

纳米材料掺杂液晶复合材料的研究进展

朱 月¹, 徐新宇^{1,2}, 周 莉¹

(1. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 抚顺 113001; 2. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 纳米材料与液晶材料是两种性能优异的功能材料, 两者形成的复合材料除表现出各组分自身的性质外, 由于相互作用会展现出新的特性, 因而将二者进行复配成为当下研究热点。可应用于掺杂的纳米粒子分为金属纳米粒子、金属氧化物纳米粒子、碳纳米管等。本文论述了纳米材料掺杂液晶复合材料的研究进展, 根据掺杂不同的纳米材料, 考察了纳米材料在液晶分子中的分散排列, 纳米材料对液晶的相转变温度的影响, 以及对复合材料光电性能和导电性能的影响等。

关键词: 纳米粒子; 液晶; 复合材料; 光电性能; 导电性能

液晶^[1], 是一种在一定温度范围内呈现既不同于固态、液态, 又不同于气态的特殊物质态, 它既具有晶体所特有的双折射性, 又具有液体的流动性。一般可分为热致液晶和溶致液晶两类。因为其特殊的物理、化学、光学特性, 上个世纪中叶就开始得到广泛的应用。纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100nm)或由它们作为基本单元构成的材料, 由于纳米材料在光学、电学、热学和力学等^[2]方面有独特的性质, 所以是人们研究的热点。

由于这两种材料各自具有独特的优势, 所以越来越多的研究者将研究重点放在两种材料的复配上^[3]。目前主要以金属纳米粒子^[4~10]、金属氧化物纳米粒子^[9, 11~13]、碳纳米管^[14~40]等纳米材料在与液晶复合方面研究的较多。本文通过不同纳米材料在液晶中的掺杂, 总结了目前研究人员对于液晶复合材料的研究进展及其应用前景。

1 金属纳米粒子掺杂液晶复合材料

金属纳米粒子掺杂液晶复合材料的研究发现, 由于二者之间的静电力、范德华力等作用, 金属纳米粒子能够较好地分散于液晶基体中, 金属纳米粒子良好的导电能力, 改善了液晶材料的导电性^[4], 降低了液晶复合材料的阈值电压, 缩短了介电弛豫时间; 但是金属纳米粒子在一定程度上会干扰液晶分子的取向^[5], 使部分液晶复合材料的清亮点和活化能降低。

Liao 等^[6]合成了一种新型的乙酰胆碱酯酶(AChE)液晶(LC)生物传感器, 复合材料以金纳米粒子为基体, 金纳米粒子添加后排列均匀, 可以用来检测乙酰胆碱和乙酰胆碱酯酶抑制剂。该研究提供了一个简单且敏感的胆碱酯酶 LC 生物传感方法, 并为增强 LC 生物传感器的信号提供了有效的办法。它能够检测乙酰胆碱的最低值为 15 $\mu\text{mol/L}$, 有机磷农药的最低值为 0.3 nmol/L 。该液晶复合材料可应用于医药领域, 提高药剂中某些物质的含量测量精确度。

Krishna 等^[7]合成了液晶和金纳米粒子(LC-GNP)的复合材料, 并考察了其导电性和相转变温度的变化。研究发现金纳米粒子在液晶中分散良好, 复合材料的向列相到各项同性的转变温度随着 GNP 的增加几乎呈下降趋势(见图 1); 在 LC 所形成的两相(N 和 I)中, 复合物的活化能比 LC 的活化能低(见图 2), 表明 GNP 的存在增强了电子在原子间的跃迁能力, 就导电性而言, GNP 对于 LC 体系相当于离子添加剂, 即增加了系统的导电性, 最大添加量为 5%。实验结果表明: 由于金纳米粒子的加入, 一方面提高

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.04.004

收稿: 2013-11-07; 修回: 2014-11-03;

基金项目: 国家自然科学基金项目(51273035);

作者简介: 朱月(1988—), 女, 硕士研究生, 从事液晶纳米材料方面的研究。

了液晶材料的导电性;另一方面,对液晶分子的取向产生阻碍作用,降低了清亮点以及液晶材料的活化能。

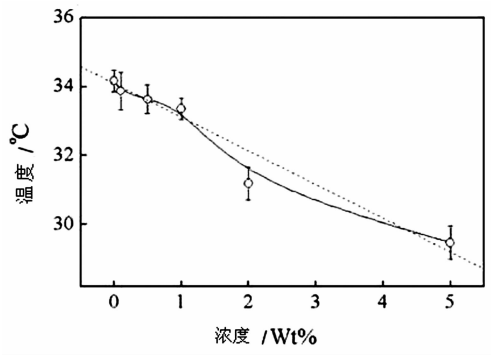


图 1 向列相-各项同性相转变温度随复合物中 GNP 浓度的变化

Figure 1 Variation of the nematic-isotropic transition temperature on the concentration of GNPs in the composite

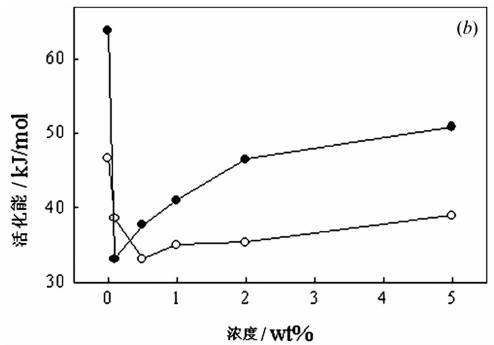


图 2 向列相(实心符号)的活化能和各向同性相(空心符号)的活化能

Figure 2 Activation energy in the nematic (filled symbols) and isotropic (open symbols) phases

Kobayashi 等^[8]将金属 Ag-Pd 纳米粒子掺杂到扭曲向列相液晶(TN-LCDs)中,考察了金属纳米粒子在液晶中的分散等性能。研究发现,Ag-Pd 纳米粒子受到液晶分子的保护,可以稳定的存在并分散在液晶 5CB 中,相转变温度无明显变化。在一个 TN-LCD 晶体中,随着运行电压频率升高,阈值电压呈现降低趋势,当频率超过 $\omega>1/\tau$ (τ 为介电弛豫时间),阈值电压接近没有掺杂纳米粒子 TN-LCD 的电压值,并且随着纳米粒子的浓度和体积数量的增加,介电弛豫时间缩短(见表 1)。

表 1 5CB-Ag-Pd TN 细胞的介电性质

Table 1 Dielectric properties of 5CB-Ag-Pd TN cells

样品	含量 /%(wt)	体积 Φ_2	频率 f_R /Hz	介电弛豫时间 τ /s
A	0.1	9.81×10^{-5}	2512	6.34×10^{-5}
B	0.2	1.96×10^{-4}	6310	2.53×10^{-5}
C	0.3	2.94×10^{-4}	7943	2.00×10^{-5}

金属纳米粒子在 5CB 液晶中的掺杂所具有的电光特性是基于频率调制的快速响应^[9]。Kobayashi 等合成的掺杂有金属纳米粒子的液晶器件具有较低的开启电压和快速响应的特性,并且在更改工作模式时依然具有上述特性^[10]。

2 金属氧化物纳米粒子掺杂液晶复合材料

金属氧化物纳米粒子掺杂液晶复合材料主要集中在金属氧化物纳米粒子对液晶材料光电性能的影响。金属氧化物纳米粒子可降低液晶的开启电压,提高液晶盒的响应速度,实现频率调制的快速响应,可见通过对液晶材料接枝纳米粒子能够获得光电性能的改善,可以提高液晶显示器件的光电特性^[9]。

Xiang 等^[11]将纳米 ZnO 掺杂到向列型液晶中,并观察了对液晶光电效应的影响。研究发现,ZnO 纳米棒在液晶中可以很好地分散,并且可作为半导体材料掺杂到液晶中,对液晶光电效应显著增强,而 ZnO 纳米粒子没有这种作用(见图 3),即掺杂剂的几何形状在光电子的产生上起了决定性的作用。

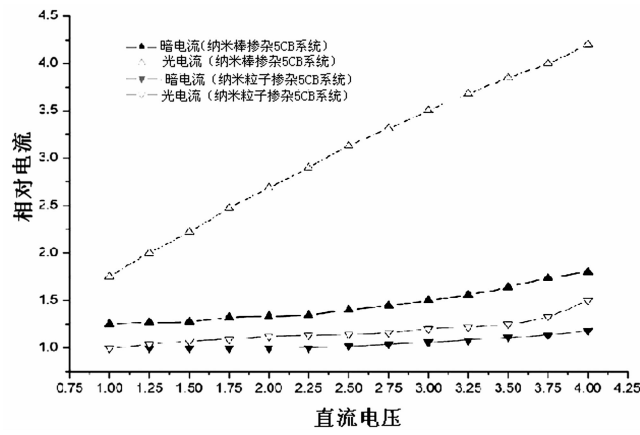


图 3 在光电流和暗电流不同条件下,掺杂体系电流的变化趋势

Figure 3 Current trends in doping system under dark and uniform laser illumination conditions

Kobayashi 等^[12]将 MgO 纳米粒子掺杂到 5CB 液晶中,并对掺杂之后的电光特性等进行了研究。研究发现,在掺杂了 0.1% (wt) 的 MgO 纳米粒子之后,5CB 液晶器件的开启电压和响应时间都得到了改善,其中开启电压降低了 26% (见图 4)。掺杂 MgO 纳米粒子对液晶材料的介电各向异性、相转变温度没有明显影响。

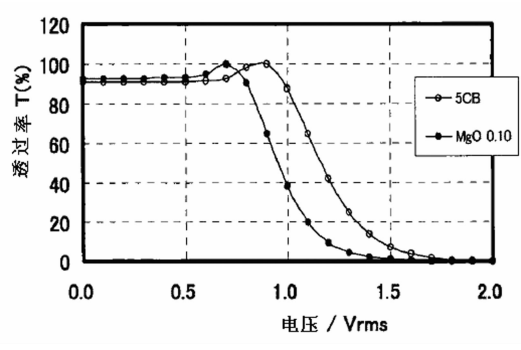


图 4 MgO 纳米粒子掺杂的液晶器件的透过率-电压曲线

Figure 4 Transmittance voltage curve of MgO nanoparticles doped liquid crystal device

张天翼^[13]也将 ZnO 纳米粒子掺杂到 5CB 液晶中,研究发现复合材料的介电各向异性随着掺杂纳米粒子尺寸和浓度的增加而依次降低,掺杂后的相变温度变化不大,最多可以降低液晶的开启电压 23%,使其具有低功耗特性。

3 碳纳米管掺杂液晶复合材料

CNT 掺杂不同类型的液晶材料的研究热点主要集中在 CNT 在液晶分子中的排列^[14~21]、CNT 对液晶相转变温度的影响以及对复合材料光电性能和导电性能的影响^[22~24]。研究发现分散到液晶中的碳纳米管不会明显扰乱液晶的指向矢,碳纳米管间相互作用弱。然而由于液晶取向^[25,26]和锚定^[27]的作用,碳纳米管也被液晶牵制而取向,同时碳纳米管将其固有特性带给液晶主体。CNT 掺杂液晶可降低液晶的开启电压,提高液晶的响应速度,实现频率调制的快速响应,可见通过对液晶材料中掺杂 CNT 能够获得光电性能的改善,亦可以提高液晶显示器件的光电特性^[9,28],并实现其应用^[29~32]。

Zhao 等^[33]考察了不同比例单壁碳纳米管(SWCNT)在铁电液晶(FLC)中的排列,SEM 图像(见图 5)清晰证明,SWCNT 可以像在向列型 LC 中一样,在近晶型液晶中也很好地排列。通过 FTIR 检测发现,掺杂 SWCNT 后,在 1702cm^{-1} 处出现了新的峰,表明在 SWCNT 和 FLC 的羰基之间发生了电荷转移(见图 6),用拉曼光谱检测时发现在 763cm^{-1} 处出现了新的峰(见图 7),表明 SWCNT 和 FLC 的 C—Cl 之间发生了电荷转移, π - π 重叠和电荷转移使 SWCNT 能够沿着近晶层单向排列。

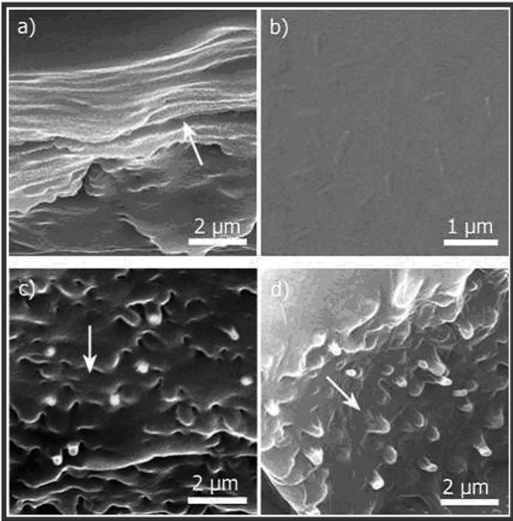


图 5 a 中箭头表示 FLC 的近晶层,b 为缩短后的 CNTs,c 和 d 中分别有 0.1% 和 0.5% 的 CNTs,箭头表示 CNTs 的排列方向。

Figure 5 SEM images of (a) pure FLC in SmA phase with the arrow indicates the smectic layers. (b) The shortened SWCNTs. (c,d) The fracture surface of 0.1 and 0.5wt% of SWCNT hybrids respectively, with the arrow indicates the orientational direction of the SWCNTs.

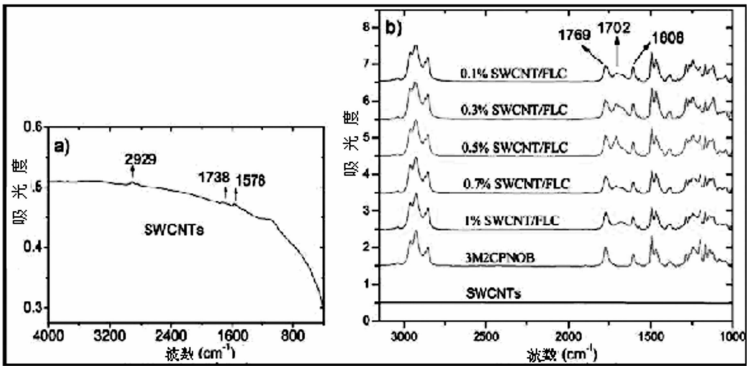


图 6 SWCNT/FLC 液晶复合材料的红外吸收谱图

Figure 6 The FTIR spectra of the shortened SWCNTs

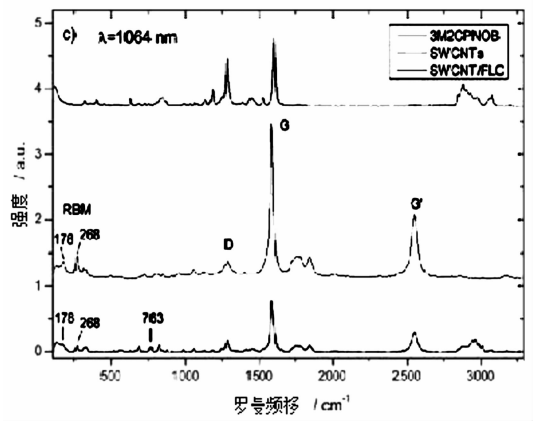


图 7 拉曼光谱显示了 LC 分子的吸收峰(蓝色),SWCNT 的吸收峰(红色),LC 和 SWCNT 复合后的吸收峰(黑色)

Figure 7 The Raman spectra of the 3M2CPNOB (blue line), the SWCNTs (red line), and the SWCNT/FLC hybrid (black line) at excitation wavelengths of 1064 nm.

Mehra 等^[34]将 MWCNTs 掺杂到铁电液晶(FLC)中,MWCNTs 使铁电液晶的 N^{*}-I 相转变温度有小幅下降。随着 MWCNTs 含量增加,复合物的介电常数会减小,甚至低于 1kHz。同时观察到掺杂 MWCNTs 后,复合物的直流电导率减小(见图 8)。由于多壁碳纳米管在 FLC 材料中的离子捕获作用,相对于单纯的 FLC,复合物响应时间更快,自发极化率更高,实现了快速响应。

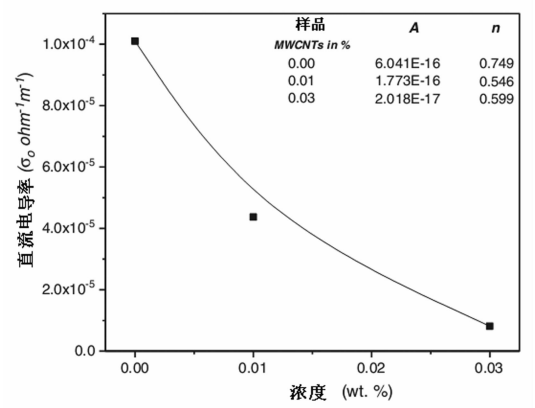


图 8 直流电导率随着 MWCNTs 含量的变化

Figure 8 The dc conductivity as the change of the content of MWCNTs

Dierking 等^[35,36]将 CNT 掺杂在液晶材料中,考察了 CNT 在液晶中的分散。CNT 与原本有序排列的液晶分子相互作用,液晶对 CNT 具有排列作用,CNT 对液晶也有稳定作用^[37],不仅提高了有序度,同时由于 CNT 在导电性方面的各向异性,而大大提高了掺杂材料的电导特性(见图 9),说明在直流电压驱动下,掺杂了 CNT 的液晶器件开启电压得到大幅度降低。

Wang 等^[38]制成 SWCNT 纤维,实验发现纯的和被酸氧化的 SWCNT 能够增强纤维的强度,当其形成液晶相时,性能大大提高,达到 520MPa。由于 CNT 的掺杂可以提高液晶分子的有序度,Russell 等^[39]采用 CNT 帮助液晶分子取向。Malik 等^[40]将 MWCNTs 掺杂到铁电液晶中,发现介电常数有所下降。

4 结束语

如今出现的纳米材料种类众多,不同的纳米材料具有不同的特性,除了上述纳米粒子之外,掺杂到液晶中的纳米粒子还有二氧化硅纳米粒子^[41,42]、铁电性纳米粒子^[43,45]、聚合物纳米粒子^[46,47]、磁性纳米粒

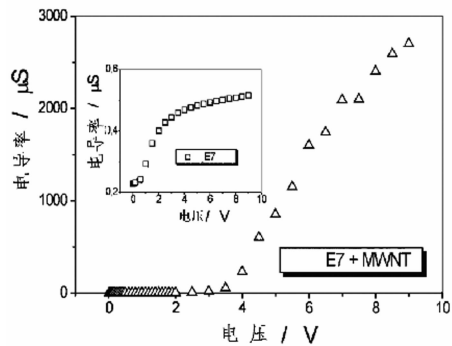


图 9 碳纳米管掺杂 E7 液晶材料电导率随电压的变化曲线

Figure 9 Conductivity curve along with the change of voltage of CNT doped E7 liquid crystal material

子^[48]、稀土氧化物纳米粒子^[49,50]、半导体纳米粒子^[13]等,都对液晶的电光特性、相转变温度、介电特性等有明显的改善,将其掺杂复合到液晶中,可以得到所需要的性能优异的材料,并且获得不同的应用。现在研究的热点主要集中在含有纳米材料的液晶相、纳米材料在液晶中的排列分散和稳定性、纳米材料对液晶的光电性能和导电性能的影响等^[51,52]。纳米材料的掺杂可以有效地降低液晶器件的开启电压,获得较低功耗,提高掺杂体系的电导性,并且光电响应速度快。总之,拥有稳定的掺杂体系,纳米材料在液晶中较好地分散并与基体较好地复合将有利于复合材料在现实生活中的应用。

参考文献：

[1] Chang N H, Kinoshita M, Nishihara Y. *Applied Cross-Coupling Reactions*, 2013, 80(6): 111~135.

[2] Siegel R W. *Mater Sci*, 1998, 27(2): 66~106.

[3] Hegmann T, Qi H, Marx V M. *Inorg Organometal Polym Mater*, 2007, 17(3): 483~504.

[4] Poschinger H V, Plessen G V, Klar T A. *Appl Phys Lett*, 2002, 81(1): 171~173.

[5] 隋震鸣, 陈晓, 王庐岩, 许丽梅, 杨春杰. *物理化学学报*, 2006, 22(6): 737~743.

[6] Liao S Z, Qiao Y N, Han W T, Xie Z X. *Anal Chem*, 2012, 84: 45~49.

[7] Prasad S K, Sandhia K L, Nair G G, Hiremath U S. *Liq Cryst*, 2006, 1121~1125.

[8] Kobayashi S, Miyama T. *Disp Technol*, 2006, 2(2): 121~129.

[9] 张天翼, 许军. *现代显示*, 2007, 73: 56~57.

[10] Sano S, Miyama T, Takatoh K, Kobayashi S. *Proceedings of SPIE*, 2006, 6135: 6135011~6135015.

[11] Xiang Y, Liu Y K, Chen Y H, Guo Y B. *Appl Phys A*, 2012, 108: 745~750.

[12] Kobayashi S, Takatoh K. *J J of Appl Phys*, 2007, 46(34): 796~797.

[13] 张天翼. 半导体纳米粒子掺杂液晶的材料、器件和机理研究. 上海, 复旦大学博士学位论文, 2009.

[14] 肖军华, 曹有名, 周彦豪. *塑料*, 2007, 36(4): 78~82.

[15] Lynch M D, Patrick D L. *Nano Lett*, 2002, 2: 1197~1201.

[16] Basu R, Iannacchione G S. *Appl Phys Lett*, 2008, 93: 1831051~18310513.

[17] Lee J J, Yamaguchi A, Alam M A, Yamamoto Y, Fukushima T. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 8490~8494.

[18] Dr G S. *Chem Phys Chem*, 2010, 11(2): 333~340.

[19] Ji Y, Huang Y Y, Rungsawang R, Eugene M T. *Adv Mater*, 2010, 22: 3436~3440.

[20] Song W H, Kinloch I A, Windle A H. *Mater and Meth*, 2003, 302: 21.

[21] Trushkevych O, Collings N, Hasan T, Scardaci V, Ferrari A C. *Appl Phys*, 2008, 41: 1~11.

[22] Chen H Y, LEE Y. *Optical Rev*, 2005, 12(3): 223~225.

[23] Abbasov M E, Carlisle G O. *Mater Sci; Mater Electron*, 2012, 23: 712~717.

[24] Basu R, Petschek R G, Rosenblatt C. *Phys Rev*, 2011, 1~4.

[25] Kamanina N V, Vasilyev P Y, Studeonov Y V I. *Appl Mech*, 2011, 38: 37~46.

[26] Chang C R, Chen W. *Mater Sci*, 2011, 1, 77~84.

[27] Park K A, Lee S M, Lee S H, Lee Y H. *J Phys Chem*, 2007, 111: 1620~1624.

- [28] 曹晖,马征,李克轩,朱思泉,杨槐. 北京科技大学学报,2009,31(11):1442~1446.
- [29] 沙拉·托合塔尔汗,郭金宝,魏杰. 信息记录材料,2010,11(6):38~47.
- [30] Kim J Y. Materials, 2009, 2: 1955~1974.
- [31] Choi Y C, Lee J W, Lee S K, Kang M S, Lee C S. Nano Technol, 2008, 19: 1~5.
- [32] Unnithan R R, Butt H, Wilkinson T D. Opt Lett, 2009, 34: 1237~1239.
- [33] Zhao Y X, Xiao Y M, Yang S L, Xu J W, Yang W. Phys Chem C, 2012, 116: 16694~16699.
- [34] Malik P, Chaudhary A, Mehra R, Raina R R. J Mole Liq, 2012, 165: 7~11.
- [35] Dierking I, Scalia G, Morale P, Llele D. Adv Mater, 2004, 16(11): 865~869.
- [36] Dierking I, Scalia G, Morales P. Appl Phys, 2005, 97(4): 0443091~0443095.
- [37] 韩相恩,徐延良,屈琦超,吴玉彬. 材料导报,2009,23(2):29~31.
- [38] Wang R R, Sun J, Gao L. J Phys Chem C, 2010, 114: 4923~4928.
- [39] Russell J W, Oh S, Larue I, Zhou O, Samulski E T. Thin Solid Films, 2006, 53~57.
- [40] Malik P, Chaudhary A, Raina K K. Asian J Chem, 2009, 21(10): 95~98.
- [41] Dolgov L, Yaroshchuk L. Coll Polym Sci, 2004, 282(12): 1403~1408.
- [42] Dioriojr N J, Fisch M R, West J W. Liq Cryst, 2002, 29(4): 589~596.
- [43] Ouskova E, Buchnev O, Reshetnyak V, Reznikov Y. Liq Cryst, 2003, 30(10): 1235~1239.
- [44] Reshetnyak V, Shelestiuk S, Sluckin T. Mole Crys Liq Cryst, 2006, 454: 201~206.
- [45] Cheon C I, Glushchenko L Li A, West J L, Reznikov Y. Adv Disp, 2006, 41~44.
- [46] Kuo C, Jeng S, Wang H, Liao C. Appl Phys Lett, 2007, 91(14): 1411031~3.
- [47] Hwang S, Jeng S, Yang C, Kuo C, Liao C. J Phys D: Appl Phys, 2009, 42(2): 0251021~6.
- [48] 靖波,陈晓,隋震鸣,王庐岩,柴永存,邱化玉. 化学学报,2006,64(13):1319~1323.
- [49] 刘桂香,金香,赵建军,韩剑锋,鲁毅. 光电子·激光,2011,22(3):392~394.
- [50] 刘桂香,金香,吴鸿业,王桂霞,鲁毅. 光谱学与光谱分析,2010,30(11):2911~2913.
- [51] Andre's, Somoza M, Sagui C, Roland C. Phys Rev, 2001: 0814031~08140314.
- [52] Jeng S, Kuo C, Wang H, Liao C. Appl Phys Lett, 2007, 91(6): 0611121~06111213.

Progressed on Nanomaterials Doped Liquid Crystal Composite Materials

ZHU Yue¹, XU Xin-yu^{1,2}, ZHOU Li¹

(1. *Department of Polymer Materials and Engineering, School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;*

2. *School of material and metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China*)

Abstract: Nanomaterials and liquid crystal materials are two excellent functional materials. Combination of nanomaterials and liquid crystal materials is of great interest due to their excellent properties. In addition to their own characterizations, the composite materials also show some new properties due to the interaction between nanomaterials and liquid crystal materials. Nanomaterials can be divided into metal nanoparticles, metal oxide nanoparticles, carbon nanotubes et al. This article describes the recent and significant development in different nanomaterials doping liquid crystal composite materials. The dispersion of nanoparticles in liquid crystals was examined. The effects of nanomaterials on the phase transition temperature of liquid crystal, photoelectric and conductive properties of the composites were investigated.

Key words: Nano materials; Liquid crystal; Composite materials; Photoelectric performance; Electrical conductivity