

石墨烯材料专题

自组装液晶性石墨烯功能材料的研究进展

刘旭影, 王永涛, 杨会歌, 杨操, 段瑞侠, 刘雪莹, 陈金周
(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 分析液晶性石墨烯功能材料的研究现状及在电子器件中的应用前景。**方法** 分别从热致液晶性石墨烯和溶致液晶性石墨烯材料的制备、表征和自组装特性等方面对目前的功能性石墨烯材料进行综述, 并系统分析石墨烯的自组装性能对其在电子器件中电学性能的影响。**结果** 石墨烯的结构对其电学性能有着重要的影响, 自组装技术实现了石墨烯的高度有序性, 提升了石墨烯的电学性能。**结论** 自组装液晶性石墨烯材料能够实现高性能的电子器件的制备, 有助于石墨烯在电子器件中的广泛应用。

关键词: 液晶; 石墨烯; 自组装; 电子器件

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0001-04

Research Progress of Self-organization Liquid Crystal Graphene-Based Functional Materials

LIU Xu-ying, WANG Yong-tao, YANG Hui-ge, YANG Cao, DUAN Rui-xia, LIU Xue-ying, CHEN Jin-zhou
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to analyze the research status of liquid crystal graphene-based functional materials and the prospects of their application in electronic devices. The current functional graphene materials were reviewed in terms of the preparation, characterization and self-assembly property of thermally-induced and lyotropic liquid crystal graphenes; and the effects of graphene self-assembly properties on the electrical properties of electronic devices were systematically analyzed and discussed. The liquid crystal graphene structure had been found to strongly affect the electrical properties. The self-assembly technology achieved the highly ordered graphenes and improved their electrical properties. The self-organization liquid crystal graphene-based functional materials can realize the preparation of high-performance electronic devices, thereby enabling their broad application in electronic devices.

KEY WORDS: liquid crystal; graphene; self-organization; electronic devices

自 2004 年英国曼彻斯特大学的物理学家安德烈·海姆和康斯坦丁·诺沃肖洛夫从石墨中成功剥离出单层石墨烯以来, 这种先进的二维材料可以单独存在的预言便被证实^[1]。其后的大量研究结果表明, 石墨烯不仅具备特异的光电学性能, 可应用于柔性电子、有机太阳能电池等方面, 且具备超高强度(弹性模量达到 1 TPa), 能够用于复合材料的增强和增韧^[2]。这些特性和应用价值使得石墨烯受到物理、材料和电子器件领域研究者的关注。这些研究所用到的石墨烯绝大部分都通过机械或液相剥离的方法得到, 尺寸和性能差异较大, 稳定性也有待改善, 从而使得如何制备

高质量石墨烯功能材料成为目前的研究焦点^[3-8]。

液晶自组装是一种实现材料长程有序微结构的有效手段, 并能明显改善和提高材料宏观尺度的光电性能^[9]。近年来的研究表明, 将液晶自组装性能引入石墨烯能够实现对其结构的调控、优化以及性能的改善。特别是在利用自组装方式制备和表征长程有序的石墨烯基液晶材料, 及其相应的电子器件应用方面, 包括薄膜晶体管、发光二极管和太阳能电池, 研究人员已经取得了诸多进展^[10-13]。文中将结合这些最新的研究进展, 对自组装液晶石墨烯功能材料及其在电子器件上的潜在应用作出综述和展望。

收稿日期: 2017-04-17

基金项目: 河南省首批自然科学基金(162300410261); 郑州大学优青发展基金(F0001182)

作者简介: 刘旭影(1985—), 男, 博士, 郑州大学副教授, 主要研究方向为可印刷功能电子材料与器件。

1 “自下而上”制备热致石墨烯基液晶

热致液晶是一类晶体构型对温度敏感的化合物,在一定温度区间既具有液体的流动性,也具有晶体的各向异性,而其分子结构特点在于包含一个或多个刚性核和数条柔性烷基侧链^[14]。以丰富的石墨烯基元为中心的刚性核,通过化学合成方法引入外围侧链,“自下而上”地构筑分子性液晶材料不仅扩充了人们对液晶材料的认识,而且对这些材料的光、电、磁和力学研究进一步开阔了人们在软物质领域的视野。

1.1 热致石墨烯基液晶

石墨烯基液晶分子的制备往往通过利用三氯化铁、三氯化铝或三氟甲磺酸铜等路易斯酸对聚苯撑的脱氢环化实现^[15]。这一过程使得原本非共面的聚苯撑分子在脱氢后成为平面型盘状分子,其盘状核可以容纳多达 220 个碳原子,而且可以接受不同类型的柔性侧链修饰,获得非常丰富的盘状液晶相^[16],见图 1。该方法已经广泛应用于液晶性石墨烯基分子的制备,例如六苯并蒽类液晶,通过自组装可形成石墨烯纳米带^[17]、石墨烯纳米笼^[18]和石墨烯基双层纳米管^[19]。

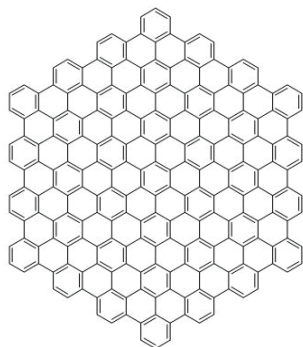


图 1 石墨烯基液晶分子中心核

Fig.1 The central core of a graphene-based liquid crystal molecule

1.2 热致石墨烯基液晶相转变

向列相液晶是最简单的液晶类型。在向列相液晶中,液晶分子仅有方向有序性,没有位置有序性。对于石墨烯基盘状分子而言,向列相往往由单一类型的盘状分子形成,在短轴方向,这些分子可以自由平移,而在长轴方向上,分子间相互平行^[20],见图 2。盘状分子由于较强的分子间相互作用,它们能够首先形成分子柱状堆叠,而后进一步形成方向有序的柱状向列相^[21]。尽管柱状向列相中,分子柱仅有方向有序性,没有位置有序性,但是已经呈现出了对柱内电荷传输的促进作用^[22]。此外,极少数的石墨烯基液晶也可形成层状向列相,这种相主要取决于分子间的聚集作用^[23]。一旦分子聚集,且具备方向有序性,就能形成典型的层状向列相。



图 2 石墨烯基液晶向列相

Fig.2 Nematic phase of graphene-based liquid crystals

柱状液晶相是石墨烯基盘状液晶的高次液晶相,主要包括六方柱状相和四方柱状相。在柱状液晶相中,石墨烯基液晶分子具备二维有序性,即方向有序和位置有序。六方柱状相和四方柱状相的主要差异在于前者中的分子几乎相互平行排列,而后者柱内分子具有一个倾斜角。许多石墨烯液晶能够在不同的温度区间实现从六方相向四方相转变,而大多数分子则可以通过改变烷基侧链的长度或者类型来实现。需要提到的是,由于石墨烯分子的结构和取代基的不同,导致分子与基板的相互作用力不同,这一相互作用力能够用于诱导盘状液晶柱状结构的排列和取向,以实现平行或垂直于基板平面的液晶相结构^[24]。

1.3 基于热致石墨烯基液晶的电子器件

石墨烯液晶能够形成柱状相,为电荷传输提供一条一维路径,如 Mullen 等报道作为石墨烯基元的六苯并蒽类化合物在液晶相呈现出高速空穴传输能力,迁移率高达 $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ^[25]。石墨烯基元液晶在电子器件应用方面获得了极大关注,特别是在有机薄膜晶体管、有机发光二极管和有机体异质结太阳能电池领域。基于对液晶柱状相的讨论,当盘状液晶形成平行于基板的柱状相时,电荷的传输方向也平行于基板,因此可以用于制备有机薄膜晶体管中的有源层,见图 3^[26]。当盘状分子的柱状结构垂直于基板平面时,一维的传输通道可以在上下基板间传输电荷,因此适用于有机发光二极管和有机太阳能电池^[27],首个利用石墨烯基液晶制备的太阳能电池呈现出 2% 的转化效率^[28]。经过对分子取向的改善,柱内的电荷传输能力有所提高,最近 Ozaki 等利用液晶自组装,实现了石墨烯基 p 型半导体材料的高度取向,使转换效率提升至 4.9%,并声称这一效率还有望获得进一步突破^[29]。

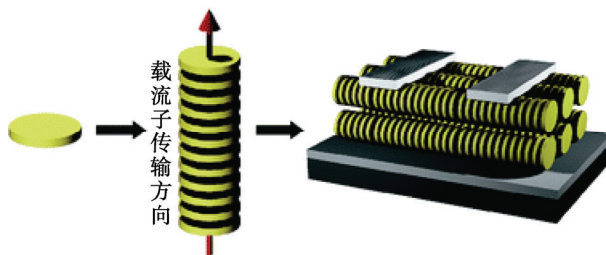


图 3 石墨烯基液晶在薄膜晶体管中的应用

Fig.3 The application of graphene-based liquid crystals in the thin-film transistor

2 “自上而下”构筑溶致液晶性石墨烯

氧化石墨烯(GO)通常被用作制备大面积碳基功能材料的前驱体,因此构筑能够可控取向性的氧化石墨烯将能够极大地提升其功能性和可用价值^[30]。特别随着化学还原技术的进步,将液晶性GO还原成石墨烯能够进一步获得电、热和力学性能优良的碳基功能材料^[31]。溶致液晶性石墨烯(LC-GO)的制备多采用溶液法,即溶致液晶,因此在制备过程中,首先需要考察GO的结构特征是否满足Onsager模型,该模型对液晶结构基元的长、宽和溶液质量分数提出了关系公式^[32]。基于该模型,研究人员已经实现了不同尺度GO的液晶自组装。

2.1 石墨烯液晶相

Gao等在LC-GO方面作出了许多开创性工作^[33—35],通过溶液分散制备了单层GO,并发现其呈现向列相,为液相制备大面积取向性石墨烯提供了一条可行路径。另外,Gao等也制备了手性LC-GO,并通过化学还原制备了石墨烯纤维,呈现出高电导和良好的力学性能。

Dan等^[36]发现即使在水相中,大尺寸(长宽比大于1000)的LC-GO也能够展示出液晶相转变;随着质量分数的增高,这种LC-GO从各向同性相,先转变为一个双相体系,然后进入典型的盘状向列相,并且在数百微米尺寸上没有出现缺陷。与此相对应的是,Jalili等^[37]研究了氧化石墨烯在有机溶剂中的自组装及其相转变特性,发现这种经液晶相自组装的GO能够用于对单壁碳纳米管的取向和排列,进而在三维尺度上实现纳米结构的构筑。

2.2 LC-GO的刺激响应

液晶类物质因为具备一定的流动性和光电磁响应,所以在电子器件中获得了诸多应用,如液晶显示器、液晶光学补偿膜和液晶智能窗帘等。近年来在LC-GO方面的研究表明,液晶类物质能够对外界环境刺激产生响应,有望在传感器方面获得应用。

Kim等^[38]的相关工作表明,在纳米颗粒或高分子添加剂存在的情况下,LC-GO仍然能够保持液晶相,并且LC-GO的取向能够通过外加磁场和机械形变加以调控。这一发现有助于推动石墨烯功能纳米复合材料在储能方面的应用。Guo等^[32]研究了LC-GO的水合效应,并发现在干燥过程中,该LC-GO能够形成折叠状态,一旦再与水结合,便又重新展开。这个发现有助于进一步研究其在可控缓释、动态空间填充和封装方面的应用。尽管已经有一些关于LC-GO在电泳和水电解方面的报道,但是对于LC-GO在光电响应方面的研究却很少,因此Song等^[39]考察了LC-GO在光电开关方面的应用可行性,发现通过施加较低的

电场可以实现LC-GO在宏观尺度上的有序排列,并且获得了极其高的克尔系数。特别是随着液相剥离制备石墨烯技术的发展^[40],石墨烯基宏观电极的开发和面积无缺陷石墨烯的制备将成为可能。

3 结语

无论是通过“自下而上”还是“自上而下”方式制备液晶性石墨烯功能材料,其目的都在于利用自组装实现材料结构的有序性和性能的优化。在未来,更多未知结构的液晶性石墨烯材料将被制备出来,以满足人们在电子器件制备过程中对材料的光、电和磁等性能的要求。此外,对于热致石墨烯液晶而言,较低的相转变温度和较高的热稳定性同样备受关注,而溶致石墨烯液晶的尺寸均匀性则是亟待解决的问题。最后,液晶石墨烯在薄膜晶体管、有机发光二极管和太阳能电池的应用尽管已经表现出了优良的性能,但其实际应用还需克服许多技术和理论难题。

参考文献:

- [1] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. *Science*, 2004(6): 666—669.
- [2] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H, et al. Graphene-Based Composite Materials[J]. *Nature*, 2006(2): 282—286.
- [3] GEIM A K. Graphene: Status and Prospects[J]. *Science*, 2009(4): 1530—1534.
- [4] WANG D, KOU R, CHII D, et al. Ternary Self-assembly of Ordered Metal Oxide-graphene Nanocomposites for Electrochemical Energy Storage[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(3): 1587—1595.
- [5] VICKERY J L, PATIL A J, MANN S. Fabrication of Graphene-Polymer Nanocomposites With High-Order Three-Dimensional Architectures[J]. *Advanced Materials*, 2010, 21(22): 2180—2184.
- [6] TUNG V C, ALLEN M J, YANG Y, et al. High-throughput Solution Processing of Large-scale Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2009, 4(1): 25—29.
- [7] LI X, CAI W, AN J, et al. Large-area Synthesis of High-quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils[J]. *Science*, 2009(2): 1312—1314.
- [8] PUTZ K W, COMPTON O C, PALMERI M J, et al. High-Nanofiller-Content Graphene Oxide-Polymer Nanocomposites via Vacuum-Assisted Self-Assembly[J]. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20(19): 3322—3329.
- [9] PERCEC V, GLODDE M, BERA T K, et al. Self-Organization of Supramolecular Helical Dendrimers into Complex Electronic Materials[J]. *Nature*, 2002(9): 384—387.

- [10] BLAKE P, BRIMICOMBE P D, NAIR R R, et al. Graphene-Based Liquid Crystal Device[J]. *Nano Letters*, 2008(8): 1704—1708.
- [11] XU Z, GAO C. Graphene Chiral Liquid Crystals and Macroscopic Assembled Fibres[J]. *Nature Communications*, 2011(2): 571—579.
- [12] BEHABTU N, LOMEDA J R, GREEN M J, et al. Spontaneous High-Concentration Dispersions and Liquid Crystals of Graphene[J]. *Nature Nanotechnology*, 2010(5): 406—411.
- [13] SHIVANANDAREDDY A B, KRISHNAMURTHY S, LAKSHMINARAYANAN V, et al. Mutually Ordered Self-Assembly of Discotic Liquid Crystal-Graphene Nanocomposites[J]. *Chemical Communications*, 2014(5): 710—712.
- [14] DEMUS D, LENARY LECTURE. One Hundred Years of Liquid-Crystal Chemistry: Thermotropic Liquid Crystals with Conventional and Unconventional Molecular Structure[J]. *Liquid Crystals*, 1989(5): 75—110.
- [15] CHANDRASEKHAR S, RANGANATH G S. Discotic Liquid Crystals[J]. *Reports on Progress in Physics*, 1990, 53(1): 57—84.
- [16] TOBIAS W, WURZBACH I, KIRRES J, et al. Discotic Liquid Crystals[J]. *Chemical Reviews*, 2015(6): 1139—1241.
- [17] YANG X Y, DOU X., ROUHANIPOUR A, et al. Two-Dimensional Graphene Nanoribbons[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008(3): 4216—4217.
- [18] WATSON M D, FRANK J, SEVERIN N, et al. A Hexa-peri-hexabenzocoronene Cyclophane: An Addition to the Toolbox for Molecular Electronics[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004(6): 1402—1407.
- [19] YOHEI Y, ZHANG G X, JIN W S, et al. Ambipolar-transporting Coaxial Nanotubes with a Tailored Molecular Graphene-Fullerene Heterojunction[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009(6): 51—56.
- [20] HARALD E, HESS S. Viscosity Coefficients of Partially Aligned Nematic and Nematic Discotic Liquid Crystals[J]. *Physical Review E*, 1995(1): 2203—2212.
- [21] CHANDRASEKHAR S. Discotic Liquid Crystals: A Brief Review[J]. *Liquid Crystals*, 1993(14): 3—14.
- [22] BUSHBY R J, OWEN R L. Discotic Liquid Crystals 25 Years[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002(7): 343—354.
- [23] BISOYI H K, KUMAR S. Discotic Nematic Liquid Crystals: Science and Technology[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010(9): 264—285.
- [24] PISULA W, FENG X L, MULLN K. Charge-Carrier Transporting Graphene-Type Molecules[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 23(3): 554—567.
- [25] CRAATS A M, WARMAN J M, FECHTENKOTTER A, et al. Record Charge Carrier Mobility in A Room-Temperature Discotic Liquid-Crystalline Derivative of Hexabenzocoronene[J]. *Advanced Materials*, 1999, 11(17): 1469—472.
- [26] DEIBEL C, JANSSEN D, HEREMANS P, et al. Charge Transport Properties of a Metal-Free Phthalocyanine Discotic Liquid Crystal[J]. *Organic Electronics*, 2006(7): 495—499.
- [27] ECCGER J, FARIA G C, BOCK H, et al. Order Induced Charge Carrier Mobility Enhancement in Columnar Liquid Crystal Diodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013(5): 935—943.
- [28] SCHMIDT-MENDE L, FECHTENKOTTER A, MULLEN K, et al. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics[J]. *Science*, 2001(3): 1119—1122.
- [29] DAO Q D, WATANABE K, ITANI H, et al. Octahexyltetraabenzotriazaporphyrin: A Discotic Liquid Crystalline Donor for High-Performance Small-Molecule Solar Cells[J]. *Chemistry Letters*, 2014(3): 1761—1763.
- [30] DREYER D R, PARK S J, CHRISTOPHER W B, et al. The Chemistry of Graphene Oxide[J]. *Chemical Society Reviews*, 2010(9): 228—240.
- [31] EDA G, FANCHINI G, CHHOWALLA M. Large-Area Ultrathin Films of Reduced Graphene Oxide as A Transparent and Flexible Electronic Material[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008(3): 270—274.
- [32] GUO F, KIM F, HAN T H, et al. Hydration-Responsive Folding and Unfolding in Graphene Oxide Liquid Crystal Phases[J]. *ACS Nano*, 2011(5): 8019—8025.
- [33] ZHEN X, GAO C. Aqueous Liquid Crystals of Graphene Oxide[J]. *ACS Nano*, 2011(5): 2908—2915.
- [34] ZHEN X, GAO C. Graphene Chiral Liquid Crystals and Macroscopic Assembled Fibres[J]. *Nature Communications*, 2011(2): 571—579.
- [35] ZHEN X, GAO C. Graphene in Macroscopic Order: Liquid Crystals and Wet-Spun Fibers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2014(7): 1267—1276.
- [36] DAN B, BEHABTU N, MARTINEZ A, et al. Liquid Crystals of Aqueous, Giant Graphene Oxide Flakes[J]. *Soft Matter*, 2011(7): 154—159.
- [37] JALILI R, ABOUTALEBI S H, ESRAFILZADEH D, et al. Organic Solvent-Based Graphene Oxide Liquid Crystals: A Facile Route toward the Next Generation of Self-Assembled Layer-by-Layer Multifunctional 3D Architectures[J]. *ACS Nano*, 2013(7): 3981—3990.
- [38] KIM J E, HAN T H, LEE S H, et al. Graphene Oxide Liquid Crystals[J]. *Angewandte Chemie*, 2011, 50(13): 3043—3047.
- [39] SHEN T Z, HONG S H, SONG J K. Electro-Optical Switching of Graphene Oxide Liquid Crystals with an Extremely Large Kerr Coefficient[J]. *Nature Materials*, 2014(13): 394—399.
- [40] HERNANEZ Y, NICOLASI V, LOTYA M, et al. High-yield Production of Graphene by Liquid-Phase Exfoliation of Graphite[J]. *Nature Nanotechnology*, 2008, 3(9): 563—568.