

文章编号:1007-2780(2020)07-0733-08

氧化石墨烯液晶的光电特性与显示应用

林述锋, 沈田子*

(北京航空航天大学 仪器与光电工程学院, 北京 100191)

摘要:石墨烯作为二维材料中的明星,它的发现与深入研究对半导体、新能源、新材料、生物科学等众多领域产生了巨大影响。本文系统地介绍了石墨烯的氧化物,氧化石墨烯作为液晶材料(Graphene oxide-LC)在透过型显示和全彩反射型显示两个方向的研究成果。当氧化石墨烯液晶用于透过型显示材料时,它具有高科尔系数、易于交流电场驱动、开启电压小、光电响应迅速等诸多优异的光电物理特性。同时氧化石墨烯液晶也具有可控光子晶体结构的特点,也可用于反射型显示器件。实验发现,随着氧化石墨烯液晶的浓度降低,液晶光子晶体的反射波长会产生红移,同时可观察到两个可视波长范围内的布拉格反射循环序列。进一步利用水平方向的交流电场可实现对氧化石墨烯液晶的光电器件在可视光波段内光的反射强度的控制。系列研究展示出氧化石墨烯具有优秀的光性能与应用潜力,同时也为二维液晶材料在低功耗光电器件与显示器件进一步的研究与推广提供了参考与新思路。

关键词:氧化石墨烯液晶;光电性能;科尔系数;双折射

中图分类号:O753⁺.2;TP394.1;TH691.9 **文献标识码:**A **doi:**10.37188/YJYXS20203507.0733

Electrical-optical properties of graphene oxide liquid crystal and its applications

LIN Shu-feng, SHEN Tian-zi*

(School of Instrumentation and Optoelectronic Engineering,
Beihang University, Beijing 100191, China)

Abstract: As a newly emerging advanced two-dimensional material, the discovery and in-depth research of graphene have a huge impact on many fields such as semiconductors, energy harvesting, and biological sciences, *etc.* This review systematically highlights the current research status of graphene oxide liquid crystal (GO-LC), applying to transmissive and reflective-mode liquid crystal display. In particular, an extremely large Kerr coefficient of graphene oxide liquid crystal contributes to fabricate low power, quick response, and easy switching of electro-optic devices. By applying horizontal fields, the structural color can be written and erased accordingly. These results elucidate that graphene oxide liquid crystal has great potential in the electrical-optical device and provides a new possibility for two-dimension liquid crystal materials in actual applications.

Key words: graphene oxide liquid crystal; birefringence; kerr coefficient; electrical-optical

收稿日期:2020-04-15;修订日期:2020-05-18.

基金项目:国家自然科学基金(No.61905008)

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.61905008)

* 通信联系人, E-mail: shentianziebuaa.edu.cn

1 引言

液晶的研究历史相当久远,自 19 世纪 60 年代美国首次把液晶动态散射和一系列光电效应用到显示器件,液晶显示器便逐渐取代了体积大而笨重的阴极射线管显示器。九十年代,全球半导体产业的发展带动了液晶显示器在手机、笔记本等大尺寸显示领域的广泛使用,标志着液晶显示正式迈入大尺寸时代。随着液晶面板产业端对人力成本和产业集群的要求越来越高,中国大陆显示面板产业优势凸显。在国家大力度投资和“显示无处不在”的物联网时代的背景下,我国液晶屏面板生产线连年增加,产能飙升。自此全球液晶屏面板产业形成了中韩日三足鼎立的局面。2020 年,世界液晶显示器市场规模约为 1 300 亿美元左右,其中约 40% 面板将由中国大陆生产,届时中国将赶超日韩,成为世界头号液晶屏面板生产国。但是繁荣发展的同时也存在许多亟待解决的产业结构问题。从企业层面上来看,我国面板制造产业仍处于中游水平,产品的附加值不高。在生产装置配套设备依赖进口的同时,大量的生产原材料也需要进口,其中也包括处于上游生产制造的材料,如液晶材料、玻璃基板、偏光片以及背光源等。此外,国内液晶的研究方向主要还是集中在致热型液晶材料研究与商业应用探索,对溶质型液晶的相关研究相对较少。

2011 年韩国 Kim 教授首次报道氧化石墨烯具有溶质型液晶的特性^[1],并利用其液态流动性与二维结构材料所具有层状结构堆叠后强度增强等特性对高浓度氧化石墨烯进行拉丝、固化,化学还原等步骤后,开发出了高强度石墨烯碳纤维并逐步投入到商业化生产。本文首先从化学角度介绍了氧化石墨烯的详细制备过程与各步骤的化学反应。随后从液晶物理学角度利用理论计算与显微镜观察对氧化石墨烯液晶相进行了详细划分,强调了氧化石墨烯液晶中间相研究的重要性。最后通过对各氧化石墨烯液晶相的光电性能的一些系列探索性的测试与应用尝试后,发现氧化石墨烯液晶同时具有透射型显示与反射型显示两种显示特性。具体成果包括 2014 年首次通过光电器件计算出氧化石墨烯液晶的科尔系数(Kerr coefficient)高达 10^{-5} mV^2 ,;此科尔数值高于以往报

道的所有液晶材料的 1000 倍(蓝相液晶约为 $10^{-9} \sim 10^{-8} \text{ mV}^2$, 纳米胶体约为 $10^{-12} \sim 10^{-9} \text{ mV}^2$)。同时团队测试了厘米级氧化石墨烯液晶光电显示器件($15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$)的性能与光电疲劳性,测得饱和驱动电压仅为 $5 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ ^[1-2],光电响应速度为 40 ms 左右,证明氧化石墨烯液晶对交流电场驱动的极其敏感性^[3]。在将氧化石墨烯液晶研究应用到透射型显示器件的同时对氧化石墨烯液晶在全彩反射显示器件进行了深入研究,实现了在 10 kHz 的交流电压控制下可见光波段(780~400 nm)范围内的反射光强的调控,并制作出实物显示器件,从理论上重新解释了氧化石墨烯液晶的布拉格反射是由液晶自发向列相排序引发的新机理^[3]。

2 氧化石墨烯液晶的光电显示特性

2.1 氧化石墨烯液晶制备方法

氧化石墨烯的化学合成质量影响着氧化石墨烯液晶的光电性能。团队采用 20 世纪 50 年代报道的 Hummers 合成方法^[4]合成了氧化石墨烯,具体合成方法如下:无水份残留的 250 mL 的烧杯中,加入 30 mL 的浓硫酸,搅拌同时缓慢加入 2 g 鳞片状碳粉与 1 g 硝酸钠的固体混合物,充分混合后分次加入 6 g 高锰酸钾(鳞片石墨,浓度 98% 的浓硫酸,纯度 99% 硝酸钠与高锰酸钾均购于默克-西格玛化学试剂公司),以上所有过程保持冰浴。投料过程溶液轻微放热,反应温度控制在 10°C 以下。在溶液被充分搅拌 30 min 后,升温至 35°C 继续搅拌 60 min 后缓慢加入 45 mL 去离子水伴随搅拌,此时反应温度需被控制在 100°C 以下,持续搅拌 20 min 后加入适量的双氧水除去未参加反应的残余高锰酸钾,直至溶液变为亮黄色后放置至室温。在经过约 7 次高速离心机清洗后,检测到滤液中无硫酸根残存即可^[4-5]。

反应机理如图 1 所示,投料后鳞片状石墨经浓硫酸与高锰酸钾反应后体积迅速膨胀。持续搅拌后,氧化物对鳞片石墨的氧化进程从边缘逐步侵入到膨胀后的各层石墨内部,最终完成全部氧化全过程,石墨被氧化成氧化石墨。在后续的去离子水注入和离心清洗的过程中,多层堆叠状的氧化石墨在去离子水的作用下逐步剥离成单层的氧化石墨烯。除酸清洗过后,氧化石墨烯溶液逐

步展现出液晶相,最终获得氧化石墨烯液晶。经原子力显微镜与扫描电子显微镜鉴定,氧化石墨烯颗粒厚度约为1 nm,每片氧化石墨烯液晶颗粒平均尺寸约为3.2 μm 。

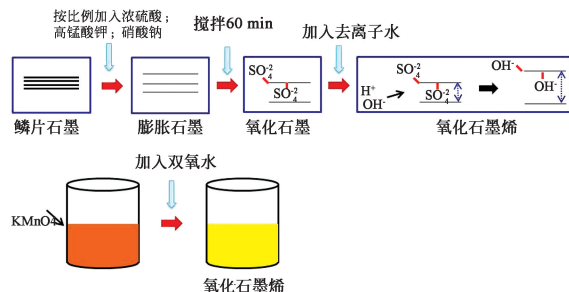


图1 氧化石墨烯制备机理

Fig.1 Mechanism of graphene oxide liquid crystal synthesis

2.2 氧化石墨烯液晶相的分布

溶质型液晶的氧化石墨烯的液晶相随着浓度而产生液晶相的变化,我们采用偏光显微镜肉眼观察和昂萨格-排斥体积理论(Onsager's excluded volume theory)计算对两种方法进行结合与比较

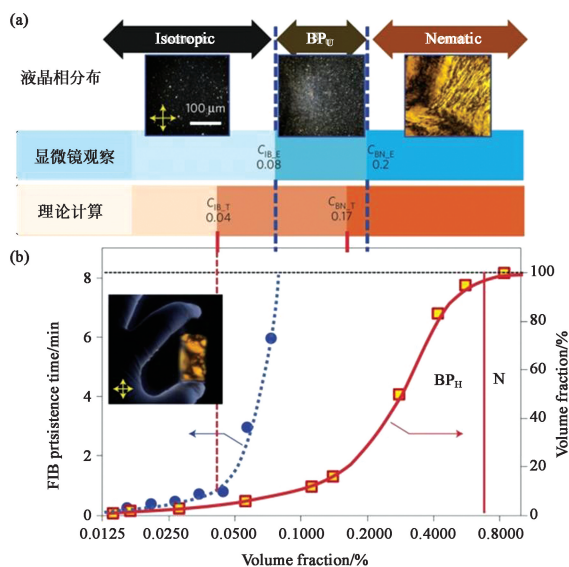


图2 氧化石墨烯溶液体积分数与液晶相的分布关系。(a)氧化石墨烯液晶相的均匀分布;(b)氧化石墨烯液晶的体积分数与液晶相分布的关系(Isotropic:无序相,Bi-phase:中间项,Nematic:向列相)。

Fig.2 Phase of graphene oxide liquid crystal with various volume fraction. (a)Uniform sequence of phases; (b) Volume fraction of the nematic phase as a function of GO volume fraction.

(图2(a)),把氧化石墨烯的液晶相首次划分成无序相列、中间相列、有序相列这3种液晶相,并对各液晶相的光电性能进行测试^[1]。

如图2所示,通过肉眼在偏光显微镜观察到的液晶相区间分布如下:氧化石墨烯液相体积分数在0.08%~0.2%区间时,液晶相为“中间相”(Bi-phase);当小于0.08%时为“无序相”;而体积分数高于0.2%时为“向列相”。通过昂萨格-排斥体积理论计算的“中间相”(Bi-phase),区间为0.04%~0.17%,显微镜观察与理论计算结果基本一致^[3-6]。图2(b)中,从红色曲线的变化可以看出氧化石墨烯液晶的排斥体积随着浓度增加而增大,而蓝色曲线展示了偏光与浓度曲线相互关系。图2(b)中小图展现出氧化石墨烯液晶在肉眼显示下显示出双折射效果。通过这两种方法的对比,可以准确划出氧化石墨烯液晶相的分布区间,为后续交流光电性能测试打下基础^[4]。

3 氧化石墨烯液晶在显示应用的探索

3.1 氧化石墨烯液晶的电场控制与主动发光透射型显示器的应用

以往报道的氧化石墨烯液晶排序是通过如下两种方法来实现的:(1)使用磁铁产生的磁场或直流电场来控制氧化石墨烯颗粒排序;(2)利用氧化石墨烯液晶溶液与空气的接触界面之间的表面张力来得到数纳米厚度的氧化石墨烯液晶的规则排列^[1,4]。但上述两种方法都无法避免一些局限,如当氧化石墨烯液晶受到外部刺激后,石墨烯液晶排序时间过长的问题,以磁铁排序为例,一次排序需要数小时甚至一天^[5]。

我们首先使用传统液晶常用的60 Hz的交流电场对氧化石墨烯液晶进行驱动测试。实验发现因氧化石墨烯液晶带负电荷,当两电极之间施加低频率电场后单个氧化石墨烯颗粒在产生极性发生旋转排列的同时会向正电极方向发生聚集并产生团聚现象(Aggregation),进而发生电化学反应,氧化石墨烯被还原成石墨进而失去了液晶材料的电学特性^[1-2]。为解决上述问题,我们尝试改变交流场的频率同时对氧化石墨烯3个液晶相分别进行交流电场的测试并进行比较,实验中使用的光电测试器件结构如图3(a)下左边图所示。测试电场为交流电场频率10 kHz、电压扫描

区间 $0 \sim 20 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$, 当液晶处于无序相(体积分数小于 0.05%)或向列相状态时(体积分数大于 0.56%), 未观察到氧化石墨烯液晶对交流电场驱动响应(图 3(b))。当氧化石墨烯液晶处于中间相时, 液晶的体积分数为 0.1% , 此时随着电场强度增加, 液晶分子从无序相逐步变成向列相, 同时观察到的偏光强度也随之增加。驱动电场强度为 $5 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 时, 测得双折射数值达到峰值, 器件光电效果达到最佳状态(图 3(a))。

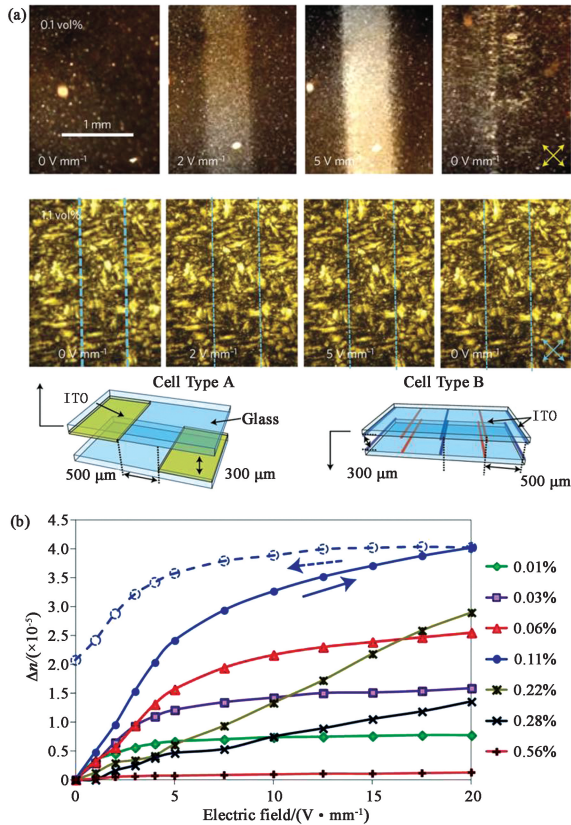


图 3 (a) 光电测试器件结构示意图; (b) 不同浓度下的液晶光电特性。

Fig.3 (a) Structure of opto-electronic device; (b) Opto-electronic properties of liquid crystal under different concentration.

究其原因, 当氧化石墨烯液晶处于向列相时, 每个氧化石墨烯颗粒之间的相互作用力远远大于 10 kHz 交流电场所产生的极性力, 所以氧化石墨烯液晶在向列相区间时不会被电场力所驱动。但随着浓度的降低, 水分子更多地活跃于各个石墨烯液晶颗粒之间, 层与层之间距离被拉大, 氧化石墨烯液晶颗粒彼此之间相互作用力也随之减少, 单个氧化石墨烯颗粒分子的旋转空间增大, 导致

液晶分子更容易被外部施加的电场力所控制。

由此理论, 我们设计了新的 ITO 透明电极玻璃基底器件(图 3(a)下右), 比较了不同氧化石墨烯溶液浓度(体积分数为 $0.01\% \sim 0.56\%$)的光电特性。电学测试条件是 10 kHz 的交流电, 扫描电场强度为 $0 \sim 20 \text{ V} \cdot \text{mm}^{-1}$ 。氧化石墨烯液晶体积为 0.01% 时, 开启电场强度约在 $1 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{V}$, 饱和电场强度 $5 \text{ mm}^{-1} \cdot \text{V}$, 双折射数值 Δn 随着浓度增加而增加, 当氧化石墨烯液晶浓度达到 0.11% (质量分数) 时, 得到最大偏光数值为 4.0×10^{-5} , 此时液晶也处于中间相与向列相交界面, 氧化石墨烯浓度 (0.22%) 位于向列相区间时, 偏光数值急速下降, 直至降为 0, 无法被电场驱动(图 3(b))^[2]。

在参考 Maxwell Wagner O'Konski model 与 Onsager Straley model 两个模型公式与氧化石墨烯液晶化学性质后, 我们推导出氧化石墨烯液晶科尔计算公式。当氧化石墨烯液晶处于中间相时, 随着浓度增加, 科尔系数急速上升, 测得最大科尔数值为 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mV}^2$, 比以往报道的数值高出数个数量级。当不考虑氧化石墨烯液晶间作用力时, 科尔系数与液晶的浓度成正比关系(图 4 中蓝色虚线), 而实测数值为蓝点数值实际数值, 科尔系数随氧化石墨烯液晶相的转变而发生数值的上升或降低^[3]。

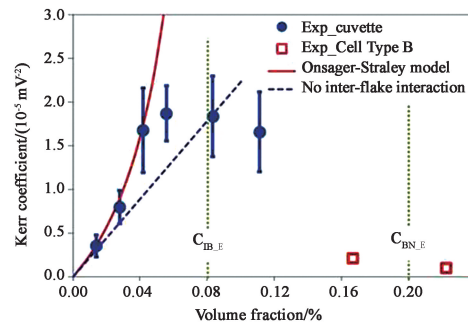


图 4 科尔系数与体积分数关系(Isotropic: 无序相, Bi-phase: 中间项, Nematic: 向列相)

Fig. 4 Extremely large Kerr coefficient and volume fraction of graphene oxide liquid crystal

科尔系数计算公式^[3]:

$$I = I_0 e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \bar{\kappa}} \left\{ \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda} + \frac{1}{4} \left(\frac{2\pi d \Delta \kappa}{\lambda} \right)^2 + \dots \right\},$$

$$\bar{\kappa} = \frac{\kappa_{\parallel} + \kappa_{\perp}}{2},$$

$$\Delta \kappa = \kappa_{\parallel} - \kappa_{\perp},$$

$$I \approx I_0 e^{\frac{4\pi d}{\lambda} \bar{\kappa}} \sin^2 \frac{\pi d \Delta n}{\lambda}. \quad (1)$$

对石墨烯液晶的动态光电响应速度的研究也是必不可少。当把氧化石墨烯液晶分子的尺寸从平均大小 $3.2 \mu\text{m}$ 优化到 $0.5 \mu\text{m}$, 在降低液晶分子的尺寸后, 液晶分子间相互作用和转动阻力降低。在提高电光响应速度的同时, 液晶浓度的增加也提高了双折射的性能。但是过分降低液晶分子的平均值尺寸会使各向异性降低, 伴随着氧化石墨烯液晶电控灵敏度衰减严重。

氧化石墨烯液晶光电性能提高的过程也是液晶分子平均尺寸与光电性能相互平衡互补的过程。图 5(a) 显示了氧化石墨烯液晶器件关闭与开启的各自显示状态。经测试, 当氧化石墨烯液

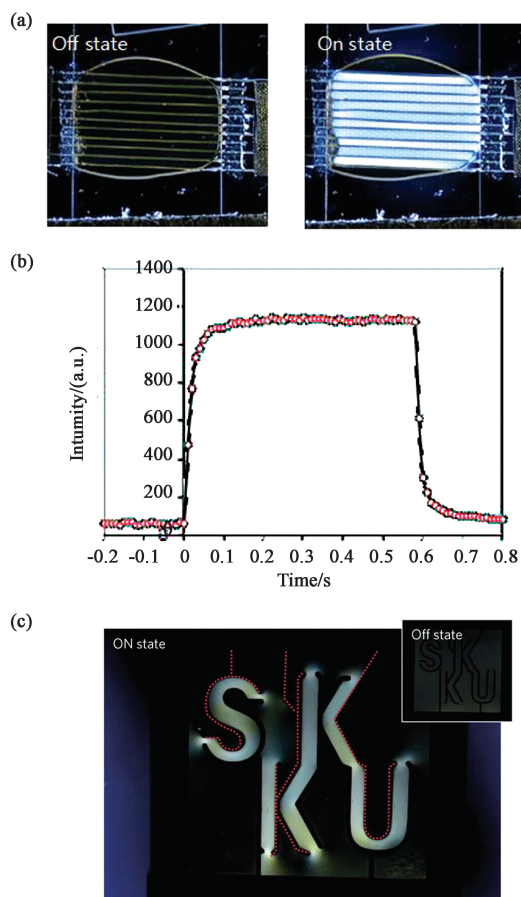


图5 氧化石墨烯液晶光电性能测试。(a)器件开启与关闭状态;(b)光电响应时间测试结果;(c)大尺寸实物器件($15 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$)。

Fig.5 Electro-optical properties of graphene oxide liquid crystal. (a) Field-on and field-off states of testing cell; (b) Electro-optical response of graphene oxide liquid crystal using a test cell; (c) Large-dimension devices.

晶分子平均尺寸为 $0.5 \mu\text{m}$ 时, 可通过电场驱动体积比 4% 的液晶分子, 此时液晶的双折射率是平均尺寸为 $7.95 \mu\text{m}$ 液晶的 6.5 倍数值, 双折射与动态响应方面达到最佳的平衡。如图 5(b) 所示, 光电响应时间从数秒级别降低到 40 ms 左右。该研究结果为氧化石墨烯液晶快速光电响应器件开发与应用提供了有价值的参考^[4-9]。

在氧化石墨烯液晶合成的章节中提到, 在液晶合成的最后阶段需要通过高速离心或者使用透析的方法去除溶解于氧化石墨烯溶液中的反应残留酸根离子, 最终得到纯净的氧化石墨烯液晶。接下来, 我们将进一步分析液晶中的酸根离子对液晶的光电特性的影响^[9-13]。首先对未经清洗的氧化石墨烯共进行 13 次离心清洗, 收集 13 个悬浮溶液样本进行对比实验, 测试了这 13 个样本的 pH 数值、导电系数, 并记录下每次清洗后溶液的交流光电测试数值的变化。

通过图 6 的实验数据明显看出, 随着离心次

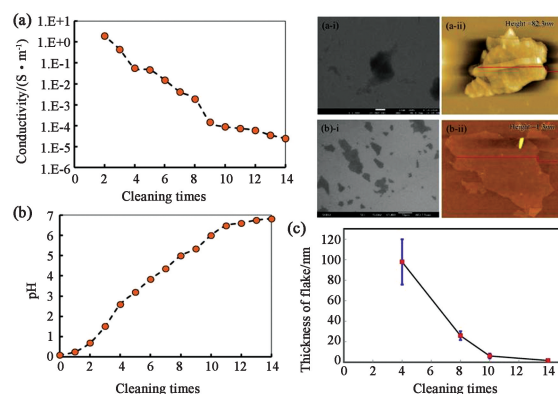


图6 氧化石墨烯液晶清洗次数与上悬液 pH/值导电性/氧化石墨烯颗粒厚度分布关系。(a)随着氧化石墨烯清洗的次数增加, 上悬液的导电值降低;(b)随着清洗次数的增加 pH 值趋于中性;(c)氧化石墨烯液晶趋于单层结构(Iso-tropic: 无序相 Bi-pahse: 中间项 Nematic: 向列相)。

Fig.6 Conductivity and pH of the collected supernatant water and the particle-size distributions for the dispersions. (a) Conductivity of supernatant liquid of GO solutions as a function of the number of centrifugal cleaning cycles; (b) pH values as a function of the number of cleaning cycles; (c) With the increase of cleaning cycles, the particle-size exfoliated to single layer.

数的增加,上悬液的 pH 数值从 1 渐渐增大,这意味着里面的酸根离子正在慢慢排出,上层离心出的溶液趋于中性。当清洗超过 10 次后,离心出的上悬液 pH 数值稳定在 7 附近。清洗的同时溶液的导电系数也随之减少,说明氧化石墨烯溶液内以盐形式存在的杂质和酸根离子逐步被清洗干净。此外,在清洗的过程中,去离子水也能促进层与层直接的剥离,加速氧化石墨烯向氧化石墨烯液晶的物理转化(图 6(c))^[10]。

经对比发现,在 10 次以上清洗后,氧化石墨烯液晶中的液晶颗粒是以双电层(Electric Double Layer)形式悬浮于溶液中,其中氧化石墨烯液晶颗粒表面带负电荷,经测量 zeta 电位是 -40 mV。但酸根离子或杂质的存在会破坏表面电离层(EDL),使得表面 zeta 电位趋于 0,导致光电反应的迟缓。通过此次探究,理清了不纯物残留浓度与氧化石墨烯液晶的光电性能之间的关系,对未来氧化石墨烯液晶大规模的生产以及应用到显示器领域提供了借鉴。

3.2 氧化石墨烯液晶在全彩被动发光反射型显示器的应用

氧化石墨烯液晶是由包含了无数个 1 nm 厚氧化石墨烯所组成的溶液,通过改变浓度变化不但可以控制液晶相的变化,也可以控制氧化石墨烯层与层的间距。如图 7 所示,氧化石墨烯液晶随着浓度的增加,液晶自组装成层状光子晶体结构,当光波照射在液晶的表面时,会发生光波的布拉格反射。图 7(a)中氧化石墨烯液晶从左向右

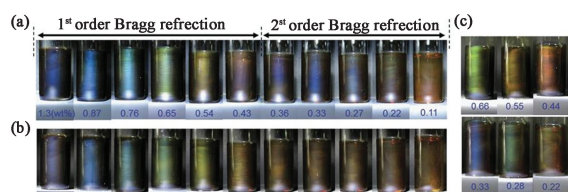


图 7 可视光范围内的氧化石墨烯液晶布拉格反射。(a)第一与第二序列布拉格反射展示;(b)放置一周后;(c)再次离心清洗后反射性能得到恢复。

Fig. 7 First-and second-order Bragg reflections in graphene. (a) Graphene oxide dispersions exhibited first-and second-order structural colorations; (b) The colors are partially faded after 7 days of storage; (c) Reflection performance recovered after cleaning again.

浓度递减,左边起液晶的质量分数在 1.3% 时,液体反射波长为 440 nm 的蓝色波长。当质量分数为 0.65% 时,反射曲线红移至 550 nm 反射回绿色波长。浓度递减到 0.43% 反射回 680 nm 红光后,完成了第一序列的布拉格反射(1st order Bragg reflection)^[11-15]。

随着液晶浓度进一步降低,因氧化石墨烯液晶还仍然保持着高度有序性的排序,液晶还会呈现出第二轮的蓝-绿-红可视波长的反射,我们把 0.36%~0.11% 浓度区间内的反射波长的变化称为第二序列的布拉格反射(2nd order Bragg reflection)。通过布拉格公式计算,第一序列的布拉格随着清洗次数的增加,反射发生时,氧化石墨烯液晶颗粒间距的变化范围是 150~260 nm。随着浓度的递减,第二序列的布拉格反射间距的变化范围是 300~520 nm。本实验反射波长测试采用美能达 cm2500d 分光测色计。

布拉格反射公式:

$$n\lambda = 2d \cos \varphi \quad (2)$$

氧化石墨烯液晶也存在着化学不稳定的问题。随着液晶内游离的酸根离子浓度增加,光子结构会遭到破坏。图 7(b)是静置一周后的图 7(a)中的液晶,从图中可以看出,在高浓度区间氧化石墨烯液晶的反射波强度发生递减,在第二序列的布拉格反射区间内,与一周前相比,单波长反射消失。当对图 7(b)的液晶进行离心清洗一轮后,液晶中的从石墨烯边缘掉落的酸根离子被离心去除,单色波长的布拉格反射重新恢复。图 7(c)展示了重新清洗后的第一与第二序列布拉格反射液晶比较^[16-17]。

对快速冻干氧化石墨烯液晶进行扫描电镜的观察。图 8(b)和(c)比较了氧化石墨烯液晶在冷冻前与后的图像;图 8(d)为干燥后的石墨烯液晶的表面图像与侧面低倍图像;图 8(e)为放大后表面石墨烯液晶呈现多层堆叠结构,此结构符合能产生布拉格发射的光子晶体结构;图 8(f)~(h)为高倍电子显微镜下的氧化石墨烯侧面结构,从图中可以看出液晶的上层呈现层状结构,离表面 10 μm 以下(图中黄色虚线以下)氧化石墨烯液晶呈现无规则排序,与图 8(a)呈现鲜明的对比。通过对图 8 组图的分析得出,氧化石墨烯液晶的布拉格反射不是由先前论文报道的层状相(Lamellar phase),而是由于液晶自身的向列相(Nematic

phase)引起的。图 9 展示了氧化石墨烯液晶在可视光波长范围内的反射性能。

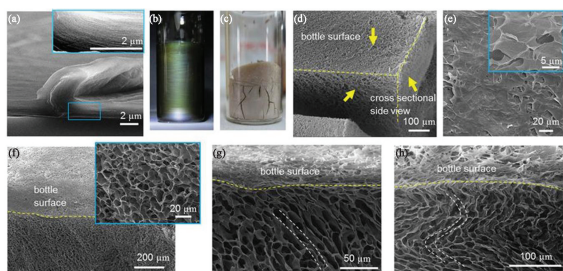


图 8 石墨烯液晶冷冻干燥后的电子显微镜图。(a) 质量分数 1% 的氧化石墨烯液晶自然环境干燥后观察到的褶皱;(b),(c) 氧化石墨烯液晶冷冻干燥前与干燥后;(d)~(h) 干燥后的氧化石墨烯液晶结构体。

Fig.8 Field emission scanning electron microscopic analyses of ambient dried and freeze-dried graphene oxide liquid crystal samples. (a) 1% GO droplet is dried at ambient conditions, and the fractured, dried film is analyzed; (b), (c) 0.4% GO dispersions before and after freeze-drying, respectively; (d) ~ (h) Fractured, freeze-dried GO monoliths.

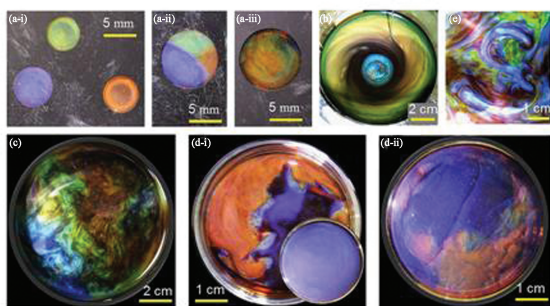


图 9 氧化石墨烯液晶颜色展示

Fig.9 Various colored drawings using multiple graphene oxide liquid crystal

该研究在理论上阐述氧化石墨烯液晶产生三原色布拉格反射的新机制后,进一步深入理解二维材料液晶光晶子的发射机理,实现氧化石墨烯可控式变色也是重要的研究课题。首先分别设计了平电场与垂直电场两种 ITO 测试器件(图 10),测试的交流电场强度控制在 10 V。经对比,水平电场无法对液晶进行有效驱动,如图 10(b)所示,当电压为 10 V 时,液晶反射绿色光;随着场强增加,反射率逐步降低,最终反射率变为 0,所有的

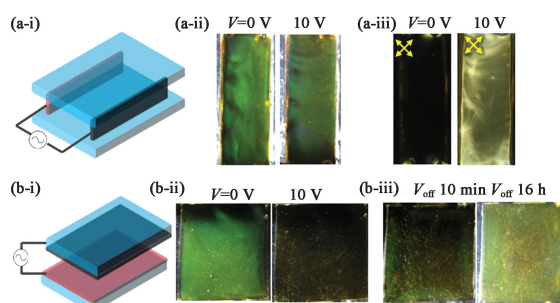


图 10 水平/竖直结构器件用于氧化石墨烯液晶用于反射型显示测试。(a-i)垂直电场器件结构;(a-ii)~(a-iii)交流电场下颜色变化与垂直交叉偏光片显微镜下观察结果;(b-i)垂直电场器件结构;(b-ii)~(b-iii) 10 V 交流电场下的颜色变化与电场关闭 16 h 后的颜色变化。

Fig.10 Electro-optical response in the cell subject to horizontal / vertical electric fields. (a-i) Cell configuration; (a-ii) Without and with an electric field; (a-iii) Transmission polarized microscopic (POM) observation without and with an electric field; (b-i) Cell configuration; (b-ii) Without and with an electric field; (b-iii) Reflective microscopic observation at 10 min and 16 h after removal of the electric field.

入射光都被吸收。

对电场结构进行分析可发现,石墨烯液晶在水平方向的电场下较垂直方向具有更好的电控效果。从应用角度来看,对石墨烯液晶光子结构的深入研究也符合黑白到全彩式反射型液晶显示器的发展趋势。氧化石墨烯液晶光子晶体结构与光电特性,可为低功耗光反射型光电显示提供新的解决途径^[16-17]。

4 结 论

本文系统介绍了氧化石墨烯的合成方法,深入探讨了氧化石墨烯液晶的光物理过程,完成了氧化石墨烯液晶相的划分,详细阐述了氧化石墨烯液晶在中间相时才能在极低的交流电场下被驱动,并达到最佳的电光控制效果的机理。在理论上结合 Maxwell Wagner O'Konski model 与 Onsager Straley model 两个数学模型,计算出了氧化石墨烯液晶的科尔系数,并在液晶物理层面对

氧化石墨烯液晶光晶子进行详细分析。最后,从氧化石墨烯液晶应用在自主与被动发光两个应用角度上对液晶材料进行优化,使得氧化石墨烯液

晶的光电响应时间降低到毫秒级别。此系列研究可为后续研究者在溶质型液晶领域的进一步研究提供参考。

参 考 文 献:

- [1] KIM J E, HAN T H, LEE S H, *et al.* Graphene oxide liquid crystals [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50 (13): 3043-3047.
- [2] ZHU Y W, MURALI S, CAI W W, *et al.* Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [3] ONSAGER L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles [J]. *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 1949, 51 (4): 627-659.
- [4] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80(6): 1339.
- [5] LEE S H, KIM H W, HWANG J O, *et al.* Three-dimensional self-assembly of graphene oxide platelets into mechanically flexible macroporous carbon films [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(54): 10084-10088.
- [6] SHENT Z, HONG S H, SONG J K. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient [J]. *Nat. Mater.*, 2014, 13(4): 394-399.
- [7] SHENT Z, HONG S H, LEE J H, *et al.* Selectivity of threefold symmetry in epitaxial alignment of liquid crystal molecules on macroscale single-crystal graphene [J]. *Adv. Mater.*, 2018, 30(40): 1802441.
- [8] SHENT Z, HONG S H, SONG J K. Effect of centrifugal cleaning on the electro-optic response in the preparation of aqueous graphene-oxide dispersions [J]. *Carbon*, 2014, 80: 560-564.
- [9] SHEN T Z, HONG S H, GUO J K, *et al.* Deterioration and recovery of electro-optical performance of aqueous graphene-oxide liquid-crystal cells after prolonged storage [J]. *Carbon*, 2016, 105: 8-13.
- [10] SHENT Z, HONG S H, LEE B, *et al.* Bottom-up and top-down manipulations for multi-order photonic crystallinity in a graphene-oxide colloid [J]. *NPG Asia Mater.*, 2016, 8(8): e296.
- [11] HONG S H, SHEN T Z, SONG J K. Electro-optical characteristics of aqueous graphene oxide dispersion depending on ion concentration [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118(45): 26304-26312.
- [12] HONG S H, SHEN T Z, SONG J K. Shear-induced assembly of graphene oxide particles into stripes near surface [J]. *Liq. Cryst.*, 2018, 45(9): 1303-1311.
- [13] EKANAYAKA T K, HONG S H, SHEN T Z, *et al.* Effect of solvents on photonic crystallinity in graphene oxide dispersions [J]. *Carbon*, 2017, 123: 283-289.
- [14] AHN C H, MASOD A R, HONG S H, *et al.* Particle size dependence of electro-optical switching in ZrP nano colloid [J]. *Liq. Cryst.*, 2019, 46(2): 159-165.
- [15] HONG S H, SHEN T Z, SONG J K. Dual-field-induced biaxial nematic ordering of two-dimensional nanoparticles and enhancement of interparticle interactions [J]. *Phys. Rev. E*, 2019, 100(2): 020701.
- [16] MASUD A R, HONG S H, SHEN T Z, *et al.* Electrical switching of birefringence in zirconium phosphate colloids with various solvents [J]. *Opt. Express*, 2018, 26(1): 173-178.
- [17] 邹小波, 史永强, 郑悦, 等. 基于荧光共振能量转移的金纳米粒子/碳量子点荧光纳米探针检测精氨酸[J]. 分析化学, 2018, 46(6): 960-968.
- ZOU X B, SHI Y Q, ZHENG Y, *et al.* Detection of arginine by AuNPs/CQDs Nanoprobes based on fluorescence resonance energy transfer effect [J]. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2018, 46(6): 960-968. (in Chinese)

作者简介:



林述锋(1990—),男,山东威海人,博士后,2018年于韩国光云大学获得博士学位,主要从事3D显示、及二维液晶材料在3D显示的交叉研究。E-mail: shufeng@buaa.edu.cn



沈田子(1985—),男,辽宁东港人,副教授,2016年于韩国成均馆大学获得博士学位,主要从事液晶光学显示、二维液晶材料、低功耗显示器件研究。E-mail: shentianzi@buaa.edu.cn