



石墨烯/偶氮杂化材料研究进展

王东瑞^{①②}, 王晓工^{①*}

① 清华大学化学工程系 高分子研究所, 北京 100084

② 北京科技大学化学与生物工程学院 高分子科学与工程系, 北京 100083

*通讯作者, E-mail: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2011-11-02; 接受日期: 2011-11-26; 网络版发表日期: 2012-04-01

doi: 10.1360/032011-725

摘要 石墨烯作为一种新型二维平面纳米材料, 表现出许多优异的物理性质. 含偶氮苯的化合物和聚合物作为功能材料具有独特的光响应性质. 将石墨烯的特性与偶氮材料的光响应性相结合, 有望发展一类具有卓越性能的新型光电功能材料. 本文总结了石墨烯/偶氮杂化材料这一研究方向的最新进展, 重点介绍了杂化材料的制备、表征和光电功能性质等, 并简要展望了这类材料的发展前景.

关键词
石墨烯
偶氮苯
杂化材料
光电功能

1 引言

自 2004 年英国曼彻斯特大学 Geim 教授领导的研究团队首次发现单层的“石墨烯”(graphene)这种特殊碳材料以来^[1], 石墨烯的制备、物理性质、功能器件开发等研究报道已引起国内外高度关注. 有关石墨烯材料的研究已迅速成为材料、化学、物理等多个学科领域最炙手可热的研究前沿之一. 石墨烯是由 sp^2 杂化碳原子连接而成, 厚度方向仅为一个原子的二维材料. 零维富勒烯、一维碳纳米管、三维石墨等也可以看成是由石墨烯卷曲或排列构建而成的碳材料. 特殊的结构赋予了石墨烯丰富而独特的物理性质, 使之表现出许多优异的性能, 例如其杨氏模量和本征强度分别达到 1 TPa 和 130 GPa^[2], 是目前已知材料中最高的; 其热导率为 $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 是金刚石的 3 倍^[3]; 载流子迁移速率高达 $20000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ^[4], 还具有完美的量子隧道效应、室温量子霍尔效应^[5]等. 对于从事化学方面研究的人们来说, 石墨烯的可控合成、氧化石墨烯(graphene oxide)的制备、石墨烯的化学修饰等是具有重要意义的研究课题. 相关合成方法、化学和物理特性表征以及功能化和应用等是非常具有吸引力的研究前沿^[6-8].

偶氮苯及其衍生物是一类重要的、具有光响应性质的化合物, 在合适的光照条件下可发生可逆的顺反异构化反应(图 1). 将偶氮苯基团引入聚合物和其他材料中, 偶氮苯基团的结构变化可引起偶氮聚合物或偶氮类材料的物理性质变化, 实现光响应性或光功能性. 典型偶氮聚合物类材料的光响应性包括: 光致二向色性、光致液晶相变和光致形变等. 这些材料在光信息存储、电光调制器、光折变器件等方面有重要应用前景^[9-11]. 关于含偶氮苯聚合物和偶氮材料的化学性质、物理性质和研究现状已有许多很好的综述性文章进行介绍, 有兴趣的读者可以参考这些文献^[9-11].

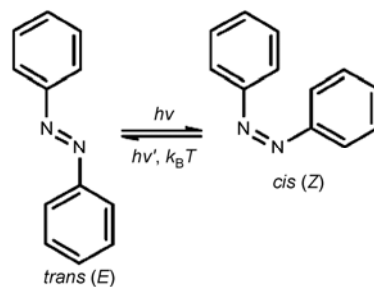


图 1 偶氮苯的顺反异构化

石墨烯/偶氮杂化材料可以将两者的特性结合起来, 是一类具有先进光电功能的新材料. 研究这类杂化材料的制备和结构-性能关系, 并最终实现在纳/微米器件等中的应用是一个崭新的研究方向, 有着重要的理论意义和实用价值. 本文对石墨烯/偶氮杂化材料目前已取得的研究进展进行了介绍, 并对其发展前景进行了展望.

2 石墨烯/偶氮杂化材料的制备

石墨烯功能化的方法可分为共价键功能化和非共价键功能化两类. 对于共价键功能化来讲, 了解石墨烯的化学结构是非常必要的. 通过湿化学法制备的氧化石墨烯片上的部分 sp^2 杂化碳原子被氧化成为 sp^3 杂化碳原子, 边缘上存在羧基, 基面(basal 面)上存在着环氧基团和羟基^[12], 其化学结构如图 2 所示. 将氧化石墨烯进行化学还原可得到石墨烯, 在还原过程中, 基面上大部分环氧基团和羟基被还原, sp^3 杂化碳原子被还原为 sp^2 杂化碳原子, 平面共轭结构得到一定程度的恢复. 需要指出的是, 氧化石墨烯不能被完全还原, 得到的石墨烯表面和边缘仍残留一些功能基团. 利用氧化石墨烯或石墨烯的这些结构特点可通过化学的办法对其进行有效的功能化改性.

我们课题组最近制备了一种表面接枝偶氮聚合物的石墨烯杂化材料 G-PCN^[13], 其结构式及合成路

线如图 3 所示. 制备 G-PCN 时采用了“graft-from”方式, 首先通过化学法制备氧化石墨烯(GO), 再利用水合肼将 GO 还原得到 r-GO, 然后通过重氮加成反应在 r-GO 表面接枝上带有羟基的功能基团(G-OH). 通过 Schotten-Baumann 反应, 使 G-OH 与 2-溴异丁酰溴反应制备得到表面带有原子转移自由基聚合(atom transfer radical polymerization, ATRP)引发剂的 G-Initiator. 使用 G-Initiator 作为引发剂, 引发单体 EMA 的 ATRP 反应, 在石墨烯表面原位聚合得到 G-PEMA. 最后, 将 G-PEMA 与 4-氰基苯胺重氮盐进行重氮偶合反应, 得到表面接枝偶氮聚合物的石墨烯材料 G-PCN.

在石墨烯表面引入的上述偶氮聚合物带有含强推拉电子基团偶氮生色团. 即在偶氮苯两端(4,4'位)分别为强给电子基团(氨基)和强拉电子基团(氰基), 这样的偶氮苯基团也称为假芪型偶氮苯. 由于假芪型偶氮苯具有较强的阻聚作用, 含有这种偶氮苯基团的单体很难直接用自由基聚合的方法聚合, 所以在合成中采用了先制备含苯胺基团先驱聚合物, 再通过高转化率的重氮偶合反应原位引入偶氮生色团这种后重氮偶合的合成方法^[14]. 通过 Raman 光谱、XPS、UV-Vis 吸收光谱、TGA 等多种手段对 G-PCN 的结构进行了表征. 研究表明, 在石墨烯上大约每 1000 个碳原子接枝了 18 个偶氮聚合物链. 由于表面接枝聚合物链与溶剂体系有较强的作用, G-PCN 在溶剂中

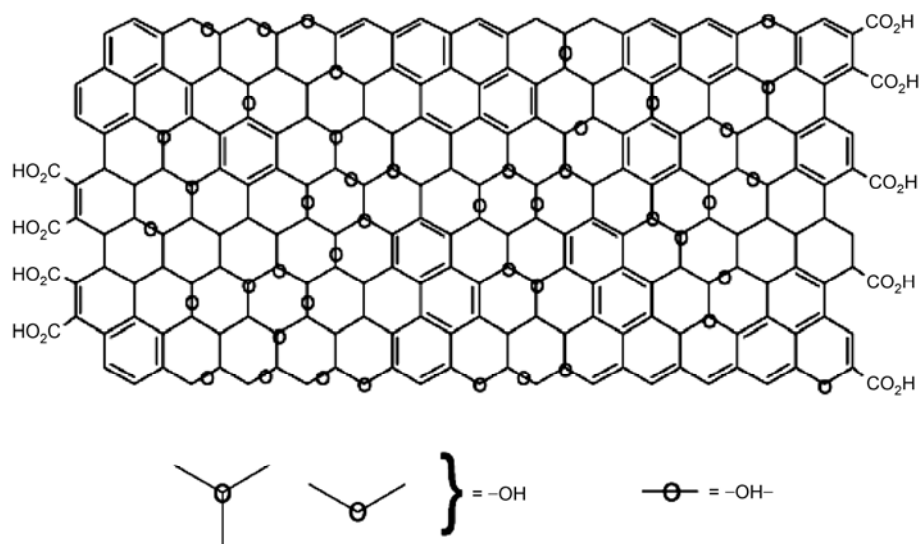


图 2 氧化石墨烯结构示意图^[12]

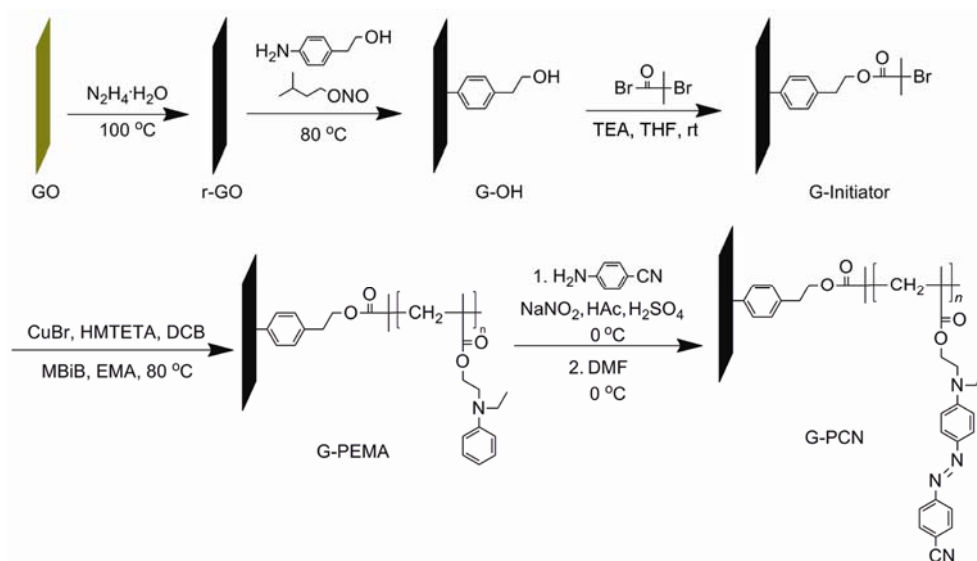


图3 石墨烯表面接枝偶氮聚合物的反应路线^[13]

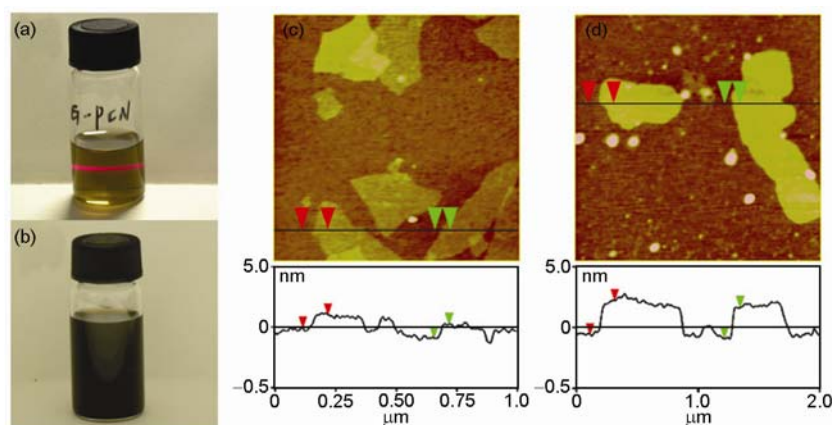


图4 (a, b) G-PCN 的 DMF 分散液照片. (a) 浓度 0.05 mg mL^{-1} , 红色光束演示了丁达尔效应; (b) 浓度 1.0 mg mL^{-1} , 静置 1 个月后. GO (c) 和 G-PCN (d) 的 AFM 形貌分析图^[13]

的分散性比石墨烯有较大改善. 可在 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)等有机溶剂中形成很稳定的分散液(图 4). AFM 分析表明, 接枝偶氮聚合物后, G-PCN 可以单层的形式存在而不发生团聚, 厚度较 GO 有所增加, 约为 3.3 nm , 而且厚度较为均匀, 说明偶氮聚合物链在石墨烯表面的分布是均一的.

天津大学封伟课题组利用氧化石墨烯与含氨基的偶氮苯小分子化合物反应, 制备了偶氮苯/氧化石墨烯杂化材料^[15, 16]. 他们先制备了氧化石墨烯, 然后将氧化石墨烯与二氯亚砷混合, 加热回流, 使氧化石墨烯上的羧基酰氯化; 再将这种含酰氯官能团的氧

化石墨烯与氨基偶氮苯化合物(3-甲氧基-4-氨基-4'-硝基偶氮苯或 2-甲基-3'-甲基-4'-氨基偶氮苯, 结构式如图 5 所示)进行酰胺化反应, 得到一类边缘共价接枝含偶氮苯分子的氧化石墨烯. 得到的氧化石墨烯/偶氮杂化材料中, 偶氮苯基团通过酰胺键与氧化石墨烯相连. 对得到的杂化材料进行 UV-Vis 光谱分析, 在可见光区观察到明显的吸收峰. 这可以作为一种最简单且最直接的证据证实杂化材料中偶氮苯基团的存在. 氧化石墨烯上偶氮苯分子的官能化度用 XPS 分析结果计算得到. 对于 3-甲氧基-4-氨基-4'-硝基偶氮苯, 氧化石墨烯每 87 个碳原子中有一个接枝

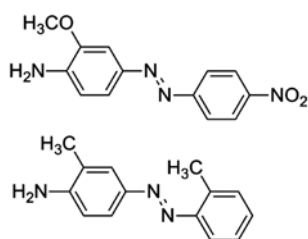


图5 与氧化石墨烯反应的氨基偶氮苯化合物^[15, 16]

了偶氮苯分子^[15], 而与2-甲基-3'-甲基-4'-氨基偶氮苯反应得到的杂化材料官能化度要高一些, 约为每55个碳原子中有一个与偶氮苯分子进行了反应^[16]. 另外, 对氧化石墨烯进行偶氮苯功能化后, 由于羧基减少、分子间斥力降低, 得到的杂化材料容易重新团聚形成类石墨的结构.

除了通过共价键结合制备石墨烯/偶氮杂化材料外, 还可以利用物理方法制备这类材料. 利用聚合物或其他材料间的静电相互作用或其他分子间相互作用, 通过层-层吸附自组装是制备薄膜材料的有效方法^[17, 18]. 通过石墨烯和含偶氮苯的化合物或聚合物的层-层吸附, 利用石墨烯和偶氮材料的静电力或其他分子间相互作用等, 也可以得到石墨烯/偶氮杂化材料. 最近, 我们课题组合成了一种带正电荷的偶氮聚电解质, 通过与带有羧酸根负离子的石墨烯片的静电层-层自组装得到了偶氮聚合物/石墨烯复合薄膜^[19]. 图6是这些静电自组装膜的原子力显微镜图、扫描电镜图和光学显微镜照片. 从图可以看出, 层-层自组装的方法可以形成石墨烯均匀分散的自组装多层膜.

3 石墨烯/偶氮杂化材料的光响应行为

特殊的结构赋予石墨烯许多特殊的光学性质, 如对可见光的高透过率(97.7%)、宽频非线性光学吸收等, 利用这些性质可开发制备高性能透明电极、宽频光限幅器件等, 对这方面的研究进展感兴趣的读者可参考近期的综述文献^[7, 20].

对于石墨烯/偶氮杂化材料, 偶氮苯基团的引入可为石墨烯带来新的光响应性质, 进一步拓展石墨烯的应用范围. 石墨烯/偶氮杂化材料的光响应行为与偶氮苯基团的顺反异构密切相关. 在光辐照下, 偶氮苯可以发生可逆的光致顺反异构化反应. 当偶氮苯基团处于反式构型(*trans*, *E*)时, 共平面共轭体系的

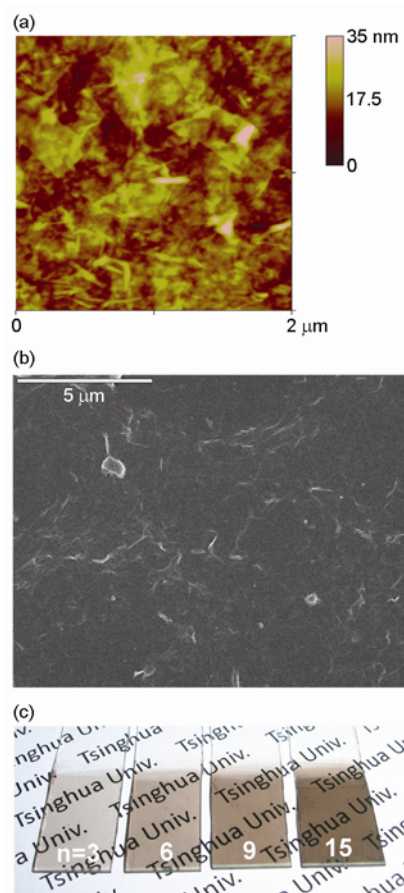


图6 (a) 15 双层石墨烯/偶氮聚合物自组装膜的原子力显微镜图; (b) 15 双层石墨烯/偶氮聚合物自组装膜的扫描电镜图; (c) 在ITO玻璃表面不同层数自组装膜的光学显微镜照片^[19]

电子离域范围大, 处于低能级状态; 而处于顺式构型(*cis*, *Z*)时, 非平面构型的电子离域范围小, 处于较高能级状态, 能量较高. 结构的变化可以导致一系列物理性质的变化, 如偶极矩、吸收光谱变化等. 在氧化石墨烯与小分子偶氮苯形成的杂化材料中, 虽然偶氮苯的一端被锚定在一个相对巨大的基底上(氧化石墨烯片), 在365 nm紫外光辐照下, 偶氮苯仍然能发生由反式到顺式的异构化反应^[15, 16]. 偶氮苯的异构化可以使杂化材料的电导率升高. 例如, 氧化石墨烯与3-甲氧基-4-氨基-4'-硝基偶氮苯反应生成的杂化材料, 其旋涂膜在紫外光(365 nm, 2.45 mW cm⁻²)辐照下电导率逐渐上升, 辐照20 min后电导率变为辐照前的2倍, 辐照结束后薄膜电导率又缓慢回复^[15]. 另外, 对于氧化石墨烯与2-甲基-3'-甲基-4'-氨基偶氮苯反应生成的杂化材料, 作为电化学电极使用时, 在紫

外光(365 nm , 2.45 mW cm^{-2})交替开闭条件下其光生电流可发生快速响应变化, 光场下光生电流为暗电流 8 倍, 响应时间小于 500 ms ^[16], 这是由于光生载流子通过偶氮苯分子向氧化石墨烯快速电荷转移造成的, 与基于碳纳米管/偶氮杂化材料的光探测器件工作机理类似^[21, 22].

光致表面起伏光栅(surface relief grating, SRG)现象是偶氮功能材料特有的一种光响应行为. 在干涉激光照射下, 偶氮分子发生由亮场到暗场的质量迁移, 因此在薄膜表面形成正弦起伏光栅结构. 自 1995 年偶氮聚合物形成 SRG 现象被首次报道以来, 有关偶氮功能材料形成 SRG 的现象、机理及应用的研究已有大量报道^[23, 24]. 虽然关于 SRG 的形成机理仍然存在争论, 但目前 SRG 在光波导、液晶定向层、太阳能电池等多种光电器件的应用前景被普遍看好. 对于表面接枝偶氮聚合物的石墨烯 G-PCN, 我们发现将其作为填充物与偶氮分子玻璃或聚合物复合,

可显著提高复合材料薄膜 SRG 的光栅衍射效率. 在星形偶氮分子玻璃 Tr-Az-CN(图 7(a))中掺入不同质量分数的 G-PCN(0.5 wt%, 1.0 wt%), 将得到的复合材料薄膜用两束干涉 488 nm 氩离子激光(150 mW cm^{-2})照射来刻写 SRG, 发现掺杂 G-PCN 后 Tr-Az-CN 形成的 SRG 一级衍射效率(first-order diffraction efficiency, DE)明显增强. 典型的光栅表面形貌和衍射效率的实验结果如图 7 所示^[13].

实验结果表明, 在 G-PCN 与偶氮分子玻璃表面可以形成表面光滑的 SRG, 说明 G-PCN 可以随着偶氮小分子一起发生光致质量迁移, 即在体系中的表面接枝有偶氮聚合物的石墨烯片可以被光驱动. 而由光栅衍射效率的观察可知, 加入少量 G-PCN 可以明显加快 Tr-Az-CN 膜表面的 SRG 的形成速率, 并显著增加饱和和衍射效率值. SRG 的衍射效率主要与材料的折射率、光栅起伏深度、起伏光栅和环境折射率之间的差值等因素有关^[25]. 加入 G-PCN 后, G-PCN/Tr-Az-CN 复合

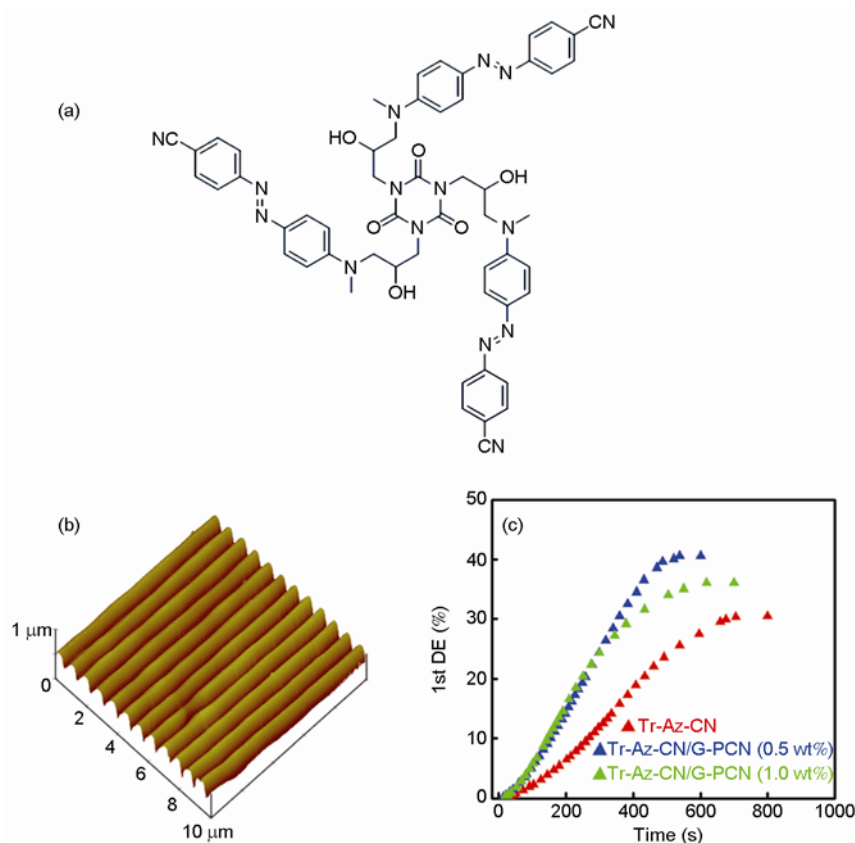


图7 (a) Tr-Az-CN 结构式; (b) Tr-Az-CN/G-PCN (0.5 wt%)膜形成的周期为 840 nm 的表面起伏光栅 AFM 形貌图; (c) 周期 840 nm 表面起伏光栅加工过程中一级衍射效率与光照时间关系图^[13]

膜折射率升高可能是导致衍射效率发生显著变化的原因. 选择不同的偶氮聚合物和分子玻璃材料(包括树枝状偶氮分子 G2-Az-CN、环氧树脂基偶氮聚合物 BP-Az-CN、甲基丙烯酸酯类偶氮聚合物 PCN), 在其中掺入少量 G-PCN(0.5 wt%), 刻写表面起伏光栅的实验结果同样表明光栅衍射效率得到了明显提高^[13]. 上述结果说明, 掺入少量偶氮聚合物接枝石墨烯片能显著增加偶氮材料 SRG 的衍射效率. 利用石墨烯/偶氮杂化材料有望制备性能更加优异的光响应材料. 上述分子设计和制备方法, 也可应用于制备性能更好的光折变材料和非线性光学材料等.

4 石墨烯/偶氮杂化材料的电极性能

石墨烯/偶氮杂化材料的另一个可能应用前景是电化学双层电容器(EDLC). 电化学电容器也称为超级电容器, 在电能储存等领域有十分重要的应用前景. 电化学电容器通常具有高能量储存密度、寿命长、重量轻和维护费用低等优点^[26]. EDLC 是电化学电容器的主要类型之一, 利用电极和电解质的电化界面来储存能量. 如活性炭、碳纳米管、石墨等炭材料等已被用来制备高性能电极. 近年来, 石墨烯也被用于制备 EDLC 电极^[27]. 由于石墨烯具有本征导电性和非常大的比表面积($2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), 有望成为一类储能性能更优良的电极材料. 近期基于石墨烯的超级电容器材料研究进展请参阅文献^[28]. 我们利用上述静电层-层自组装得到的偶氮聚合物/石墨烯复合薄膜为电极, 将该薄膜覆盖的 ITO 玻璃为工作电极, 以 Ag/AgCl 和 Pt 丝分别为参比电极和对电极, 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液和 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中分别测

定了该电极的比电容. 这种薄膜表现出良好的电化学储能性能, 在 Na_2SO_4 溶液的比电容为 49 F/g , 在 H_2SO_4 电解质溶液中比电容可高达 170 F/g . 上述结果表明, 石墨烯/偶氮杂化材料可能是一种制备超级电容器电极的理想材料^[19].

5 展望

如上所述, 最近几年石墨烯的发现和深入研究为光电功能材料领域的发展注入了新的活力. 石墨烯/偶氮杂化材料结合了石墨烯与偶氮聚合物等材料的特点和功能性, 有望改善并展现出新的光电功能性. 目前, 已报道的石墨烯/偶氮杂化材料包括: 石墨烯表面接枝偶氮聚合物、小分子偶氮分子共价结合的氧化石墨烯、静电层-层自组装薄膜等. 这些材料表现出增强偶氮材料表面起伏光栅衍射效率、光调控电导率变化和良好电化学电极性能等功能性. 基于这些研究进展有望发展性能更加优越的光电功能材料和器件等.

目前, 对于石墨烯/偶氮杂化材料这一崭新课题的研究仍处于起步阶段. 为了充分了解石墨烯/偶氮杂化材料的本征态和聚集态结构以及功能性等, 并进一步发掘这类新型材料的优异性能和应用潜能, 需要进一步系统探索石墨烯/偶氮杂化材料制备新方法, 探索利用共价键、分子间非共价键相互作用等实现功能化的新方法. 通过反应控制实现精确的结构裁剪, 深入研究偶氮苯基团类型、接枝位点位置、官能化度等因素对杂化材料结构和性能的影响, 并深入研究杂化材料在光场、电场条件下的物理性质, 这些研究将为发现新的物理现象, 研制新材料, 并最终实现功能器件应用等奠定坚实的基础.

参考文献

- Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Lee CG, Wei XD, Kysar JW, Hone J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- Balandin AA, Ghosh S, Bao WZ, Calizzo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau CN. Superior thermal conductivity of single-layer graphene. *Nano Lett*, 2008, 8: 902–907
- Bolotin KI, Sikes KJ, Jiang Z, Klima M, Fudenberg G, Hone J, Kim P, Stormer HL. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun*, 2008, 146: 351–355
- Novoselov KS, Jiang Z, Zhang Y, Morozov SV, Stormer HL, Zeitler U, Maan JC, Boebinger GS, Kim P, Geim AK. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 2007, 315: 1379

- 6 Loh KP, Bao Q, Ang PK, Yang J. The chemistry of graphene. *J Mater Chem*, 2010, 20: 2277–2289
- 7 Zhu Y, Murali S, Cai W, Li X, Suk JW, Potts JR, Ruoff RS. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties and applications. *Adv Mater*, 2010, 22: 3906–3924
- 8 Xu YX, Shi GQ. Assembly of chemically modified graphene: Method and applications. *J Mater Chem*, 2011, 21: 3311–3323
- 9 Delaire JA, Nakatani K. Linear and nonlinear optical properties of photochromic molecules and materials. *Chem Rev*, 2000, 100: 1817–1845
- 10 Natansohn A, Rochon P. Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chem Rev*, 2002, 102: 4139–4175
- 11 Barrett CJ, Mamiya JI, Yager KG, Ikeda T. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. *Soft Matter*, 2007, 3: 1249–1261
- 12 Dreyer DR, Park S, Bielawski CW, Ruoff RS. The chemistry of graphene oxide. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 228–240
- 13 Wang DR, Ye G, Wang XL, Wang XG. Graphene functionalized with azo polymer brushes: Surface-initiated polymerization and photoresponsive properties. *Adv Mater*, 2011, 23: 1122–1125
- 14 Wang DR, Ye G, Wang XG. Synthesis of aminoazobenzene-containing diblock copolymer and photoinduced deformation behavior of its micelle-like aggregates. *Macromol Rapid Commun*, 2007, 28: 2237–2243
- 15 Zhang XQ, Feng YY, Huang D, Li Y, Feng W. Investigation of optical modulated conductance effects based on a graphene oxide-azobenzene hybrid. *Carbon*, 2010, 48: 3236–3241
- 16 Zhang XQ, Feng YY, Lv P, Shen YT, Feng W. Enhanced reversible photoswitching of azobenzene functionalized graphene oxide hybrids. *Langmuir*, 2010, 26: 18508–18511
- 17 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites. *Science*, 1997, 277: 1232–1237
- 18 Ariga K, Hill JP, Ji Q. Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 2319–2340
- 19 Wang DR, Wang XG. Self-assembled graphene/azo polyelectrolyte multilayer film and its application in electrochemical energy storage device. *Langmuir*, 2011, 27: 2007–2013
- 20 Loh KP, Bao Q, Eda G, Chhowalla M. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. *Nature Chem*, 2010, 2: 1015–1024
- 21 Simmons JM, In I, Campbell VE, Mark TJ, Leonard F, Gopalan P, Eriksson MA. Optically modulated conduction in chromophore-functionalized single-wall carbon nanotubes. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 086802
- 22 Zhou XJ, Zifer T, Wong BM, Krafcik KL, Leonard F, Vance AL. Color detection using chromophore-nanotube hybrid devices. *Nano Lett*, 2009, 9: 1028–1033
- 23 Viswanathan NK, Kim DY, Bian SP, Williams J, Liu W, Li L, Samuelson L, Kumar J, Tripathy SK. Surface relief structures on azo polymer films. *J Mater Chem*, 1999, 9: 1941–1955
- 24 Yang K, Yang SZ, Kumar J. Formation mechanism of surface relief structures on amorphous azopolymer films. *Phys Rev B*, 2006, 73: 165–207
- 25 Sobolewska A, Miniewicz A. Analysis of the kinetics of diffraction efficiency during the holographic grating recording in azobenzene functionalized polymers. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 1536–1544
- 26 Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater*, 2008, 7: 845–854
- 27 Stoller MD, Park SJ, Zhu YW, An JH, Ruoff RS. Graphene-based ultracapacitors. *Nano Lett*, 2008, 8: 3498–3502
- 28 Zhang LL, Zhou R, Zhao XS. Graphene-based materials as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*, 2010, 20: 5983–5992

Progress on graphene/azobenzene hybrid materials

WANG DongRui^{1,2}, WANG XiaoGong^{1*}

1 Department of Chemical Engineering, Laboratory for Advanced Materials, Tsinghua University, Beijing 100084, China

2 Department of Polymer Science & Engineering, School of Chemistry & Biological Engineering, University of Science & Technology Beijing, Beijing 100083, China

*Corresponding author (email: wxg-dce@mail.tsinghua.edu.cn)

Abstract: Graphene, a true two dimensional nanomaterial with the layer thickness of one atom, has showed many outstanding properties and aroused tremendous research enthusiasm. Azobenzene-containing polymers and other materials have also attracted considerable attention because of the unique photoresponsive properties. Graphene/azobenzene hybrids materials can combine interesting properties of graphere and azobenzene-containing materials and have been studied in authors and other laboratories in recent years. This review highlighted some recent research progresses in this area. The content of this article included the preparations of graphene/azobenzene hybrids materials through surface-grafting of azo polymers, covalent-bonding modification with low-molecular-weight azo compounds and electrostatic layer-by-layer deposition. The photoresponsive properties and application in the electrochemical energy storage device of the materials were also reviewed in some detail.

Keywords: graphene, azobenzene, hybrid materials, optical and electronic function