。

在本研究论文中,我们首先简要论述了有关于碳纳米管自组织液晶现象直观的理论解释;由此进一步

列举了碳纳米管体现液晶性的典型光学表征实例;然后在此基础上,我们初步介绍了在我们自己的研究工作中,由碳纳米管聚集体所再现的液晶领域中种类多样的液晶性缺陷表征信息;并相继对碳纳米管液晶性特色进行了更为深入的解析;最后,我们予以总结和展望。

## 2. 碳纳米管的液晶性取向特点

难溶于水的碳纳米管需要经历表面功能化,或者引入分散剂,以获得一定浓度下、稳定分散的碳纳米管分散液。众多实验研究均表明,随着碳纳米管浓度的不断增大,分散液将变得愈加粘稠,并呈现出某些类同液晶材料的光学各向异性特征(如正交偏光模式下的光学双折射效应),此即为碳纳米管自组织液晶性行为的典型验证。

### 2.1. 直观的理论解释

首先直观来讲,我们先从理论角度介绍一下对于碳纳米管液晶性取向特点的简单解释。如图 1 示意,随着棒状模型粒子体积分数的不断增大,在排斥体积效应作用之下,各向异性棒将倾向于彼此平行排列,以充分增大它们之间的平移与转动自由空间,从而降低系统自由能<sup>[8]</sup>。事实上,早在 1956 年,经典 Flory 理论及 Onsager 理论便证实,一维各向异性棒在一定的体积分分数范围内,将逐渐实现由各向同性 I 相(液相)向各向异性 N 相(向列液晶相)的转变。

碳纳米管首先具备一维棒状特征,符合液晶的几何外形。它是其液晶相形成的前提之一,即构造单元的高度各向异性。经图示分析,可以将碳纳米管类比为刚性液晶高分子,而其液晶相通常为溶致液晶相(由各向异性棒状或盘状体系在排斥体积熵作用下所形成的液晶相)。这种系统相行为更多地是由“熵最大原理”

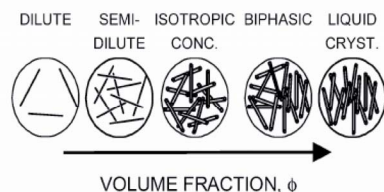


Figure 1. Phase behavior of solutions of rigid rods (reprinted with permission from reference [8])  
图 1. 硬棒状粒子分散系的相行为

决定的熵致相变；在熵的驱动下，所有棒均会沿着一定的取向排列，即对于一个由棒状颗粒组成的各向同性溶液系统，随着颗粒棒浓度的增加，一定会出现一个由棒沿某一方向取向、具有取向有序的向列液晶相的转变<sup>[9]</sup>。正如图 1 所示意，在分散质浓度足够高时，其取向有序导致的熵损失一定会有由于自由体积增加导致的平移熵增量来补偿(取向几乎平行的棒所占有的自由空间要比无规取向棒所占据的自由空间大，故颗粒棒具有更大的平移熵)，这是一种排斥体积效应。

再者，碳纳米管的高长径比性使之在高倍显微镜下清晰可见，亦使之原本液晶相形成之难度颇为增大；然而，这种利弊交织则恰塑造了富有特色的碳纳米管液晶相，表现为长短不一的碳纳米管体系将呈现出不一样的液晶性。

并且，当碳纳米管达一定长度，其柔韧性将不容忽视。这时碳纳米管自身可以发生弯曲，它的高杨氏模量性质必使之液晶性显然略不同于上述单纯的一维硬棒。这种柔韧性一来有益于调制其液晶性有序取向，更重要的是它同样赋予了碳纳米管液晶不同于传统液晶不一样的液晶性，如是说这种柔韧性也会有效阻碍大面积碳纳米管有序结构的获得。

此外，不一样之处还在于碳纳米管壁之间存在着较强的范德瓦尔斯吸引相互作用。这属于其固有属性，是其易缠绕成团、难于分散达到高浓度的源头所在。然而一定的吸引作用却是极其有益的，有益于碳纳米管液晶相的形成。

当然，还存在着许多其它方面关乎碳纳米管液晶性的影响因素。比如在制备或分散过程中所引入的管壁缺陷、端位官能团等，以及纳米管自身所特有的还尚待开发的未知方面。

再次说明，碳纳米管与传统液晶之间既有共性又存在个性，而在上述相似的分析基础之上，下面我们将更为具体地列举实例来说明碳纳米管液晶现象。

## 2.2. 典型的实验表征

接下来举例说明在实验中，我们可以真实地看到表征碳纳米管液晶现象形成的正交交叉偏光显微镜照片<sup>[10]</sup>。如图 2 所示，经分析得知，当碳纳米管的浓度很低(例如体积分数低于 1 vol%)时，视场中的样品几乎不存在双折射的光学效应，说明低浓度下的碳纳米

管分散系属于各向同性相。而随着浓度的增加，如图 2(a)，会出现弱的双折射现象，如一些光亮的分立斑点。然后，随着分散系浓度的进一步提高，光亮的双折射区域会逐渐增大，如图 2(b)和(c)。最后，当体积分数高达 5.3 vol%时，样品在光学的正交偏光模式下，将表现出典型的向列液晶纹影织构，如图 2(d)。

向列液晶纹影织构是描述向列液晶取向特征的光学判别依据，它是液晶内部由液晶分子聚集在一起、形成一定取向结构的光学反映<sup>[11]</sup>。如图 2(d)所示，这种纹影表征结果通常由黑白刷子交替构成，而一般由黑(或白)刷子的数目可以推知这一典型结构内液晶分子的取向细节。

这种结构细节在液晶科学中常称作“缺陷”；即向列液晶在分子排列上的一种不连续性<sup>[7]</sup>。从微观形貌上看，它是由众多液晶分子集聚、首尾相接进行排列形成的一种具有一定特征的有序取向结构；其强度和能量可以将其进一步细分为不同的类别，其中缺陷的能量正比于缺陷强度。

然而与之相似，对于碳纳米管，它的液晶性缺陷亦可与液晶一一对应。文献[12]第一次较为详细地介绍了液晶性碳纳米管所表现的各种各样缺陷构型；它

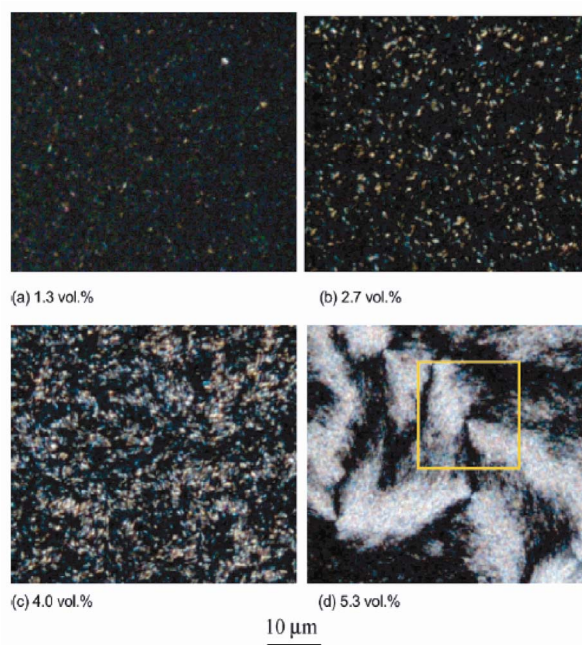


Figure 2. Micrographs of MWNT dispersions at different aqueous concentrations respectively, imaged in reflected light with crossed polars (reprinted with permission from reference [10])  
图 2. 不同浓度下多壁碳纳米管分散系的交叉偏光显微镜图



们的液晶性表征与传统液晶如出一辙，直观的差别只在于碳纳米管大尺寸所带来的些许与众不同。故以此为样本，我们可以进一步认识和开发液晶科学，尤其是液晶缺陷科学。

为此，我们研究室也开展了相关的研究工作，同样提供了类似的论证依据，并且还得到了同行权威专家的认可。在下一节中，我们将着重列举出在我们研究室中，由碳纳米管材料所呈现的类同液晶科学中传统液晶的相似缺陷形貌，从中可以看出一定程度上，我们在该研究方向也提出了一些很有意义的见解。

### 3. 碳纳米管的液晶性取向缺陷特征

列举中，我们以不同类型、不同尺寸碳纳米管分别予以介绍。

首先如下图3所示，它表示由较长多壁碳纳米管自组织形成的展曲缺陷核表征，其中图示中的字母“s”表示缺陷强度<sup>[13]</sup>。可见， $-1/2$ 强度缺陷相对较为频繁地出现，为此，图3(d)示意了它更为直观的数学描述。可以看出，这里的碳纳米管自身发生弯曲，并且很有规则地排列为展曲性核心结构，我们在文献[13]中详细地介绍了这一结构特点，其既具有物理的能量稳定性又具有数学的模型依据。

从图中表征与分析可知，碳纳米管的大尺寸直观地再现了其液晶性，尤其是存在于碳纳米管分散液在蒸发浓缩的过程中。这种缺陷特征将碳纳米管的液晶性表现得淋漓尽致，它与传统液晶之间既有共性又存在个性。其一，一些杂质或是分子排列上的不连续性均会引起这些缺陷构型，这是二者的共性。特别是杂质因素在碳纳米管方面的影响尤为凸显，表现在杂质与纳米管之间的相分离行为，即相对短小的杂质颗粒多聚集于上述缺陷的核心或是位于依碳纳米管取向而划分的不同畴区的间隙之中。然而，包括分子(碳纳米管)取向排列的奇异性，这些自发形成的缺陷构型均为“能量最低原理”的驱动规律使然。其二，碳纳米管的弯曲、柔韧性在一定程度上极为阻碍了其大面积高度有序结构的获得，也便促成了其取向方向的不连续性。

由此，在我们所观测的样品之中，可以将视场内所见的这些似曾相识的缺陷构型比喻为“拱桥”形，而这些“拱桥”方向不一、团簇在一起，且其间还夹

杂着样品中尚且残留的些许难以去除的杂质颗粒，如图4所示。

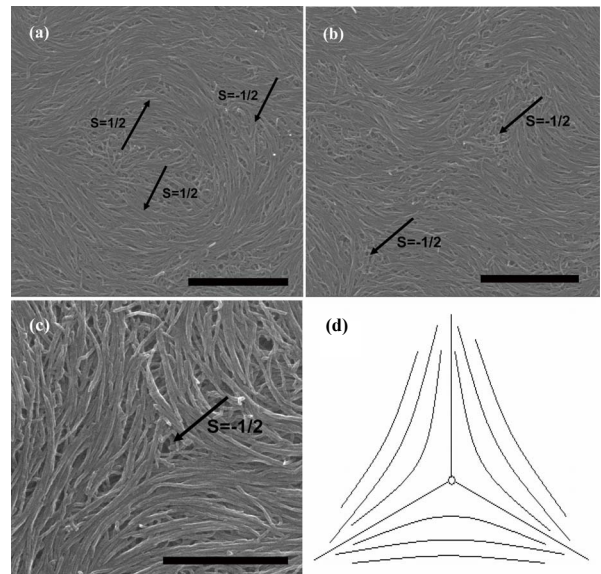


Figure 3. SEM images of splaying defective cores formed by long MWNTs during the end of the evaporation are represented in (a), (b) and (c) respectively. The scale bars correspond to 2  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , and 1  $\mu\text{m}$  in sequence. And (d) denotes the mathematic model showing the field of the directions. (Reprinted with permission from reference [13])

图3. 由长多壁碳纳米管自组织形成的展曲缺陷核表征，其中(a)、(b)、(c)图中标尺分别为2微米、2微米、1微米，而(d)则表示相应于(c)的数学模型

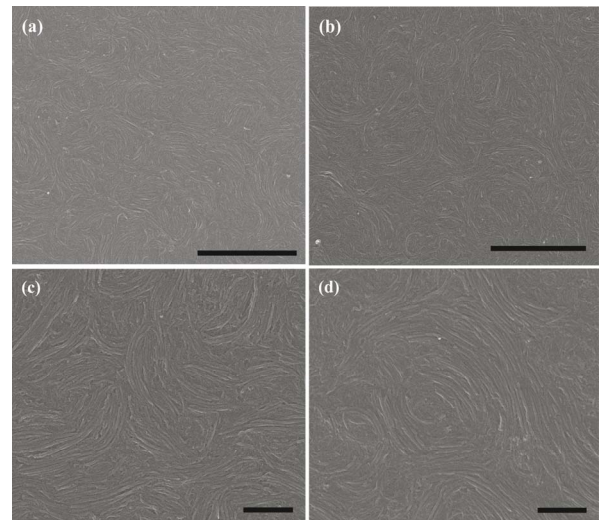


Figure 4. SEM images of splaying distributive morphology of numerous "archway-like" regions formed by MWNTs during the end of the evaporation are represented in (a), (b), (c) and (d), respectively. The scale bars correspond to 2  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , 500 nm, and 500 nm in sequence

图4. 由多壁碳纳米管自组织形成的众多“拱桥”形畴的展曲性分布形貌，其中(a)、(b)、(c)、(d)图中标尺分别为2微米、2微米、500纳米、500纳米

试想一下,如果样品中杂质很少,并纳米管自身材质为理想刚性、不发生弯曲,那么我们预测在高倍显微镜下所观察到的缺陷数目将会少些。比如在下一节中我们将详细介绍的碳纳米管高度有序排列结构。我们已知,如若对稀释的碳纳米管分散液进行逐渐地、很缓慢地蒸发浓缩,那么根据一维各向异性硬棒的排斥体积效应,在彼此间范德瓦尔斯吸引相互作用之下,其中的碳纳米管将拥有足够的空间与时间,进行完全自由地自组织,并最终倾向于彼此平行、形成有序排列。

然而进一步地,下面的图 5 则表示由较长单壁碳纳米管自组织形成的展曲性缺陷核表征,及其对缺陷之间相互作用的简单提及<sup>[13]</sup>。说明图 3 结构不区分纳米管的类型,单壁碳纳米管同样示于展曲的缺陷构型,且向我们再现了类同液晶的缺陷之间相互作用。并进而从图 5(c)或(d)的示意中,我们可以看到这种分布结构仍是以展曲性为主,而其内在的缘由亦仍不失一般性<sup>[13]</sup>。

这种相互作用导致的展曲性相对位置,或许反映的正是液晶性纳米管的液晶属性<sup>[13]</sup>。碳纳米管具有很高的杨氏模量,它反映其具有一定的弯曲刚性,这是材料可以呈现液晶相的前提条件之一。然而,此高杨氏模量特性也恰赋予了其相应较高的 Frank 弯曲弹性常数(用于描述液晶的著名 Frank 弹性理论中所涉及三个弹性常数之一),它致使系统能量相对较低的展曲性取向排列形貌易于出现和稳定存在。

再如图 6,它表示由较短多壁碳纳米管自组织形成的相应展曲缺陷核表征<sup>[13]</sup>。这里的区别在于视场中还出现了具有更高能量的-1 型强度缺陷,如图 6(c)或(d)所示。

这时高能量缺陷的罕见可寻归功于碳纳米管液晶性的尺寸依赖性。短的碳纳米管不易发生弯曲,从而碳纳米管作为分子的排列取向奇异性将得到一定程度的改善和规整。也正因此,高能量的-1 型强度缺陷才可以更少障碍地出现在我们所观测的样品之中,成为我们进一步拓展研究神奇碳纳米管液晶性缺陷集合的完美补充。

然而,这一在液晶领域中早已熟知的缺陷科学从实际应用角度却并非处处有利;或许我们认识缺陷正是为了想策略来减少它们在样品中出现的频率。而对

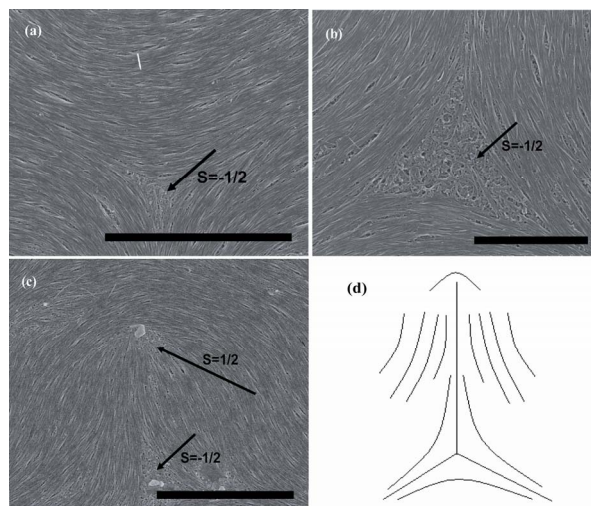


Figure 5. SEM images of splaying defective cores formed by long SWNTs during the end of the evaporation are represented in (a), (b) and (c), respectively. The scale bars correspond to 5  $\mu\text{m}$ , 2  $\mu\text{m}$ , and 5  $\mu\text{m}$  in sequence. And (d) denotes the schematic diagram of (c). (Reprinted with permission from reference [13])

图 5. 由较长单壁碳纳米管自组织形成的展曲缺陷核表征(a)和(b)及(c)所示对缺陷之间相互作用的呈现,其中(a)、(b)、(c)图中标尺分别为 5 微米、2 微米、5 微米,而(d)则表示相应于(c)的数学模型

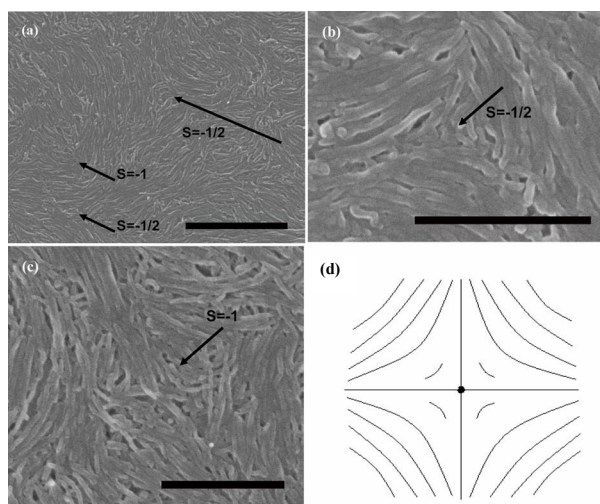


Figure 6. SEM images of splaying defective cores formed by short MWNTs during the end of the evaporation are represented in (a), (b) and (c), respectively. The scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ , 500 nm, and 500 nm in sequence. And (d) denotes the schematic diagram of (c). (Reprinted with permission from reference [13])

图 6. 由较短多壁碳纳米管自组织形成的展曲缺陷核表征,其中(a)、(b)、(c)图中标尺分别为 1 微米、500 纳米、500 纳米,而(d)则表示相应于(c)的数学模型

于取向一致的碳纳米管聚集体,碳纳米管作为极高长径比的一维纳米材料,其新颖独特的一维力、热、光、电传导特性将可以极大程度地充分发挥出来。因而,下面我们将进一步对液晶性纳米碳管能够体现的液晶



性特色进行深入解析, 及其对与之俱来的高度有序排列取向碳纳米结构进行探索。

#### 4. 碳纳米管液晶性取向特征的深入解析

我们从图 7 的示意图中可以直观地看出不同尺寸碳纳米管与传统液晶或液晶高分子之间不同的液晶性行为<sup>[12]</sup>。从图中可见, 对于尺寸较大的碳纳米管, 它的取向可以定义为沿其上某点处的切线方向。

这是按指向矢指向特征分类描述的碳纳米管体现液晶性的不同表现模型; 较短刚性硬棒状液晶性分子或粒子的指向矢方向为其整体的取向方向, 而较长且富有柔韧性的棒状液晶性分子或粒子的指向矢方向则为沿其弯曲取向相应各点处的切线方向。

这一观点也正可以从真实的实验表征结果(图 8)中体现。图 8(a)及(c)所示对应于较大尺寸的碳纳米管, 它在某一点的取向为在该点处的切线方向; 而图 8(b)则对应于类同传统液晶分子的较短碳纳米管的情况。可见, 又一次说明了碳纳米管的液晶性与传统液晶之间既有共性又有个性。由于纳米碳管材料自身的多样性, 比如长短不一、柔韧性不一, 它们所形成的液晶相特征也各有千秋。

由此可知, 碳纳米管可以完全再现液晶领域中类同液晶的取向、缺陷现象; 而包括他人及我们自己的研究工作共同证实, 在对经稀释的碳纳米管分散液进行蒸发、浓缩的过程中, 若给予适当的外界辅助作用, 如类似于“圆形液滴”的几何边界束缚<sup>[14]</sup>、定向剪切<sup>[15]</sup>、外加电磁场取向诱导<sup>[16]</sup>等, 得到的固态碳纳米管聚集态取向形貌将如同图 8 一样, 缺陷较少、取向一致。

且对于碳纳米管, 管壁之间固有存在着范德瓦尔斯吸引相互作用势能; 我们认为这一相互作用能在一定的范围内将有利于实现碳纳米管液晶相, 并获得碳纳米管之间彼此平行排列, 因为这时系统将处于最低的能量稳定态。

然而与此相应, 碳纳米管的高长径比、弯曲性更是易于使碳纳米管体现液晶性, 只是这时取代了上述重点强调的碳纳米管取向一致液晶态, 而是有利于实现如图 3 至图 6 所示的碳纳米管取向缺陷液晶态, 因为具有柔韧性、可弯曲的碳纳米管可以通过“弯曲取向”来获得碳纳米管液晶体密度均匀一致的必要条件,

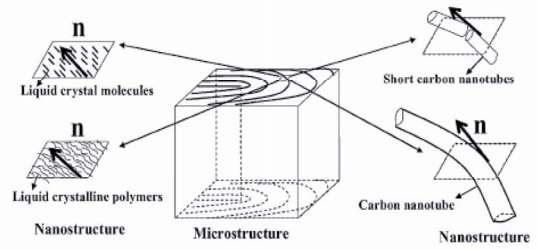


Figure 7. Outline of the different scales of nematic carbon nanotubes, conventional liquid crystals, and liquid-crystalline polymers (reprinted with permission from reference [12])  
图 7. 不同尺寸碳纳米管与传统液晶或液晶高分子之间的比较示意图

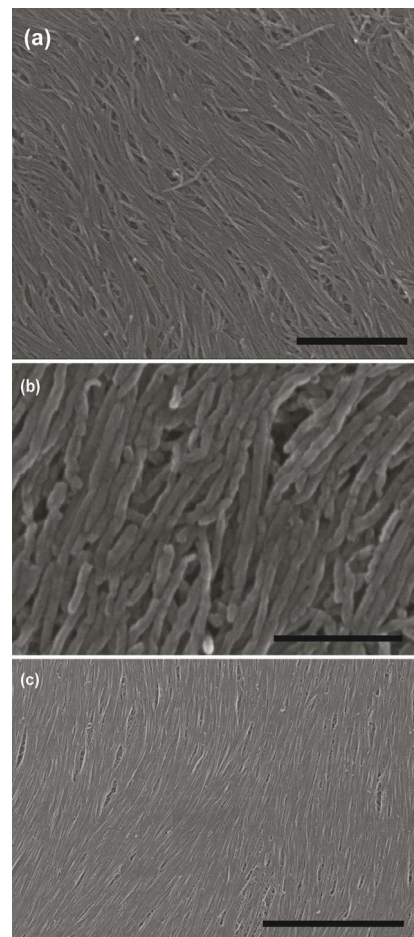


Figure 8. SEM images of liquid crystalline behavior of the different scales of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and single-walled carbon nanotubes (SWNTs). The scale bars correspond to 1  $\mu\text{m}$ , 200 nm and 2  $\mu\text{m}$  in sequence  
图 8. 不同尺寸多壁碳纳米管/单壁碳纳米管的高度有序取向液晶性形貌表征: (a) 长多壁碳纳米管; (b) 短多壁碳纳米管; (c) 长单壁碳纳米管。标尺分别为 1 微米、200 纳米、2 微米

且碳纳米管的弯曲性另势必会带来针对于碳纳米管的

各式各样的缺陷液晶态。

当然, 蕴含着于纳米碳材料液晶性, 甚至于拓展为纳米液晶范畴, 从外在的几何构型到微观的化学结构, 对其中潜在的相关信息, 及其对细致入微的液晶态诱导机理进行探索, 仍将是未来的一项厚积薄发的努力。

## 5. 展望

纵观碳纳米管的液晶性, 它一维各向异性的硬棒状几何外形为其典型液晶相形成所需的先决条件。而我们利用液晶相的有序性, 则可以实现很多依赖于纳米碳材料有序特征电子元器件, 以充分发挥材料特有的取向特性优势。作为文末的展望部分, 关于利用碳纳米管液晶性, 我们将看到, 碳纳米管在体现液晶性的应用领域可以表现得游刃有余。

首先, 我们提及将纳米碳管直接置入液晶本体材料中的研究角度。由于碳纳米管柱状表面的  $\pi$  共轭系统, 其可以与同样具有六元苯环结构单元的普通液晶分子兼容, 这种  $\pi$ - $\pi$  相互作用将便于尺寸较小的液晶分子锚定于大尺寸的碳纳米管表面; 二者之间通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 可以实现基于液晶的碳纳米管有序取向<sup>[17]</sup>, 可以看到碳纳米管耦合下液晶序的细致改变<sup>[18]</sup>。如此可以预计, 碳纳米管/液晶复合体系可以稳定存在, 并且二者之间可以实现优势互补。

比如利用传统固有液晶序来诱导碳纳米管的特定取向, 碳纳米管/液晶复合, 可以获得碳纳米管沿液晶指向矢方向的有序排列, 且反过来又可以进一步加强原液晶本体材料的取向液晶性。

其次, 具有应用性地, 将纳米碳管置于液晶显示单元—液晶盒中, 则可以进而改进电子显示应用领域所现存的缺陷与不足<sup>[19]</sup>。此外, 纯粹的碳纳米管阵列式有序结构, 将有望取代液晶盒中传统由聚酰氧氨物质特制的取向层(俗称  $\pi$  取向层, 用以诱导盒中液晶层内液晶分子的有利偏转)<sup>[20]</sup>, 也可进一步开发利用碳纳米管的导电性以取代当今市面较为昂贵的 ITO 电极<sup>[21]</sup>。

总之, 碳纳米管本征的液晶性因素赋予了其独特的、与众不同的液晶性特征, 更是赋予了其广泛的应用前景。很多报道均表明碳纳米管液晶性的实际应用着实有意义和富有吸引力。然而目前, 此方面的课题探索较为前沿和存有争议, 故在此我们只稍作简要提及, 放在本学术论文写作的最后一章节, 目的在于发

挥抛砖引玉的作用。我们期待着有关于碳纳米管液晶性方面的应用前景将愈加光明和醒目, 期待着其重要性可以早日被提到日程上来, 且让它的液晶性特色也早日走进我们千家万户。

## 6. 致谢

感谢国家自然科学基金(21143004), 苏州市纳米专项(ZXG0713), 中科院院长基金, 江苏省科技支撑计划(BE2009643), 以及中国科技部(2010CB934700)等立项对我们工作的支持与资助, 并且感谢苏州纳米技术与纳米仿生研究所测试平台为我们提供的先进仪器分析与表征手段。

## 参考文献 (References)

- [1] W. H. Song, I. A. Kinloch and A. H. Windle. Nematic liquid crystallinity of multiwall carbon nanotubes. *Science*, 2003, 302(5649): 1363.
- [2] C. Zakri, P. Poulin. Phase behavior of nanotube suspensions: from attraction induced percolation to liquid crystalline phases. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(42): 4095-4098.
- [3] V. A. Davis, A. N. G. Parra-Vasquez, M. J. Green, et al. True solutions of single-walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(11): 830-834.
- [4] P. K. Rai, R. A. Pinnick, A. N. G. Parra-Vasquez, et al. Isotropic-nematic phase transition of single-walled carbon nanotubes in strong acids. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(2): 591-595.
- [5] S. Badaire, C. Zakri, M. Maugey, et al. Liquid crystals of DNA-stabilized carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2005, 17(13): 1673-1676.
- [6] S. E. Moulton, M. Maugey, P. Poulin, et al. Liquid crystal behavior of single-walled carbon nanotubes dispersed in biological hyaluronic acid solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(30): 9452-9457.
- [7] 谢毓章. 液晶物理学[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 1-161.
- [8] V. A. Davis, L. M. Ericson, A. N. G. Parra-Vasquez, et al. Phase behavior and rheology of swnts in superacids. *Macromolecules*, 2004, 37(1): 154-160.
- [9] 马余强. 软物质的自组织[J]. *物理学进展*, 2002, 22(1): 46-71.
- [10] W. H. Song, A. H. Windle. Isotropic-nematic phase transition of dispersions of multiwall carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 6181-6188.
- [11] 杨玉良, 胡汉杰. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 51-68.
- [12] W. H. Song, A. H. Windle. Size-dependence and elasticity of liquid-crystalline multiwalled carbon nanotubes. *Advanced Materials*, 2008, 20(16): 3149-3154.
- [13] C. R. Chang, L. H. Lu, J. H. Liu, et al. Bending deformation mechanism and defective properties of liquid crystalline carbon nanotubes in evaporating droplets. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2011, 1(3): 468-473.
- [14] R. Sharma, M. S. Strano. Centerline placement and alignment of anisotropic nanotubes in high aspect ratio cylindrical droplets of nanometer diameter. *Advanced Materials*, 2009, 21(1): 60-65.
- [15] L. H. Lu, W. Chen. Large scale aligned carbon nanotubes from their purified, highly concentrated suspension. *American Chemical Society Nano*, 2010, 4(2): 1042-1048.
- [16] K. Kordas, T. Mustonen, G. Toth, J. Vahakangas, et al. Mag-

- netic-field induced efficient alignment of carbon nanotubes in aqueous solutions. *Chemical Materials*, 2007, 19(4): 787-791.
- [17] J. P. F. Lagerwall, G. Scalia. Carbon nanotubes in liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18(25): 2857-3036.
- [18] R. Basu, G. S. Iannacchione. Orientational coupling enhancement in a carbon nanotube dispersed liquid crystal. *Physical Review E*, 2010, 81(5): Article ID 051705.
- [19] I. Dierking, G. Scalia and P. Morales. Liquid crystal-carbon nanotube dispersions. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(4): Article ID 044309.
- [20] W. Q. Fu, L. Liu, K. L. Jiang, et al. Super-aligned carbon nanotube films as aligning layers and transparent electrodes for liquid crystal displays. *Carbon*, 2010, 48(7): 1876-1879.
- [21] R. Rajasekharan, Q. Dai and T. D. Wikinson. Electro-optic characteristics of a transparent nanophotonic device based on carbon nanotubes and liquid crystals. *Applied Optics*, 2010, 49(11): 2099-2104.