文章编号：1007-2780(2022)08-0959-13

电泳电子纸显示关键材料进展

陈旺桥，周国富*
（华南师范大学 华南先进光电子研究院，彩色动态电子纸显示研究所，广东省光信息材料与技术重点实验室，广东 广州 510006）

摘要：反射式显示，又被称为电子纸显示，无背光源，利用环境光阅读，拥有类似“传统纸张”的观阅体验，有望成为主流显示技术之一。电泳显示技术（Electrophoretic display，EPD）作为一种新型的反射式显示技术，因其低成本、低重量、低功耗和高可靠性而备受关注。EPD基于带电粒子在介质流体中向相反带电电极的迁移而起作用，电泳粒子的一些参数如粒径大小、粒径尺寸分布和表面电荷等，对图像质量、图画控制和图像的响应速度有重要影响。因此，人们对电泳颗粒的制备、表面形貌修饰、微胶囊的制备等进行了大量研究，本文对这些方面的进展进行了综述。

关　键　词：电泳显示；电子纸；电泳颗粒；表面修饰；微胶囊
中图分类号：TN27　　**文献标识码：**A　　**doi：**10.37188/CJLCD.2022-0175

Progress in key materials of electrophoretic displays

CHEN Wang-qiao，ZHOU Guo-fu*

（*Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology*，*Institute of Electronic Paper Displays*，*South China Academy of Advanced Optoelectronics*，*South China Normal University*，*Guangzhou* 510006，*China*）

Abstract：Reflective display which is also called electronic paper display without backlight，using ambient light to read and having a similar “traditional paper” viewing experience，may become one of the mainstream display technologies. Electrophoretic display（EPD），as a new reflective display technology，has attracted much attention because of its low cost，low weight，low power consumption and high reliability. EPD is based

收稿日期：2022-05-23；**修订日期：**2022-06-21.
基金项目：国家重点研发计划（No. 2021YFB3600601）；“广东省特支计划”本土创新创业团队（No. 2019BT02C241）；教育部“长江学者和创新团队发展计划”（No. IRT_17R40）；广东省光信息材料与技术重点实验室（No. 2017B030301007）；广州市类纸显示材料与器件重点实验室（No. 201705030007）；国家自然科学基金重点项目（No. 12131010）；国家“111”计划（No. D16009）；国家自然科学基金（No. 21905100）
Supported by National Key R&D Program of China（No. 2021YFB3600601）；Program for Guangdong Innovative and Enterpreneurial Teams（No. 2019BT02C241）；“Changjiang Scholars and Innovation Team Development Program” of the Ministry of Education（No. IRT_17R40）；Guangdong Provincial Key Laboratory of Optical Information Materials and Technology（No. 2017B030301007）；Guangzhou Key Laboratory of Electronic Paper Displays Materials and Devices（No. 201705030007）；Key Project of National Natural Science Foundation of China（No. 12131010）；“111” Project of China（No. D16009）；National Natural Science Foundation of China（No. 21905100）

*通信联系人，E-mail：guofu.zhou@m.scnu.edu.cn

on the movement of charged particles through oppositely charged electrodes in dielectric fluid. Some parameters of electrophoretic particles, such as particle size, particle size distribution and surface charge *etc*., have an important impact on image quality, image control and image response time. Therefore, the researchers have done a lot of work on the preparation, surface morphology modification of electrophoretic particles and preparation of microcapsules. This paper will review the progress in these fields of EPD.

Key words: electrophoretic display; electronic paper; charged particle; surface modification; microcapsule.

1 引　　言

过去几十年来,电泳电子纸由于其低成本、低重量、低功耗和高安全性而备受关注。电泳电子纸是一种反射式显示器,基于介质流体中带电悬浮颗粒向相反带电电极的迁移而起作用。电泳电子纸在各种设备中都有潜在的应用,例如电子阅读器、电子书、可穿戴电脑屏幕、电子标志和智能身份证等。这些设备中的图像质量很大程度上取决于悬浮颗粒的质量,悬浮颗粒也被称为电子墨水(E-ink)。介电流体中悬浮颗粒的电学和光学性质起着非常重要的作用,一些重要参数,如颗粒大小、尺寸分布、颗粒表面电荷和对外加电场的响应等,对电子墨水的性质有着重要影响。近年来,由于低功耗、类纸性、灵活性、对外加驱动电压的响应等特点,微胶囊的制备方法和电泳性能在电泳显示领域受到了研究人员的广泛关注[1]。本文将综述EPDs涉及的一些材料及其制备方法,包括电子墨水中颗粒的表面处理、微胶囊的制备方法等。

2 电泳电子纸显示原理

电泳电子纸是一种双粒子系统的类纸显示器,其工作原理是依靠黑色与白色颗粒在电压的作用下发生电泳,用以控制两种颗粒在微小空间内的位置分布,进而在屏幕表面形成不同的灰阶(图1)。所谓电泳原理是指悬浮带电粒子在直流电场的影响下在悬浮液中的运动。考虑到电泳电子纸中带电染料分子或粒子的情况,它们的电泳速度(U)可由 Helmholtz-Smoluchowski 方程(式(1))进行描述。在这个方程中,ε、ξ_{EP}、E_x和μ分别是液体的介电常数、粒子的zeta电位、外加电场和液体的流动性。电泳zeta电位ξ_{EP}是带电粒子的一个特征。电泳导致带电粒子在固定溶液中运动。各种参数,包括传输介质的粘度及其介电性能、黑白颗粒的大小和电荷密度、微胶囊壳厚度及其介电水平,都会影响EPD的功能和性能[2]。

$$U=\frac{\varepsilon\xi_{EP}E_x}{\mu}. \tag{1}$$

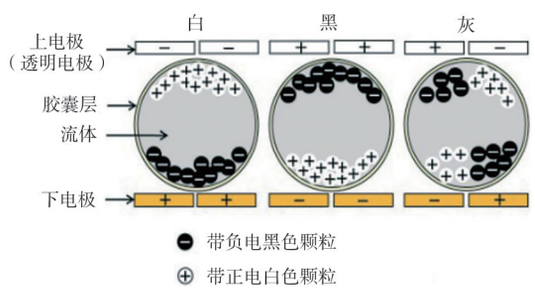


图1 电泳电子纸显示结构及工作原理[2]

Fig. 1 Display structure and working principle of electrophoretic electronic paper[2]

3 电泳电子纸关键材料

电子墨水是化学、物理和电子学结合的直接产物。用于电泳显示器的电子墨水的成分包含电泳粒子(带电有色材料或微胶囊)、介电流体、电荷控制剂和稳定剂等。

3.1 染料/颜料作为核的有色颗粒

电泳颗粒在电泳显示器中起着至关重要的作用,是决定图像质量的关键。因此,对电泳颗粒的性质有较高的要求。电泳颗粒至少具备以下要求:电泳颗粒在保证光学性能的前提下粒径尽可能小,粒径分布窄,形貌规则;表面电荷丰富;具有良好的光学性能,对比度高;在电泳介质中具有高化学稳定性、低溶解度,且无溶胀性;对外加电压响应快,外壳透明度好;电泳颗粒的密度与电泳介质密度接近,在电泳介质中的分散稳定性良好。

其中,电泳粒子的空间稳定性是决定图像质

量的一个重要因素，可通过测量其zeta电位来确定。含有zeta电位大于30 mV或小于－30 mV颗粒的悬浮液被认为是稳定的[3]。在EPD应用中，一些纳米粒子可以被聚乙烯和十八胺等改性剂改性。为了精确控制图像和对外加电场的快速响应，颗粒应具有较高的表面电荷，使其迁移率在10^{-5}～10^{-6} $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$范围内，与溶剂的密度差小于0.5 g/$cm^3$，颗粒直径为190～500 nm[4]。

3.1.1　白色颗粒

在众多的白色颜料中，TiO_2因其具有高折射率、高介电系数、在黑暗环境中优异的对比性能、洁白且易制成纳米颗粒、易吸附于有机物等特点，成为了电泳颗粒中一种理想的白色颗粒材料，其缺点是密度太大，范德华力不足，导致聚集、快速沉降和对电场的响应缓慢。在过去的10年里，研究人员一直在努力解决这个问题，并提出了一些解决方案，如空心纳米TiO_2、用改性剂修饰的TiO_2和用聚合物涂覆的TiO_2等。具体方法主要包括分散聚合法、乳液聚合法、接枝法、凝聚法、喷雾法等。

分散聚合是沉降聚合反应的一种，属于均相成核反应。首先将单体、引发剂和分散剂均溶解在溶剂中。在反应开始后，随着反应的进行，聚合物链增长。当链长达到临界值时，从介质中析出成核并逐渐长大。分散聚合法制备的颜料颗粒优势在于制备过程简便可控、产物形状规则，符合电泳颗粒所需的条件。因此，分散聚合法已经成为电泳颗粒修饰包覆的重要方法。Park等[5]开展了利用聚甲基丙烯酸甲酯（Polymethyl methacrylate，PMMA）对TiO_2纳米颗粒进行包覆的研究。如图2所示，首先将盐酸处理后的颗粒分散在含有甲基丙烯酸（Methacrylic acid，MAA）和分散稳定剂聚乙烯基吡咯烷酮（Polyvinylpyrrolidone，PVP）的甲醇中，使TiO_2表面具有疏水性。然后在室温下将自由基引发剂偶氮二异丁腈（2，2'-Azobis(2-methylpropionitrile)，AIBN）添加到上步制备的TiO_2悬浮液中。最后将甲基丙烯酸甲酯（Methyl methacrylate，MMA）缓慢滴入溶液中，最终得到粉末状的产物。用于处理TiO_2颗粒的酸液的pH值对包覆厚度影响很大，pH值越低则包覆厚度越大。通过调节pH值，最大包覆厚度可达45.5 nm，此时电泳颗粒密度最小达2.84 g/cm^3。

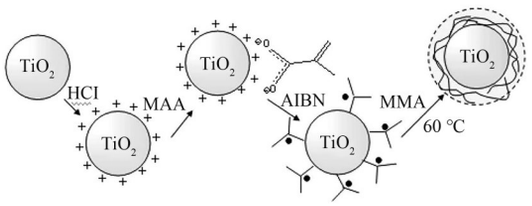


图2　PMMA包覆TiO_2纳米粒子的示意图[5]

Fig. 2　Schematic diagram of PMMA coated TiO_2 nanoparticles[5]

乳液聚合法利用乳化剂和机械搅拌的作用，使单体在水或其他溶剂中分散成乳状液并聚合。该方法优势在于反应速率高、产物分子量大，用于电泳颗粒制备取得了较好的效果。Cho等[6]利用乳液聚合法，以苯乙烯为单体，聚乙二醇甲基丙烯酸酯（Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate，PEGMMA）为交联剂，月桂基硫酸钠（Sodium lauryl sulfate，SLS）为乳化剂，在引发剂过硫酸钾（Potassium persulfate，KPS）的作用下制备出了聚苯乙烯包覆TiO_2的电泳颗粒。

接枝法是一种无机颜料颗粒表面修饰技术。接枝法先将有机长链化合物颗粒表面的官能团键合形成功能化颜料颗粒，再对颗粒进行高聚物包覆[7]。通过改变单体的用量可以改变壳的厚度，同时通过有机长链化合物颗粒表面的官能团键合，可大幅增强颗粒与聚合物间的亲和性，减少颗粒聚集现象，从而降低多核包覆产生超大颗粒的概率。如图3所示，Werts等[8]使用接枝法成功制备出了形状规则的白色电泳颗粒，反应过程利用偶联剂甲基丙烯酸3-(三甲氧基硅)丙酯（3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate，TPM）的Si—O键在氨水作用下缓慢水解并与—OH发生反应的特点，将其偶联到TiO_2表面。再用分散聚合法在颗粒表面包覆聚苯乙烯，并将这种颗粒与不经接枝改性TiO_2直接分散聚合包覆得到的电泳颗粒进行了对比，发现接枝改性TiO_2进行包覆能得到形状更规则、分散性更好的电泳颗粒。

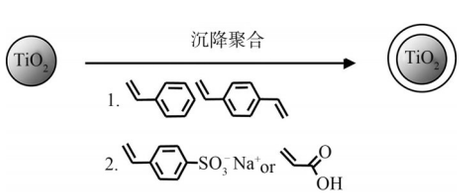


图3　接枝法示意图[8]

Fig. 3　Schematic diagram of grafting method[8]

凝聚法制备电泳颗粒实质属于物理化学过程。在TiO_2颗粒存在下,将高聚物溶解在高挥发性疏水溶剂中形成高聚物溶液,倒入分散剂水溶液中,在搅拌力和分散剂共同作用下形成含TiO_2颗粒的高聚物溶液油滴。待溶剂挥发完全后,高聚物会自动包覆到颗粒表面。Park等[9]利用凝聚法成功制备出了甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸共聚物P(MMA-co-MAA)包覆TiO_2的电泳颗粒。他们将TiO_2颗粒均匀分散在P(MMA-co-MAA)的氯仿溶液中,迅速将分散液倒入含稳定剂聚乙烯醇和乳化剂十二烷基硫酸钠的水溶液中,常温下搅拌使氯仿挥发完全后得到电泳颗粒。用此凝聚法包覆后的电泳颗粒粒径为1~5 μm,而包覆前的TiO_2颗粒粒径在200 nm以下,如图4所示。用凝聚法制备的电泳颗粒粒径偏大、单分散性不佳,且包覆层和TiO_2间靠物理吸附作用结合在一起,易导致电泳颗粒的机械强度低、耐溶剂性能差。

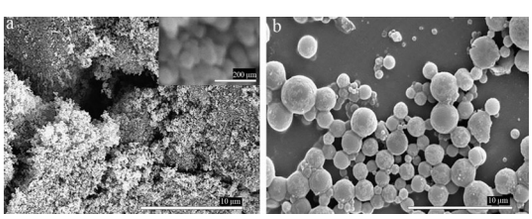


图4 原始TiO_2(a)和PMMA-co-MAA/TiO_2复合粒子(b)的SEM图像[9]

Fig. 4 SEM images of pristine TiO_2 (a) and PMMA-co-MAA/TiO_2 composite particles (b)[9]

喷雾法是将要包裹的颜料颗粒均匀混合在熔融的聚合物中,然后将混合物高速喷出形成雾滴,雾滴喷出后遇冷凝固,形成包覆有颜料的聚合物颗粒。Comiskey等[10]将金红石型TiO_2颗粒加入到熔融的低分子量的聚乙烯中形成悬浊液,用喷雾法得到平均半径为5 μm的粉末,并且在其表面包覆聚乙烯层,从而使颗粒的相对密度减小到1.5,与相对密度为1.6的分散介质可很好地匹配。同时,通过在每个粒子的表面上物理引入聚合物吸附层提供强大的粒子间斥力以防止带有相反电荷的粒子发生凝结。但喷雾法因为工艺的限制,雾滴尺寸难以达到微米以下,所以也不能获得令人满意的电泳颗粒。

最近,Eshkalak等[11]首次用含有氯离子和咪唑基团的双子离子液体对功能化TiO_2纳米粒子进行了结构修饰。他们通过水热法在3种不同的硅烷组分中使用异丙醇钛前体对TiO_2纳米颗粒进行了功能化。对于用离子液体改性的功能化TiO_2硅烷纳米粒子,其zeta电位、电泳迁移率和粒径分别为23.50 mV、1.84×10^{-6} $cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$和293 nm。

分散聚合法包覆处理可以保证聚合物包覆层有一定厚度,从而降低电泳颗粒的密度。同时又可以使颗粒表面携带数量较多的电荷,为电泳显示打好基础。该方法是目前广泛采用的包覆流程之一。通过接枝和分散聚合相结合的方法可以进一步控制包覆层厚度和提高包覆率,是最有应用前景的制备白色电泳颗粒的方法。

3.1.2 黑色颗粒

通常来说,深色介电颗粒相对于浅色颗粒更难制造,因此电泳微胶囊主要使用浅色颗粒。但为了获得更高对比度和更清晰精准的多级灰阶显示,还需要使用深色小球显示背景色。碳黑(Carbon black,CB)作为一种黑色颜料,由于其良好的电学性能、显著的黑度和容易制得等特点,是最常用的黑色颜料。然而,碳黑有一个类似于葡萄束的固有团簇结构。由于形状不规则,尺寸不均匀,控制黑色颜料的特性变得比较困难。因此,在电子纸中碳黑的使用具有很大的局限性。长期以来,人们试图用表面改性的办法制备碳材料介电小球,取得了一些成果。Yin等[12]利用碳黑表面羧基与共聚物中羟基或氨基的相互作用通过物理吸附法制备了4种基于碳黑/丙烯酸共聚物的杂化粒子:CB/P(HEA-LMA)、CB/P(HEA-EHA)、CB/P(DMA-LMA)和CB/P(DMA-EHA)。热重分析(Thermogravimetric Analysis,TGA)结果表明,共聚物在颗粒表面的固载量约为10%(质量分数)。同时,丙烯酸共聚物的吸附可以提高碳黑粒子在四氯乙烯(Tetrachloroethylene,TCE)中的悬浮稳定性。

碳球具有类似碳黑的球形和化学、电学性质,是一种可能替代碳黑的颜料。Lee等[13]采用水热法并通过调节不同的葡萄糖浓度和控制不同的反应时间合成了碳球。通过两步接枝聚合,可以将聚(丙烯酸2-乙基己酯(Poly(2-ethylhexyl acrylate),P-EHA)包覆在碳球表面,聚合后碳球在TCE中的分散性增强。为了改变碳球表面的

电荷，在 TCE 中分别加入了酸性和碱性的电荷控制剂。结果发现，加入酸性电荷控制剂的碳球迁移率最快。碳球和 TiO_2/聚乙烯（1∶2，体积比）体系的响应时间约为 540 ms，与传统碳黑材料相比，响应时间变快。

Meng 等[14]合成了球形碳-氧化铁微球黑色颜料（Carbon-Iron Oxide Microspheres'Black Pigments，CIOMBS）。作者以含氯化亚铁（$FeCl_2$）和葡萄糖的水溶液为原料，通过超声喷雾热解制备了黑色颜料。颗粒中的铁离子发生了氧化，通过增加 $FeCl_2$ 的浓度，颗粒的表面变得粗糙。电泳粒子分散性差会限制电泳粒子在 EPD 中的应用，而水热条件下多糖脱水得到的球形碳粒子具有良好的分散能力。研究发现，表面上的许多官能团（如 OH、COOH、CH_2 等）使颗粒在不同溶剂中形成了良好的分散性。因此，CIOMBs 在极性溶剂（如水、甲醇和乙醇）和非极性溶剂（如四氯乙烯）中都可以得到很好的分散。

最近，Eshkalak 等[15]制备了钴配合物与咪唑配体改性的石墨烯黑色颜料 GO-2-me-imi-Co 并证明其能够用作电泳显示器的电子墨水。如图 5 所示，首先用 Hummers 法通过氧化天然石墨烯得到氧化石墨烯（Graphene oxide，GO），然后 GO 表面的羧基被二氯亚砜溶液酰化生成 GO-COCl。GO-COCl 再次和 2-甲基-咪唑反应得到 GO-2-me-imi，最后 GO-2-me-imi 和二氯化钴反应得到 GO-2-me-imi-Co。研究发现，Co^{3+} 和 Co^{1+} 的存在，特别是 Co^{3+} 的存在以及咪唑基团的正电荷，导致合成的化合物中产生正电荷。此外，GO-2-me-imi-Co 颜料在 TCE 溶剂中的 zeta 电位和电泳迁移率分别提高到 38.44 mV 和 $1.0\times10^{-5}\ cm^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$。这种功能化粒子正电荷的增加证明了颜料在溶剂中的稳定性和石墨烯可以用于稳定电子墨水悬浮液的制备。

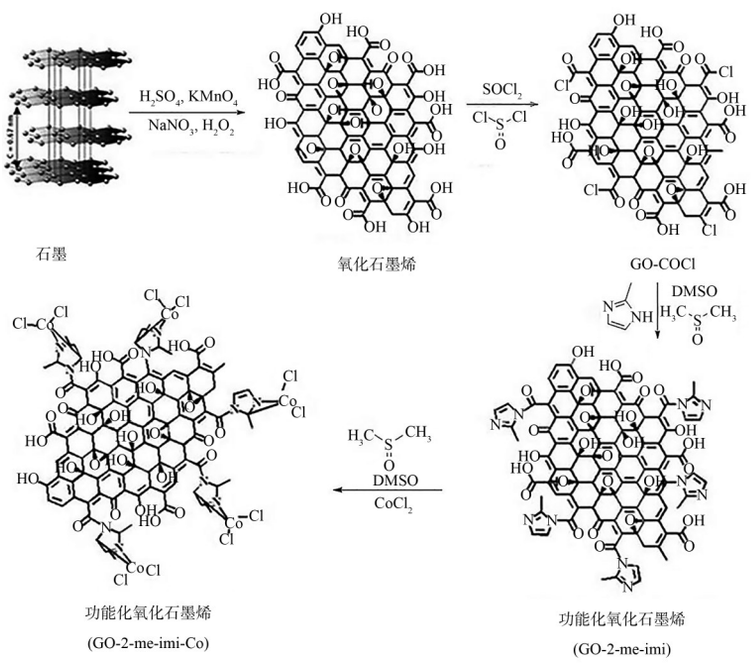


图 5　合成 GO-2-me-imi-Co 的路线图[15]

Fig. 5　Synthetic route for GO-2-me-imi-Co[15]

E-ink 公司[16]采用接枝结合分散聚合的方法修饰亚铬酸铜颗粒得到了黑色电泳颗粒。此方法分为 3 个步骤：第一步用硅酸钠活化亚铬酸铜颗粒表面，第二步用含双键的硅烷偶联剂在颜料表面接枝，最后将甲基丙烯酸-2-乙基己酯单体聚合包覆到颗粒表面制得黑色电泳颗粒。经过该方法修饰而制备成的电泳颗粒符合要求，密度降低，分散性好，已经实现产业化。

3.1.3　彩色颗粒

黑白电泳颗粒的制备工艺的日益提高，标志着电泳电子纸技术的日趋成熟。电子纸技术已经实现了产业化，电泳颗粒的制备技术仍然在不

断发展。全彩显示(Chromatic electrophoretic display,CEPD)可以通过将黑白EPD中的每个图像元素分割,并将水平彩色滤光片放置为RGB(红、绿、蓝)和CMY(青、品、黄)阵列来实现。然而,彩色滤光片吸收大量反射光,导致对比度和亮度较低。近年来,人们对彩色显示器用三色电泳粒子进行了研究,将包封染料和改性颜料用于电泳粒子的合成。通过将有色材料放置到聚合物中,如聚苯乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚甲基丙烯酸甲酯和其他一些共聚物,可以制备有色油墨。然而,能见度低和光稳定性差等缺点限制了染料在CEPD中的使用。相比之下,具有超耐光性、较好稳定性和较高色强度的有机颜料更适合于CEPD。

Wen等[17]报道了用微乳液聚合法制备基于颜料RGB三色油墨颗粒的方法。如图6所示,将颜料分散在含有苯乙烯的烧杯中。然后将混合物与十二烷基苯磺酸钠(Sodium dodecyl benzene sulfonate,SDBS)、水和KPS一起添加到三颈烧瓶中。混合物超声处理形成微乳液,然后在70 ℃的氮气气氛下搅拌12 h。聚合过程结束后,在SDBS的帮助下,可以得到窄粒径分布的油墨颗粒。它们的zeta电位值介于−40～−50 mV,显示其具有较大的表面带电量。在人工加速老化实验(紫外光照射56 h)中,制备的样品具有良好的紫外光耐久性,特别是与现有的染料油墨颗粒相比。最后,以RGB油墨颗粒在混合介质中的分散为对照,成功地制备了由三色亚基组成的彩色电泳显示器件。

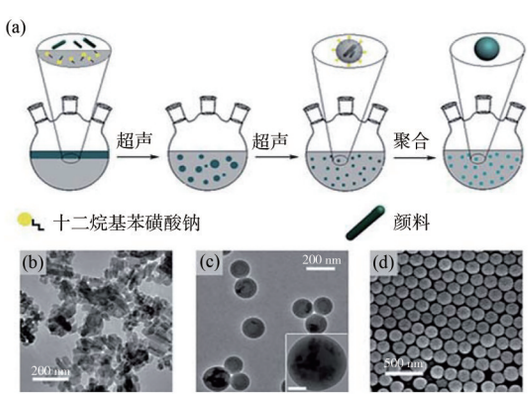


图6 (a)油墨颗粒的合成过程;(b)纯绿色颜料的SEM图像;(c)绿色油墨颗粒的SEM图像;(d)低倍下绿色油墨颗粒的SEM图像[17]。

Fig. 6 (a) Synthesis process of ink particles; (b) SEM image of the pure green pigment; (c) SEM image of the green ink particles; (d) SEM image of the low magnification green ink particles[17].

如图7(a)所示,Badila等[18]通过苯乙烯/苯二乙烯的分散聚合和甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸的二次聚合,制备了适用于双粒子电子墨水的多层彩色电泳粒子。粒子表面的丙烯酸酯和丙烯酸基团使空间结构的接枝能够增强粒子在非极性溶剂中的稳定性。如图7(b)所示,利用OLOA 1200的氨基对PS/DVB-PMMA(Polystyrene,PS;Divinylbenzene,DVB)进行了酰胺化改性,使其在电泳分散体系中具有正电荷作用。如图7(c)所示,通过与粒子表面接枝的Kraton L-1203羟基进行酯化反应,实现了PS/DVB-PAA带负电粒子的功能化过程。PS/DVB-PAA粒子的zeta电位为−47.5 mV,而接枝OLOA的PS/DVBPMMA粒子的表面正电荷为+16.1 mV。将合成的粒子用于制备基于TiO_2的白色多层核壳粒子的双粒子电子墨水。光学结果表明,电泳器件无电极吸附和

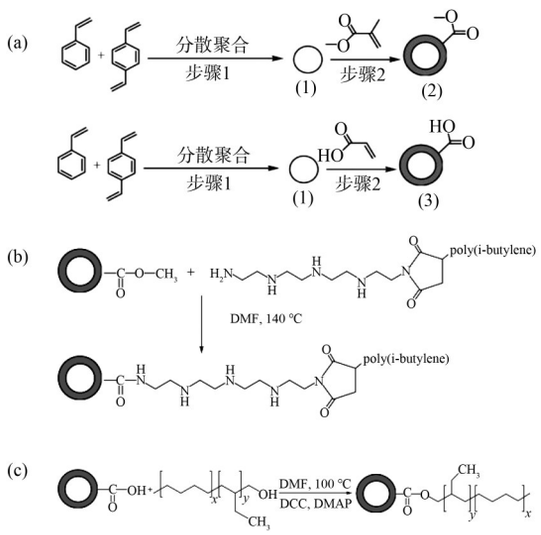
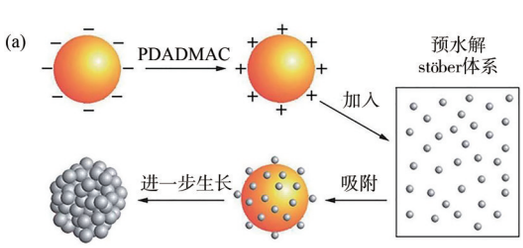


图7 (a)连续分散聚合法合成PS/DVB-PMMA和PS/DVB-PAA;(b)通过酰胺化反应在PS/DVB-PMMA颗粒上接枝稳定链OLOA1200;(c)通过酯化反应在PS/DVB-PAA颗粒上接枝稳定链Kraton L-1203[18]。

Fig. 7 (a) Synthesis of PS/DVB-PMMA and PS/DVB-PAA by continuous dispersion polymerization; (b) Stable chain OLOA1200 grafted onto PS/DVB-PMMA particles by amidation; (c) Stable chain Kraton L-1203 grafted onto PS/DVB-PAA particles by esterification[18].

颗粒聚集现象，在多次切换周期内器件颜色仍保持稳定，具有高对比度。电测量显示只有几个毫安的极低剩余电流，因此功耗也很低。

Chen 等[19]报道了基于二氧化硅涂层有机颜料的 CYM 和 RGB 彩色电子墨水。如图 8(a)所示，首先，在含有喷墨着色剂和去离子水的烧瓶中加入聚二烯丙基二甲基氯化铵(Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)，PDADMAC)的水溶液得到颜料 PDADMAC 复合物。然后，采用溶胶-凝胶法制备二氧化硅包覆颜料粒子。将乙醇、氨、水和四乙氧基硅烷(Tetraethoxysilane，TEOS)混合在烧瓶中，在 TEOS 预水解 30 min 后，将制备的悬浮液快速加入到 Stober 体系中，在室温下反应 24 h 后得到颜料-SiO_2复合粒子。在 TCE 中，PLMA-b-PDMAEMA 在 Span 85 的作用下使粒子带正电荷，因此在颜料上涂上一层二氧化硅壳，不仅有利于复合粒子吸附到 PLMA-b-PDMAEMA 上，而且由于二氧化硅具有良好的散射特性，使粒子更加生动。6 种不同颜色的电泳粒子在 TCE 中表现出相似的电泳行为，zeta 电位和迁移率分别为 30 mV 和 4×10^{-10}～5×10^{-10} $m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$。含有 PLMA-b-PDMAEMA (polylauryl methacrylate，PLMA))处理过的颜料-二氧化硅复合粒子和接枝到聚合物上的二氧化钛白色/彩色(CYM 和 RGB)双粒子电子墨水，在 0.15 $V\cdot\mu m^{-1}$的直流电场下具有优异的性能和快速的响应。



(b)

	青	黄	洋红	红	绿	蓝
外观						
zeta电位/mV	28.6	28.8	31	30.7	27.3	31.8
迁移率/(10^{-10} $m^2\cdot V^{-1}\cdot s^{-1}$)	4.49	4.52	4.87	4.82	4.28	4.99

图 8　(a)二氧化硅包覆颜料复合粒子合成工艺示意图；(b)彩色电子墨水的外观、zeta 电位和彩色电泳粒子的迁移率[19]。

Fig. 8　(a) Schematic diagram of synthetic process of silica coated pigment composite particles; (b) Appearance of color e-ink, zeta potential and mobility of color electrophoretic particles[19].

Meng 等[20]制备了用于电子纸的单分散中空三色颜料颗粒，蓝色、绿色、红色颜料可以由金属离子掺杂空心二氧化钛制成。该反应通过混合溶剂法在 TiO_2核-壳纳米粒子上初步形成聚苯乙烯(PS)，然后与含有聚乙二醇(Polyethylene glycol，PEG)的金属离子溶液混合，最后在大气中煅烧。所制备的空心颜料具有均匀的尺寸、明亮的颜色和可调的密度。

Serment 等[21]采用溶胶法，然后进行退火处理，制备了不同 Ni/Al 原子比的青色 $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3}O_4$ 单相颜料。他们进一步以甲基丙烯酸甲酯为聚合单体，通过氮氧化物调介自由基聚合(Nitroxide-mediated radical polymerization，NMRP)在 Isopar G 中制备了核-壳杂化颗粒颜料。无机颜料成功地被有机外壳包裹，使其密度大幅降低。同时，粒子电荷取决于颜料表面的性质，如颜料的等电点(Isoelectric Point，IEP)所用单体的类型和聚合物接枝率等。

最近，Hong 等[22]展示了一种基于荧光电泳粒子的新型双模彩色电泳显示器。他们先通过球磨将 $BaMgAl_{10}O_{17}$: Eu^{2+}，Mn^{2+}(BAM)荧光粉的尺寸减小，然后用 3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷(3-(methacryloyloxy)propyltrimethoxysilane，MPS)和聚甲基丙烯酸月桂酯(PLMA)对 BAM 表面进行改性合成了 BAM-MPS-PLMA 荧光电泳粒子，该粒子在自然光下呈白色，在紫外激发下呈明亮的蓝色发射。

相比于白色和黑色电泳颗粒，彩色电泳颗粒除要具有合适的密度、较高的表面电荷外，还需具有鲜艳的颜色。提高彩色电泳颗粒的包覆均匀性、尺寸均一性以及色彩饱和度等将会加速彩色电泳颗粒的进一步应用。

3.2　胶囊壳层材料

在微胶囊或微像素组成的电泳显示装置中，壳壁是非常重要的材料[23]。外壳在电泳显示中的关键作用是将有色颗粒和介质包裹起来。为此，它不仅要求具有良好透明度和低导电性，而且还应与内部材料相容，同时需具有良好的机

械稳定性和柔韧性，有机聚合物如多胺、聚氨酯、聚砜、聚乙烯酸、纤维素、明胶、阿拉伯树胶等被认为是最合适的选择。根据选择的材料，微胶囊的制备方法多种多样，包括甲醛和尿素原位聚合制备脲醛树脂，明胶和阿拉伯胶复合凝固制备复合膜。制备 E-ink 微胶囊的壳层可以由天然的和合成的聚合物制备。聚合物材料可以通过削弱其绝缘性而增强其导电性。聚苯胺、聚缩醛、聚噻吩和聚吡咯等具有双键的聚合物可以通过氧化和还原处理而具有导电性。电活性聚合物(Electroactive Polymers, EAPs)作为壳材料[24]，可以对电场做出快速响应。根据活化机理，EAPs 可分为两类：电子型和离子型。一般来说，电场和库仑力可以在电子型 EAP 中被电激发，而离子型 EAP 则受到离子运动和释放的影响。

3.3 电解质液体媒介

电泳显示装置的微胶囊内的液体介质中悬浮着有色颗粒。根据这些器件的要求，介质应包含几种特殊性质，包括热稳定性和化学稳定性、适当的绝缘性能(介电常数大于 2)、与粒子几乎相同的反射率和密度、对粒子传输的低阻性及环境友好性。采用不同的单一有机溶剂或烷烃、芳香族/脂肪族烃、氧硅烷等配制溶剂均能满足上述要求。最广泛使用的方法之一是 2-苯基丁烷-四氯乙烯、isobar-L-四氯乙烯和正己基-四氯乙烯的配方。高密度和低密度氟化溶剂和烃类的混合溶剂是用来调整密度的常用方法。表 1 是一些电子墨水常用电解质媒介的有机溶剂[4]。

表 1 电子墨水常用有机溶剂

Tab. 1 Common organic solvents for electronic ink

溶剂	分子结构	ε/η	其他性质
正辛烷	C_8H_{18}	3.02	
正壬烷	C_9H_{20}	2.97	低 ε/η
正癸烷	$C_{10}H_{22}$	2.37	
正十一烷	$C_{11}H_{24}$	1.82	
正十二烷	$C_{12}H_{26}$	1.50	
正十三烷	$C_{13}H_{28}$	1.17	
正十四烷	$C_{14}H_{30}$	1.51	
正十六烷	$C_{16}H_{34}$	0.67	
苯	C_6H_6	3.78	有毒
甲苯	C_7H_8	4.25	有毒
环己酮	$C_6H_{10}O$	7.32	有腐蚀性
四氯乙烯	C_2Cl_4	2.80	有毒
四氯乙烷	$C_2H_2Cl_4$	2.69	有毒
二氯甲烷	CH_2Cl_2	21.62	有毒

3.4 表面活性剂作为电荷控制剂和稳定剂

分散剂和电荷控制剂(Charge control agent, CCA)等表面活性剂对颜料和染料的处理是提高其分散稳定性和电泳性能的有效方法。近年来，关于阴、阳离子和非离子表面活性剂对电子墨水的表面处理有许多报道，其中包括 PE、SDBS、PVP、十六烷基三甲基溴化铵(Cetyltrimethylammonium bromide, CTAB)、十八胺(Octadecylamine, ODA)、油酸钠超分散剂和最近发展的离子液体等[4]。

Guo 等[25]采用脲醛原位聚合法制备了含有响应电场带电粒子的微胶囊，悬浮液由绿色酞菁颜料(PPG)和 TCE 为原料制备而成。为了研究微胶囊中颗粒的堆积过程，他们考察了 TCE 中颗粒的分散能力、不同乳化剂对微胶囊形成的影响以及合成微胶囊在电子油墨中的应用，同时对所有含有 2%，5%，8%(质量分数)十八的未改性和改性的颗粒进行了比较。由于十八胺对颗粒表面进行了改性，所有 PPG 颗粒的分散性和疏水范围都得到了改善。改性后的 PPG 颗粒与 TCE 的接触角增大，含 2% 十八胺改性后的 PPG 颗粒对 TCE 的影响最大。脲醛前聚体使 TCE 与水之间的表面张力由 43 mN/m 降至 35 mN/m，表明该聚合物具有一定的表面活性。

Kim 等[26]也对碳黑材料的油酸改性进行了研究，如图 9 所示，通过羟基化和随后的酯化反应成功地修饰了碳黑纳米粒子的表面，随后有效地用油酸覆盖了碳黑纳米粒子的表面。在低介电石蜡油基介质中加入 10% 的电荷控制剂，提高了油墨改性的碳黑负电荷纳米粒子的分散稳定性。从测得的电子迁移率可以计算出改性后纳米颗粒的 zeta 电位为 −31 mV。

Zhang 等[27]制备了可以对电泳显示器快速响应的离子液体修饰的单分散二氧化硅纳米粒子。如图 10 所示，首先，将制备好的纳米二氧化硅加入到含有 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(3-Mercaptopropyl trimethoxysilane, MPTMS, 10% 质量分数)的甲苯溶液中得到白色颗粒 MPS-SiO_2。然后，在高压釜中加入离子液体[ARIm][Br]和 MPS-SiO_2，以 AIBN 为引发剂，乙腈为溶剂，在 100 ℃下加热反应。反应结束后用乙醇洗涤，干燥后得到白色的[ARIm][Br]/SiO_2。离子液体

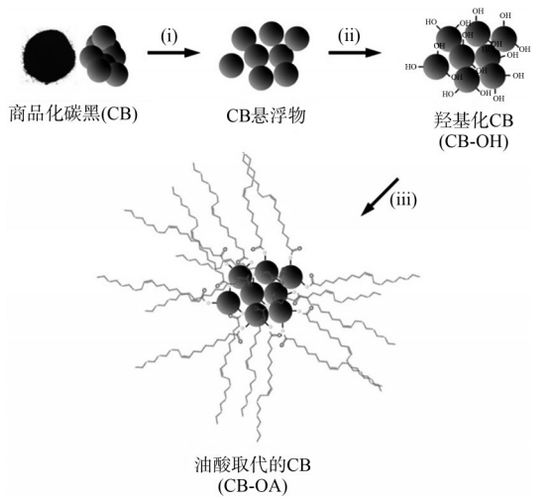


图 9　碳黑粒子表面的油酸改性[19]

Fig. 9　Surface modification of carbon black particles by oleic acid[19]

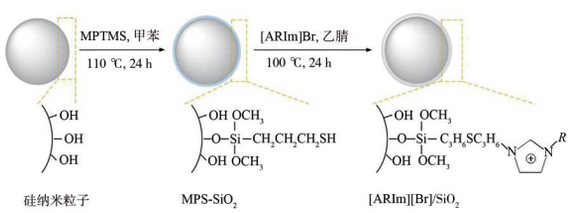


图 10　[ARIm][Br]/SiO_2颗粒合成示意图[20]

Fig. 10　Synthetic diagram for [ARIm][Br]/SiO_2 particles[20]

改性剂的结构对改性二氧化硅纳米粒子的表面性质和电泳性能有显著影响，改性后的二氧化硅纳米粒子具有良好的疏水性，有利于分散剂的分散稳定性和悬浮稳定性。

Wang 等[28]用 1-丁基-1-甲基吡咯烷溴化单离子液体对铜酞菁颜料进行了改性。表征结果表明，该单离子液体被成功包覆在颜料颗粒上。同时，颗粒的分散性和稳定性得到了提高，改性酞菁铜颜料在 TCE 中可以稳定分散 20 天以上，zeta 电位从 32.42 mV 增加到 49.91 mV。基于蓝白双色电泳分散体的 EPD 器件表明，制备的电泳分散体可以实现可逆往复运动。

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子组成的含盐化合物。它们是具有良好化学和热稳定性、低挥发性和高电导率的“绿色”化学试剂。离子液体作为 CCAs 对电泳粒子的改性研究得到了广泛关注[29-30]。

3.5　微胶囊的制备

根据微胶囊化时制备壳所用材料的不同、聚合方式的不同，可以将制备微胶囊的工艺分为去溶剂化法、凝聚法、乳化聚合法和电喷雾法等。这些方法当中，在产业化方面更具优势的是利用合成高分子材料做壳材料，以单体作为原料的乳化聚合法和去溶剂化法。

3.5.1　去溶剂化法

在制备电泳微胶囊时，去溶剂化方法被称为原位聚合法，这是使用去溶剂化剂制备纳米颗粒的电子墨水合成的最重要方法之一。原位聚合通常由两种互不相溶的液体引起，通过这种方法产生的纳米粒子可以通过离心力分离。原位聚合法生成的微胶囊囊壁通常是氨基塑料材料，其具有良好的化学稳定性和机械强度。三聚氰胺-甲醛、脲醛等氨基塑料在原位聚合工艺中的应用近年来得到了广泛的关注。Guo 等[31]介绍了一种以尿素和甲醛为囊壁原材料通过原位聚合法制备微胶囊的方法。同时采用 PE 对色泽鲜艳、粒径小、比重低的颜料猩红粉进行改性，使其对 TCE 具有良好的亲和力。

由于蓝色酞菁(PB15:3)亮度高且价格较低，Wang 等[32]使用 PB15:3 作为蓝色粒子来制备电子墨水。作为芯材料的改性粒子在 TCE 中制备得到，脲醛微胶囊采用原位聚合法制备。结果表明，最终制备的电子墨水微胶囊粒径均匀，表面光滑，透明性好，机械强度高，性能得到极大改善。同时，ODA 改性后的颗粒对 TCE 的亲和力增强，分散度比未改性的颗粒提高了 4 倍。在 0.1 $V\cdot\mu m^{-1}$直流电场中，颗粒的响应时间由 2.6 s 提高到 0.6 s。当 Span80 在 TCE 中的浓度不低于 0.062 mmol/L 时，PB15:3 颗粒在壁内表面的吸附受到明显抑制。

Oh 等[33]报道了用苯乙烯和 4-乙烯基吡啶(4-vinylpyridine，4VP)无自由基分散聚合法对 3 种有机染料进行包封并制备纳米级带电油墨粒子的工作。他们以 SDBS 为阴离子助剂，CTAB 为阳离子助剂，以原位聚合法制备了 3 种含有酸性红 8、黄 76 和蓝 25 染料的聚(苯乙烯-4VP)聚合物粒子。结果表明，通过将两种表面活性剂的浓度从 1% 增加到 5%(质量分数)，颗粒尺寸从 1.5 μm 减小到了 800 nm。此外，通过增加浓度，油墨颗粒上有效电荷位点的数量也得到增加，从而致使颗粒电迁移率得到提高。

3.5.2 凝聚法

凝聚聚合发生在胶体体系中。该方法与去溶剂化法类似，但该方法使用水溶性溶剂（如丙酮或乙醇）的混合物。这种技术与去溶剂技术的区别在于影响纳米颗粒性质的各种参数，这些参数包括初级电子墨水溶液浓度、温度、pH值、电子墨水与溶剂的摩尔比等。因此，用这种方法制备微胶囊需要设置一系列参数。Sun等[34]通过凝胶和阿拉伯胶之间的复杂凝聚方法制备了一种电泳液，该电泳液含有以Isopar M为分散介质改性的蓝白、红白和黄白颗粒。研究人员考察了胶囊材料与芯材的重量比、pH值、分散时间和速度对微胶囊性能的影响。当囊壁材料与核心材料的比例为1∶4，微胶囊壁在pH值为8.5，温度为45 ℃时固化。同时，芯材与囊材的比例越高，粒径越小，微胶囊的合成效率可提高到70%。当pH值为8.5时，在最优条件下制备的微胶囊粒径为30～60 μm，微胶囊的包封率为83.88%。

Qin等[35]采用复合凝聚技术，以明胶和阿拉伯胶为壁材，制备了一系列用于电泳显示的功能性微胶囊。作者研究了以物理包覆改性的蓝白、红白和黄白粒子为微胶囊芯材的Isopar M电泳液，发现壁/芯材料的质量比是影响微胶囊收率的关键因素。基于红白、蓝白和黄白微胶囊电泳液的显示原型机的对比度分别为1.62，1.67，1.22。

3.5.3 乳化聚合法

乳化聚合法是在多相体系中，在相的界面处进行的缩聚反应。它是一种多相反应，同时属于扩散控制。乳化的目的是将水相和油相混合，在乳化剂的帮助下保持稳定。在借助乳化的颗粒生产方法中，水溶剂在生产乳液后蒸发，形成50～100 nm范围内的粒子。这是一个复杂且耗时的过程，需要控制单体组合、反应条件和温度等参数。

Fang等[36]介绍了一种制备彩色聚（苯乙烯-丙烯酸）纳米球的简单方法，与以往难度较高的制备颜色均匀、纯度高的纳米球方法相比，该方法易于实现。作者采用无皂乳液聚合法合成了共聚物球形纳米粒子（AA-St），同时消除了活性表面的影响。用蓝色56、红色60和黄色64三种染料制备了球形纳米分散体，使这些染料在高温下逐渐进入共聚物球形纳米颗粒（AA-St）中。然后通过加热沉淀、洗涤、染色等方法在球形纳米粒子中获得固定染料。根据透射电子显微镜获得的图像，每3种染料染色后的球形纳米粒子的平均尺寸为23 nm。

Yu等[37]制备并表征了用于电泳显示器的具有光滑、透明和紧密壁的微胶囊。其方法是以单分散聚（甲基丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸丁酯-丙烯酸）乳胶粒子稳定的水包油乳液为模板，依次使用溶剂溶胀、共价交联和烧结，将单个乳胶粒子转化为坚固的胶囊壁（图11）。乳液滴的直径通过改变乳液中乳胶的浓度来控制，而壁厚则可根据乳胶粒的直径来改变。

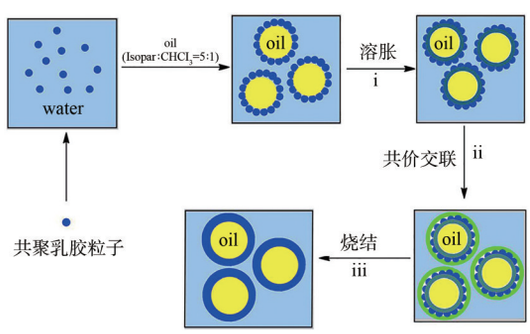


图11 微胶囊制备方法示意图[37]

Fig. 11 Schematic of the microcapsule preparation method[37]

3.5.4 电喷雾法

电喷雾被称为雾化电流体力学（Electrohydrodynamic Atomization，EHDA）或电雾化技术，主要原理是液体在高压电场下，受到的电流体作用力克服液体表面张力，导致液体破裂成细小液滴，进而形成雾化现象[38]。EHDA连续封装方法的主要优点是核心曝光效率高、颗粒尺寸分布均匀、易于合成等。此外，电喷雾不需要使用活性层和添加剂材料。

如图12所示，Liu等[39]通过采用同轴射流装置，制备了具有窄粒径分布的电泳油墨微胶囊。通过调节壳、芯液和气体的流速，可以控制微胶囊的尺寸和壳厚。微胶囊直径和壳厚随不同流速（2～10 mL/h）的变化而变化。通过增加芯的流速，壳厚减小，微胶囊尺寸增大。研究采用正交实验法，在3个不同的水平上分别改变芯流、壳程和气体3个因素。结果发现芯流、壳程和气体流速最佳值为4，6，25 mL/h，涂布率为90%。

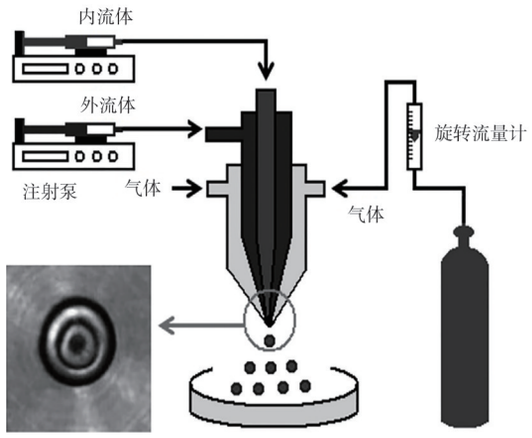


图 12　用于EPD微胶囊制备的同轴喷射装置[39]

Fig. 12　Coaxial spraying device for EPD microcapsule preparation[39]

Eshkalak等[40]首次用两种咪唑族含溴离子的离子液体，而不是CTAB等分子电荷控制剂，对酞菁15∶3颜料进行改性，制备了电子墨水。随后，通过电喷雾技术制备了电子墨水微胶囊。结果证实，离子液体成功包覆在PB15∶3纳米粒子表面。由于离子液体的存在，ζ-电位从33.3 mV增加到48 mV，微胶囊的尺寸在100～200 μm之间。

4　总结与展望

电泳电子纸结合了平板显示和传统纸的优点，旨在给人们的阅读提供一个更为舒适的方式。其中无需背光、反射式的电泳电子纸显示技术以其显示静态画面时几乎无耗电的特色，成为这几年来显示技术的重要发展方向。电泳颗粒作为电泳电子纸的电泳主体，其物理、光学性质等对器件的显示对比度、色彩饱和度、寿命和响应速度等有着显著影响。因此，目前大多数研究仍集中在电泳粒子的合成和改性上，以期改善显示器的图像质量。本综述简要介绍了电泳电子纸显示技术中所用的关键材料及其制备方法，包括黑白、彩色粒子和微胶囊等。尽管黑白电子墨水已经商业化，但电泳电子纸彩色化的技术尚未完全成熟。彩色化、柔性化、视频化将是电子纸未来发展的重点方向。

参　考　文　献：

[1] GATES H, ZEHNER R, DOSHI H, *et al*. A5 sized electronic paper display for document viewing [J]. *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 2005, 36(1): 1214-1217.

[2] SHUI L L, HAYES R A, JIN M L, *et al*. Microfluidics for electronic paper-like displays [J]. *Lab on a Chip*, 2014, 14(14): 2374-2384.

[3] FANG Y, WANG S R, XIAO Y, *et al*. Preparation and properties of red inorganic hollow nanospheres for electrophoretic display [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 317: 319-324.

[4] ESHKALAK S K, KHATIBZADEH M, KOWSARI E, *et al*. Overview of electronic ink and methods of production for use in electronic displays [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 117: 38-51.

[5] PARK B J, SUNG J H, KIM K S, *et al*. Preparation and characterization of poly(methyl methacrylate) coated TiO_2 nanoparticles [J]. *Journal of Macromolecular Science*, *Part* B, 2006, 45(1): 53-60.

[6] CHO S H, KWON Y R, KIM S K, *et al*. Electrophoretic display of surface modified TiO_2 driven by poly (3, 4-ethylenedioxythiophene) Electrode [J]. *Polymer Bulletin*, 2007, 59(3): 331-338.

[7] ZHANG K, CHEN H T, CHEN X, *et al*. Monodisperse silica-polymer core-shell microspheres via surface grafting and emulsion polymerization [J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2003, 288(4): 380-385.

[8] WERTS M P L, BADILA M, BROCHON C, *et al*. Titanium dioxide-polymer core-shell particles dispersions as electronic inks for electrophoretic displays [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(4): 1292-1298.

[9] PARK J H, LEE M A, PARK B J, *et al*. Preparation and electrophoretic response of poly(methyl methacrylate-co-methacrylic acid) coated TiO_2 nanoparticles for electronic paper application [J]. *Current Applied Physics*, 2007, 7(4): 349-351.

[10] COMISKEY B, ALBERT J D, YOSHIZAWA H, *et al*. An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays [J]. *Nature*, 1998, 394(6690): 253-255.

[11] ESHKALAK S K, KOWSARI E, CHINNAPPAN A, *et al*. Study of silanized-TiO_2 nanoparticles modification by

ionic liquid for white electronic ink applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(12): 11307-11316.

[12] YIN P P, WU G, CHEN H Z, *et al*. Preparation and characterization of carbon black/acrylic copolymer hybrid particles for dual particle electrophoretic display [J]. *Synthetic Metals*, 2011, 161(15/16): 1456-1462.

[13] LEE K U, PARK K J, KWON O J, *et al*. Carbon sphere as a black pigment for an electronic paper [J]. *Current Applied Physics*, 2013, 13(2): 419-424.

[14] MENG X W, WEN T, SUN S W, *et al*. Synthesis and application of carbon-iron oxide microspheres' black pigments in electrophoretic displays [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(10): 1664-1668.

[15] ESHKALAK S K, KHATIBZADEH M, KOWSARI E, *et al*. New functionalizaed graphene oxide based on a cobalt complex for black electrophoretic ink applications [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2018, 6(32): 8726-8732.

[16] PULLEN A E, WHITESIDES T H, HONEYMAN C H, *et al*. Electrophoretic particles, and processes for the production thereof: US, 7247379B2 [P]. 2007-07-24.

[17] WEN T, MENG X W, LI Z Y, *et al*. Pigment-based tricolor ink particles *via* mini-emulsion polymerization for chromatic electrophoretic displays [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 8112-8117.

[18] BADILA M, HÉBRAUD A, BROCHON C, *et al*. Design of colored multilayered electrophoretic particles for electronic inks [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2011, 3(9): 3602-3610.

[19] YIN P P, WU G, QIN W L, *et al*. CYM and RGB colored electronic inks based on silica-coated organic pigments for full-color electrophoretic displays [J]. *Journal of Materials Chemistry* C, 2013, 1(4): 843-849.

[20] MENG X W, TANG F Q, PENG B, *et al*. Monodisperse hollow tricolor pigment particles for electronic paper [J]. *Nanoscale Research Letters*, 2010, 5(1): 174-179.

[21] SERMENT B, GAUDON M, DEMOURGUES A, *et al*. Cyan $Ni_{1-x}Al_{2+2x/3\,x/3}O_4$ single-phase pigment synthesis and modification for electrophoretic ink formulation [J]. *ACS Omega*, 2020, 5(30): 18651-18661.

[22] HONG J Y, LAI M H, CHEN J, *et al*. Dual-mode chromatic electrophoretic display: a prospective technology based on fluorescent electrophoretic particles [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 439: 135726.

[23] NGUON O, LAGUGNÉ-LABARTHET F, BRANDYS F A, *et al*. Microencapsulation by *in situ* polymerization of amino resins [J]. *Polymer Reviews*, 2018, 58(2): 326-375.

[24] ZHAO Z H, SHUAI C G, GAO Y, *et al*. An application review of dielectric electroactive polymer actuators in acoustics and vibration control [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2016, 744: 012162.

[25] GUO H L, ZHAO X P, WANG J P. Synthesis of functional microcapsules containing suspensions responsive to electric fields [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284(2): 646-651.

[26] KIM J Y, OH J Y, SUH K S. Voltage switchable surface-modified carbon black nanoparticles for dual-particle electrophoretic displays [J]. *Carbon*, 2014, 66: 361-368.

[27] ZHANG Y P, ZHEN B, AL-SHUJA'A S A S, *et al*. Fast-response and monodisperse silica nanoparticles modified with ionic liquid towards electrophoretic displays [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 148: 270-275.

[28] WANG Y, ZHANG Z, CHEN Q, *et al*. A novel modification of copper (Ⅱ) phthalocyanine particles towards electrophoretic displays [J]. *Micromachines*, 2022, 13(6): 880.

[29] ESHKALAK S K, KHATIBZADEH M, KOWSARI E, *et al*. A novel surface modification of copper (Ⅱ) phthalocyanine with ionic liquids as electronic ink [J]. *Dyes and Pigments*, 2018, 154: 296-302.

[30] HU Y, AL-SHUJAA S A S, ZHEN B, *et al*. Blue nanocomposites coated with an ionic liquid polymer for electrophoretic displays [J]. *RSC Advances*, 2021, 11(34): 20760-20768.

[31] GUO H L, ZHAO X P. Preparation of a kind of red encapsulated electrophoretic ink [J]. *Optical Materials*, 2004, 26(3): 297-300.

[32] WANG J P, ZHAO X P, GUO H L, *et al*. Preparation and response behavior of blue electronic ink microcapsules [J]. *Optical Materials*, 2008, 30(8): 1268-1272.

[33] OH S W, KIM C W, CHA H J, *et al*. Encapsulated-dye all-organic charged colored ink nanoparticles for electrophoretic image display [J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(48): 4987-4991.

[34] SUN C, FENG Y Q, ZHANG B, *et al*. Preparation and application of microcapsule-encapsulated color electrophortic fluid in Isopar M system for electrophoretic display [J]. *Optical Materials*, 2013, 35(7): 1410-1417.

[35] QIN S, SUN C, ZHANG B, *et al*. Preparation of environment friendly gelatin-arabic gum microcapsules in Isopar M system for electrophoretic display [J]. *Materials Research Innovations*, 2016, 20(6): 409-414.

[36] FANG K J, REN B. A facile method for preparing colored nanospheres of poly (styrene-co-acrylic acid) [J]. *Dyes and Pigments*, 2014, 100: 50-56.

[37] YU F Y, FANG Y, WANG J J, *et al*. Fabrication of compact poly(methyl methacrylate-co-butyl methacrylate-co-acrylic acid) microcapsules for electrophoretic displays by using emulsion droplets as templates [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2016, 294(8): 1359-1367.

[38] LEE Y H, MEI F, BAI M Y, *et al*. Release profile characteristics of biodegradable-polymer-coated drug particles fabricated by dual-capillary electrospray [J]. *Journal of Controlled Release*, 2010, 145(1): 58-65.

[39] LIU X M, HE J, LIU S Y, *et al*. A novel method for the preparation of electrophoretic display microcapsules [J]. *Materials Science and Engineering*: B, 2014, 185: 94-98.

[40] ESHKALAK S K, KHATIBZADEH M, KOWSARI E, *et al*. Application of ionic liquids as charge control agents of pigments and preparation of microcapsules as electronic inks through electrospraying [J]. *Optical Materials*, 2018, 84: 73-81.

作者简介：



陈旺桥(1985—)，男，河南焦作人，博士，副研究员，2017年于新加坡南洋理工大学获得博士学位，主要从事有机功能性材料，包括电子纸墨水材料、场效应晶体管材料等的研究。E-mail: wqchen@m. scnu. edu. cn



周国富(1964—)，男，荷兰人，博士，教授，1994年于荷兰阿姆斯特丹大学获得博士学位，主要从事光电显示材料与技术方面的研究。E-mail: guofu. zhou@m. scnu. edu. cn