

УДК 532.783

*A. С. Сонин, Н. А. Чурочкина, А. В. Казначеев, А. В. Голованов*

### ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ СОЕДИНЕНИЙ УГЛЕРОДА

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН  
ул. Вавилова, 28, 119991 Москва, Россия. E-mail: son@ineos.ac.ru

*Обзор посвящен современному состоянию исследований лиотропных жидких кристаллов соединений углерода – водных и органических дисперсий нанотрубок и соединений графена. Рассмотрены методы получения дисперсий, фазовое разделение и фазовые переходы, физико-химические свойства, влияние течения сдвига и электрических и магнитных полей на свойства дисперсий.*

**Ключевые слова:** *графит, оксид графита, графен, оксид графена, коллоидные дисперсии, минеральные жидкие кристаллы, фазовые переходы, нематические, смектические, столбчатые фазы, электрооптика, магнитооптика.*

DOI: 10.18083/LCAppl.2017.3.5

*A. S. Sonin, N. A. Churochkina, A. V. Kaznacheev, A. V. Golovanov*

### LIQUID CRYSTALS OF CARBON COMPOUNDS

Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds,  
Russian Academy of Sciences,  
28 Vavilov St., Moscow, 119991, Russia. E-mail: son@ineos.ac.ru

*The review is devoted to the current state of research of lyotropic liquid crystals of carbon compounds – aqueous and organic dispersions of nanotubes and graphene compounds. Methods for obtaining dispersions, phase separation and phase transitions, physical and chemical properties, influence of shear flow and electric and magnetic fields on dispersion properties are considered.*

**Key words:** *graphite, graphite oxide, graphene, graphene oxide, colloidal dispersions, mineral liquid crystals, phase transitions, nematic phase, smectic phase, columnar phase, electrooptics, magnetooptics.*

## Введение

В последние двадцать лет интенсивно развивается новый тренд в области жидких кристаллов (ЖК) – изучение лиотропных водных и органических дисперсий неорганических соединений. Этот класс сейчас принято называть минеральными ЖК на том основании, что очень часто дисперсной фазой здесь являются частички нано- и микро размеров соединений, являющихся природными минералами.

Среди этих минеральных ЖК особое место занимают дисперсии соединений углерода. Это, прежде всего, углеродные нанотрубки, графен и его соединения. Они являются весьма перспективными материалами для многих областей науки и техники, а их дисперсии широко используются для получения хорошо ориентированных (течением, электрическими и магнитными полями) твердых образцов.

В начале нашего века было показано, что эти дисперсии обладают ЖК-свойствами. Это не было неожиданным, так как углеродные нанотрубки, графен и его соединения являются анизотрическими частицами, такими же, как дисперсные фазы классических минеральных ЖК, а именно, пятиокись ванадия, гиббсит, глины и т. п. Однако тут есть и специфика: ЖК углерода – это дисперсии одноатомных соединений и поэтому связь специфических ЖК-свойств этих дисперсий со строением и химическим поведением дисперсной фазы в этом случае более прозрачна и решается гораздо более определенно. Однако успехов в решении этой проблемы пока явно недостаточно.

Настоящий обзор является продолжением уже опубликованного недавно в этом журнале обзора «Успехи в изучении неорганических лиотропных жидких кристаллов» [1]. Рассмотрены методы получения дисперсий соединений углерода, фазовое разделение и фазовые переходы, физико-химические свойства, влияние течения сдвига и электрических и магнитных полей на свойства этих дисперсий.

Целью обзора является обратить внимание жидкокристаллических на новые перспективные объекты изучения и применения, открывающие новые горизонты углубленного понимания главной проблемы – природы ЖК.

## Углеродные нанотрубки

Углеродные нанотрубки как новые технологические материалы с уникальными свойствами сейчас широко изучаются. Их уже применяют в электронике, материаловедении и биологии. Многие методы получения и применения углеродных нанотрубок так или иначе связаны с их ЖК-дисперсиями (см. обзоры [2–6]). Интересно отметить, что за два года до открытия в этих дисперсиях ЖК-фаз они были предсказаны теоретически с использованием классических методов, разработанных для построения фазовых диаграмм ЖК [7].

### Однослойные нанотрубки

Нематическая фаза в дисперсии однослойных нанотрубок была обнаружена в 2004 г. Ее получали весьма сложным способом [8]. Сначала получали гель сополимеризацией N-изопропил-акриламида и N, N'-метиленабисакриламида в водной среде при 22 °С в присутствии инициатора персульфата аммония и ускорителя реакции N, N, N', N'-тетраметилэтилендиамина. В этот гель добавляли водную дисперсию однослойных нанотрубок с поверхностно-активным веществом (ПАВ) и продолжали сополимеризацию. По ее окончании в гелевые смеси добавляли буфер *Trizma* и нагревали до 50 °С. При этой температуре полимерная сетка становилась гидрофобной, гель сжимался и вытеснял воду. В результате получалась смесь, состоящая из нанотрубок в геле. Нанотрубки имели длину  $516 \pm 286$  нм.

Гель показывал типичные нематические текстуры при концентрации нанотрубок 3,3 мг/мл (рис. 1).

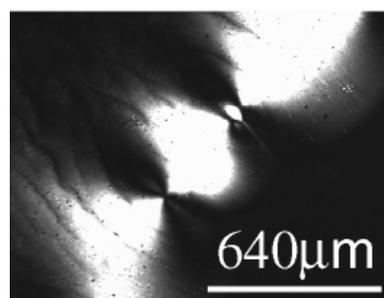


Рис. 1. Типичная нематическая текстура геля однослойных нанотрубок с дисклинацией  $\pm \frac{1}{2}$  [8]

Fig. 1. A typical nematic gel texture of single-walled nanotubes with disclination  $\pm \frac{1}{2}$  [8]

На ориентированных образцах удалось измерить концентрационную зависимость параметра порядка – измерялось отношение интенсивностей прошедшего света, поляризованного по направлению ориентации нанотрубок и в перпендикулярном направлении. Эти результаты приведены на рис. 2.

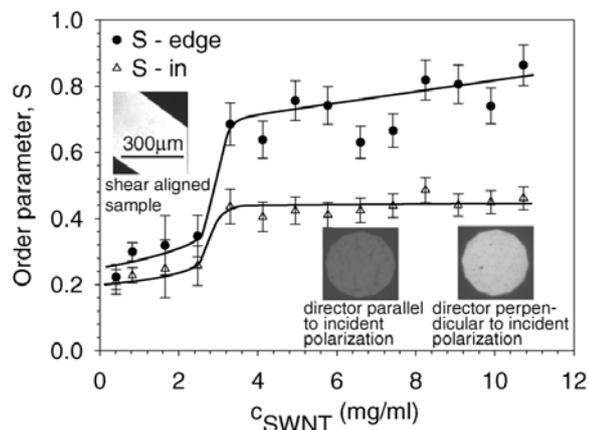


Рис. 2. Зависимость параметра порядка от концентрации нанотрубок в геле [8]

Fig. 2. Dependence of the order parameter on the concentration of nanotubes in the gel [8]

Были измерены параметры порядка на краях и в центре образца. Они существенно отличались – параметр порядка вблизи поверхности был значительно больше параметра порядка, измеренного в центре образца. Это говорит о том, что нанотрубки испытывают сильное взаимодействие с поверх-

ностью. Вторая особенность – наличие упорядочения, хотя и слабого, в изотропной фазе. В нематической фазе в центре образца параметр порядка примерно 0,4, что говорит о возможной агрегации нанотрубок в геле, что препятствует возможной их ориентации.

В работе [9] было проведено исследование дисперсии нанотрубок в 102 % серной кислоте (избыток  $\text{SO}_3$ ). Для приготовления образцов использовался метод фазового разделения.

При концентрации 0,1 об. % дисперсия переходит в двухфазную (изотроп – нематик) область, в которой нематическая фаза сформировалась в виде нитей. Нематическая фаза формируется в диапазоне концентраций 3,5–5,1 об. %. Она показывала нитевидную текстуру с дефектами (рис. 3).

Подробные исследования [10–12] были проведены на дисперсиях однослойных нанотрубок в смеси 102 % серной и хлорсульфоновой кислоты. Дисперсии осторожно перемешивали магнитной мешалкой в течение 72 часов. Затем образцы центрифугировали со скоростью 5100 об./мин. Фазовая диаграмма этой дисперсии показала, что ЖК-фаза образуется в довольно узком диапазоне концентраций нанотрубок от 0,14 до 0,11 (объемные доли) и преимущественно в присутствии хлорсульфоновой кислоты. Эта фаза состоит из двухпреломляющих нанонитей (авторы называют их образно «спагетти»), которые могут течь и сливаться в большие области. При этом чем больше кислотность, тем эти области более крупные и с меньшим количеством дефектов.

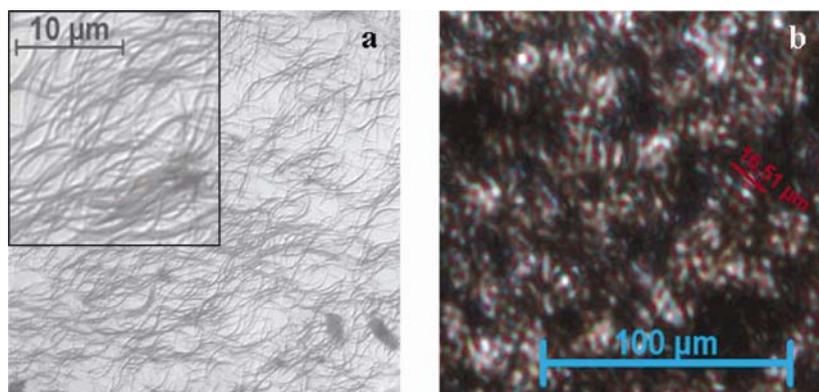


Рис. 3. Текстуры дисперсии однослойных нанотрубок с концентрацией 4 мас. % в серной кислоте: а – изотропная фаза с концентрацией 0,25 мас. %, б – нематическая фаза с концентрацией 4 мас. % [9]

Fig. 3. Textures of dispersion of single-walled nanotubes with a concentration of 4 wt. % in sulfuric acid: а – isotropic phase with a concentration of 0,25 wt.%, б – nematic phase with a concentration of 4 wt. % [9]

В работе [10] была изучена вязкость дисперсии. Экспериментальные результаты приведены на рис. 4, где хорошо видно, что переход в нематическую фазу происходит в интервале между максимумом и минимумом вязкости в указанном выше интервале концентраций нанотрубок.

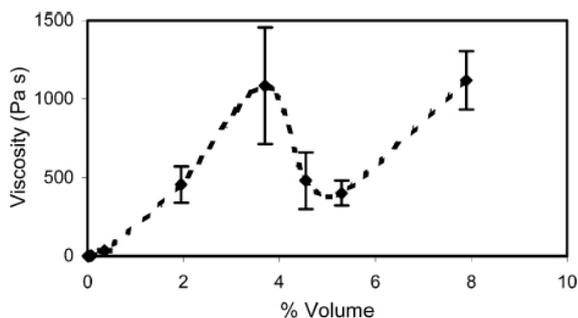


Рис. 4. Зависимость вязкости от концентрации дисперсии однослойных нанотрубок в серной кислоте [10]

Fig. 4. Dependence of viscosity on the concentration of single-walled nanotubes in sulfuric acid [10]

Сопоставление этих экспериментальных результатов с известными теориями [13–17] говорит о том, что поведение дисперсии однослойных углеродных нанотрубок в суперкислотах определяется конкуренцией короткодействующего отталкивания и дальнедействующего притяжения.

Особая тема – это короткие нанотрубки нематической фазы. Дело в том, что длинные нанотрубки очень трудно образуют упорядоченные фазы, так как в процессе ориентации они изгибаются и ломаются. Как показано в работе [18], короткие нанотрубки лишены этого недостатка. Их получали в водных дисперсиях солей желчных кислот, представляющих собой короткие амфифильные и асимметричные соединения. Эти дисперсии подвергались длительной ультразвуковой обработке и центрифугированию (рис. 5), в результате чего нанонити превратились в короткие нанотрубки.

Такие нанотрубки в дисперсии при концентрации 3 мас. % дают изотропную фазу, в интервале 3–5 мас. % образуют двухфазную область, а при концентрации выше 5 мас. % – нематическую фазу. Для выбора оптимальных условий максимального упорядочения нанотрубок в нематической фазе были измерены зависимости параметра порядка образцов дисперсии от времени обработки

ультразвуком и центрифугирования. Результаты приведены на рис. 6. Параметр порядка вычислялся из данных спектров комбинационного рассеяния в поляризованном свете.

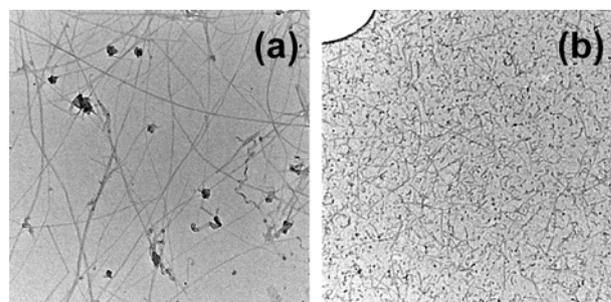


Рис. 5. Электронные микрофотографии дисперсии однослойных нанотрубок в водном растворе солей желчных кислот:

- a* – после ультразвуковой обработки в течение 30 мин и центрифугирования в течение 45 мин.,
  - b* – после ультразвуковой обработки в течение 3 ч и центрифугирования в течение 3 ч.
- Размер изображений 1,5 × 1,5 мкм [18]

Fig. 5. Electronic microphotographs of dispersion of single-walled nanotubes in aqueous solution of bile salts: *a* – after ultrasonic treatment for 30 min. and centrifugation for 45 min., *b* – after ultrasonic treatment for 3 hours and centrifugation for 3 hours. Image size 1,5x1,5 microns [18]

Хорошо видно, что исходная дисперсия, не обработанная ультразвуком, имела параметр порядка всего 0,3 потому, что состояла из нанонитей, как показано на левой вставке. После трехчасовой обработки параметр порядка увеличивался до 0,45. Такой же параметр порядка наблюдался после длительного центрифугирования. Эти значения параметра порядка являются типичными для большинства ЖК.

В продолжение этого исследования было показано [19], что электропроводность образцов, полученных механическим сдвигом, хорошо коррелирует с параметром порядка – с ростом параметра порядка электропроводность растет.

Эти дисперсии в двухфазной области показывают тактоиды – зародыши нематической фазы в виде капель веретенообразной формы (рис. 7) [18, 20].

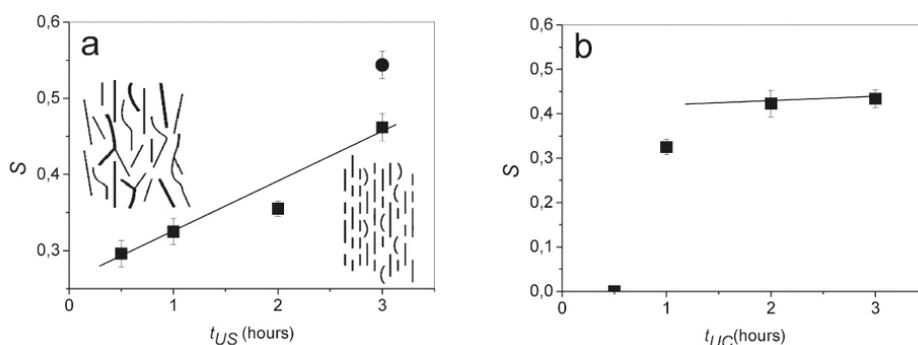


Рис. 6. Зависимость параметра порядка дисперсии однослойных нанотрубок от времени обработки ультразвуком и центрифугирования в течение 1 ч при 210 000 g (a) и от времени центрифугирования и обработки ультразвуком в течение 2 ч (b). Черный кружок показывает параметр порядка после центрифугирования в течение 45 мин [18]

Fig. 6. Dependence on the order parameter of the dispersion of single-walled nanotubes on the sonication time and centrifugation for 1 hour at 210000 g (a) and on the centrifugation time and sonication for 2 hours (b). The black circle shows the order parameter after centrifugation for 45 min [18]

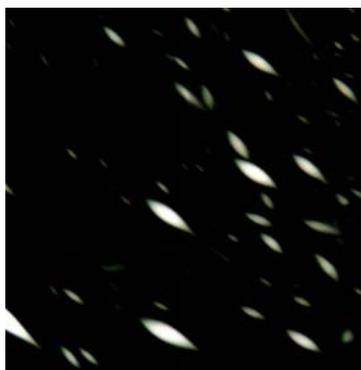


Рис. 7. Тактоиды в дисперсии однослойных нанотрубок в водном растворе солей желчных кислот. Средние размеры 97×100 мкм [18]

Fig. 7. Tactoids in the dispersion of single-walled nanotubes in an aqueous solution of bile salts. The average size is 97×100 microns [18]

Анализ формы тактоидов позволил вычислить их поверхностную свободную энергию и ее отношение к поверхностному натяжению. Оно оказалось около четырех, что значительно больше, чем для тактоидов других минеральных ЖК. Кроме того, в исследованных тактоидах поле директора однородно, а не биполярно, как в случае других ЖК.

Однослойные нанотрубки образуют нематические дисперсии не только в водных растворах солей желчных кислот, но и в  $\gamma$ -бутиролактоне [21], и в галуриновой кислоте [22]. И уже совсем удивительно, что однослойные нанотрубки обра-

зуют нематическую фазу в воде, в которую добавлена неприродная дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК) [23]. Последняя действует как ПАВ, препятствуя образованию агрегатов нанотрубок.

Дисперсию получали ультразвуковым перемешиванием водного раствора ДНК, в который добавлялись нанотрубки. Полученные образцы изучались методом поляризационной оптической микроскопии (ПОМ). На рис. 8 приведена фазовая диаграмма этой дисперсии. Видно, что до концентрации 2 мас. % дисперсия изотропна.

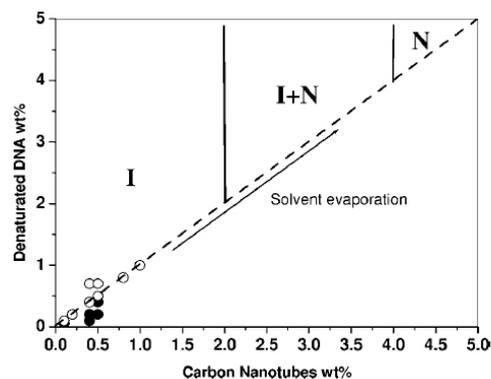


Рис. 8. Фазовая диаграмма дисперсии однослойных нанотрубок в водном растворе ДНК. Ниже пунктирной линии наблюдалась агрегация нанотрубок в результате испарения растворителя при озвучивании [23]

Fig. 8. Phase diagram of the dispersion of single-walled nanotubes in an aqueous solution of DNA. Below the dashed line, aggregation of nanotubes was observed as a result of evaporation of the solvent during sonication [23]

При больших концентрациях существует двухфазная область, которая при 4 мас. % переходит в нематическую фазу, текстура которой показана на рис. 9.

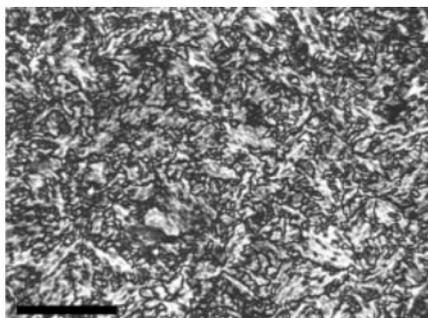


Рис. 9. Шлирен-текстура нематической фазы дисперсии нанотрубок в водном растворе ДНК. Масштаб 50 мкм [23]

Fig. 9. Schlieren- texture of the nematic phase of the dispersion of nanotubes in an aqueous solution of DNA.

The scale is 50 microns [23]

#### Многослойные нанотрубки

Нематическую фазу в дисперсии многослойных нанотрубок в воде обнаружили английские ученые в 2003 г. [24]. Дисперсии готовились обычным образом при pH = 3,0 и 24 °С. Дисперсная фаза содержала нанотрубки средней длины 735 нм и средней толщины 25 нм. Нематическая фаза образовалась при критической концентрации 4,3 об. %. Типичная текстура при концентрации 4,8 об. % показана на рис. 10.

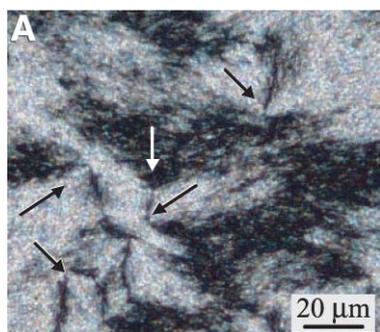


Рис. 10. Шлирен-текстуры дисперсии многослойных нанотрубок в воде при концентрации 4,8 об. %: стрелками показаны дисклинации. Метод ПОМ [24]

Fig. 10. Schlieren-textures of the dispersion of multilayer nanotubes in water at concentration of 4,8 vol. %: arrows indicate disclinations. POM method [24]

Они же провели подробные исследования этих дисперсий [25–27]. Изучалось влияние размеров нанотрубок на текстуры и дисклинации. Для этой цели были изготовлены три дисперсии A, B и C, содержащие нанотрубки разного размера – короткие и длинные: A–13 и 808 нм, B–31 и 739 нм, C–67 и 1860 нм. На рис. 11 показаны типичные текстуры этих дисперсий, полученных методами ПОМ и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

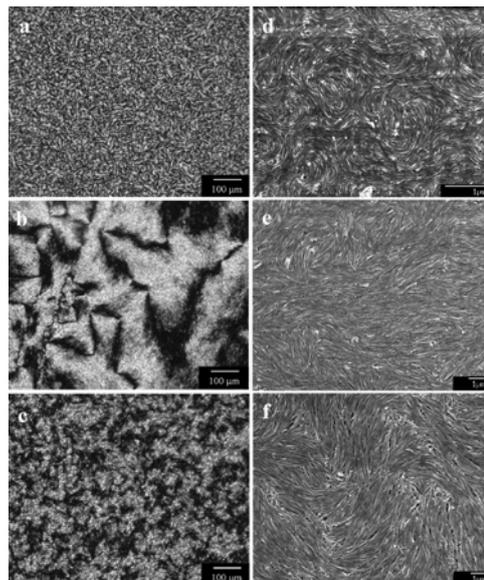


Рис. 11. Текстуры дисперсии многослойных нанотрубок разного размера в воде:

a – дисперсия A, концентрация 3,6 об. %, метод ПОМ, d – та же высушенная дисперсия, метод СЭМ; b – дисперсия B, концентрация 5,3 об. %, метод ПОМ, e – та же высушенная дисперсия, метод СЭМ; c – дисперсия C, концентрация 6,8 об. %, метод ПОМ, f – та же высушенная дисперсия, метод СЭМ [25]

Fig. 11. Textures of dispersion of multilayer nanotubes of different sizes in water:

a – dispersion A, concentration 3,6 vol. %, POM method; d – the same dried dispersion, SEM method, b – dispersion B, concentration 5,3 vol. %, POM method, e – the same dried dispersion, SEM method; c – dispersion C, concentration 6,8 vol. %, POM method, f – the same dried dispersion, SEM method [25]

Хорошо видно, что, несмотря на одинаковые способы однородной ориентации, во всех дисперсиях по данным ПОМ и СЭМ, их текстуры различны из-за разных размеров нанотрубок. Дисперсия A, состоящая из коротких и длинных нанотрубок,

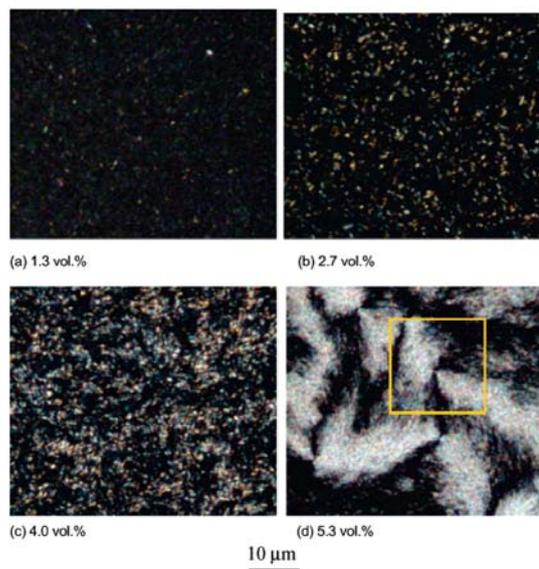
показывает так называемую «плотную» текстуру, типичную для полимерных нематиков. Но она существенно отличается от дисперсии *B*, которая состоит из нанотрубок примерно такой же длины, но почти в три раза более толстых. Эта типичная шлирен-текстура с многочисленными дисклинациями. Наконец, дисперсия *C* содержит толстые и длинные нанотрубки, и ее текстура кажется промежуточной между двумя предыдущими текстурами.

Текстуры высушенных образцов, показанных на рис. 11, позволяют изучать структуру дисклинаций дисперсий. Для дисперсия *A* характерно наличие дисклинаций  $\pm 1$ , формируемых деформацией продольного изгиба нанотрубок. Плотность дисклинаций в этом случае высока  $\sim 1,7 \times 10^5 \text{ мм}^{-2}$ . В то же время для дисперсий *B* и *C* характерны дисклинации  $\pm \frac{1}{2}$ . Они формируются деформацией поперечного изгиба, и их плотность в 10 раз меньше, чем в дисперсии *A*.

Изучалось влияние полидисперсности на фазовые переходы [26]. Исходный материал представлял собой многослойные нанотрубки диаметром 5–10 нм и длиной от 20 до нескольких сотен нанометров. Для улучшения диспергирования в воде эти нанотрубки обрабатывались смесью концентрированной серной и азотной кислот и ультразвуком при 50 °С 24 ч (образец *A*) и 12 ч (образец *B*). Кислотность дисперсии поддерживалась в узком интервале  $\text{pH} = 3\text{--}3,5$ . Оба образца имели различную полидисперсность (*A*–1,19, *B*–1,67), что привело к заметному различию в поведении при фазовых переходах.

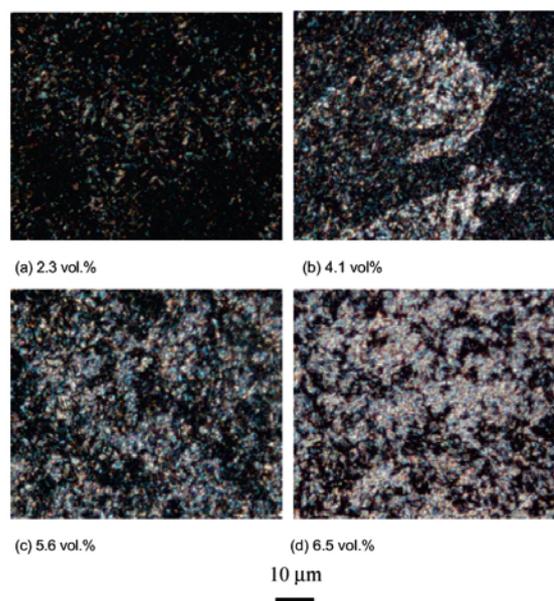
На рис. 12 показаны текстуры образца *A*. При концентрации ниже 1 об. % он является изотропным. Когда концентрация повышалась, появлялись небольшие двупреломляющие области, как показано на рис. 12, *a*. По мере увеличения концентрации росли размеры и объемные доли этих двупреломляющих областей (рис. 12, *b*). При концентрации 4 об. % (рис. 12, *c*) эти области уже занимали значительный объем, но в целом образец еще был изотропным – двухфазная область. И, наконец, при концентрации 5,3 об. % (рис. 12, *d*) образовалась нематическая фаза с типичной шлирен-текстурой с дисклинациями  $\pm \frac{1}{2}$ .

Образец *B* имел большую полидисперсность (1,67) и большую длину нанотрубок, чем образец *A*. Его текстуры показаны на рис. 13.



*Рис. 12.* Текстуры дисперсии *A* многослойных нанотрубок в воде в отраженном поляризованном свете при разных концентрациях [26]

*Fig. 12.* Textures of dispersion *A* of multilayer nanotubes in water in reflected polarized light at different concentrations [26]



*Рис. 13.* Текстуры дисперсии *B* многослойных нанотрубок в воде в отраженном поляризованном свете при разных концентрациях [26]

*Fig. 13.* Textures of dispersion *B* of multilayer nanotubes in water in reflected polarized light at different concentrations [26]

При концентрации 2,3 об. % происходит зарождение нематической фазы (рис 13, *a*). Когда концентрация повышалась до 4,1 об. %, образовывались домены нематической фазы с более сильным дву-преломлением (рис. 13, *b*). При концентрации 5,6 об. % (рис. 13, *c*) большую часть дисперсии занимали нематические домены, а при концентрации 6,5 об. % уже весь образец стал нематическим (рис. 13, *d*). Эти данные говорят о том, что двухфазная область образца *B* более широкая, чем образца *A*.

Это исследование стимулировало более подробное изучение разделения фаз [27]. Для экспериментов были использованы нанотрубки диаметром ~30 нм и длиной ~900 нм. Приготовленные водные дисперсии разной концентрации отстаивались в течение месяца при комнатной температуре. На рис. 14 показаны текстуры до и после отстаивания.

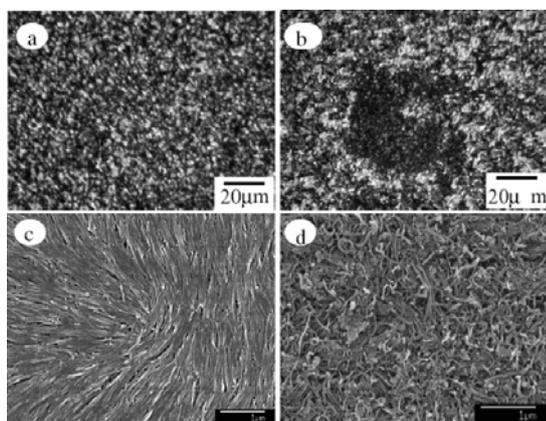


Рис. 14. Микрофотографии текстур дисперсии многослойных нанотрубок в воде при концентрации 8 мас. %: *a* – исходная дисперсия, метод ПОМ; *b* – та же текстура после отстаивания в течение 1 месяца, метод ПОМ; *c* – дисперсия нематической фазы, метод СЭМ; *d* – дисперсия изотропной фазы, метод СЭМ [27]

Fig. 14. Microphotographs of the dispersion textures of multilayer nanotubes in water at a concentration of 8 wt. %: *a* – initial dispersion, POM method; *b* – the same texture after stamping for 1 month, POM method; *c* – dispersion of the nematic phase, SEM method; *d* – isotropic phase dispersion, SEM method [27]

По данным ПОМ через месяц после отстаивания (рис. 14, *b*) образуется двухфазная область, причем изотропная фаза имеет вид большой капли в центре текстуры. После обезвоживания образцы изучались методом СЭМ, который показал (рис. 14, *c, d*), что в нематической фазе собрались длинные нанотрубки, а в изотропной – короткие.

Для подтверждения этого результата двухфазные образцы центрифугировались. Нематическая фаза собиралась на дне пробирки, а изотропная фаза – в верхней ее части. Исследования методом СЭМ хорошо согласовывались с первоначальными результатами. Кроме того, на этих образцах удалось измерить концентрационную границу двухфазной области. Оказалось, что она простирается от 1,6 мас. % до 14,8 мас. %. Это хорошо совпадает с предсказаниями теории полидисперсности. При этом найдено, что концентрационный размер двухфазной области уменьшается с каждым циклом центрифугирования.

Нематическая фаза дисперсий многослойных нанотрубок, обработанных азотной кислотой и содержащих 0,08 % Fe, хорошо ориентируется в слабом магнитном поле ( $B \leq 1017$  мТ) [28]. При этом нанотрубки, которые без примесей являются парамагнитными, стали обладать ферромагнитными свойствами. Этот эффект объясняется внедрением атомов железа в пустоты нанотрубок.

### Производные графена

Производные графена и сам графен – это самые интересные и важные соединения с уникальными физическими свойствами. Им посвящено много книг и обзоров (см., напр., [29–32]). Как и в случае углеродных нанотрубок, многие способы получения и применения производных графена связаны с получением и свойствами их дисперсий. А эти дисперсии проявляют ЖК-свойства, которые необходимо учитывать как при изучении, так и при применении производных графена.

#### Графен

Главным членом этого большого семейства производных графена является сам графен. Как известно, он представляет собой плоскую одноатомную структуру, в которой атомы углерода образуют гексагональную решетку (рис. 15).

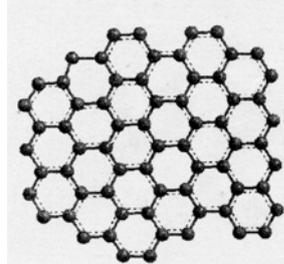


Рис. 15. Схематическое строение графена  
Fig. 15. Schematic structure of graphene

Графен получают из графита разными методами. Интересно, что ЖК-фаза графена была открыта [33] в результате разработки метода получения графена с использованием дисперсии графита.

Было найдено, что при диспергировании графита в хлорсульфоновой кислоте действительно образуются частички графена, что подтверждено методами СЭМ (рис. 16) и ПОМ (рис. 17).

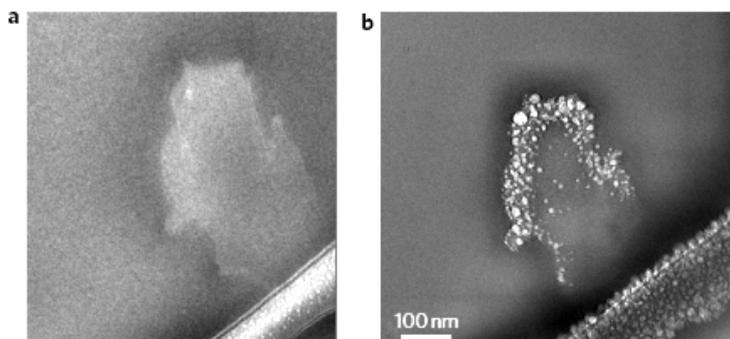


Рис. 16. Микрофотография частиц графена в хлорсульфоновой кислоте: *a* – при небольшом увеличении, *b* – при большом увеличении. Метод СЭМ [33]

Fig. 16. Microphotograph of the graphene particles in chlorosulfonic acid: *a* – at a small magnification, *b* – at a high magnification. SEM method [33]

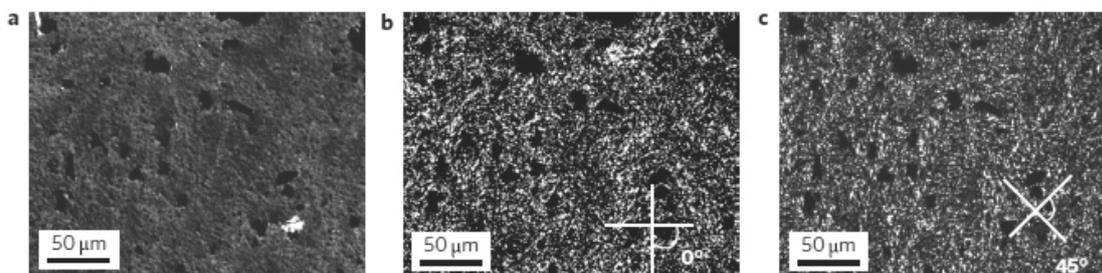


Рис. 17. Микрофотографии дисперсии графена в хлорсульфоновой кислоте (концентрация ~2 мас. %) в проходящем свете (*a*), в скрещенных поляризаторах (*b*), в поляризаторах скрещенных под углом 45° (*c*). Метод ПОМ [33]

Fig. 17. Microphotographs of graphene dispersion in chlorosulfonic acid (concentration ~2 wt. %) in transmitted light (*a*), in crossed polarizers (*b*), in polarizers crossed at an angle of 45° (*c*). POM method [33]

Дисперсия графена в хлорсульфоновой кислоте была изучена методом фазового разделения [33]. Верхнюю фазу экстрагировали и осаждали центрифугированием. Порошок повторно растворяли до концентрации 20 мг/мл и центрифугировали для разделения фаз. Верхняя фаза бесструктурная имела концентрацию 1,8 мг/мл. Нижняя фаза имела концентрацию ~20–30 мг/мл и в скрещенных поляризаторах показывала двойное лучепреломление.

Естественно, что кислота сильно влияет на качество дисперсий. Это контролировалось смешением хлорсульфоновой кислоты с концентриро-

ванной серной кислотой в разных пропорциях. Было показано, что наибольшая растворимость достигается при концентрации хлорсульфоновой кислоты 99 %. Это говорит о том, что кислота диспергирует графен до однослойной структуры, что подтверждается методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и электронной микроскопии [33].

Распределение частичек графена в дисперсии неоднородно. В верхней фазе они по размеру меньше, чем в нижней фазе, и имеют большие отношения площади к толщине. Кроме того, было найдено, что частички вытянутые со средними размерами 300–900 нм.

Высококонтрированную дисперсию (~2 мас. %) исследовали методом ПОМ. На рис. 17 приведены микрофотографии полученных текстур. Видно, что это шлирен-текстуры типичные для нематических ЖК. Подробно ЖК-фаза графена еще не изучена.

#### Окись графена

Однако наиболее интересными оказались дисперсии оксида графена. Эти дисперсии в последние годы интенсивно изучали различными методами [34–39].

Химическая формула этого соединения до сих пор точно не установлена [34]. Существуют, по крайней мере, пять возможных формул, одна из них, которая считается наиболее вероятной, приведена на рис. 18.

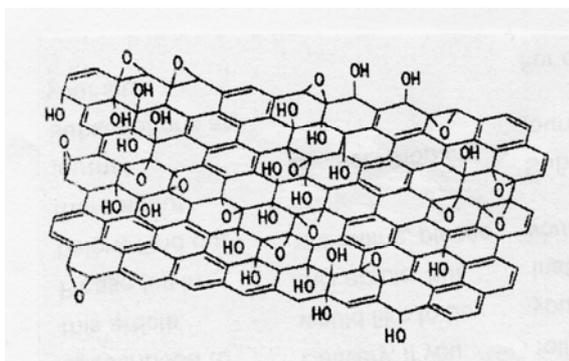


Рис. 18. Химическая формула окиси графена

Fig. 18. The chemical formula of graphene oxide

ЖК-свойства водных дисперсий окиси графена были открыты в 2011 г., по-видимому, независимо двумя группами: корейской [40] и китайской [41].

Первая группа получала водные дисперсии диспергированием частиц окиси графена разного размера в деионизированной воде при акустическом перемешивании. Кислотные и ионные примеси в дисперсии удалялись путем диализа, а нерастворимые частицы окиси графена удалялись центрифугированием. Образцы для исследования готовились методом фазового разделения. Образцы, оставленные в покое в течение нескольких недель, макроскопически разделялись на две фазы. Верхняя фаза имела низкую плотность и была оптически изотропна, в то время как нижняя фаза с высокой плотностью (концентрация 0,3 мас. %) облада-

ла двупреломлением и показывала типичную шлирен-текстуру нематической фазы (рис. 19).

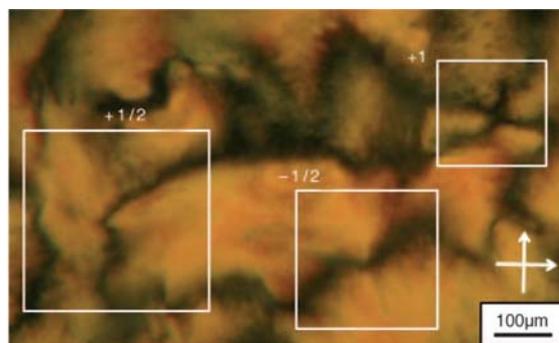


Рис. 19. Шлирен-текстура окиси графена (концентрация 0,3 мас. %) в квадратах дисклинации [40]

Fig. 19. Schlieren-texture of graphene oxide (concentration 0,3 wt. %) in squares disclination [40]

Вторая группа [41] также использовала метод фазового разделения и получала дисперсии однослойных частиц со средним размером 2,1 мкм и средней полидисперсностью 83 %. Фазовый переход изотропная жидкость – нематик наблюдался при концентрации 0,025 мас. %, а стабильная нематическая фаза – при концентрации 0,5 мас. %.

Более подробное исследование этой группой [42] было проведено на дисперсиях со средней толщиной частиц 0,8 нм, средней поперечной шириной 0,81 мкм и с узкой полидисперсностью 13 %. Фотография этой дисперсионной фазы, полученной методом АСМ, приведена на рис. 20.

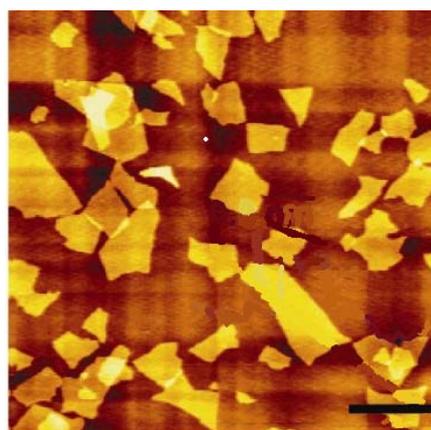


Рис. 20. Частицы окиси графена в дисперсии. Метод АСМ [42]

Fig. 20. Graphene oxide particles in dispersion. AFM method [42]

Эти исследования проводились на дисперсиях, содержащих частицы микронных размеров. Однако ЖК-фазы найдены и у дисперсий, содержащих частицы больших (десятки микрон) размеров [43, 44]. Была исследована [43] такая дисперсия, содержащая частицы, средняя ширина которых составляла 32 мкм (полидисперсность 80 %). На рис. 21 приведены микрофотографии таких образцов дисперсии при разных концентрациях окиси графена, которые получены методом ПОМ.

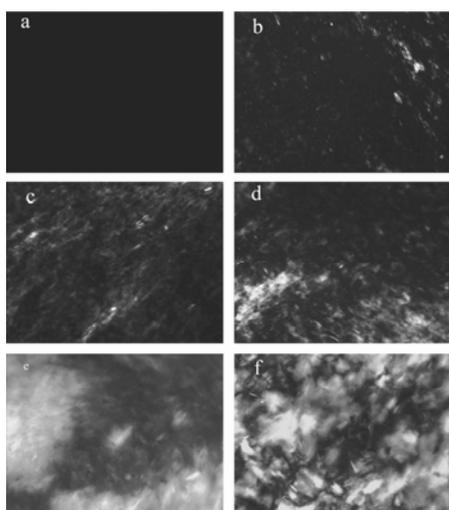


Рис. 21. Текстуры дисперсии окиси графена при разных концентрациях:

*a* – 0,05 мас. %, *b* – 0,1 мас.%, *c* – 0,15 мас. %, *d* – 0,2 мас. % , *e* – 0,5 мас. %, *f* – 1,0 мас. % [42]

Fig. 21. Textures of dispersion of graphene oxide at different concentrations:

*a* – 0,05 wt. %, *b* – 0,1 wt. %, *c* – 0,15 wt. %, *d* – 0,2 wt. %, *e* – 0,5 wt.%, *f* – 1,0 wt. % [42]

Хорошо видно, что появление отдельных двупреломляющих областей начинается с концентрации 0,1 мас. %, что соответствует двухфазной области изотропная фаза – нематик. Увеличение концентрации до 1 мас. % приводит к распространению стабильного двупреломления (шлирен – текстура), что соответствует фазовому переходу двухфазная область – нематик. При более высокой концентрации окиси графена текстура становится полосатой. По мнению авторов работы [43], при этой концентрации происходит еще один фазовый переход из нематической в ламеллярную фазу. Заметим, что в дисперсии окиси графена наблюдаются самые низкие концентрации фазовых переходов в нематическую фазу среди всех известных лиотропных ЖК.

Концентрация фазового перехода изотроп – нематик зависит от размеров частиц окиси графена. Это хорошо видно на рис. 22, где приведена фазовая диаграмма, показывающая зависимость концентрационных переходов от размеров частиц окиси графена. С уменьшением размеров частиц фазовые переходы наблюдаются при больших концентрациях. Так, дисперсии с размером частиц 7,95 мкм переходят в нематическую фазу при 0,2 мас. %, а дисперсии с размером частиц 0,075 мкм переходят в двухфазную область при концентрации 3,5 мас. %. Ширина двухфазной области слабо зависит от полидисперсности [45].

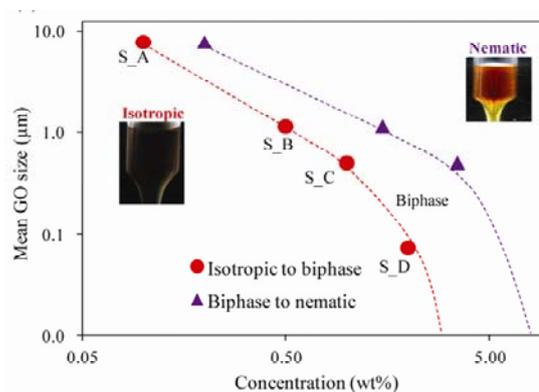


Рис. 22. Зависимость концентрационных фазовых переходов от размера частиц окиси графена [45]

Fig. 22. Dependence of concentration phase transitions on the particle sizes of graphene oxide [45]

Изучалось и влияние толщины частиц окиси графена на образование нематической фазы [46]. Были приготовлены три образца с толщинами 2, 1,6 и 1 нм. Все они образуют нематические фазы. При этом найдено, что при одинаковых концентрациях двупреломление растет с уменьшением толщины частиц. Как и все лиотропные ЖК, дисперсии окиси графена весьма чувствительны к pH и добавкам солей. Представление об этом дает трехмерная фазовая диаграмма, построенная в координатах: осмотическое давление – объемная доля окиси графена и концентрация соли (рис. 23). Здесь, помимо хорошо известных двух фаз, показаны новые фазы: колумнарная, гелевая и стекло-видная [47]. Более наглядное представление о влиянии соли на положения фаз дает сечение фазовой диаграммы (рис. 24). Хорошо видно, что с ростом концентрации NaCl двухфазная область сдвигается в область больших концентраций окиси

графена, а при очень больших концентрациях NaCl нематическая фаза может вообще не образоваться.

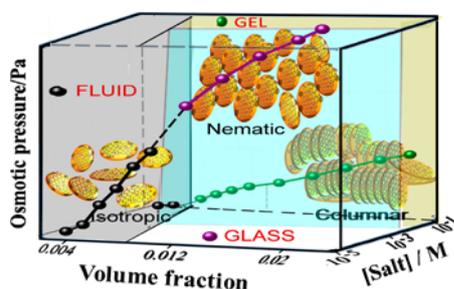


Рис. 23. Трехмерная фазовая диаграмма дисперсии окиси графена – вода в координатах: осмотическое давление, объемная доля окиси графена и концентрация соли [47]

Fig. 23. Three-dimensional phase diagram of dispersion of graphene oxide – water in coordinates: osmotic pressure, volume fraction of graphene oxide and salt concentration [47]

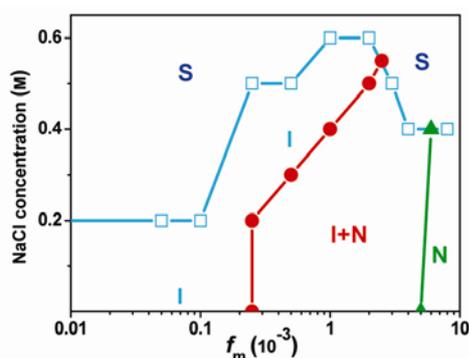


Рис. 24. Зависимость массовой доли от концентрации NaCl для дисперсии окиси графена:

$S$  – твердая фаза,  $I$  – изотропная фаза,  $I+N$  – двухфазная область нематик – изотроп,  $N$  – нематическая фаза [41]

Fig. 24. Dependence of the mass fraction on the NaCl concentration for the dispersion of graphene oxide:

$S$  – is the solid phase,  $I$  – is the isotropic phase,

$I+N$  – is the two-phase region of the nematic – isotropic,  $N$  – is the nematic phase [41]

Интересно влияние pH [48]. Были приготовлены дисперсии при разных концентрациях (от 1 до 20 мг/мл) с пятью значениями pH (1, 2, 6, 9 и 14). Полное разделение фаз произошло через 4–6 дней. Оказалось, что дисперсии с pH 1 и 14 вообще не образуют нематической фазы. При других pH (2, 6 и 9) нематическая фаза образовывалась при концентрациях 9, 16 и 18 мг/мл соответственно. Но

при этом с увеличением pH расширялась двухфазная область изотроп – нематик (рис. 25). В этой области образуются тактоиды почти сферической формы и примерно одинакового диаметра ~20 мкм, что хорошо видно на рис. 26, а. Исследования методом ПОМ показали, что частицы окиси графена расположены по касательной к окружности, а директор направлен по радиусу тактоида (рис. 26, d). В центре тактоидов обнаружена изотропная капля размером ~4 мкм. При старении капли сливаются в червеобразные структуры, а затем в шпирен-текстуру.

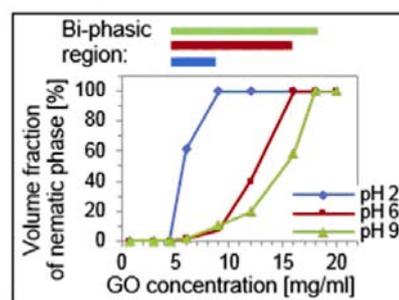


Рис. 25. Зависимость объемной доли нематической фазы от концентрации окиси графена в дисперсии [48]

Fig. 25. Dependence of the volume fraction of the nematic phase on the concentration of graphene oxide in the dispersion [48]

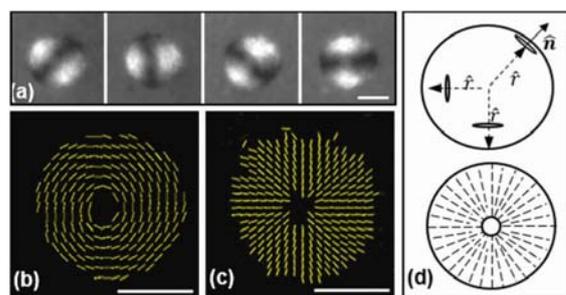


Рис. 26. Микрофотографии тактоидов окиси графена при вращении поляризатора и анализатора, скрещенных под углом 45°:

$a$  – схема, показывающая расположение частиц окиси графена в тактоиде (вверху),  $b$  – схема поля директора в тактоиде (внизу) [48]

Fig. 26. Microphotographs of the graphene oxide tactoids during rotation of the polarizer and analyzer crossed at an angle 45°:

$a$  – a scheme showing the arrangement of particles of graphene oxide in the tactoid (top),  $b$  – the scheme of the director field in the tactoid (bottom) [48]

Кроме этого, было найдено, что pH влияет на размеры частиц окиси графена. Так, при pH 2 ширина частиц в изотропной и нематической фазах была, соответственно,  $390 \text{ нм} \pm 59 \%$  и  $430 \text{ нм} \pm 71 \%$ , а при pH 6 –  $330 \text{ нм} \pm 51 \%$  и  $515 \text{ нм} \pm 76 \%$ .

В этой же работе [48] из оптических измерений удалось оценить параметр порядка нематической фазы. Он оказался очень высоким  $S = 0,99$  для pH 6 и 9.

Реология дисперсий окиси графена тоже очень интересная [49, 50]. На рис. 27, а показаны

текстуры, полученные с помощью СЭМ, возникающие при течении дисперсии с разной концентрацией окиси графена. Внизу указано направление течения и схематическое расположение частиц окиси графена при течении. В нематической фазе при концентрации 5 мг/мл слабо упорядоченная структура легко разрушается (А). Однако хорошо ориентированная текстура под действием течения сохраняет свою структуру (В). И наконец, изотропная фаза при концентрации 1 мг/мл образует «волоконистые» структуры (С).

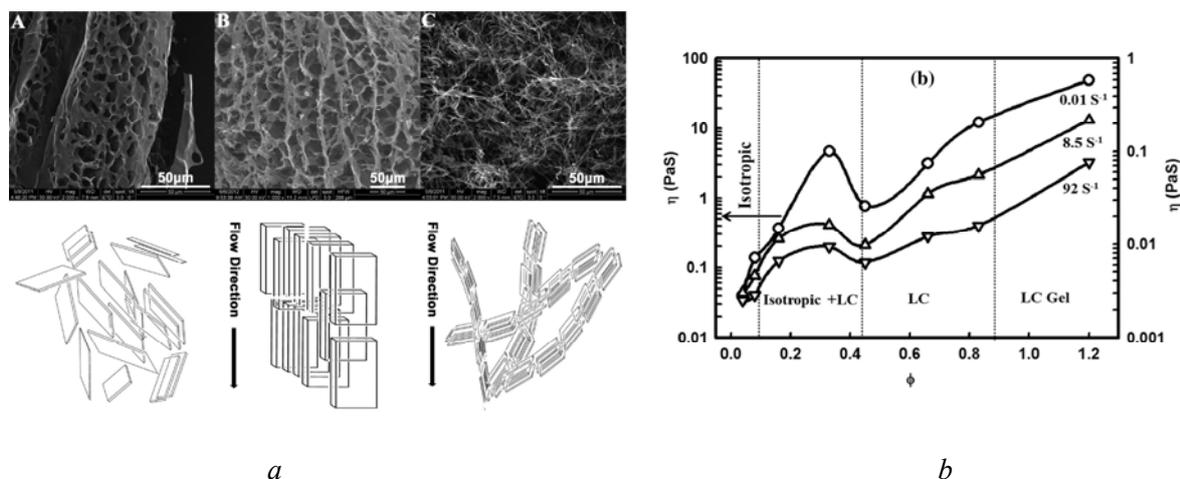


Рис. 27. Микрофоторафии, полученные методом СЭМ, частиц окиси графена в процессе течения и соответствующая схема их расположения (а), зависимость сдвиговой вязкости от объемной доли окиси графена (b) [49, 50]

Fig. 27. Microphotographs obtained by the SEM method, particles of graphene oxide in the course of the flow and the corresponding arrangement of their location (a), the dependence of shear viscosity on the volume fraction of graphene oxide (b) [49, 50]

На рис. 27, b показана зависимость вязкости ( $\eta$ ) от концентрации окиси графена при разных скоростях сдвига  $s^{-1}$ . В изотропной фазе вязкость вначале растет с увеличением концентрации, достигая максимума при возникновении зародышей нематической фазы. Затем вязкость падает и в нематической фазе с ростом концентрации опять возрастает. Такой же характер зависимости вязкости от концентрации наблюдается и в гелевой фазе. Объясняется такое поведение вязкости ростом размеров частиц окиси графена.

Заметим, что касается «волоконистой» структуры и гелевой фазы, то здесь, скорее всего, речь идет о колумнарной фазе.

Было исследовано упорядочение дисперсии в процессе течения [51, 52]. В капиллярной трубке создавалось течение дисперсий окиси графена с

разными скоростями, и одновременно измерялось ее двупреломление. Из этих данных вычислялись два локальных параметра порядка в разных местах образцов, которые характеризовали степень упорядочения дисперсии. Первый параметр порядка  $S$  характеризовал одноосное, второй  $P$  – двухосное упорядочение дисперсии. Максимальные величины этих параметров при скорости течения 8,0 мм/сек. невелики  $\sim 0,25$ . При этом в двухфазной области с ростом концентрации  $S$  увеличивается, а  $P$  – уменьшается. Это говорит о том, что в этой фазе одноосное спонтанное упорядочение увеличивается, а двухосная ориентация подавляется.

Как мы уже говорили, нематическая фаза оксида графена легко ориентируется механическим сдвигом. Ориентируется она и магнитным полем [40].

На рис. 28, *a* показана текстура исходного образца, полученная механическим сдвигом. После длительного стояния при комнатной температуре (3 ч) индуцированная сдвигом текстура исчезла и образовалась типичная нематическая шпирентекстура (рис. 28, *b*). Этот образец помещался в сильное магнитное поле ( $H = 0,25$  Т), направленное параллельно плоскости образца (рис. 28, *c*). В скрещенных поляризаторах такой образец прозрачен (рис. 28, *c*, внизу слева). Процесс ориентации довольно длительный, как правило, 5 ч. В результате упорядоченный образец полностью непрозрачен (рис. 28, *c*, внизу справа).

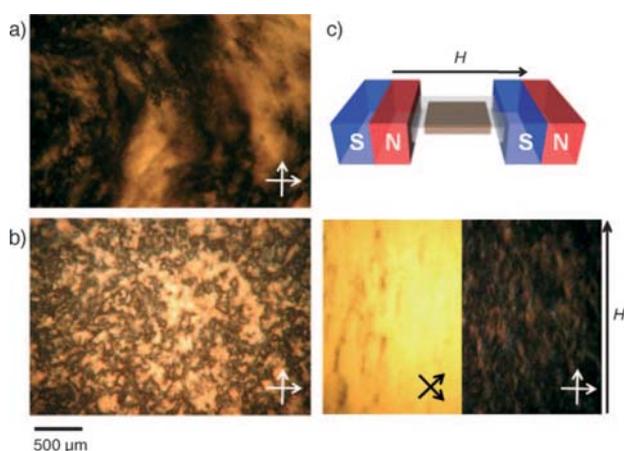


Рис. 28. Иллюстрация упорядочения дисперсии окиси графена в магнитном поле [40]

Fig. 28. Illustration of the ordering of the dispersion of graphene oxide in a magnetic field [40]

Ранее уже отмечалось [40], что приложение постоянного электрического поля к образцам окиси графена приводит только к электрофорезу. Однако корейские ученые [53, 54] в аналогичных опытах использовали высокочастотное электрическое поле и получили интересные результаты. Речь идет об экстремально большом эффекте Керра.

Были исследованы дисперсии разной концентрации от 0,01 до 0,56 об. %. (рис. 29). При этом переход из изотропной фазы в двухфазную область происходил при концентрации  $C_{IB-E} = 0,08$  об. %, а переход из этой области в нематическую фазу – при концентрации  $C_{IN-E} = 0,2$  об. %. Образец перед измерениями специально не ориентировался. Измерялось двупреломление, индуцированное электрическим полем, частотой 10 кГц.

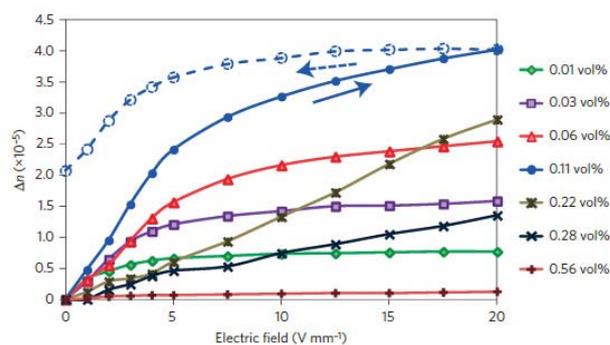


Рис. 29. Зависимость двупреломления от напряженности электрического поля для дисперсии окиси графена разной концентрации [54]

Fig. 29. Dependence of the birefringence on the electric field strength for the dispersion of graphene oxide of different concentration [54]

Индукцированное полем двупреломление было получено путем вычитания исходного двупреломления при нулевом поле из измеренного двупреломления. Как следует из рис. 29, кривые индуцированного полем двупреломления были без порогов, но показали большой гистерезис и зависели от концентрации дисперсии. Гистерезисная кривая показана только для образца с концентрацией 0,11 об. %.

Индукцированное двупреломление в двухфазной области уменьшалось при увеличении концентрации выше 0,1 об. %, что указывает на то, что чувствительность к внешнему полю быстро уменьшается, когда средние расстояния между листами сократились. В нематической фазе оно небольшое, а при концентрации более 0,56 об. % – практически отсутствует.

Добавление соли NaCl при ее концентрации ниже  $1 \times 10^{-5}$  М резко снижает индуцированное двупреломление  $\Delta n$ , а при концентрации  $1,7 \times 10^{-2}$  М в поле 20 В/мм оно равно нулю. Так же влияет на индуцированное двупреломление и HCl, при ее концентрации  $10^{-3}$  М  $\Delta n$  при одном и том же напряжении 10 В/мм уменьшается в два раза [55]. Аналогично сильно влияет на индуцированное двупреломление и добавление в дисперсию  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$  [26]. Совсем не влияет на  $\Delta n$  добавление в дисперсию NaOH [55].

Эта ситуация понятна потому, что величина  $\Delta n$  определяется большой анизотропией поляризуемости окиси графена и относительно большими

расстояниями между ее частицами, а также двойными электрическими слоями на поверхности частиц.

Индукционное двупреломление дисперсий окиси графена зависит и от размера частиц дисперсии. Это показали эксперименты с центрифугированием [56]. Дисперсии с концентрацией 0,2 мас. % подвергались центрифугированию 22000 об/мин разное время, и после этого методами СЭМ и АСМ определялись средние размеры частиц. Эти данные приведены на рис. 30, а. Хо-

рошо видно, что с увеличением времени центрифугирования средние размеры частиц уменьшаются. То же самое было проделано с электрооптическими измерениями. Дисперсии центрифугировали разное время, и измерялись зависимости  $\Delta n$  от напряженности электрического поля (рис. 30, б). Сопоставление этих данных показывает, что с уменьшением средних размеров частиц окиси графена электрооптическая активность возрастает. Насыщение, как следует из рис. 30, б, наступает при центрифугировании больше 10 мин.

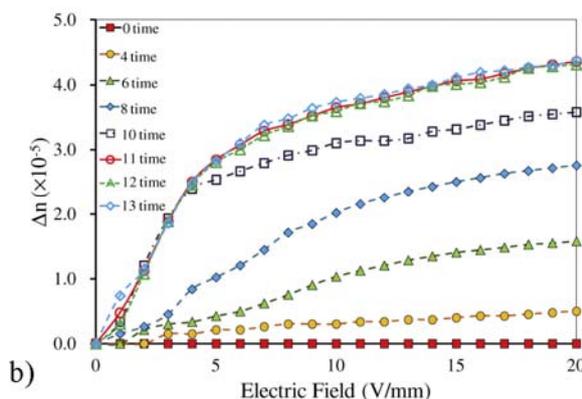
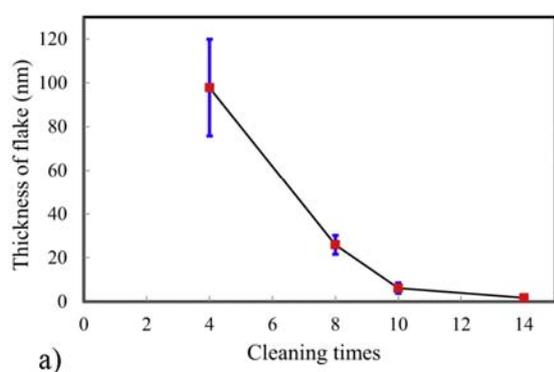


Рис. 30. Зависимость среднего размера частиц окиси графена (концентрация 0,2 мас. %) от времени центрифугирования дисперсий (а); зависимость индуцированного двупреломления от напряженности электрического поля для дисперсий, подвергнутых центрифугированию разное время (б) [56]

Fig. 30. Dependence of the average particle sizes of graphene oxide (concentration 0,2 wt. %) on the time of dispersion centrifugation (a), the dependence of the induced birefringence of the electric field intensity for dispersions subjected to centrifugation at the different times (b) [56]

Причина большого интереса к электрооптическим свойствам дисперсий окиси графена – это аномально большой эффект Керра в нематической и двухфазной областях [54].

На рис. 31 приведена зависимость коэффициента Керра от концентрации дисперсии [54]. Из этих данных были вычислены коэффициенты Керра и построена их зависимость от концентрации оксида графена. Хорошо видно, что эта зависимость в изотропной фазе согласуется с теорией Онзагера – Стрели и не согласуется с теорией, не учитывающей межчастичное взаимодействие.

Максимальный измеренный коэффициент Керра был приблизительно  $1,8 \times 10^5 \text{ мВ}^{-2}$ . Заметим, что коэффициент Керра нитробензола и водной суспензии 2D гиббситовых листов всего порядка

$10^{-12}$  и  $10^{-9} \text{ мВ}^{-2}$  соответственно. Таким образом, коэффициент Керра изотропной фазы оксида графита является очень большим по сравнению с другими материалами.

Из рис. 31 следует, что коэффициент Керра уменьшается в двухосной фазе с увеличением концентрации выше  $C_{\text{IB-E}}$ , что свидетельствует об увеличении трения между листами оксида графена. В нематической фазе коэффициент Керра небольшой.

Динамические характеристики эффекта Керра в изотропной фазе и в двухфазной области измерены в работе [55]. Измерения проведены для четырех образцов с разными размерами частиц и разными концентрациями дисперсий, параметры которых приведены в таблице.

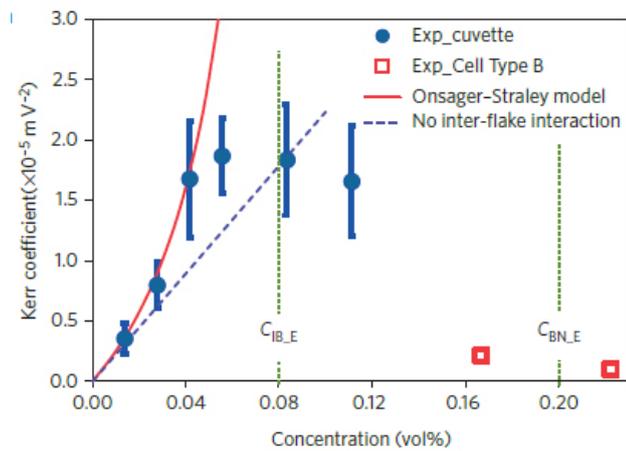


Рис. 31. Зависимость коэффициента Керра от концентрации дисперсии окиси графена для двух типов экспериментальных ячеек. Тут же приведены аналогичные зависимости, следующие из модели Онзагера – Стрели и модели, не учитывающей межчастичное взаимодействие [54]

Fig. 31. Dependence of the Kerr coefficient on the concentration of dispersion of graphene oxide for two types of experimental cells. Here analogous dependences, which follow from Onsager – Strelli model and a model that does not take into account the interparticle interaction, are given [54]

Измерения были проведены на частоте 10 кГц при напряженности 10 В/мм. Результаты

приведены на рис. 32, *a, b, c*. Кривые времени включения показывают, что оно становится меньше, когда средние размеры частиц уменьшаются от 7,95 мкм до 0,51 мкм, но оно возрастает для образца *S.D* по сравнению с образцом *S.C*.

Таблица. Динамические характеристики эффекта Керра

Table. Dynamic characteristics of the Kerr effect

Название образца	Средний размер (мкм)	Концентрация (масс. %)
<i>S.A</i>	7,95	0,1
<i>S.B</i>	1,16	0,5
<i>S.C</i>	0,51	1
<i>S.D</i>	0,075	2

Зависимость времени включения и выключения от средних размеров частиц приведена на рис. 32, *c*. Время выключения монотонно возрастает с ростом анизотропии поляризуемости и размером частиц и составляет в среднем 0,1 с. Это происходит вследствие релаксации вращательной диффузии частиц и, следовательно, оно пропорционально вращательной вязкости. Зависимость времени включения от размеров частиц носит сложный характер.

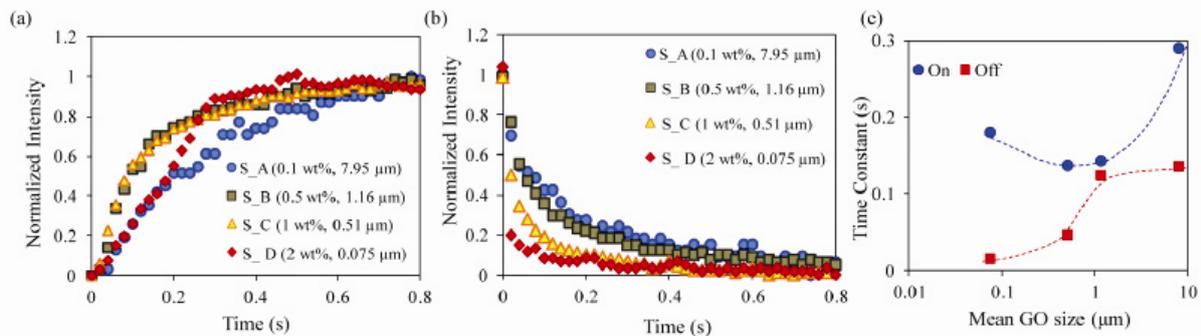


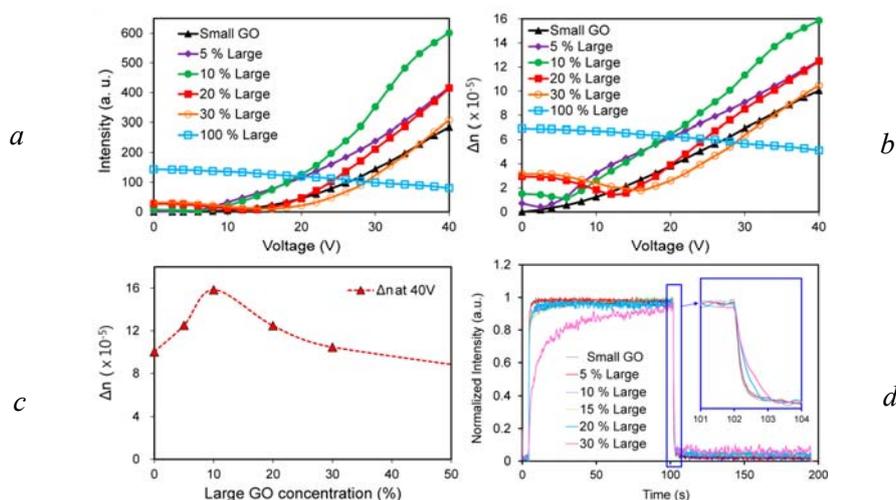
Рис. 32. Динамические характеристики эффекта Керра в дисперсиях окиси графена: *a* – включение эффекта, *b* – выключение эффекта, *c* – зависимость времени включения и выключения от размеров частиц [45]

Fig. 32. Dynamic characteristics of the Kerr effect in graphene oxide dispersions: *a* – the inclusion of the effect, *b* – the switching off of the effect, *c* – the dependence of the on and off time on particle sizes [45]

Оно уменьшается для образца 0,5 мкм и остается постоянным для образца 1 мкм. Обычно время включения пропорционально вращательной вязкости, умноженной на  $1/\Delta\alpha$ , где  $\Delta\alpha$  – анизотропия поляризуемости или анизотропия диэлектрической проницаемости. Когда мы сравниваем время включения для образцов *S.D* и *S.C*, то средний размер частиц в первом образце меньше, чем во втором. Следовательно, анизотропия поляризуемости в *S.C* больше, чем в *S.D*. Поэтому слабый рост времени включения *S.D* обусловлен небольшой анизотропией поляризуемости и слабыми межчастичными силами. Однако, когда размеры частиц становятся больше 0,5 мкм, вклад анизотропии поляризуемости уже незначителен, хотя возрастание вращательной вязкости вносит доминирующий вклад в динамику. Этим обусловлен рост времени включения для *S.A*.

Интересные результаты были получены при исследовании электрооптических свойств окиси графена, когда в дисперсию, содержащую небольшие частички (0,2 мкм), добавлялись большие (4 мкм) частицы. Оказалось [57], что присутствие больших частиц существенно влияет на индуцированное двупреломление и максимальное пропускание системы. Как следует из рис. 33, *a*, максимальная интенсивность наблюдалась при 40 В,

когда в дисперсии было 10 % больших и 90 % маленьких частиц, что в два раза выше, чем в дисперсии со 100 % маленьких частиц. Когда концентрация больших частиц возрастает выше 10 %, оптическая интенсивность падает и становится такой же, как для дисперсии, содержащей 30 % маленьких частиц. На рис. 33, *b* приведены данные для двупреломления. Хорошо видно, что двупреломление дисперсии, содержащей 10 % больших частиц, при 40 В является максимальным и примерно в 1,5 раза больше, чем для дисперсии с маленькими частицами. Это иллюстрирует и рис. 33, *c*. Динамика переполяризации показана на рис. 33, *d*. Видно, что при увеличении концентрации больших частиц время включения быстро возрастает, а время выключения возрастает медленно. Это связано с поведением вращательной вязкости. Что же касается механизма электрооптического эффекта, то авторы [57] считают, что присутствие больших частиц облегчает их переориентацию – большие частицы с большой электрической анизотропией переориентируются в электрических полях меньшей напряженности, чем небольшие частицы. Большие частицы, переориентируясь в слабом поле, увлекают за собой небольшие частицы, для которых это поле меньше критического.



*Рис. 33.* Интенсивность света как функция напряжения для дисперсий, содержащих разное количество больших частиц окиси графена (*a*); зависимость индуцированного двупреломления от напряжения для тех же дисперсий (*b*); максимальное двупреломление при 40 В как функция концентрации больших частиц (*c*); нормализованная интенсивность при включении напряжения 40 В (через 4 с) и выключении (через 102 с) (*d*) [27]

*Fig. 33.* The intensity of light as a function the voltage for dispersions containing a different number of large particles of graphene oxide (*a*); dependence on the induced birefringence on the voltage for the same dispersions (*b*); maximum birefringence at 40 V as a function of the concentration of large particles (*c*); normalized intensity when the voltage is turned on 40 V (after 4 seconds) and off (after 102 seconds) (*d*) [27]

Дисперсии окиси графена, кроме нематической и колумнарной фаз, образуют и холестерическую фазу [42]. Выше мы уже говорили об этой дисперсии (см. рис. 20). Оказалось, что при больших концентрациях (объемные доли от 0,39 до 0,76 %) образуется закрученная текстура. Исследования методами СЭМ, малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и циркулярного дихроизма позволили построить модель такой холестерической фазы (рис. 34). Как следует из этого рисунка, частицы окиси графена собираются в плоские блоки, каждый из которых поворачивается на угол  $7^\circ$  относительно соседнего. Шаг такой спирали оценен примерно в 42 мкм.

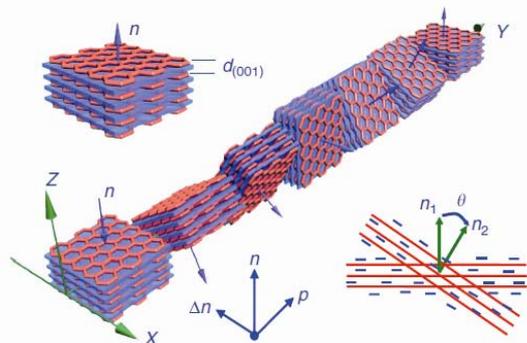


Рис. 34. Схема, показывающая расположение частиц окиси графена в холестерической мезофазе: вверху слева показана упаковка частиц в блок с единым директором  $n$  и расстоянием между слоями  $d_{(001)}$ ; справа внизу схема, показывающая поворот границ двух соседних блоков [42]

Fig. 34. A diagram showing the arrangement of particles of graphene oxide in a cholesteric mesophase: at the top left is shown the packing of particles into a block with a single  $n$  director and a distance between the layers  $d_{(001)}$ , the lower right is a diagram showing the rotation of the boundaries of two neighboring blocks [42]

Окись графена образует ЖК-дисперсии и в органических растворителях [58]. Подробно изучались дисперсии в N,N-диметилформамиде (DMF), N-циклогексил-2-пирролидоне (СНР), тет-

рагидрофуране (ТНФ), ацетоне и этаноле. В этих растворителях фазовый переход из изотропной в нематическую фазу наблюдался при концентрациях  $\sim 0,25$  мг/мл для DMF, СНР, этанола и  $\sim 0,50$  мг/мл для ТНФ и ацетона. Толщина частиц в этих дисперсиях составляла от 0,83 до 1,1 нм, а расстояния между слоями – от 0,1 до 1,05 нм.

Интересно влияние органических растворителей на электрооптические свойства дисперсии окиси графена [59]. В качестве растворителей были использованы DMF, N-метил-2-пирролидон (NMP) и ТНФ. Для сравнения использовались и дисперсии в воде. Известно, что эти растворители хорошо диспергируют окись графена и имеют различные диэлектрические постоянные (вода – 80, DMF – 38, NMP – 33 и ТНФ – 7,5). Все дисперсии оказались стабильными, за исключением небольшой флокуляции в ТНФ.

Электрооптический эффект исследовался в дисперсиях в диапазоне концентраций от 0,05 мас. % до 0,3 мас. %, т. е. в изотропной и двухфазной областях. Измерения проводились на частотах 10 кГц и 100 Гц.

Результаты измерений на частоте 10 кГц приведены на рис. 35. Двупреломление увеличилось с ростом напряжения и достигло насыщения для всех дисперсий, кроме дисперсий в ТНФ. Во всех дисперсиях не наблюдалось течения до напряжения 40 В. Самое большое индуцированное двупреломление найдено для дисперсии в воде. Дисперсии в DMF и NMP демонстрировали более низкое двупреломление, приблизительно на 35–40 %. При этом двупреломление дисперсий в DMF было выше, чем у дисперсий в NMP в среднем диапазоне электрического напряжения, как показано на рис. 35, b и 35, c. Дисперсии в ТНФ не реагировали на электрическое поле (рис. 35, d), что может быть связано с флокуляцией. По той же причине дисперсии в ТНФ не показывают нематические фазы. Индуцированное полем двупреломление увеличилось с увеличением концентраций окиси графена во всех дисперсиях (кроме ТНФ).

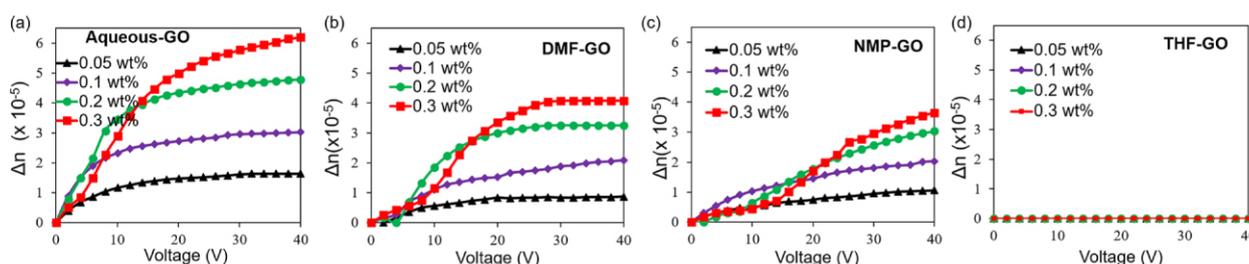


Рис. 35. Двупреломление, индуцированное электрическим полем (10 кГц), при различных концентрациях окиси графена, диспергированного в растворителях вода (а), DMF(б), NMP(с) и THF(д) [59]

Fig. 35. Birefringence induced by an electric field (10 kHz) at various concentrations of graphene oxide dispersed in solvents: water (a), DMF (b), NMP (c), and THF (d) [59]

Измерения на частоте 100 Гц сопровождались течением дисперсий. На рис. 36 приведены зависимости индуцированного двупреломления от напряжения для дисперсий в различных растворителях на частотах 10 кГц и 100 Гц, а также тек-

стуры дисперсий в DMF и в воде при 24 В. В последнем случае хорошо видно течение, которое начинается при напряжении 14 В (7 В/мм) и делает невозможным электрооптические измерения уже при 18 В (9 В/мм).

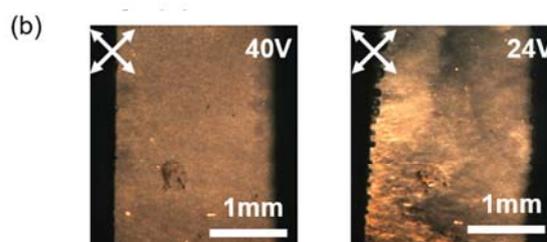
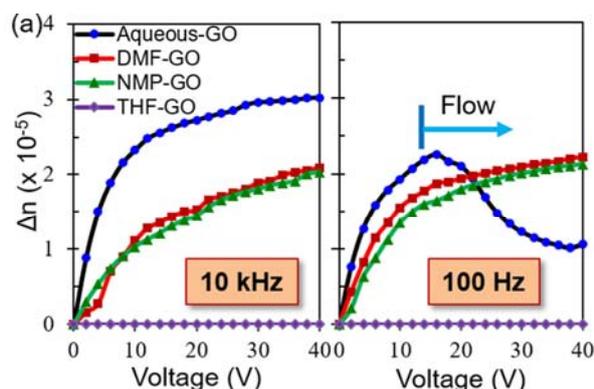


Рис. 36. Зависимость двупреломления от напряжения для дисперсий окиси графена в различных растворителях: а – 10 кГц и 100 Гц, б – текстуры дисперсий с приложенным переменным напряжением (100 Гц) – дисперсия в DMF при 40 В (слева) и водная дисперсия с потоком при 24 В (справа). Метод ПОМ [59]

Fig. 36. Dependence of birefringence on voltage for dispersions of graphene oxide in various solvents: a – 10 kHz and 100 Hz, b – dispersion textures with applied voltage (100 Hz) – dispersion in DMF at 40 V (left) and aqueous dispersion with flow at 24 V (right). POM method [59]

Дисперсии окиси графена широко используются в различных областях науки. Но у них есть серьезный недостаток – при комнатной температуре водные дисперсии нестабильны [60]. Среди производных графена стали искать новые соединения, которые сохраняли бы физические свойства окиси графена, но обладали бы приемлемой устойчивостью. Выбор пал на дисперсии восстановленной окиси графена [61].

Восстановление может осуществляться разными способами: термическим, химическим, каталитическим, поликомбинированным и др. и до разной степени, конечная из которой – сам графен [62]. Но восстановленная окись графена плохо поддается диспергации. Поэтому в систему вводят ПАВ [63], тогда полученная дисперсия обладает хорошей стабильностью.

Физико-химические свойства дисперсий восстановленной окиси графена хорошо изучены

(см. напр., [62]). Мы остановимся только на электрооптических свойствах [64].

Образцы получали восстановлением окиси графена L-аскарбиновой кислотой. В дисперсию для стабилизации добавляли ПАВ цетилтриметиламмонийхлорид, концентрация которого в дисперсиях с разной концентрацией окиси графена всегда составляла 1 мас. %. Размеры частиц в дисперсиях колебались от 10 до 20 мкм.

Электрооптические свойства изотропных дисперсий разной концентрации изучались в изотропной фазе в пределах концентраций от 0,1 до 1,0 мг/мл на частоте 100 кГц. Результаты представлены на рис. 37. Хорошо видно, что индуцированное двупреломление восстановленного оксида графена при тех же напряженностях поля значительно выше, чем для окиси графена. Для больших концентраций эта разница больше, чем в два раза.

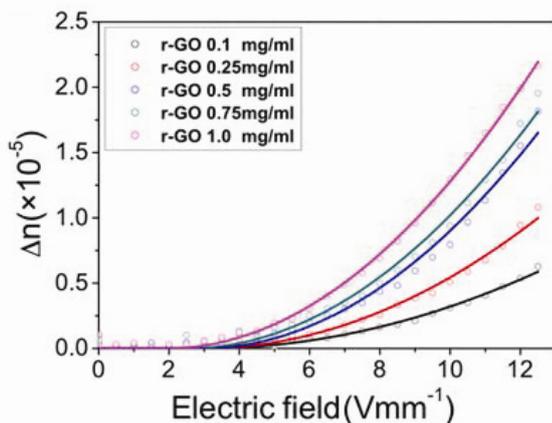


Рис. 37. Зависимость двупреломления от напряженности электрического поля для дисперсии восстановленной окиси графена разной концентрации [64]

Fig. 37. Dependence of the birefringence on the electric field strength for the dispersion of the reduced graphene oxide with different concentration [64]

Была исследована и стабильность дисперсий восстановленной окиси графена по сравнению с обычной окисью графена. Стабильность этой дисперсии составляла месяц.

#### Окись графита

Окись графита, как и окись графена, легко образует водные коллоидные дисперсии, что давало основание считать, что она может образовывать ЖК-фазы. И в 2014 г. было показано, что водные дисперсии окиси графита действительно образуют нематическую и ламеллярную мезофазы [65].

Дисперсии окиси графита (без отслаивания) готовились обычным образом, но без обработки ультразвуком. Исследования текстур методом ПОМ показали, что при концентрации 0,016 мас. % изотропная фаза переходит в двухфазную область (изотроп – нематик), а при ~ 3,28 мас. % – в нематическую фазу. Такой широкий диапазон переходной концентрации, по мнению авторов [35], может быть объяснен большой полидисперсностью по ширине и толщине окиси графита.

Представление о характере текстур этой двухфазной области дает рис. 38, на котором приведены микрофотографии капли дисперсии с концентрацией ~ 1,45 мас. %.

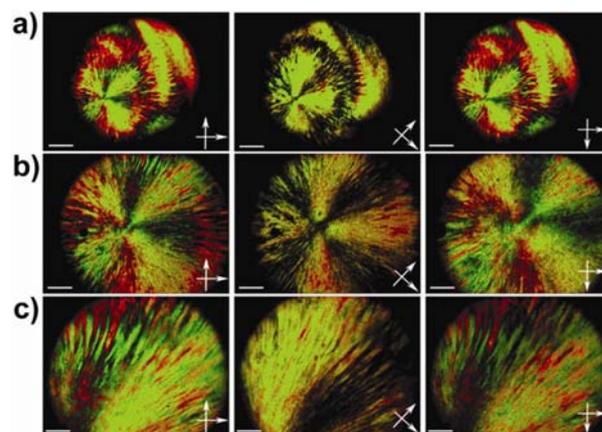


Рис. 38. Микрофотографии текстуры капли дисперсии окиси графита концентрации 1,45 мас. %: *a* – серия изображений с последовательным поворотом скрещенных поляризаторов. Угол вращения 0°, 45°, 90° (слева направо), *b* – текстура капли дисклинации-1, диаметром несколько мкм; *c* – «волнообразная» текстура. Масштаб: (*a*) 500 мкм, (*b*) 200 мкм и (*c*) 100 мкм [65]

Fig. 38. Microphotographs of the texture of a graphite oxide dispersion droplet with a concentration of 1,45 wt. % : *a* – a series of images with sequential rotation of crossed polarizers. The rotation angle is 0°, 45°, 90° (from left to right), *b* – the texture of the disclination drop-1, a diameter of a few microns; *c* – «wavy» texture. Scale: (*a*) 500, (*b*) 200, and (*c*) 100 microns [65]

Дисперсная фаза окиси графита изучалась методами СЭМ, ПЭМ и МУРР. Была найдена большая полидисперсность: боковая ширина от 0,2 мкм до 31,7 мкм, толщина от 0,86 нм до 62,87 нм. Средние значения толщины  $\langle T \rangle$   $11,84 \pm 10,43$  нм однозначно подтвердили, что структурные элементы в основном состоят из десятков частиц в форме листов.

В результате была предложена модель структурной организации дисперсии окиси графита (рис. 39). Исходная дисперсия с частицами средней толщины 11,84 нм и средним межслоевым расстоянием 0,86 нм самоорганизуется и образует блоки примерно в 100 нм (рассчитанные из данных СЭМ). Эти блоки легко собираются в слоистую структуру с большими доменами за счет  $\pi$  –  $\pi$  взаимодействия и водородных связей между соседними слоями. Расстояние между блоками изменялось с концентрацией дисперсии (обычно  $\sim 2$  мкм, оцениваемые по СЭМ-изображениям при 1,45 мас. %). Существование слоистой структуры доказано с помощью методов ПОМ и СЭМ. Различные нематические текстуры, т. е. различно упорядоченные слоистые структуры, были получены благодаря растворимости и текучести водной дисперсии с высокой концентрацией.

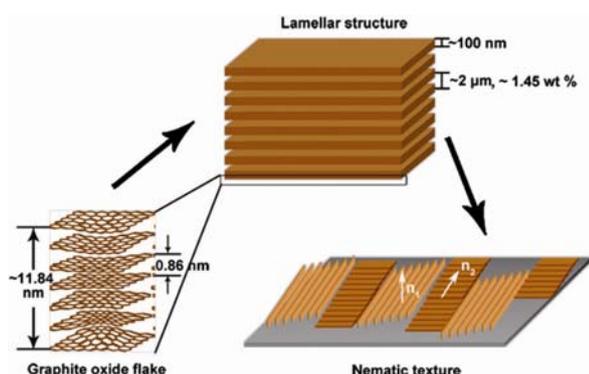


Рис. 39. Модель самосборки дисперсионной фазы окиси графита в водной дисперсии;  $n_1$  и  $n_2$  – векторы, показывающие различную ориентацию блоков относительно поверхности [65]

Fig. 39. Self-assembly model for the dispersion phase of graphite oxide in aqueous dispersion;  $n_1$  and  $n_2$  are vectors that show the different orientation of the blocks relative to the surface [65]

Было изучено влияние электрического поля на эти дисперсии. Под действием электрического напряжения образец изменял свою ориентацию. По мнению авторов [65], произошел переход Фредерикса благодаря деформации поперечного изгиба.

### Заключение

Рассмотренный в этом обзоре материал открывает совершенно новое поле для исследований этих необычных ЖК. Но, к сожалению, необходи-

мо констатировать, что, выражаясь образно, на это поле еще не ступала нога профессионального жидкокристаллика. Это хорошо видно по приведенным текстурам, которые по большей части типичны для высокомолекулярных соединений, хотя об этом мало говорилось. Большинство описанных в обзоре физико-химических свойств изучено в изотропных или в двухосных фазах. Если же речь идет о нематической или иной (часто неясно, какой) фазе, то измерения выполнялись на неориентированных образцах. Поэтому нет достоверных данных о диэлектрических, магнитных, упругих свойствах, не изучен основной ЖК-эффект – переходы Фредерикса. Все это предстоит сделать профессионально.

Тем не менее эта новая область уже сейчас успешно развивается, в основном в сторону получения и исследования композитов на основе ЖК-дисперсий углерода. Их внедряют в минеральные, органические и полимерные ЖК и смотрят, что получится. А получают довольно интересные явления. Но это уже тема другого обзора.

### Список литературы / References

1. Сонин А. С., Чурочкина Н. А., Казначеев А. В., Голованов А. В. Успехи в изучении неорганических лиотропных жидких кристаллов // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2016. Т. 16, № 2. С. 5–29. [Sonin A.S, Churochkina N.A., Kaznacheev A.V., Golovanov A.V. Advances in the study of inorganic lyotropic liquid crystals. *Zhidk. krist. ikh prakt. ispol'z. = Liq. Cryst. and their Appl.* 2016, **16** (2), 5–29 (in Russ.)]. DOI: 10.18083/LCAppl.2016.2.5.
2. Zakri Cecile. Carbon nanotubes and liquid crystalline phases. *Liquid crystals Today*, 2007, **62**, 1–11.
3. Shanju Zhang, Kumar Satish. Carbon nanotubes as liquid crystals. *Small*, 2008, **4**, 1279–1283.
4. Bisoyi Hari Krishna, Kumar Satish. Carbon-based liquid crystals: art and science. *Liquid crystals*, 2011, **38**, 1427–1449.
5. Davis Virginia A. Liquid crystalline assembly of nanocylinders. *Jour. Mater. Reserch*, 2011, **26**, 140–153.
6. Zakr Cecilei, Blanc Christophe, Grelet Eric, Zamora-Ledezma Camilo, Puech Nicolas, Anglaret Eric, Poulin Philippe. Liquid crystals of carbon nanotubes and graphene. *Phil. Trans. Royl. Society A*, 2013, **371**, 20120499.
7. Somoza Andres M., Sagui Celeste, Roland Christopher. Liquid-crystal phases of capped carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 2001, **63**, 081403.

8. Islam M.F., Alsayed A.M., Dogic Z., Zhang J., Lubensky T.C., Yodh A.G. Nematic nanotube gels. *Phys. Rev. Letters*, 2004, **92**, 088303.
9. Ramesh S., Ericson L.M., Davis V.A., Saini R.K., Kittrell C., Pasquali M., Billups W.E., Adams W.W., Hauge R.H., Smalley R.E. Dissolution of pristine single walled carbon nanotubes in superacid by direct protonation. *Jour. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 8794–8798.
10. Davis V.A., Ericson L.M., Parra-Vasquez G., Nicolas A., Fan Hua, Wang Yu., Prieto V., Longoria J.A., Ramesh S., Saini R.K., Kittrell C., Billups W.E., Adams W.W., Hauge R.H., Smalley R.E., Pasquali M. Phase behavior and rheology of SWNTs in superacids. *Macromolecules*, 2004, **37** (1), 154–160. DOI: 10.1021/ma0352328.
11. Rai P.K., Pinnick R.A., Parra-Vasquez G., Nicholas A., Davis V.A., Schmidt H.K., Hauge R.H., Smalley R.E., Pasquali M. Isotropic – nematic phase transition of single – walled carbon nanotubes in strong acids. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 591–595.
12. Davis V.A., Parra-Vasquez G., Nicholas A., Green M.J., Rai P.K., Behabtu N., Prieto V., Booker R.D., Schmidt J., Kesselman E., Zhou W., Fan Hua, Adams W. W., Hauge R.H., Fischer J.E., Cohen Y., Talmon Yeshayahu, Smalley R.E., Pasquali M. True solution of single – walled carbon nanotubes for assembly into macroscopic materials. Nature crystal formation and observed for single-wall nanotubes dispersed in the liquid drug. *Nanotechnology*, 2009, **4**, 830–834.
13. Onsager L. The effect of shape on the interaction of colloidal particles. *Ann. NY Acad. Sci.*, 1949, **51**, 627–659.
14. Flory P.J. Phase equilibria in solutions of rod-like particles. *Proc. Roy. Soc. London*, 1956, **234 A**, 73–89.
15. Khokhlov A.R. Liquid Crystallinity in Polymers / ed. A. Ciferri. VCH publishers, 1991, 97–129.
16. Speranza A., Sollich P. Isotropic-nematic phase equilibria in the Onsager theory of hard rods with length polydispersity. *Phys. Rev. E*, 2003, **67**, 61702.
17. Wensink H.H., Vroege G.J. Isotropic-nematic phase behavior of length-polydisperse hard rods. *Journ. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 6868–6882.
18. Puech N., Blanc C., Grelet E., Zamora-Ledezma C., Maugey M., Zakri C., Anglaret E., Poulin P. Highly ordered carbon nanotube nematic liquid crystals. *Journ. Phys. Chem. C*, 2011, **115**, 3272–3278.
19. Zamora-Ledezma C., Blanc C., Puech N., Maugey M., Zakri C., Anglaret E., Poulin P. Conductivity anisotropy of assemble and oriented carbon nanotubes. *Phys. Rev. E*, 2011, **84** (6). 062701.
20. Puech N., Grelet E., Poulin P., Blanc C., van der Schoot P. Nematic droplets in aqueous dispersion of carbon nanotubes. *Phys. Rev. E*, 2010, **82**, 020702(R).
21. Bergin S.D., Nicolosi V., Giordani S., de Gromard A., Carpenter L., Blau W.J., Coleman J.N. Exfoliation in ecstasy: liquid crystal formation and concentration-dependent debundling observed for single-wall nanotubes dispersed in the liquid drug  $\gamma$  – butyrolactone. *Nanotechnology*, 2007, **18**, 455705.
22. Moulton S.E., Maugey M., Poulin Ph., Wallace G.G. Liquid crystal behavior of single-walled carbon nanotubes dispersed in biological hyaluronic acid solutions. *Journ. Amer. Chem. Soc.*, 2007, **129** (30), 9452–9457. DOI: 10.1021/ja072160h.
23. Badaire S., Zakri C., Maugey M., Derre Alain, Barisci J.N., Wallace G., Poulin Ph. Liquid crystals of DNA – stabilized carbon nanotubes. *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1673–1676.
24. Song W., Kinloch I.A., Windle A.H. Nematic liquid crystallinity of multiwall carbon nanotubes. *Science*, 2003, **302**, 1363.
25. Song W., Windle A.H. Size-dependence and elasticity of liquid-crystalline multiwalled carbon nanotubes. *Advan. Mater.*, 2008, **20** (16), 3149–3154. DOI: 10.1002/adma.200702972.
26. Song W., Windle A.H. Isotropic – nematic phase transition of dispersions of multiwall carbon nanotubes. *Macromolecules*, 2005, **38** (14), 6181–6188. DOI: 10.1021/ma047691u.
27. Zhang Sh., Kinloch I.A., Windle A.H. Mesogenicity drives fractionation in lyotropic aqueous suspensions of multiwall carbon nanotubes. *Nano Letters*, 2006, **6** (3), 568–572. DOI: 10.1021/nl0521322
28. Kordas K., Mustonen T., Toth G., Vahakangas J., Uusimaki A., Jantunen H., Gupta A., Rao K.V., Vajtai R., Ajayan P.M. Magnetic-field induced efficient alignment of carbon nanotubes in aqueous solutions. *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 787–791.
29. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. М. : ЛЕНАНД, 2015. 112 с. [Gubin S.P., Tkachev S.V. Graphene and Related Nanoforms of Carbon. M.: LENAND, 2015. 112 p. (in Russ.)].
30. Huang X., Yin Z., Wu S., Qi X., Zhang Q., Yan Q., Boey F., Zhang H. Graphene-based materials: synthesis, characterization, properties and applications. *Small.*, 2011, **7**, 1876–1902.
31. Huang X., Qi X., Boey F., Zhang H. Graphen-based composites. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41** (2), 666–686. DOI: 10.1039/C1CS15078B.
32. Zhu Y., Mural S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and Graphene oxide: synthesis, properties and applications. *Adv. Mater.*, 2010, **22** (35), 3906–3924. DOI: 10.1002/adma.201001068

33. Behabtu1 N., Lomeda J.R., Green M.J., Higginbotham A.L., Sinitiskii A., Kosynkin D.V., Tsentlovich1 D., Parra-Vasquez A.N. G, Schmidt J., Kesselman E., Cohen Y., Talmon Y., Tour J.M., Pasquali M. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. *Nature Nanotechnol.*, 2010, **5**, 406–411. DOI:10.1038/nnano.2010.86.
34. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 228–240.
35. Lin F., Tong X., Wang Y., Bao J., Wang Z.W. Graphene oxid liquid crystals: synthesis, phase transition, rheological property and applications in optoelectronics and display. *Nanoscale Research Letters*, 2015, **10**, 435.
36. Perrozzi F., Prezioso S., Ottaviano L. Graphene oxide: from fundamentals to applications. *Journ. Phys. Condenc. Matter.*, 2015, **27**, 1–21.
37. Rekha N., Ji Eun Kim, Ju Young Kim, Kyung Eun Lee, Sang Ouk Kim. Graphene oxid liquid crystals: discovery, evolution and applications. *Adv. Mater.*, 2016, **28**, 3045–3068.
38. Jijun Zhao, Lizhao Liu, Fen Li. Graphene Oxide: physics and applications. Springer Berlin Heidelberg, 2015, 154 p. DOI: 10.1007/978-3-662-44829-8.
39. Dimiev A.M., Eigler S. Graphene Oxide: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, ltd., 2017, 454 p.
40. Ji Eun Kim, Tae Hee Han, Sun Hwa Lee, Ju Young Kim, Chi Won Ahn, Je Moon Yun, Sang Ouk Kim. Graphene Oxide Liquid Crystals. *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 2011, **50** (13), 3043–3047. DOI: 10.1002/anie.201004692.
41. Zhen Xu, Chao Gao. Aqueous liquid crystals of graphene oxide. *ACS Nano.*, 2011, **5**, 2908–2915.
42. Zhen Xu, Chao Gao. Graphene chiral liquid crystals and macroscopic assembled fibres. *Nature Comm.*, 2011, **2**, Article 571, 1–9. DOI:10.1038/ncomms1583.
43. Aboutalebi Seyed Hamed, Gudarzi Mohsen Moazami, Zheng Qing Bin. Spontaneous formation of liquid crystals in ultralarge graphene oxide dispersions. *Advanc. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 2978–2988.
44. Dan Budhadipta, Behabtu Natnael, Martinez Angel, Evans Julian S., Kosynkin Gmitry V., Tour James M., Pasquali Matteo, Smalyukh Ivan I. Liquid crystals of aqueous Giant graphene oxide flakes. *Soft Matter*. 2011, **7**, 11154–11159.
45. Ahmad R.T.M., Seung-Ho Hong, Tian-Zi Shen, Jang-Kun Song. Optimization of particle size for high birefringence and fast switching time in electrooptical switching of graphene oxide dispersions. *Optics Express*, 2015, **23**, 4435–4440.
46. Zhang Jianmin, Ren Yumei, Yang Hongxia, Xu Gun. Liquid crystal graphene oxide with different layers: fabrication, characterization and applications. *RCA Adv.*, 2015, **5**, 94809–94813.
47. Konkana Bharathi, Vasudevan Sukumaran. Glass, gel and liquid crystals: arrested states of graphene oxide aqueous dispersions. *Journ. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 21706–21713.
48. Tkacz Rachel, Oldenbourg Rudolf, Mehta Shalin B., Miansan Morteza, Verma Amitabh, Majurmder Mainak. pH dependent isotropic to nematic phase transitions in graphene oxide dispersions reveal droplet liquid crystalline phases. *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 6668–6671. DOI: 10.1039/C4CC00970C.
49. Yang Xiaoming, Guo Chengxin, Ji Liangliang, Li Yaowen, Tu Yingfeng. Liquid crystalline and shear-induced properties of an aqueous solution of graphene oxide sheets. *Langmuir*, 2013, **29** (25), 8103–8107. DOI: 10.1021/la401038c.
50. Pradip Kumar, Uday Narayan Maiti, Kyung Eun Lee, Sang Ouk Kim. Rheological properties of graphene liquid crystal. *Carbon*, 2014, **80**, 453–461.
51. Seung-Ho Hong, Tian-Zi Shen, Jang-Kun Song. Flow-induced alignment of disk-like graphene oxide particles in isotropic and biphasic colloids. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2015, **610**, 68–76.
52. Seung-Ho Hong, Tian-Zi Shen, Jang-Kun Song. Flow-induced ordering of particles and flow velocity profile transition in tube flow of graphene oxide gisperions. *Liquid Crystals*, 2015, **42**, 261–269.
53. Ju Young Kim and Sang Ouk Kim. Electric fields line up graphene oxide. *Nature Materials*, 2014, **13**, 325–326.
54. Tian-Zi Shen, Seung-Ho Hong and Jang-Kun Song. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient. *Nature Materials*, 2014, **13**, 394–399.
55. Seung-Ho Hong, Tian-Zi Shen, Jang-Kun Song. Electro-optical characteristics of aqueous graphene oxide dispersion depending on ion concentration. *Journ. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 26304–26312.
56. Tian-Zi Shen, Seung-Ho Hong, Jang-Kun Song. Effect of centrifugal cleaning on the electro-optic response in the preparation of aqueous graphene-oxide dispersions. *Carbon*, 2014, **80**, 560–564.
57. Tariq Rana, Ahmad Mehmood, Shen Tian, Masud Aurangzeb Rashid, Ekanayaka Thilini K., Boni Jang-Kun Song. Guide electro-optical switching of small graphene oxide particles by larger ones in aqueous dispersion. *Langmuir*, 2016, **32**, 13458–13463.
58. Jalili Rouhollah, Aboutalebi Seyed Hamed, Esrafilzadeh Dorna, Ronstantinov Konstantin, Moulton Simon E., Razal Joselito M., Wallace Gordon G. Organic solvent-based graphene oxide liquid crystals: a facile route towards next generation of assembled layer-by-layer multifunctional 3D architecturers. *ACS Nano*, 2013, 1–31.

59. Tariq Rana, Ahmad Mehmood, Seung-Ho Hong, Tian-Zi Shen, Masud Aurangzeb Rashid, Jang-Kun Song. Effect of solvents on the electro-optical switching of graphene oxide dispersions. *Appl. Phys. Letters*, 2016. **108**, 251903. DOI: 10.1063/1.4954763
60. Dimiev A.M., Alemany L.B., Tour J.M. Graphene oxide: Origin of acidity, its instability in water and a new dynamic structural model. *ACS Nano*, 2013, **7**, 576–588.
61. Kian Ping Loh, Qiaoliang Bao, Goki Eda, Manish Chhowalla. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 1015–1024.
62. Pe Songfeng, Cheng Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, 2012, **50**, 3210–3228.
63. Zamora-Ledezma Camilo, Puech Nicolas, Zakri Cecile, Grelet Eric, Moulton Simon E., Wallace G.G., Gambhir Sanjeev, Blanc Christophe, Anglaret Eric, Poulin Philippe. Liquid crystallinity and dimensions of surfactant – stabilized sheets of reduced graphene oxide. *Journ. Phys. Chem. Letters*, 2012, **3**, 2425–2430.
64. Min Jae Kim, Ji Hyun Park, Jun Yamamoto, Youn Sang Kim, Giusy Scalia. Electro-optic switching with liquid crystal graphene. *Phys. Status Solidi*, 2016, **10**, 397–403.
65. Tong Liping, Qi Wei, Wang Mengfan, Huang Renliang, Su Rongxin, He Zhimin. Long-range ordered graphite oxide liquid crystals. *Chem. Comm.*, 2014, **50**, 7776–7779.

Поступила в редакцию 19.06.2017 г.  
Received 19 June 2017