

# Janus 纳米杂化材料制备研究进展

滕长青 李运波\*

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘 要** Janus 纳米杂化材料是材料科学重要的研究方向之一。如何实现 Janus 纳米杂化材料批量制备及精确表征是目前研究的重点和难点。利用 RefViz 软件对 Janus 纳米材料的研究现状进行分析可知: Janus 纳米材料研究中, 有关表界面、纳米金及 Janus 纳米材料性能的研究是目前公认的研究热点。重点介绍了 Janus 纳米金杂化材料, 并对其今后的发展也进行了探讨。

**关键词** 纳米材料, 金纳米微粒, Janus 颗粒, Janus 薄膜, 等离子体, 界面自组合法, 杂化材料

## Research progress in preparation of Janus hybrid nanomaterial

Teng Changqing Li Yunbo

(School of Materials Science & Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444)

**Abstract** Janus hybrid nanomaterial is one of the important research directions in materials science. The realization, controllable batch preparation and accurate characterization of the nanomaterials are hotspot and difficult problem. RefViz software was used to analyze the research status of Janus. The results showed that the research on surface interface, gold nanoparticles and Janus nanomaterial properties should be considered as the focus in this research. Therefore, the Janus gold hybrid nanomaterial was introduced, and its future development was also discussed.

**Key words** nanomaterial, gold nanoparticle, Janus particle, Janus film, plasmon, interfacial self-assembly method, hybrid material

Janus 纳米材料用于描述在同一介观体系中, 具有两种截然不同的组成或物理化学性质的一类材料, 它通常具有明确的分区结构, 且具有双重性质, 如双亲性、双电极性、异性磁极、酸碱性质、双催化性、双官能团等, 是材料科学重要的研究方向之一<sup>[1]</sup>。Janus 微粒越小, 它们的表面结构就越难绘制出。因此, Janus 纳米粒子的制备及其应用评价都具有一定的难度。与结构对称的纳米粒子相比, Janus 纳米微粒具有特殊的自组装行为, 可进行组装, 获得具有多层次的纳米结构或新型功能材料<sup>[2]</sup>。还可通过设计得到超粒子结构, 进而构建功能更高级、更复杂的超材料, 给材料领域带来革命性的突破<sup>[3]</sup>。Janus 纳米材料的双面非对称结构赋予了它许多与众不同的性能, 在自组装、太阳能电池、生物成像、工业催化剂、表面活性剂以及电子显示器件等方面具有广泛的应用<sup>[4]</sup>。因此, Janus 纳米材料已经成为国际前沿及热点研究领域之一<sup>[5]</sup>。

截至 2016 年底, 以关键词 Janus nanoparticle 或 Janus nanomaterials 共查询 1950 年以来 SCI 收录情况可知(见图 1), 在 Web of Science 上可以检索到的文献数逐年呈指数增长态势, 由 2005 年的 2 篇快速增至 2016 年的 84 篇。有关 Janus 纳米材料的研究成果越来越多。Janus 纳米材料的双面非对称结构促进了化学、材料、物理和信息等学科的综合交叉与有机融合, 为纳米材料的研究开拓出新的领域。

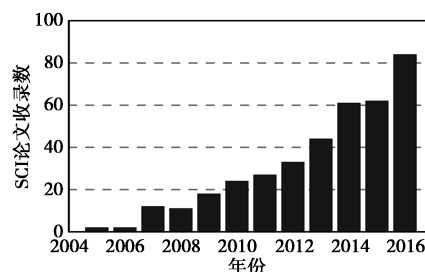


图 1 近 10 年间 Janus 纳米材料研究 SCI 论文发表量

利用 RefViz 软件对 2017 年底以前的 SCI 收录

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51203088)

作者简介: 滕长青(1979-), 男, 工程师, 主要研究方向为复合材料。

联系人: 李运波。

文章进行分析,删除无实质意义的词或范围过宽的词,重新设置主题词进行分析,结果如图 2 所示。虚线圆内文献组中为主题词为:Janus、nanoparticle、surface、gold、property 等。由图可知,Janus 纳米材料研究中,有关表界面、纳米金(AuNP)及 Janus 纳米材料性能的研究应该是公认为的研究热点,而且越来越被重视。

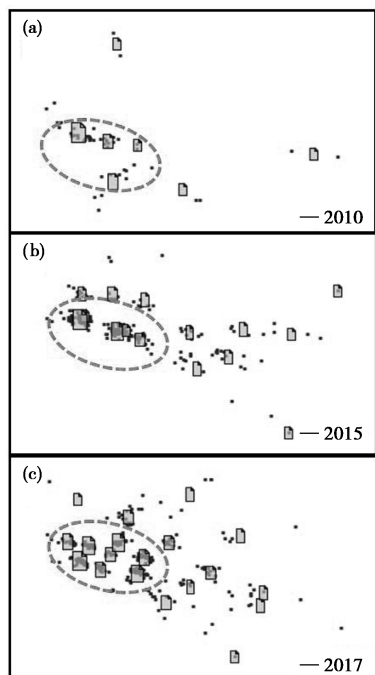


图 2 RefViz 软件中 Galaxy 显示结果图  
[(a)2010 年前;(b)2015 年前;(c)2017 年前]  
(方框图标表示文献组;大小代表文献的多少;  
单独的点代表文献)

Janus 纳米粒子的定义广泛,其形貌也各不相同,主要包括球形、盘形、柱形、碗形、哑铃形、雪人形等。在 Janus 纳米粒子中,各个组分的微观结构和形貌对材料的物理化学性质具有决定性的作用<sup>[6]</sup>。为了更好地发挥 Janus 纳米粒子优异的综合性能,必须对纳米复合粒子的空间结构、形貌等因素进行严格地设计、调整和控制<sup>[7]</sup>。

制备 Janus 粒子的方法有很多,比如微流体法、模板法等方法都可以大量地生成 Janus 粒子,其成熟度比较高<sup>[8]</sup>。对于 Janus 纳米粒子,其尺寸极小,由于布朗运动,制备结构要求精确的颗粒是非常困难的。因此,获得批量制备 Janus 纳米粒子的方法,对实现 Janus 纳米粒子潜在应用具有重要的现实意义。目前,国内外对 Janus 纳米粒子的研究大部分还停留于实验室阶段,进行小批量制备的探索,争取早日实现其应用价值。笔者主要对制备 Janus 纳

米粒子的制备方法进行阐述,包括微乳液聚合法、界面自组装法、单晶掩膜法、表面接枝法与微相分离法等。

## 1 Janus 纳米粒子的制备方法

### 1.1 微乳液聚合法

微乳液聚合法是在乳液微泡中经成核、偏聚、聚集、后处理后得纳米粒子的方法,所制备的粒子具有单分散和界面性好的优点。微乳液聚合法结合反向原子转移自由基聚合法(RATRP),可在无机纳米颗粒的表面引发苯乙烯单体聚合,通过控制加入无机纳米颗粒的时间、反应时间、反应物比例和反应温度来制备 Janus 纳米杂化粒子<sup>[9]</sup>。该方法的优势在于简单易行、一步聚合,无需基板或者预先对无机纳米粒子进行表面改性,可满足批量生产的条件<sup>[10]</sup>。

RATRP 微乳液聚合法合成 Janus 纳米杂化粒子的关键步骤是控制纳米金粒子加入到反应体系中的时间。一般需要聚合反应一段时间再添加,此时,苯乙烯预聚体与纳米金粒子表面的柠檬酸钠相容性较差,会在金纳米粒子的一侧聚集。随着反应时间延长,聚集体不断长大,反应一定时间后,便得到 Janus 纳米金杂化纳米粒子。透射电镜(TEM)结果显示,采用 RATRP 微乳液聚合法制备的 Janus 聚苯乙烯杂化纳米金粒子,每个聚苯乙烯球连接一个金颗粒。由于该方法简单易行,可以用来制备聚合物/无机 Janus 杂化纳米粒子,并有望用来批量制备 Janus 杂化纳米粒子。

### 1.2 界面自组装法

界面自组装法是指基本结构单元(大分子,介观微粒等)在界面处自发组织成有序结构的一种方法。引入导电高分子聚(3-己基)噻吩(P3HT),采用界面自组装法可制备 P3HT-S-AuNP Janus 粒子<sup>[11]</sup>。Janus 新型纳米杂化材料具有特殊的微观结构,因此 Janus 纳米光电材料具有优异的光电性能。界面法制备 Janus 纳米粒子自组装的条件是首先在容器中形成水相/四氢呋喃(THF)界面,然后加入带有巯基的共聚物 P3HT 衍生物。待 THF 溶液挥发后,形成一层 Janus 杂化薄膜。该层薄膜一侧是 AuNPs,另一侧是 P3HT 衍生物,两种物质在金硫键作用下紧密结合。将所制备的杂化薄膜溶解于混合溶剂后,可获得 Janus 杂化粒子。

另外,利用水/油界面自组装法还可以制备聚苯乙烯/AuNPs 复合的 Janus 杂化薄膜<sup>[12]</sup>。该方法的关键要添加乙醇溶剂,该溶剂会使位于水/油相中

的 AuNPs 漂浮至液面。此时, AuNPs 与聚苯乙烯相互接触, 通过金硫键形成纳米金 Janus 杂化薄膜, 所获得的 Janus 薄膜具有尖锐的增强瑞利散射现象。

### 1.3 单晶掩膜法

单晶掩膜法是首先在单晶模板上形成一层介观粒子, 再在介观微粒的表面进行物理或化学修饰。通常, 单晶掩膜法所用的模板大多是高分子单晶。这种方法不仅将纳米粒子固定在单晶模板上进行单侧改性, 而且还可以容易使 Janus 纳米粒子分散在溶液中。这种方法理论上是非常适合批量制备 Janus 纳米杂化粒子。

单晶掩膜法制备金 Janus 纳米杂化粒子时, 高分子单晶一般选取的是聚环氧乙烷 (HS-PEO) 单晶。单晶掩膜法制备具有双亲性的 Janus PEO-AuNPs-PS 颗粒具有明显的优势。首先, 利用聚环氧乙烷单晶表面的巯基固定纳米金颗粒, 然后引入带有巯基聚苯乙烯。聚苯乙烯上的巯基与纳米金颗粒进行充分反应, 便可获得具有双亲性的 Janus 纳米杂化粒子<sup>[13]</sup>。在利用巯基固定纳米金颗粒过程中, 选择即可制备金溶胶, 又不溶解单晶的溶剂是制备 Janus 颗粒的关键。

### 1.4 表面接枝法

表面接枝法一般用来制备含有无机纳米材料的 Janus 杂化粒子, 即将一种无机粒子作为核, 另一种物质直接在其表面生长的方法。这种制备方法工艺路线简单可行, 其中表面引发活性聚合 (SI-LRP) 受到了广泛关注。采用 SI-LRP 法是制备核壳结构复合纳米粒子的主要方法。研究发现, SI-LRP 法也可以制备 Janus 结构的复合纳米粒子。同制备核壳结构的复合粒子一样, 利用 SI-LRP 法制备复合纳米粒子时, 先将端基为巯基的引发剂与金颗粒反应, 再将金颗粒加入到聚合体系中引发聚合, 形成化学键连接的复合杂化纳米粒子<sup>[14]</sup>。

控制金颗粒与引发剂量的比例是成功获得聚苯乙烯/AuNPs Janus 杂化纳米粒子的关键<sup>[15]</sup>。这主要是因为金颗粒表面引发剂量的多少导致 3 种结果: 当金颗粒表面的引发剂极少, 所制备的杂化纳米微粒中含有大量的聚苯乙烯微球; 当金颗粒与引发剂的量比例适中时, 可获得 Janus 杂化纳米粒子; 如果金颗粒表面的引发剂较多时, 会得到“核壳”结构的杂化纳米粒子。

### 1.5 微相分离法

微相分离法主要是利用两种物质的相容性差,

形成各自的介观层次聚集体, 最终获得不同类型的 Janus 粒子的方法。利用微相分离法可制备聚丙烯 (PAA)/纳米金 Janus 纳米杂化微粒。该方法的关键是利用溶剂添加量的不同来调剂纳米杂化微粒的结构。随着溶剂类型、添加量等因素改变, 纳米杂化微粒的“核-壳”结构逐渐转变为 Janus 结构。利用耗散粒子动力学 (DPD) 模拟法还可对微相分离法进行理论上的验证<sup>[16]</sup>。利用微相分离法制备 Janus 纳米杂化微粒时, 可借助 DPD 模拟法来制定实验方案, 减少不必要的实验, 节省实验成本。这对制备与表征难度较高的 Janus 纳米杂化材料的研究具有重要的意义。

## 2 结语与展望

主要总结了制备 Janus 纳米杂化粒子的方法, 分别是微乳液法、界面自组装法、单晶掩膜法、表面接枝法、微相分离法。微乳液法的优势在于简单易行, 无需基板或者预先对无机纳米粒子进行表面改性, 满足批量生产的条件。界面自组装法在制备 Janus 纳米杂化薄膜时具有显著优势。借助 DPD 模拟法来制定研究方案, 可减少不必要的实验, 节省实验成本。这对制备与表征难度较高的 Janus 纳米杂化材料的研究具有重要的意义。

纳米颗粒尺寸极小, 表面结构相对复杂, Janus 纳米杂化粒子制备和表征相对困难。目前普遍使用的电子显微镜技术通常采用的是观察聚合物聚集体, 无法分辨在分子水平上的差异。根据文献分析, Janus 纳米材料研究中, 有关表界面、纳米金及 Janus 纳米杂化材料性能的研究受到越来越多的重视。因此, 对 Janus 纳米材料的制备、分析和应用将集中在表界面方面。

### 参考文献

- [1] Walther A, Mueller A H E. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties, and applications[J]. Chemical Reviews, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [2] Lattuada M, Hatton T A. Preparation and controlled self-assembly of janus magnetic nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(42): 12878-12889.
- [3] Alexeev A, Uspal W E, Balazs A C. Harnessing Janus nanoparticles to create controllable pores in membranes[J]. ACS Nano, 2008, 2(6): 1117-1122.
- [4] Isojima T, Lattuada M, Vander Sande J B, et al. Reversible clustering of pH- and temperature-responsive Janus magnetic nanoparticles[J]. ACS Nano, 2008, 2(9): 1799-1806.

(下转第 29 页)