

纳米粒子液/液界面自组装:结构化液体的设计与构筑

刘倬¹, 史少伟^{1*}, Thomas P. Russell^{2*}

1. 北京化工大学, 北京软物质科学与工程高精尖创新研究中心, 北京 100029

2. 马萨诸塞大学阿默斯特分校高分子科学与工程系, 美国阿默斯特 01003

摘要 概述了利用纳米粒子与高分子配体液/液界面协同组装构筑新型结构化液体的研究进展; 分析了结构化液体在封装、分离、催化、储能、生物医学等领域展现出的广阔应用前景; 指出新型纳米粒子表面活性剂的开发、多重响应型结构化液体的构筑及其应用拓展等将成为未来结构化液体研究的重点方向。

关键词 纳米粒子; 液/液界面; 自组装; 结构化液体; 堵塞相变

根据物体的宏观特征, 人们通常认为具有固定形状和体积, 又不易形变的物态为固态; 具有一定体积但没有固定形状, 且易于流动的物态为液态。软物质, 又称为软凝聚态物质, 则是一类介于固体和理想液体之间的复杂物质。这一概念最早由法国物理学家 de Gennes 提出^[1], 涵盖了包括液晶、胶体、聚合物、蛋白质等自然界和生命体中广泛存在的复杂体系。目前, 软物质已经成为跨越物理、化学、生物 3 大学科的前沿研究领域, 是具有挑战性和迫切性的研究方向。

近年来, 基于二元流体体系构筑的一种新型软

物质材料——结构化液体(structured liquids), 受到了越来越多的关注。与传统意义的固体或液体材料不同, 结构化液体兼具两者的特性(固体的结构稳定性, 液体的流动性), 是一种处于热力学非平衡态的软物质材料^[2]。这一领域的发展起源于双连续型乳液凝胶(bicontinuous interfacially jammed emulsion gel, Bijel), 于 2005 年由 Cates 等^[3]利用晶格玻尔兹曼方法数值模拟得到, 并在 2 年后由 Clegg 等^[4-5]通过实验证实。作为一种新颖的非平衡态体系, 结构化液体的构筑根源在于两相界面处胶体粒子的堵塞相变(jamming transition)。当组成系

收稿日期: 2020-03-06; 修回日期: 2020-05-18

基金项目: 北京市自然科学基金项目(2194083); 国家自然科学基金项目(51903011)

作者简介: 刘倬, 博士研究生, 研究方向为纳米粒子液/液界面自组装, 电子信箱: liutan918@live.com; 史少伟(通信作者), 研究员, 研究方向为纳米粒子自组装, 聚合物表面与界面, 电子信箱: shisw@mail.buct.edu.cn; Thomas P. Russell (共同通信作者), 教授, 研究方向为高分子物理, 电子信箱: russell@mail.pse.umass.edu

引用格式: 刘倬, 史少伟, Thomas P. Russell. 纳米粒子液/液界面自组装: 结构化液体的设计与构筑[J]. 科技导报, 2020, 38(17): 115-126; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2020.17.011

统的粒子体积分数足够高时,粒子间的自由体积减小而不能自由移动,使得系统从类似于流体的状态变得具有刚性,就可以认为发生了堵塞相变^[6]。这种现象在日常生活中非常常见,如交通堵塞、沙石沉积、管道运输中的堵塞等(图1(a)、图1(b)),根据Liu等^[7]提出的堵塞相图,堵塞要在足够高的密度下或很低的应力状态下才能发生;也可以通过提高温度或者施加外力(振动强度)使体系屈服(图1(c))。在二元流体体系中,界面粒子的堵塞相变不仅赋予了界面相应的机械强度,而且可以有效抑制界面张力驱动的两相系统形态变化,从而实现液体的结构化构筑。对结构化液体的研究,不仅有助于加深对胶体界面物理化学性质的理解,而且对于构筑特异性功能材料^[8-9]及复杂流体器件^[10-12]等具有重要意义,在生物工程^[13-23]、电化学储能^[24-28]、催化^[29-31]、清洁能源^[32]等领域都具有广阔的应用前景。

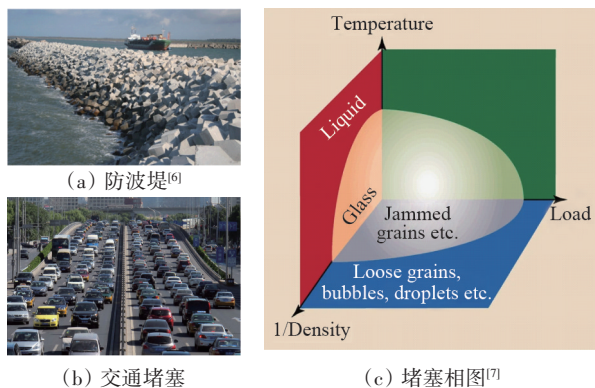


图1 石块堵塞形成防波堤、交通堵塞及堵塞相图

纳米材料科学是20世纪80年代发展起来的一个新兴研究方向。在纳米尺度下,材料表现出有别于微观和宏观材料的独特的光学、电学、磁学、力学等物理化学性质。随着对纳米材料特性认识的深化,人们开始将纳米材料研究的重点从个体转化为纳米材料的组装体,其中对于如何利用纳米材料集成组装技术构筑宏观尺度功能化组装体已成为当前材料科学、化学、物理等学科的交叉研究领域的主要挑战之一。然而,基于纳米粒子构筑稳定的结构化液体并非易事,要求粒子在界面必须为严格的中性润湿,这需要烦琐的表面修饰步骤。另一方面,纳米粒子由于粒径较小,其界面能降低与热能相当,堵

塞相变带来的挤压应力通常会迫使纳米粒子从界面转移至体相。因此,基于纳米粒子实现结构化液体的构筑,特别是实现一种液体在相邻异相液体中的任意塑形,一直是该领域的难点及重点问题。

本文将从纳米粒子液/液界面自组装及其在结构化液体的构筑等方面展开综述,结合其发展历程,通过分析国内外相关研究进展,系统阐述纳米粒子液/液界面自组装的机理、新型纳米粒子表面活性剂的构建以及结构化液体的构筑策略,并展望其在分离传质、双相反应器等方面的应用前景。

1 纳米粒子液/液界面自组装

固体粒子液/液界面自组装的研究起源于Pickering乳液,于20世纪初由Ramsden^[33]和Pickering^[34]发现。根据Pieranski建立的热力学模型^[35],对于有效半径为 R 的单个球形固体粒子,体系自由能降低是粒子在液/液界面进行组装的主要驱动力(图2(a)、图2(b))。将单个粒子从油相移动至界面,界面自由能 ΔE 的变化如下:

$$\Delta E = E_{\min} - E_{p/o} = -\frac{\pi R^2}{\gamma_{o/w}} \left[\gamma_{o/w} - (\gamma_{p/w} - \gamma_{p/o}) \right]^2 \quad (1)$$

式中, R 为粒子的半径; $\gamma_{o/w}$ 、 $\gamma_{p/w}$ 、 $\gamma_{p/o}$ 分别为水油两相、粒子与水相以及粒子与油相的界面张力; $E_{p/o}$ 为粒子处于油相时的能量。

根据杨氏方程

$$\gamma_{p/o} - \gamma_{p/w} = \gamma_{o/w} \cos \theta \quad (2)$$

界面自由能 ΔE 还可表示为

$$\Delta E = -\pi R^2 \gamma_{o/w} (1 + \cos \theta)^2 \quad (3)$$

从式(1)、式(3)可以看出,体系自由能的降低主要取决于粒子的半径 R 和粒子的表面润湿性(用三相接触角 θ 表示)。对于微米级胶体粒子,体系自由能降低远大于热能 $k_B T$ ($k_B T$ 为粒子脱离界面的热能; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度),因此粒子可以稳定吸附于界面;对于纳米粒子,由于粒径较小,体系自由能降低与热能相当(通常只有几个 $k_B T$,图2(c)),因此粒子在体相与界面之间存在动态吸附平衡^[36-40]。Lin等^[41]通过合成不同粒径的硒

化镉(CdSe)纳米粒子,从实验上首次观察到了纳米粒子在界面吸附的尺寸依赖性;另一方面,由于纳米粒子固有的尺寸分散性,在高度柔性的液/液

界面处,纳米粒子的组装体通常是无序结构,表现出类似于流体(liquid-like)的状态^[42-43]。

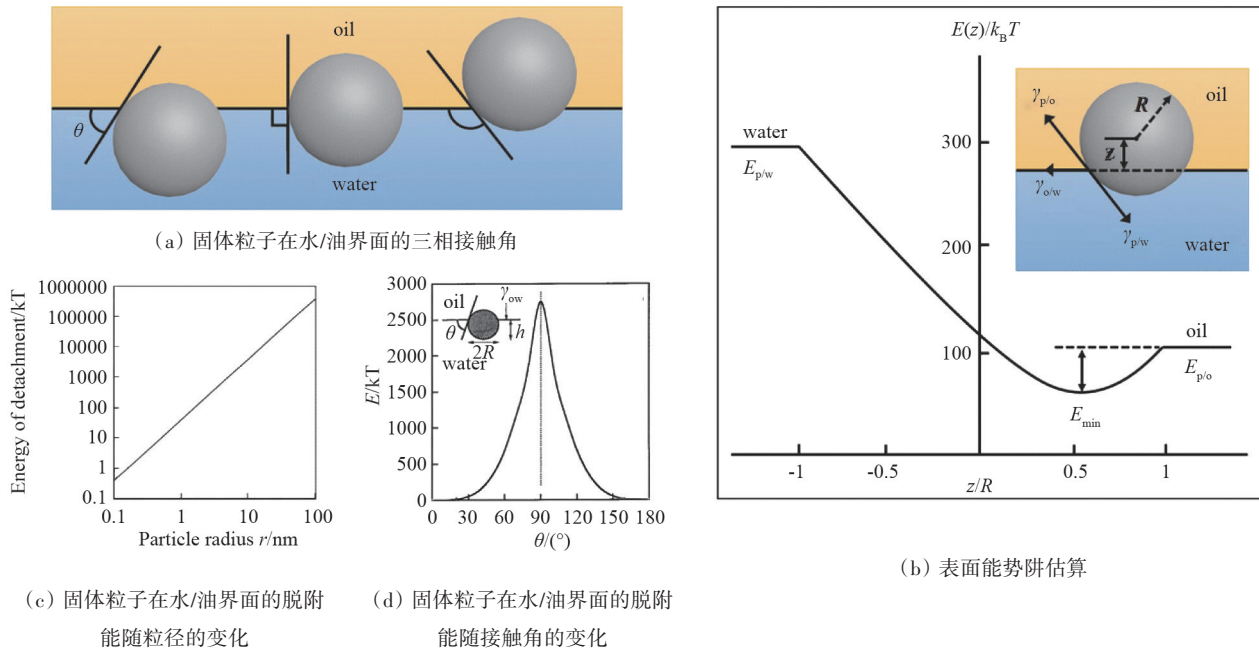


图2 固体粒子界面组装及稳定机理^[39-40]

2 纳米粒子表面活性剂与结构化液体

2.1 纳米粒子表面活性剂

为了实现纳米粒子在液/液界面的稳定吸附及组装,2013年Cui等^[44]提出了一种利用水溶性纳米粒子与油溶性聚合物配体协同自组装,并结合电场作用力对液滴形貌进行操控构筑结构化液体的策略,对这一领域的发展起到了重要的推动作用^[44-47]。在这项研究中,表面羧基修饰的纳米粒子与端基氨基化的聚合物配体在水/油界面通过静电作用力进行组装,原位构建了一种两面神(Janus)型纳米粒子表面活性剂(nanoparticle-surfactant)。基于这种弱键相互作用构建的纳米粒子表面活性剂具有自调节性,能够最大限度地降低体系的界面能,将纳米粒子牢牢束缚在界面。在电场作用下,球形液滴发生形变,随着界面面积的增大,更多的纳米粒子表面活性剂在界面形成并组装。撤去电场后,在界面张力作用下粒子发生堵塞相变,实现

了对非球形液滴结构的锁定(图3(a)、图3(b))。通过此方法构建的结构化液滴非常稳定,静置一个月后,液滴仍可以维持高度变形的非平衡态形状(图3(c))。此外,通过在不同方向上连续施加电场,可将液滴裁剪成各种不同的形状。

基于静电作用力构建的纳米粒子表面活性剂具有pH响应性。通过调节溶液pH值,可有效调节羧基和氨基的质子化/去质子化程度,进而调控纳米粒子表面活性剂的界面活性。Huang等^[46]利用一种水溶性的光生酸剂(二苯基碘酰氯),实现了液滴在非平衡态和平衡态的可逆转变(图4)。另一方面,通过调节纳米粒子/聚合物配体的浓度、聚合物配体分子量、水相离子浓度等因素,也可有效调节纳米粒子表面活性剂的组装及堆积行为^[48-49]。总之,利用这种协同组装及外场调控的策略,为实现纳米粒子在液/液界面的稳定组装及结构化液体的构筑提供了一种简单易行的路线。

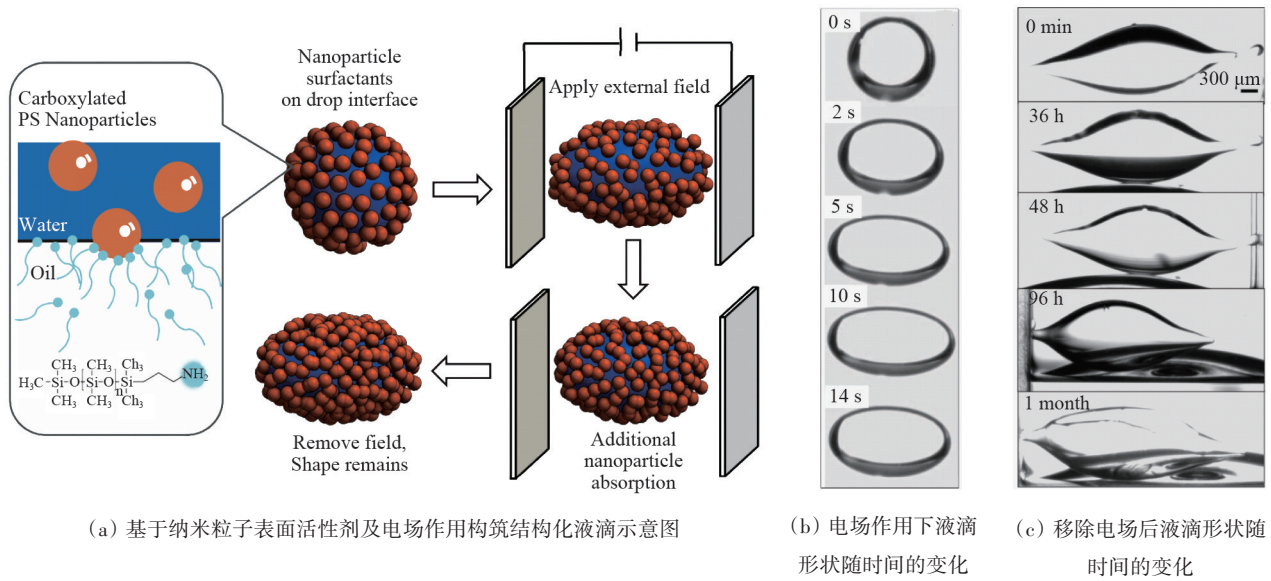
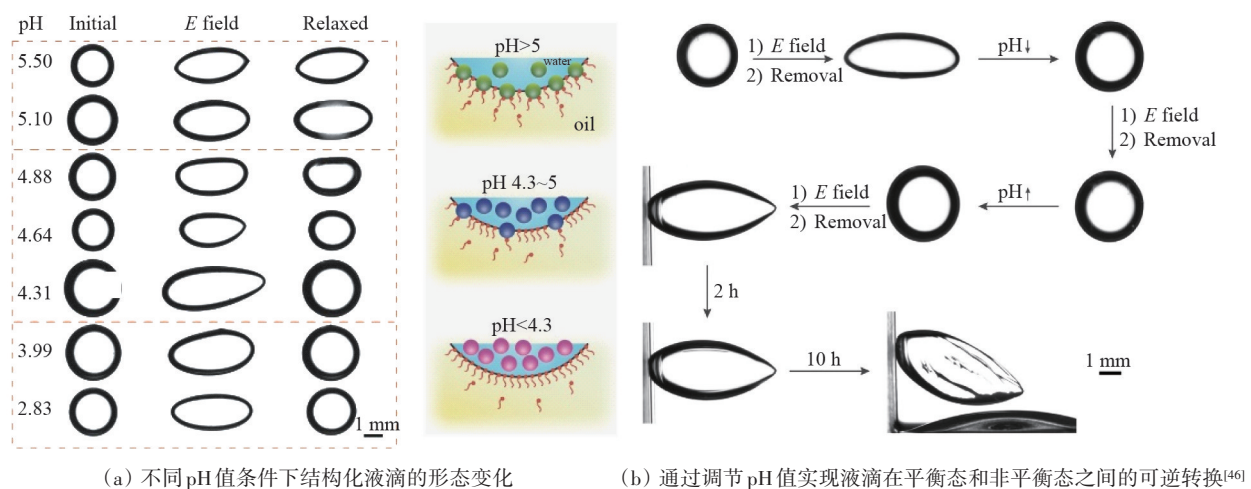
图3 基于纳米粒子表面活性剂及电场作用构筑结构化液滴^[44]

图4 纳米粒子表面活性剂的pH响应性

2.2 双连续型乳液凝胶

双连续型乳液凝胶(Bijel)所特有的双连续相结构在催化、能源、组织工程和微流控等领域均展示出了广阔的应用前景^[50-59]。早期实验室制备Bijel主要采用旋节分解方法,研究人员迫使两种不相容的液体发生相分离,并引入可以同时润湿两相液体的胶体粒子。相分离过程中,粒子吸附至液/液界面,在界面张力作用下,粒子在界面发生“固化”并最终实现对体系结构的锁定。然而,基于旋节分解技术制备的Bijel只针对于特定的两相体系,需要严格控制反应条件(如温度、压力等),且体

相很容易发生结构塌陷,直接限制了Bijel的推广和工业应用^[54,60]。近年来,研究人员通过尝试不同的方法对Bijel的制备方法进行改进,并取得了一定进展。Lee等^[52,57]开发了溶剂转换诱导相分离法,成功制备出微米尺度下不同形态结构的Bijel。Clegg等^[61]开发了多步混合搅拌法来制备Bijel,简化了Bijel的制备过程,但是制备的Bijel特征尺寸较大,且由于剪切力的作用,得到的双连续相结构带有一定的方向性。由此可见,虽然Bijel有诸多优势,但是特征尺寸较大和制备方法繁琐仍是限制传统Bijel广泛使用的主要障碍。

2017年Huang等^[62]报道了一种基于纳米粒子表面活性剂及堵塞相变制备Bijel的简便方法。研究人员将含有羧基功能化聚苯乙烯(PS-COOH)纳米粒子和两种不同分子量的端氨基聚二甲基硅氧烷(PDMS-NH₂)配体的水油两相简单混合,随后通过涡旋振荡器进行均质化处理,在剪切作用下纳米粒子与配体在水/油界面处形成纳米粒子表面活性剂并发生堵塞相变,固定形成双连续相结构(图5

(a))。该方法制备的Bijel具有亚微米级的内部特征尺寸(可达300 nm),比传统方法报道的最小结果低了一个数量级,并且可以通过调节纳米粒子浓度、聚合物配体浓度以及水油比例等参数,对连续相特征尺寸进行有效调控(图5(b)、图5(c))。这种方法规避了传统制备方法的缺陷,极大地简化了Bijel的制备步骤,且具有一定的普适性。

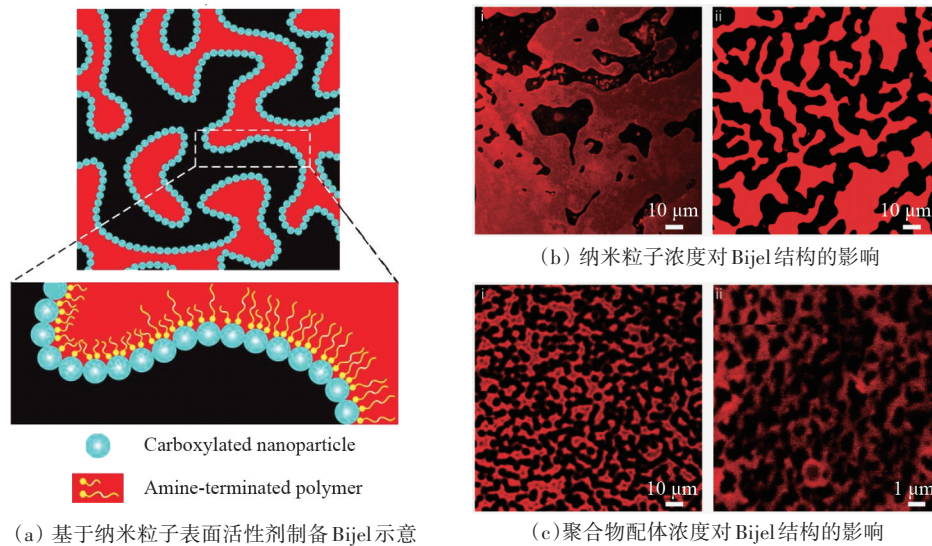


图5 基于纳米粒子表面活性剂构筑Bijel^[62]

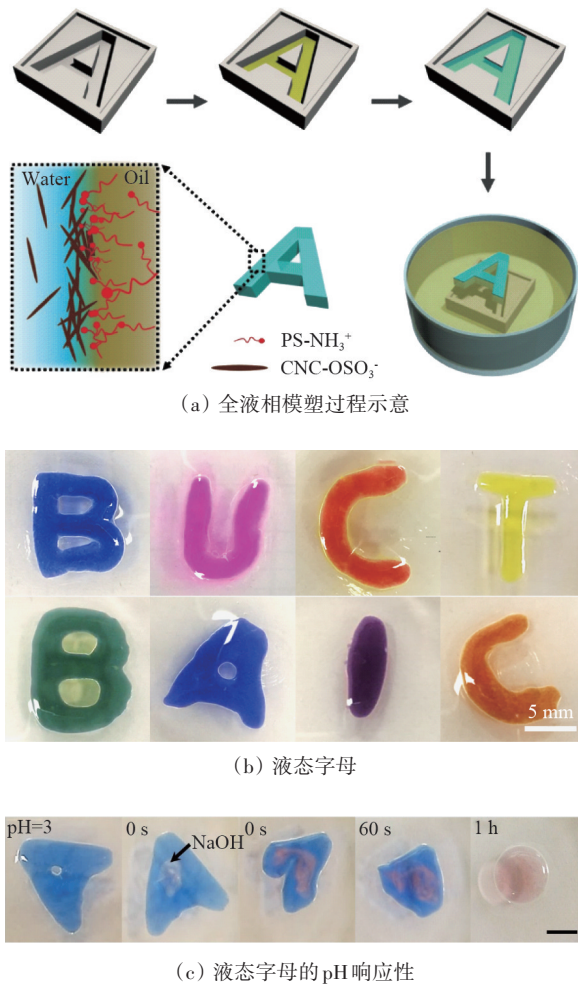
2.3 全液相模塑成型和全液相3D打印

基于电场或者剪切流场制备结构化液滴或者Bijel有它独有的优势,但这两种方法制备的结构化液体形貌较为单一,无法真正实现一种液体在异相液体中的任意塑形。因此,如何实现对液体形貌的定制化控制,对于构筑功能性复杂流体器件具有重要意义。

模塑成型是聚合物加工的重要工艺之一,将熔融聚合物注入特定形状的模具腔内,冷却脱模,即可得到成型的产品。Shi等^[63]借鉴了聚合物的模塑成型工艺,基于纳米粒子表面活性剂,提出了全液相模塑成型构筑结构化液体的概念。研究人员使用纤维素纳米晶(cellulose nanocrystals, CNC)和端氨基聚苯乙烯(PS-NH₂)配体的水油两相体系,基于图案化模腔控制液体形状,进而利用两相液体密

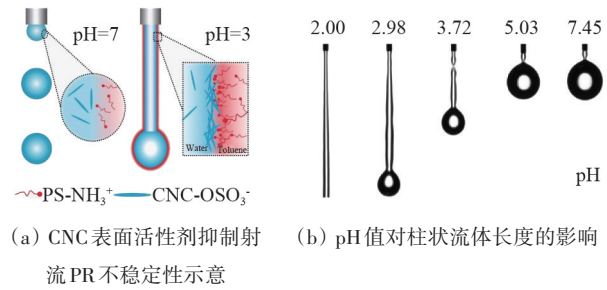
度差异将图案化液体进行脱模。纳米粒子表面活性剂在界面形成,组装并发生堵塞相变,抑制了界面张力驱动下的液体形态转变,保留了液体在模腔中的形状(图6(a)、图6(b))。同时,由于纳米粒子表面活性剂本身固有的pH响应性,构筑的结构化液体可在外界条件刺激下进行响应性的重构。例如:当向液态字母“A”中滴加氢氧化钠(NaOH)溶液后,静电作用力的减弱导致纳米粒子表面活性剂活性降低,堵塞相变被破坏。在界面张力作用下,液态字母逐渐发生形变并最终恢复至稳定的球形液滴状态(图6(c))。这项工作极大地简化了结构化液体的制备方法,液体可根据模腔的形状任意塑形,拓宽了结构化液体的多样性。

Plateau-Rayleigh(PR)不稳定性是指流体在自由下落的过程中,由于表面张力的作用,破裂成许

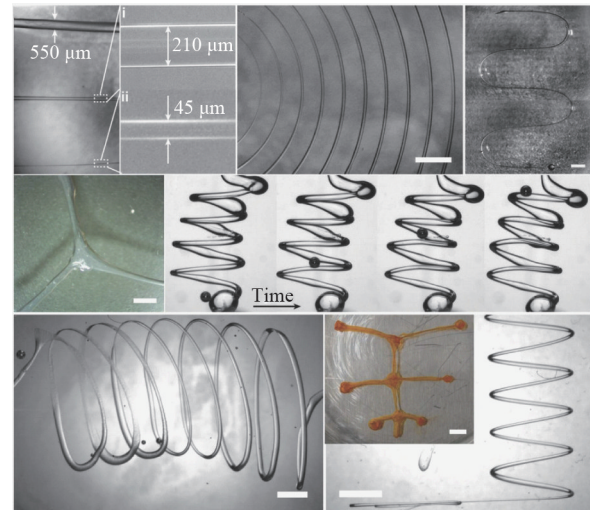
图6 全液相模塑成型^[63]

多小液滴的现象^[64-65]。该现象最早由 Plateau^[66]通过实验发现,随后 Rayleigh^[65]从理论上进行了说明。利用纳米粒子表面活性剂可有效降低水/油界面张力的特点,Toor等^[67]发现当向溶解有聚合物配体的油相中注射分散有纳米粒子的水相时,注射流体的PR不稳定性可被有效抑制,进而延长了柱状流体的长度。随后 Liu等^[68]使用高界面活性的CNC表面活性剂,通过调节pH值制备了连续稳定的柱状流体(图7(a)、图7(b))。通过对商用3D打印机进行改装,Forth等^[10]利用3D打印机和多种纳米粒子表面活性剂,在高黏度的硅油中打印出了复杂多样的水相图案,如螺旋线、三维螺旋结构、连续S形结构、文字和分支结构等(图7(c))。

Feng等^[11]使用纳米黏土和聚合物配体构建了



(a) CNC表面活性剂抑制射流PR不稳定性示意 (b) pH值对柱状流体长度的影响

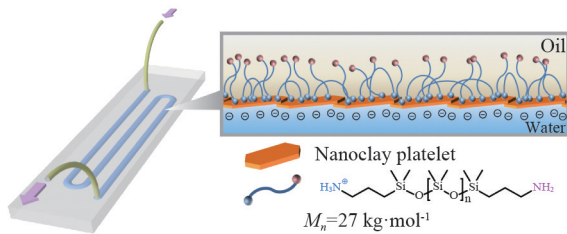


(c) 基于全液相3D打印构筑的不同形状液态器件

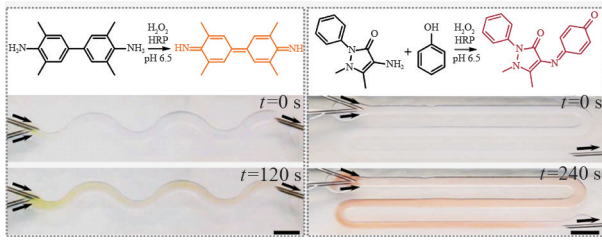
图7 全液相3D打印^[10,68]

一种纳米黏土表面活性剂,通过超疏水-超亲水微图案化基底结合全液相3D打印技术,制备了多功能性的全液相微流控器件(图8(a))。利用管道内壁的纳米黏土带有大量负电荷的特性,对阳离子小分子、生物酶和带正电荷的纳米粒子进行吸附,并在全液相环境中实现传质分离及化学反应等复杂操作(图8(b))。此外,通过全液相3D打印,可以在两个独立的微流控器件之间建立“桥梁”,使二者连通,也可用剪刀将“桥梁”切断。基于此可以设计制备更为复杂的具有一定逻辑控制的微流体反应器(图8(c))。

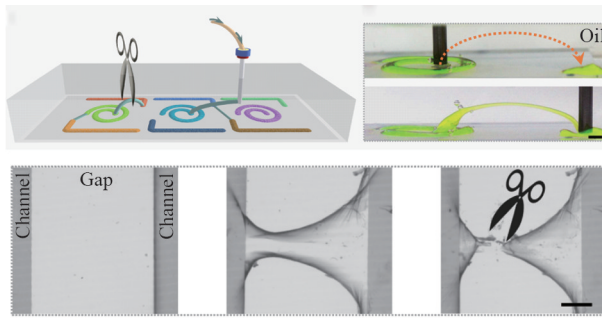
全液相模塑成型和全液相3D打印为结构化液体的设计与构筑提供了简单易行的方法。通过预先的模具设计或程序设计,可以得到几乎任意几何形状的三维结构化液体,并同时保持纳米粒子的功能特性及液体的传输流动特性。而随着更多的功能性纳米粒子应用于液/液界面组装,可进一步制



(a) 纳米黏土表面活性剂稳定的超疏水-超亲水基底全液相微流体装置示意图



(b) 基于功能化管道构筑的液相化学反应器



(c) 可重构3D全液相微流控器件

图8 全液相微流控器件^[11]

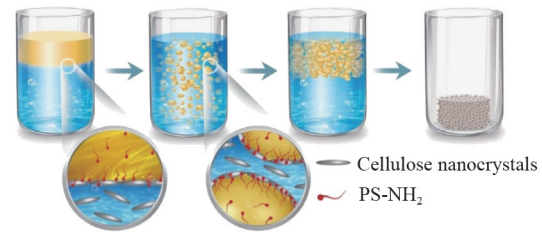
备具有电、光、磁响应等复杂性能的全液相器件,在电化学储能、化学分离、流动化学反应器、生物组织工程等诸多平台将具有广阔的应用前景^[25,69-72]。

2.4 结构化乳液及多孔材料

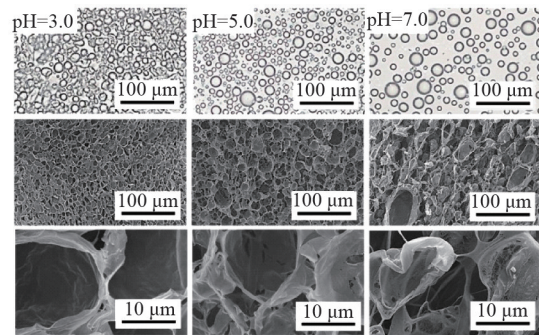
随着纳米粒子液/液界面自组装的发展,使用纳米粒子来稳定 Pickering 乳液的研究也越来越丰富,如利用纳米粒子稳定双乳液^[73]、纳米粒子作为构造模板制备微胶囊^[74]、空心微球^[75]、多孔材料^[76]等。另一方面,通过纳米粒子表面活性剂及堵塞相变,可实现非平衡态乳液的制备。

Toor 等^[77]通过微流控技术,制备了纳米粒子表面活性剂稳定的油包水乳液,并实现了液滴内纳米粒子、染料和蛋白质等物质的稳定封装。Li 等^[8]利用 CNC 与 PS-NH₂ 在水/油界面形成 CNC 表面活

剂及堵塞相变,通过简单的均质化过程,制备了具有 pH 响应性的结构化乳液。通过调节 pH 值、聚合物配体的浓度和分子量、离子强度等参数,可以有效地控制 CNC 表面活性剂在界面处的堆积密度。以浓缩乳液为模板,通过冷冻干燥一步法制备了孔隙大小和形状可控的 pH 响应型泡沫材料(图 9(a)、图 9(b))。随后,Shi 等^[9]利用二维过渡金属碳/氮化物(MXene)构建了一种新型的 MXene 表面活性剂。研究人员使用 Ti₃C₂T_x 与氨基化的低聚倍半硅氧烷(POSS-NH₂)以可控的堆积密度在界面快速组装,使非平衡态形貌得以固定,制备了结构化 MXene 乳液,并随后通过冷冻干燥得到轻质疏水的 3D MXene 气凝胶。所制备的气凝胶具有优异的机械强度,可承受自身重量数千倍的重量,并且表现出良好的电磁屏蔽性能和吸油性能(图 9(c))。这一方法具有很好的普适性,可应用于其他具有特异功



(a) CNC 表面活性剂制备结构化乳液和泡沫材料示意



(b) 不同 pH 值条件下乳液和泡沫材料的光学显微照片及 SEM 图像



(c) MXene 气凝胶及其相关性能

图9 基于纳米粒子表面活性剂构筑多孔功能材料^[8-9]

能性的纳米材料,如氧化石墨烯、功能化碳纳米管、病毒颗粒或金属纳米粒子等^[47,78-79],进而制备具有导电性、磁性或催化活性等功能性多孔材料。

2.5 铁磁性液滴

磁性纳米粒子因其特有的超顺磁性,在磁性存储、磁性分离、磁性探针、生物医学成像等诸多领域展现了良好的应用前景。Zhang 等^[80]利用 Fe_3O_4 磁性纳米粒子与聚合物配体在悬滴表面组装,并通过外部磁场的作用,实现了悬滴沿着磁场轴向的拉伸和挤压变形。Liu 等^[81]通过羧基化的 Fe_3O_4 磁性纳米粒子($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-COOH}$)与 POSS- NH_2 配体在水/油界面协同组装形成磁性纳米粒子表面活性剂,制备了可重构的铁磁液滴。不同于传统的顺磁性磁流体,该法制备得到的铁磁液滴在失去外部磁场时仍能保持更久的磁性(图 10(a))。铁磁液滴遵循磁极

间“同性相斥,异性相吸”的原则,可被电磁线圈中电流产生的磁场驱动(图 10(b))。铁磁液滴具有可重构性和 pH 响应性,通过改变液滴内的酸碱环境,可以实现磁化或消磁(图 10(c))。此外,通过外部磁场能够精确地远程驱动液滴的平移和旋转运动(图 10(d))。

铁磁液滴的发现,证明了磁铁不再一定是坚硬的固体。它不同于传统的顺磁性磁流体材料,在具有铁磁性的同时还保持了液体的流动性,对于磁性材料的创新性研究具有重要意义^[82]。在诸如磁性软体机器人^[83]、铁磁性多孔材料^[76]等方面具有潜在的应用空间。

3 结论

结构化液体的研究从早期的 Bijel 开始,已有近 15 年的研究历史。作为一种非平衡态的新型软物质材料,结构化液体在诸多领域均展现了广阔的应用前景,而纳米粒子表面活性剂的发展为结构化液体的设计和构筑提供了一种新的思路 and 策略。以传统胶体粒子构筑的 Bijel 为切入点,结合纳米粒子液/液界面自组装的发展,系统地总结了纳米粒子表面活性剂的形成机理、新型纳米粒子表面活性剂的构建以及结构化液体的构筑策略。通过调节纳米粒子和聚合物配体的参数,可有效调控纳米粒子表面活性剂的组装和堆积行为。结合外场作用力和纳米粒子表面活性剂的堵塞相变,液体可被打印或模塑成型,并可用于功能性复杂流体器件的制备。

目前基于纳米粒子自组装构筑结构化液体的研究正处于起步阶段,仍面临诸多机遇和挑战。如何精确地控制和分析纳米粒子在界面的组装行为及堵塞相变,如何实现多重响应型结构化液体的构筑并进一步拓展结构化液体的应用,以及如何实现结构化液体从实验室研究走向商业化道路等,将是研究者们下一步需要解决的问题。未来随着纳米材料领域的发展,更多功能性纳米粒子将应用于构筑具有光、声、电、磁等性能的结构化液体。如基于金属-有机框架材料(metal-organic framework, MOFs)

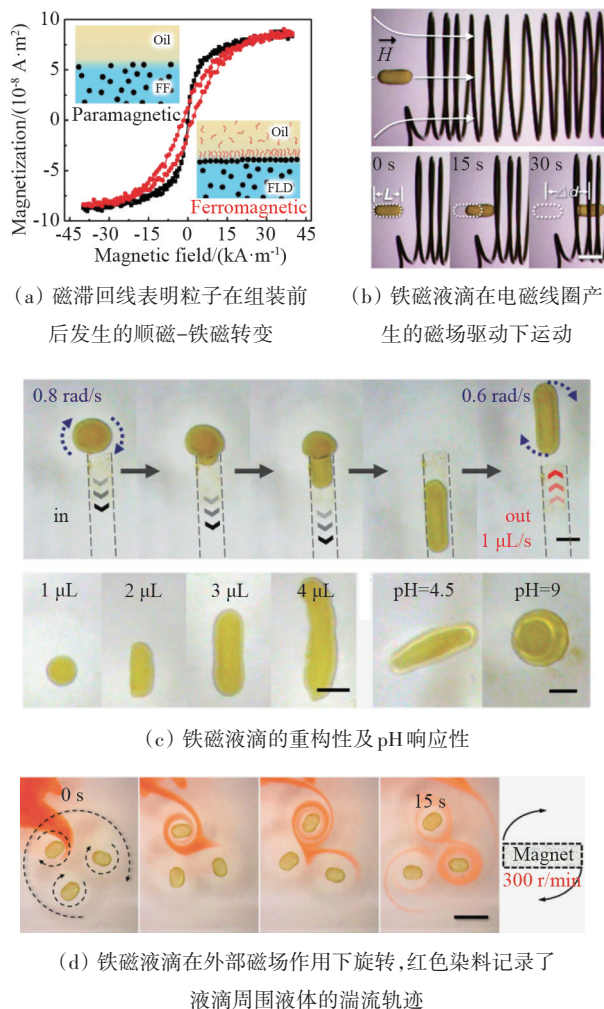


图 10 基于磁性纳米粒子表面活性剂构筑铁磁液滴^[81]

构筑具有催化、分离、储能等功能的结构化液体器件^[84];利用具有优异化学稳定性和光学性能的二氧化钛(TiO₂)构筑结构化液体,可实现光催化降解污染物、光催化生成燃料、光电解水等功能^[85];具有高导电性和电磁性的MXene材料可实现结构化液体的能量存储、电磁屏蔽等功能,并有望用于制备全液相电子传感器等^[86]。在生物医学领域,结构化液体也可以“大显身手”。诸多生物功能材料(如DNA、病毒、酶等)可通过在液/液界面组装构筑微反应器、微胶囊等,并可用于药物封装、缓释以及模拟生命体中持续的能量和物质交换等行为^[87-88]。双水相系统由于较低的界面张力和较好的生物相容性,可通过3D打印等方式构筑结构化液体,目前基于聚电解质构筑的双水相结构化液体已有报道^[89-93],克服了水油相体系构筑结构化液体所固有的生物相容性差的缺陷,可进一步应用于组织工程、生物分离、生物相容性器官打印等。此外,通过非静电作用力(如主客体相互作用、氢键作用等)实现液/液界面组装的研究也在陆续进行,这些研究将有利拓宽结构化液体的应用空间。相信通过研究者不断探索和努力,结构化液体领域将不断取得新的突破,并在物理、化学、材料、生物医学等多个相关领域产生深远的影响。

参考文献(References)

- [1] De Gennes P G. Soft matter[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1992, 64(3): 645-648.
- [2] 李涛, 陈科, Dobnikar J. 双连续型乳液凝胶(Bijel)的研究进展[J]. *物理学报*, 2018, 67(14): 7-18.
- [3] Stratford K, Adhikari R, Pagonabarraga I, et al. Colloidal jamming at interfaces: A route to fluid-bicontinuous gels [J]. *Science*, 2005, 309(5744): 2198-2201.
- [4] Clegg P S, Herzig E M, Schofield A B, et al. Emulsification of partially miscible liquids using colloidal particles: Nonspherical and extended domain structures[J]. *Langmuir*, 2007, 23(11): 5984-5994.
- [5] Herzig E M, White K A, Schofield A B, et al. Bicontinuous emulsions stabilized solely by colloidal particles[J]. *Nature Materials*, 2007, 6(12): 966-971.
- [6] Jaeger H M. Celebrating soft matter's 10th anniversary: Toward jamming by design[J]. *Soft Matter*, 2015, 11(1): 12-27.
- [7] Liu A J, Nagel S R. Jamming is not just cool any more[J]. *Nature*, 1998, 396(6706): 21-22.
- [8] Li Y, Liu X, Zhang Z, et al. Adaptive structured pickering emulsions and porous materials based on cellulose nanocrystal surfactants[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2018, 57(41): 13560-13564.
- [9] Shi S, Qian B, Wu X, et al. Self-assembly of MXene-surfactants at liquid-liquid interfaces: From structured liquids to 3D aerogels[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2019, 58(50): 18171-18176.
- [10] Forth J, Liu X, Hasnain J, et al. Reconfigurable printed liquids[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(16): e1707603.
- [11] Feng W, Chai Y, Forth J, et al. Harnessing liquid-in-liquid printing and micropatterned substrates to fabricate 3-dimensional all-liquid fluidic devices[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1095.
- [12] Yang Z, Wei J, Sobolev Y I, et al. Systems of mechanized and reactive droplets powered by multi-responsive surfactants[J]. *Nature*, 2018, 553(7688): 313-318.
- [13] Bhattacharjee T, Zehnder S M, Rowe K G, et al. Writing in the granular gel medium[J]. *Science Advances*, 2015, 1(8): e1500655.
- [14] Murphy S V, Atala A. 3D bioprinting of tissues and organs[J]. *Nature Biotechnology*, 2014, 32(8): 773-785.
- [15] Bertassoni L E, Cecconi M, Manoharan V, et al. Hydrogel bioprinted microchannel networks for vascularization of tissue engineering constructs[J]. *Lab Chip*, 2014, 14(13): 2202-2211.
- [16] Wu W, Deconinck A, Lewis J A. Omnidirectional printing of 3D microvascular networks[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(24): H178-183.
- [17] Pi Q, Maharjan S, Yan X, et al. Digitally tunable microfluidic bioprinting of multilayered cannular tissues[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(43): e1706913.
- [18] Kolesky D B, Truby R L, Gladman A S, et al. 3D bioprinting of vascularized, heterogeneous cell-laden tissue constructs[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(19): 3124-3130.
- [19] Villar G, Graham A D, Bayley H. A tissue-like printed material[J]. *Science*, 2013, 340(6128): 48-52.
- [20] Qian F, Zhu C, Knipe J M, et al. Direct writing of tunable living inks for bioprocess intensification[J]. *Nano Letters*, 2019, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b00066.
- [21] Etienne G, Ong I L H, Amstad E. Bioinspired viscoelastic capsules: Delivery vehicles and beyond[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(27): e1808233.
- [22] Wang L, Quan P, Chen S H, et al. Stability of ligands on nanoparticles regulating the integrity of biological

- membranes at the nano-lipid interface[J]. *ACS Nano*, 2019, 13(8): 8680–8693.
- [23] Melchels F P W, Domingos M A N, Klein T J, et al. Additive manufacturing of tissues and organs[J]. *Progress in Polymer Science*, 2012, 37(8): 1079–1104.
- [24] Chen S, Cheng H, Meng J, et al. Hierarchical micro-mesoporous carbon frameworks-based hybrid nanofibres for high-dense capacitive energy storage[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2019, doi: 10.1002/anie.201911023.
- [25] Zhang C J, Mckee L, Kremer M P, et al. Additive-free MXene inks and direct printing of micro-supercapacitors [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1795.
- [26] Cain J D, Azizi A, Maleski K, et al. Sculpting liquids with two-dimensional materials: The assembly of $Ti_3C_2T_x$ MXene sheets at liquid-liquid interfaces[J]. *ACS Nano*, 2019, doi: 10.1021/acsnano.9b05088.
- [27] Weber A Z, Mench M M, Meyers J P, et al. Redox flow batteries: A review[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 41(10): 1137–1164.
- [28] Tian Z, Zhao Y, Wang S, et al. Highly stretchable and conductive composite based on emulsion-templated silver nanowire aerogel[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, doi: 10.1039/C9TA11225A.
- [29] McQuade D T, Seeberger P H. Applying flow chemistry: Methods, materials, and multistep synthesis[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(13): 6384–6389.
- [30] Myers R M, Fitzpatrick D E, Turner R M, et al. Flow chemistry meets advanced functional materials[J]. *Chemistry*, 2014, 20(39): 12348–12366.
- [31] Wegner J, Ceylan S, Kirschning A. Flow chemistry—A key enabling technology for (multistep) organic synthesis [J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2012, 354(1): 17–57.
- [32] Liu J, Yang H, Liu K, et al. Gel-emulsion templated polymeric aerogels for water treatment through organic liquid removing and solar vapor generation[J]. *ChemSusChem*, 2019, doi: 10.1021/acs.analchem.9b03096.
- [33] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' (observations on surface-membranes, bubbles, emulsions, and mechanical coagulation)—Preliminary account[J]. *Proceedings of the royal Society of London*, 1904, 72(477–486): 156–164.
- [34] Pickering S U. Cxcvi.—Emulsions[J]. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 1907, 91: 2001–2021.
- [35] Pieranski P. Two-dimensional interfacial colloidal crystals[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(7): 569.
- [36] Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Emulsions stabilised solely by colloidal particles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 100–102: 503–546.
- [37] Binks B P, Clint J H. Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2002, 18(4): 1270–1273.
- [38] Shi S, Russell T P. Nanoparticle assembly at liquid-liquid interfaces: From the nanoscale to mesoscale[J]. *Advanced Materials*, 2018, doi: 10.1002/adma.201800714.
- [39] Binks B P. Particles as surfactants—Similarities and differences[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2002, 7(1): 21–41.
- [40] Binks B P, Lumsdon S O. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions [J]. *Langmuir*, 2000, 16(23): 8622–8631.
- [41] Lin Y, Skaff H, Emrick T, et al. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces[J]. *Science*, 2003, 299(5604): 226–229.
- [42] Lin Y, Böker A, Skaff H, et al. Nanoparticle assembly at fluid interfaces: Structure and dynamics[J]. *Langmuir*, 2005, 21(1): 191–194.
- [43] Kutuzov S, He J, Tangirala R, et al. On the kinetics of nanoparticle self-assembly at liquid/liquid interfaces[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(48): 6351–6358.
- [44] Cui M, Emrick T, Russell T P. Stabilizing liquid drops in nonequilibrium shapes by the interfacial jamming of nanoparticles[J]. *Science*, 2013, 342(6157): 460–463.
- [45] Sun Z, Feng T, Russell T P. Assembly of graphene oxide at water/oil interfaces: Tessellated nanotiles[J]. *Langmuir*, 2013, 29(44): 13407–13413.
- [46] Huang C, Sun Z, Cui M, et al. Structured liquids with pH-triggered reconfigurability[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(31): 6612–6618.
- [47] Li R, Chai Y, Jiang Y, et al. Carboxylated Fullerene at the oil/water interface[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(39): 34389–34395.
- [48] Huang C, Cui M, Sun Z, et al. Self-regulated nanoparticle assembly at liquid/liquid interfaces: A Route to adaptive structuring of liquids[J]. *Langmuir*, 2017, 33(32): 7994–8001.
- [49] Chai Y, Lukito A, Jiang Y, et al. Fine-tuning nanoparticle packing at water-oil interfaces using ionic strength [J]. *Nano Letters*, 2017, 17(10): 6453–6457.
- [50] Cates M E, Clegg P S. Bijels: A new class of soft materials[J]. *Soft Matter*, 2008, doi: 10.1039/b807312k.
- [51] Mohraz A. Interfacial routes to colloidal gelation[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 25: 89–97.
- [52] Haase M F, Stebe K J, Lee D. Continuous fabrication of hierarchical and asymmetric Bijel microparticles, fibers,

- and membranes by solvent transfer-induced phase separation (STRIPS) [J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(44): 7065–7071.
- [53] Lee M N, Thijssen J H J, Witt J A, et al. Making a robust interfacial scaffold: Bijel Rheology and its link to processability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2013, 23(4): 417–423.
- [54] White K A, Schofield A B, Wormald P, et al. Inversion of particle-stabilized emulsions of partially miscible liquids by mild drying of modified silica particles[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 359(1): 126–135.
- [55] Tavacoli J W, Thijssen J H J, Schofield A B, et al. Novel, robust, and versatile bijels of nitromethane, ethanediol, and colloidal silica: Capsules, sub-ten-micrometer domains, and mechanical properties[J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(11): 2020–2027.
- [56] Lee M N, Mohraz A. Bicontinuous macroporous materials from Bijel templates[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(43): 4836–4841.
- [57] Haase M F, Sharifi-Mood N, Lee D, et al. In situ mechanical testing of nanostructured Bijel fibers[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(6): 6338–6344.
- [58] Cai D, Richter F H, Thijssen J H J, et al. Direct transformation of bijels into bicontinuous composite electrolytes using a pre-mix containing lithium salt[J]. *Materials Horizons*, 2018, 5(3): 499–505.
- [59] Thorson T J, Gurlin R E, Botvinick E L, et al. Bijel-templated implantable biomaterials for enhancing tissue integration and vascularization[J]. *Acta Biomaterialia*, 2019, 94: 173–182.
- [60] White K, Schofield A, Binks B, et al. Influence of particle composition and thermal cycling on Bijel formation [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, 20(49): 494223.
- [61] Cai D, Clegg P S, Li T, et al. Bijels formed by direct mixing[J]. *Soft Matter*, 2017, 13(28): 4824–4829.
- [62] Huang C, Forth J, Wang W, et al. Bicontinuous structured liquids with sub-micrometre domains using nanoparticle surfactants[J]. *Nature Nanotechnology*, 2017, 12(11): 1060–1063.
- [63] Shi S, Liu X, Li Y, et al. Liquid Letters[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(9): 1705800.
- [64] Chen J-T, Zhang M, Russell T P. Instabilities in nanoporous media[J]. *Nano Letters*, 2007, 7(1): 183–187.
- [65] Rayleigh L. On the capillary phenomena of jets[J]. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1879, 29(196–199): 71–97.
- [66] Plateau J. *Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires*[M]. Paris: Gauthier-Villars, 1873.
- [67] Toor A, Helms B A, Russell T P. Effect of nanoparticle surfactants on the breakup of free-falling water jets during continuous processing of reconfigurable structured liquid droplets[J]. *Nano Letters*, 2017, 17(5): 3119–3125.
- [68] Liu X, Shi S, Li Y, et al. Liquid tubule formation and stabilization using cellulose nanocrystal surfactants[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2017, 56(41): 12594–12598.
- [69] Kim Y, Yuk H, Zhao R, et al. Printing ferromagnetic domains for untethered fast-transforming soft materials[J]. *Nature*, 2018, 558(7709): 274–279.
- [70] Wang J, Lu T, Yang M, et al. Hydrogel 3D printing with the capacitor edge effect[J]. *Science Advances*, 2019, 5(3): eaau8769.
- [71] Wang J, Yu Y, Guo J, et al. The construction and application of three-dimensional biomaterials[J]. *Advanced Biosystems*, 2020, doi: 10.1002/adbi.201900238.
- [72] Hinton T J, Jallerat Q, Palchesko R N, et al. Three-dimensional printing of complex biological structures by freeform reversible embedding of suspended hydrogels [J]. *Science Advances*, 2015, 1(9): e1500758.
- [73] Miesch C, Kosif I, Lee E, et al. Nanoparticle-stabilized double emulsions and compressed droplets[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2012, 51(1): 145–149.
- [74] Tian J, Yuan L, Zhang M, et al. Interface-directed self-assembly of gold nanoparticles and fabrication of hybrid hollow capsules by interfacial cross-linking polymerization[J]. *Langmuir*, 2012, 28(25): 9365–9371.
- [75] Chen T, Colver P J, Bon S a F. Organic - inorganic hybrid hollow spheres prepared from tio2-stabilized pickering emulsion polymerization[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(17): 2286–2289.
- [76] Imhof A, Pine D J. Ordered macroporous materials by emulsion templating[J]. *Nature*, 1997, 389(6654): 948–951.
- [77] Toor A, Lamb S, Helms B A, et al. Reconfigurable microfluidic droplets stabilized by nanoparticle surfactants [J]. *ACS Nano*, 2018, 12(3): 2365–2372.
- [78] Huang C, Chai Y, Jiang Y, et al. The interfacial assembly of polyoxometalate nanoparticle surfactants[J]. *Nano Letters*, 2018, 18(4): 2525–2529.
- [79] Jiang Y, Lobling T I, Huang C, et al. Interfacial assembly and jamming behavior of polymeric janus particles at liquid interfaces[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(38): 33327–33332.
- [80] Zhang Z, Jiang Y, Huang C, et al. Guiding kinetic trajec-

- tories between jammed and unjammed states in 2D colloidal nanocrystal-polymer assemblies with zwitterionic ligands[J]. *Science Advances*, 2018, 4(8): eaap8045.
- [81] Liu X, Kent N, Ceballos A, et al. Reconfigurable ferromagnetic liquid droplets[J]. *Science*, 2019, 365(6450): 264-267.
- [82] Dreyfus R. An attractive, reshapable material[J]. *Science*, 2019, 365(6450): 219.
- [83] Trivedi D, Rahn C D, Kier W M, et al. Soft robotics: Biological inspiration, state of the art, and future research [J]. *Applied Bionics and Biomechanics*, 2008, 5(3): 99-117.
- [84] Song P, Mao X, Ren Y, et al. Buckling effect of sole zeolitic imidazolate framework-8 nanoparticles adsorbed at the water/oil interface[J]. *Langmuir*, 2020, 36(9): 2322-2329.
- [85] Zhang W, Tian Y, He H, et al. Recent advances in synthesis of hierarchically mesoporous TiO₂ materials for energy and environmental applications[J]. *National Science Review*, 2020.
- [86] 党阿磊, 方成林, 赵墨, 等. 新型二维纳米材料MXene的最新研究进展及应用[J]. *材料工程*, 2017, 31(5): 1-20.
- [87] Huang X, Wang L, Lin Y, et al. Autonomic behavior in lipase-active oil droplets[J]. *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 2018, doi: 10.1002/anie.201812111.
- [88] Kumar B, Patil A J, Mann S. Enzyme-powered motility in buoyant organoclay/DNA protocells[J]. *Nature Chemistry*, 2018, 10(11): 1154-1163.
- [89] Hann S D, Lee D, Stebe K J. Tuning interfacial complexation in aqueous two phase systems with polyelectrolytes and nanoparticles for compound all water emulsion bodies (AWE-somes)[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(35): 23825-23831.
- [90] Hann S D, Stebe K J, Lee D. AWE-somes: All water emulsion bodies with permeable shells and selective compartments[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(29): 25023-25028.
- [91] Luo G, Yu Y, Yuan Y, et al. Freeform, reconfigurable embedded printing of all-aqueous 3d architectures[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(49): e1904631.
- [92] Oliva R, Banerjee S, Cinar H, et al. Modulation of enzymatic activity by aqueous two-phase systems and pressure-rivalry between kinetic constants[J]. *Chemical Communications*, 2019, doi: 10.1039/C9CC08065A.
- [93] Xie G, Forth J, Chai Y, et al. Compartmentalized, all-aqueous flow-through-coordinated reaction systems[J]. *Chem*, 2019, 5(10): 2678-2690.

Nanoparticle assembly at the liquid-liquid interfaces: The design and construction of structured liquids

LIU Tan¹, SHI Shaowei^{1*}, Thomas P. RUSSELL^{2*}

1. Beijing Advanced Innovation Center for Soft Matter Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China
2. Department of Polymer Science and Engineering, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA

Abstract Liquids do not have a definite shape, which depend on the shape of the container. Structured liquid is a new type of soft materials based on the self-assembly and jamming transition of colloidal particles at liquid/liquid interfaces. Here, the research progress in the construction of new structured liquids using nanoparticle surfactants (NPSs) assembly at liquid/liquid interfaces is summarized. The promising applications of structured liquids in the fields of packaging, separation, catalysis, energy storage and biomedicine are introduced. In the future, more studies will focus on the development of new functional NPSs, the construction of multiresponsive, structured all-liquid systems, and the extension of the functional applications of structured liquids.

Keywords nanoparticles; liquid/liquid interface; self-assembly; structure liquids; jamming transition ●



(责任编辑 刘志远)