

软物质的旗帜：碟状胶体

成正东

一、胶体是经典的软物质

胶体 (colloids, 意译为胶水), 也称分散剂, 是由一种物质微观地均匀地分散在另一种连续介质中, 其中的分散相粒子的大小约在 1 nm 和 10 μm 之间。日常生活中常见的胶体有肥皂泡沫、墨水、牙膏、饮料、烟雾、淀粉胶、蛋白质胶体、豆浆、乳液、涂料、橡胶、塑料、有色玻璃, 以及药品和化妆品等。胶体在新兴技术产业上也有广泛应用, 如液晶、聚合物等; 生物体基本上由胶体组成, 如细胞、体液、蛋白质、DNA 等。胶体与人们的吃穿住行密切相关。根据连续介质处于气、液或固相, 胶体可分为气溶胶, 例如烟、雾、云; 液溶胶, 例如蛋白溶液、淀粉溶液; 或固溶胶, 例如有色玻璃。胶体是天然的连接宏观和微观世界的桥梁 (图 1), 所处的空间尺度范围被称为介观尺度。当胶体的颗粒为碟状时, 我们称之为碟状胶体。

胶体在科学发展史上发挥了不可替代的作用。它们作为“大原子”帮助我们回答了重大的科学问题。例如, 胶体颗粒的布朗运动帮助我们在 20 世纪初揭示了材料的原子结构, 为此佩兰 (Perrin) 获得了 1926 年诺贝尔物理学奖。在 1905 年, 许多科学家, 如马赫 (Mach) 和奥斯特瓦尔德 (Ostwald), 认为能量是基本物理现实, 却视原子和分子为数学虚构。

在爱因斯坦关于布朗运动的理论基础上, 佩兰通过实验观测, 估算了水分子和原子的大小。这是第一次可靠地根据实际目测, 计算出原子的大小。佩兰的工作把原子从有用的假想提升到可观察到的实体, 因而证明其切实存在。胶体与界面科学的发展进一步确立了胶体和原子物质之间的类比。例如, 胶体颗粒可以形成晶体 (图 2)。有名的蛋白石 (Opal) 就是胶体晶体, 它引人入胜的五彩斑斓源于对可见光的布拉格散射。与原子和分子不同, 大小在光波量级的单个胶体颗粒可以用光学显微镜来观察, 因而光学方法可以用来揭示胶体真实空间的信息; 同时, 光散射的方法可以揭示胶体在反空间 (真实空间经傅里叶变换得到反空间) 的信息。高浓度的硬球胶体 (颗粒之间只有体积不能重叠的硬排斥相互作用) 已被用来研究液体、玻璃态和晶体的结构和动力学, 以及它们之间的相变。

胶体是软物质的典型代表。“软物质”一词出现已久, 它在美国曾被称为“复杂流体”, 1991 年, 诺贝尔奖获得者、法国物理学家德·热纳 (De Gennes) 为了让更多年轻人了解、研究这一领域, 把“复杂流体”更名为“软物质”, 将其从纯学术拉向了普通人的实际生活, 得到广泛认可, 从此推动了一门 21 世纪跨越物理、化学、生物和工程学的重要交叉学科的发展。

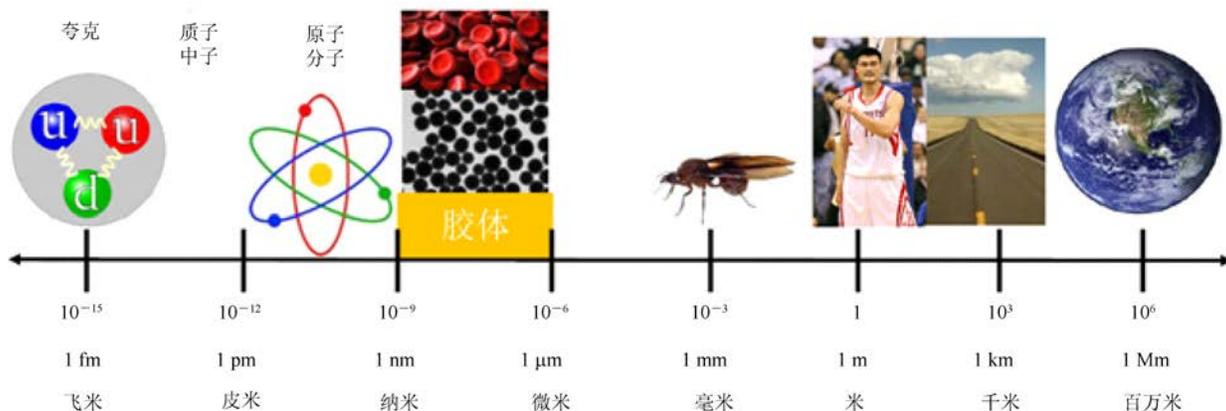


图 1 世界的不同尺度 作为软物质的代表, 处于介观尺度的胶体是连接宏观和微观世界的桥梁

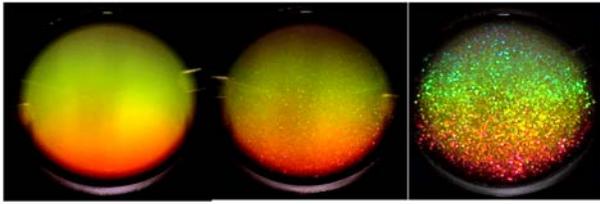


图2 胶体作为模型系统，用于研究晶体从亚稳态液体到成核和生长。这里显示美国太空 PHaSE (Physics of Hard Sphere Experiments) 实验第3号样品熔化、成核和结晶的阶段

(引自 Z. Cheng 等, Appl. Opt. 2001; 40: 4146)

“软物质”是相对于通常所见到的金属、陶瓷、玻璃、晶体等非分级组装、由原子直接构成的“硬物质”而提出的，它由固、液、气集团或大分子等基本单元组成，是处于理想流体和固体之间的复杂体系。

胶体颗粒的大尺寸决定了胶体本身的独特性质。因为颗粒大，所以胶体软。“柔软”说的是决定材料刚度 (stiffness)、刚性 (rigidity) 和强度 (strength) 的弹性系数。弹性系数度量的是材料的能量密度。在原子组成的简单液体和固体中，原子间的距离是几个 \AA (10^{-10} m)；而在软物质中，组分颗粒之间的距离是 $10^2 \sim 10^4 \text{ \AA}$ ($10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ m}$)。组分颗粒浓度反比于距离的立方，从而软物质的能量密度 (每个颗粒能量乘以颗粒浓度) 将比原子固体小 $10^{-6} \sim 10^{-12}$ 倍。软凝聚态系统正好和人一样地“软” (人体由细胞构成，它们的大小是 10^{-6} m)。

软物质有三大特征：(1) 敏感性，或非线性响应性。受到外界微小的作用力时，例如重力 (物理力)，软物质的形状和性质就会有较大的变化。又如，往液态的天然橡胶中放进一点硫 (化学力)，它就变成了固态的橡胶。(2) 熵弹性。在软物质中，内能的变化很小，体系的变化主要由熵变引起。物质的自由能 G 可以由体系的内能 (U) 以及温度与熵的乘积 (TS) 来共同描述：

$$G = U - TS$$

内能的变化与物质所受外力相关。硬物质受力改变的主要是其内能。对于软物质而言，受到很小的外力，体系即能产生很大的变化。内能变化在小的外力作用下不会很大，那么在一定温度下体系的熵必定发生很大变化。也就是说，软物质中体系的变化主要是由熵引起的，或者说熵占据了主导地位。软物质可称作是

由熵驱动的物质。(3) 自组装性。软物质的自组行为比硬物质的更复杂多样，它通过分子自身组装，外力或熵作用形成各式各样的有序结构。正因为软物质自组装形成亚结构，其特征尺度 a 将比分子尺度 a_0 大 n 个数量级。例如， $1 \mu\text{m}$ 大小的胶体颗粒相比 1 nm 大小的分子大 3 个数量级。正如我们在上一段落所讨论的，依据能量均分定理 (在温度为 T 时，系统每个自由度的能量为 $0.5 k_B T$ ，其 k_B 中为玻尔兹曼常数)，可以估算出软物质的弹性模量 $G \sim k_B T/a^3$ ，它将比硬物质 (无亚结构的分子物质) 的弹性模量 $G \sim k_B T/a_0^3$ 小 $3n$ 个数量级。紧接着前例，由 $1 \mu\text{m}$ 颗粒自组装成的胶体晶体的弹性模量将比分子物质小 9 个数量级。因此，软物质中亚结构的存在正是它们之所以软的原因。软物质的自组行为正是熵作用的结果。复杂的蛋白质分子会自行折叠成特殊的结构。利用这三大特征，我们可以制造许多有特殊性质的软材料，它们是硬材料难以取代的。通过相互作用和熵变，软物质可形成从简单的时空有序，到复杂生命体一系列的结构体和动力学系统。总结起来说，软物质对外界微小作用的敏感性、非线性响应、自组行为等基本特性是硬物质所无可比拟的，呈现丰富的物理内涵。对软物质的研究正引导我们走进目前最陌生的许多物理、化学和材料工程领域。

软物质对于我们了解物理、化学和生命科学的基本问题极为有用，它也对经济有重大影响。各种工业，包括食品、化工、石油、化妆品、药品都是来自人们发现、创造、提取和控制软质材料，并加工成有用的形式的产物。自然和工业环境下砂粒和复杂流体的流动也属当前新兴技术的一部分。目前，这些软材料和工艺对经济的直接贡献占美国 GDP 的 4.9%，占美国的制造业产出的 31% (约 850 亿美元/年)。如果包括软材料对建筑、纺织、印刷和电子等行业的直接和间接贡献，其价值会更高。

二、碟状胶体的特性

球形的胶体颗粒可作为原子热运动的简单模型，它们因布朗运动而在四周不停地运动着。然而，柱状、椭球体和碟状等各向异性的胶体颗粒，至少在两个不同的方向有着不同尺寸的颗粒，却捕捉住了自然界中

往往被忽视的另一个视角。像各向异性分子能形成各种液晶态一样，各向异性的胶体颗粒可形成特殊的长程有序态（图3）。1968年诺贝尔化学奖得主昂萨格（Onsager）指出，属于一级相变的“各向同性相”至“向列相”的转变可以理解为取向熵和自由体积熵（他使用维里展开来表达颗粒之间的“排除体积”相互作用，即给定参照粒子附近的其他粒子不能进入的体积）之间的竞争的结果：与各向同性相比较，向列相中各颗粒平均取向的一致（即取向自由度减少了，也就是说取向熵减少了）导致“排除体积”很大程度地减少了，因此，各颗粒就有了更大的自由度在空间做平移运动，平移熵也就增加了，并且平移熵增加的值大于取向熵减少的值。“各向同性相”至“向列相”的转变是由熵增的结果。正如柱状胶体一样，碟状胶体也会形成各种液晶相。另一方面，不同的几何形状往往赋予胶体和由其制造出的材料意想不到的性质，如碟状胶体独特的流变行为，以及碟状颗粒-聚合物纳米复合材料中显著的机械性能的提升等。

碟，是人们喜欢的几何形状。书本中纸张的二维表面是我们记录信息、传播知识的工具。在介观世界里，跟一维的柱子相比较，二维的碟子行为极为不同。这点可以用以下极限情况下的观察来阐明（图4）：无穷薄厚度的碟子有一个非零的排除体积值，它正比于 $0.5\pi d^3 \langle \sin \gamma \rangle$ ，其中 d 是直径， γ 为两个碟子之间取向的夹角，算符 $\langle \rangle$ 代表热力学平均。而无穷小直径的柱子（即 $d=0$ 时的一维的线）的排除体积却为零，因为它正比于 $2L^2d \langle \sin \gamma \rangle$ ，其中 L 为柱子的长度， d 是柱子的直径。碟状液晶的层列相（图3）在长期以来实验观察捉摸不定，直到最近才在笔者的实验室中观察到。我们使用了厚度完全相同、但直径分散度却比较大的纳米碟。然而，柱状液晶的层列相却是屡见不鲜的。从图3也可以看出，碟状分子和颗粒能形成独特的柱状结构，电子可以有效地在柱轴方向传输。DNA就是靠这种方法来传输电子、修复错配了的碱基对的（碱基对是碟状的，它们的相叠形成了DNA的一维结构）。许多导电性高分子也因此具有碟状形态。

自从昂萨格（Onsager）把各向异性颗粒形成向列

形状	相	各向同性	向列	层列	柱状	晶体
球						
柱						
碟						
有序的空间		无	取向	一维空间	二维空间	三维空间

图3 随浓度增加时（从左到右）球、柱和碟状胶体的相图

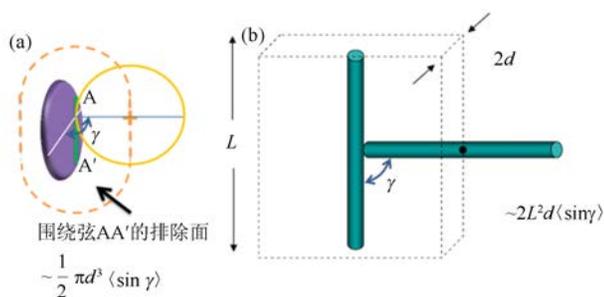
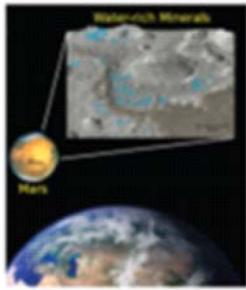


图4 排除体积计算 (a) 无穷薄厚度碟的排除体积。图示围绕参考碟（紫色）的弦AA'第二个碟（黄色）中心不能进入的排除面区域；当弦AA'扫过整个参考碟时，此排除面区域扫过的体积即为要计算的碟的相互排除体积，值为 $0.5\pi d^3 \langle \sin \gamma \rangle$ 。(b) 无穷细柱的排除体积 $2L^2d \langle \sin \gamma \rangle$ 随直径 d 为零时趋向于零

液晶的理论揭示给科学界，人们开始对柱状和椭球体颗粒进行了许多研究。然而，碟状胶体颗粒却还没有引起足够的重视。至今，碟状胶体却是各向异性的胶体颗粒家族中最少被研究的。但在自然界中碟状颗粒比比皆是，例如红细胞、黏土颗粒、沥青等（图5）。覆盖地球和火星的黏土就是纳米碟的堆砌，高速公路上便利交通的沥青是由分子碟组成的。人们最近发现碟状液晶可以做出更好的太阳能电池，因为它的柱状相具有独特的电子传输能力。在生物方面则有由组蛋白和DNA自组装成的核小体、心血管疾病的可能罪魁——碟状高密度脂蛋白、以及血红细胞，等等。然而，由于均匀碟状胶体颗粒合成的困难一直限制着碟状胶体的实验研究，报道均匀碟状胶体颗粒却极为少有，最近才有了碟状胶体的合成和表征的各种尝试。这里笔者将总结一些碟状胶体研究的重大意义，并讨论这种软物质研究的一些未来的发展方向。



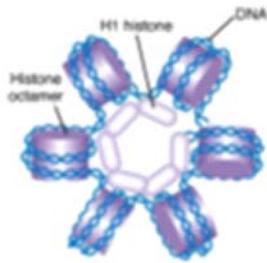
黏土



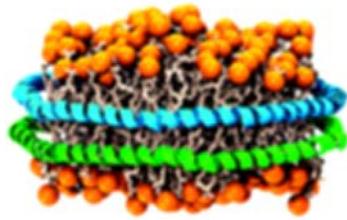
沥青



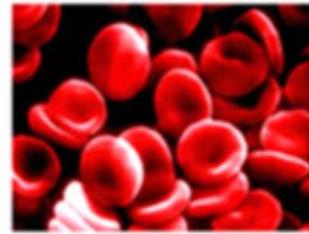
液晶太阳能电池



核小体



蛋白质-类脂纳米碟



红细胞

图5 自然界的的碟状胶体

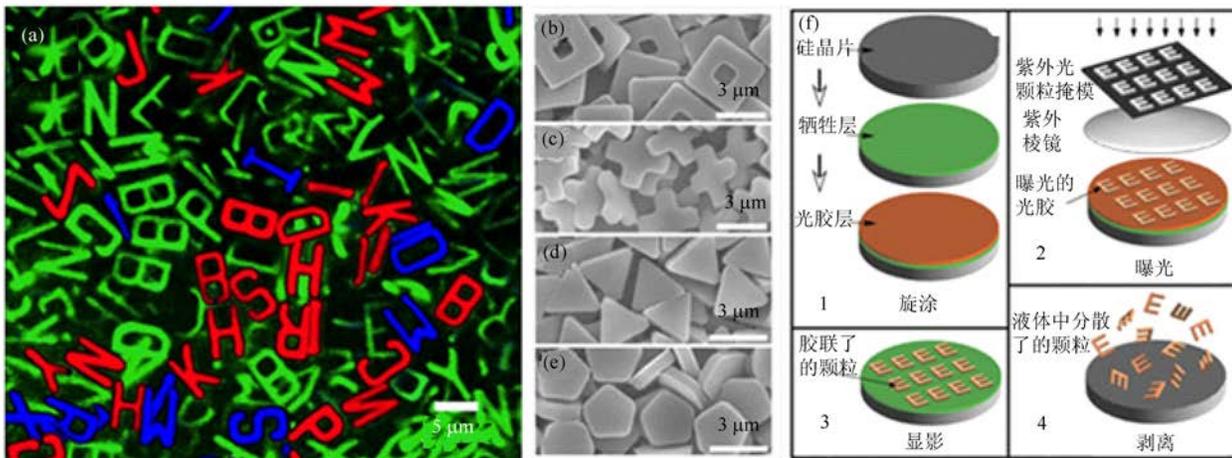


图6 光刻法制备碟状胶体颗粒 (a) 英文字母胶体。(b~e) 各种形状的颗粒。(f) 光刻法制备碟状胶体颗粒的流程：旋涂、曝光、显影和剥离 (图片来源: C. J. Hernandez and T. G. Mason, J. Phys. Chem. C 2007: 111: 4477)

三、碟状颗粒的制备方法

如果我们想办法把这一期杂志的字一个个完好无损地剥离下来,我们就制备了各式各样的二维颗粒;再把它们缩小一些、就可得到胶体颗粒了。沿着这一简单的思路,光刻工艺已经用来制备几何各向异性胶体颗粒。此方法可推广到那些不能用化学合成制成碟状颗粒的材料上。这里,光模板的利用为我们提供了广阔的形状设计自由度和形状控制精确度。宽厚比可在制备过程中通过改变沉积层厚度进行调节。这方

法最早由普林斯顿大学蔡金(Chaikin)研究小组的哈里森(Harrison)提出。最近,康奈尔大学的斯注克(Stroock)及合作者用这方法制备了均匀的碟状胶体颗粒。加州大学洛杉矶分校(UCLA)的梅森(Mason)及合作者开发了以支柱或洞井为基础的工艺,制备出了均匀的碟状胶体颗粒和各种诸如英文字母的复杂形状颗粒(图6)。光刻法制备碟状胶体颗粒有多步流程,包括旋涂、曝光、显影和剥离;它对所设计的颗粒具有高的保真度。通过使用机器人使过程重复自动化,

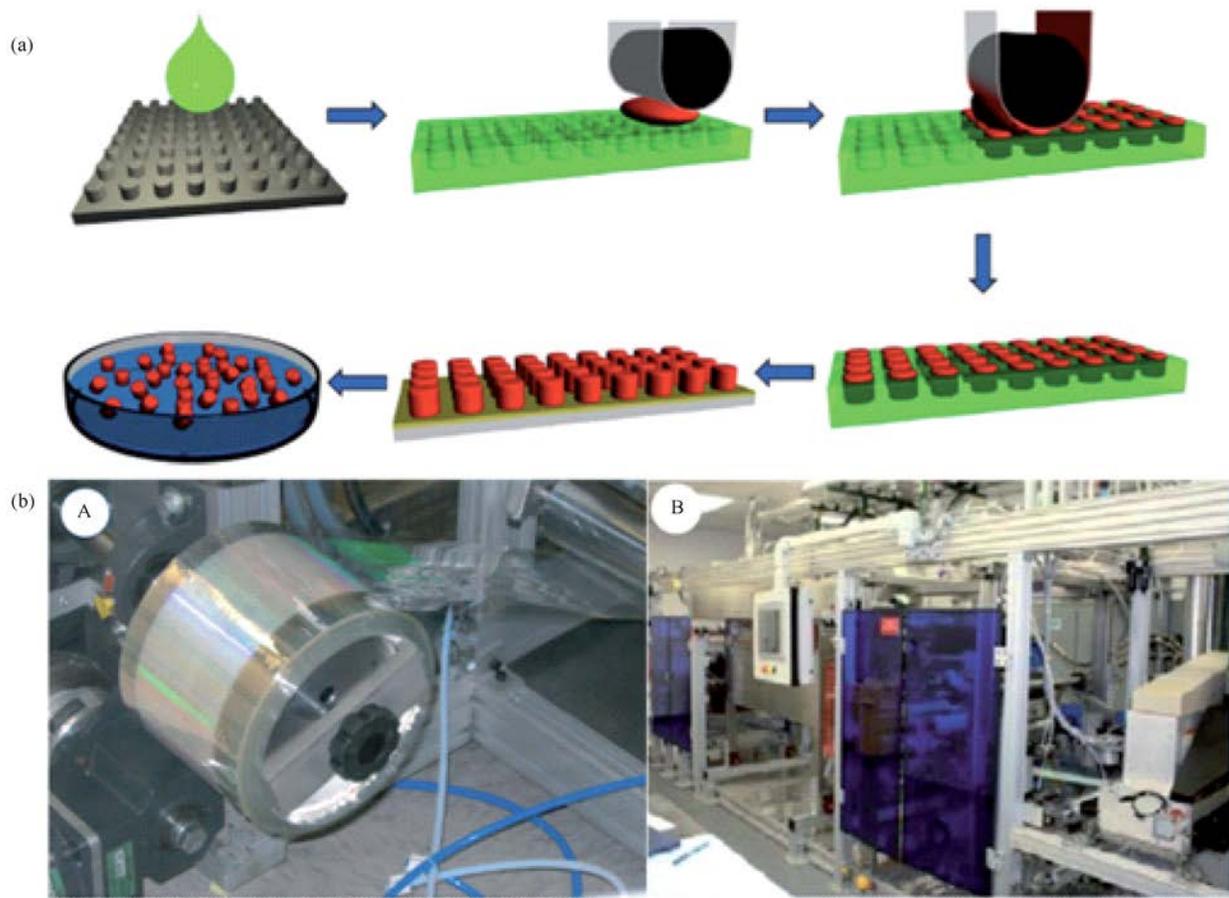


图7 印刷法制备碟状胶体颗粒 (a) 图示模子(绿色)的准备和胶体颗粒(红色)的制备。(b) 技术创新:

(A) 一卷低成本、用于制造颗粒的薄膜, (B) 连续制造颗粒的辊对辊设备

(引自: J. M. DeSimone 等, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013; 52: 6580)

在短短的几分钟内就可以制造出十亿个各种形状的胶体颗粒。使用光刻技术也可以制备多功能、无机材料的颗粒, 从而在颗粒上可赋予其不同的物理属性, 如磁性、导电性和荧光等。然而光刻制备胶体颗粒的缺点仍然是它的产率低。

图7展示了对光刻法制备碟状胶体颗粒的进一步发展。它被命名为 PRINT (Particle Replication In Nonwetting Templates, 意为“非润湿模板颗粒复制”法, 也可从英文缩写直译为颗粒“印刷法”, 极似我们日常制造杯子蛋糕的方法), 是一个连续的, R2R, 高分辨率的模制技术, 可以允许精确地设计和合成微米和纳米粒子。这项技术结合了微电子工业的光刻技术和感光胶片行业的 R2R 工艺, 从而对颗粒的大小、形状、化学组成、装载物、弹性模量和表面性质有前所未有的控制, 并且可以大批量生产。

在以上方法中, 颗粒是用光化学或其他化学的方法定型的。物理方法也可用来定型颗粒。梅森等用高温乳化法制备大小分散的蜡乳滴, 由 SDS 表面活性剂分散在水中, 低温时乳滴转化成碟状颗粒。人们认为这种形状转化机制与蜡的旋转相和表面结晶相的形成有关(图8)。这些微米碟状颗粒的优点是成本低、生产率高、易于制备, 并且可简便地用光学显微镜来观察。最近笔者发现颗粒大小的均匀性可通过乳化方法, 如电喷雾乳化法来控制, 并从理论阐述和实验验证了用表面活性剂或它们的混合物来控制蜡分子排列缺陷而制备出各种形貌的蜡碟状颗粒, 包括类红细胞型和平圆碟型, 宽厚比可从2至10变化, 颗粒形貌、宽厚比都可以通过表面活性剂浓度来调节; 颗粒大小在微米量级, 已在大量的实验中用共聚焦显微镜观测到了单碟颗粒及它们的自组装结构。所以, 蜡碟颗粒

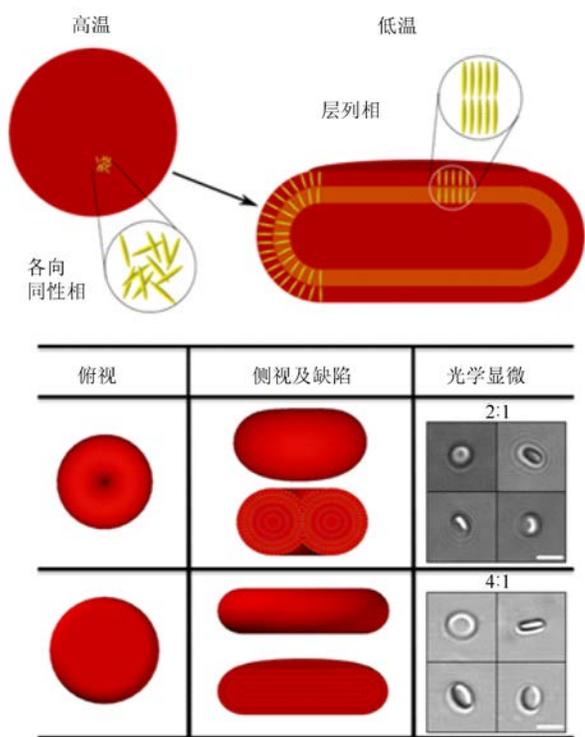


图8 乳珠形变法制备碟状胶体颗粒。高温时石蜡分子处于各向同性的液态相，乳珠为球形；低温时石蜡分子处于层列相，颗粒形状由石蜡分子排列缺陷、表层的弹性模量和自发曲率决定，后面两者可用表面活性剂细调节。红色为示意图、灰色为光学显微照片。2:1和4:1标明的是颗粒的宽厚比。光学显微照片中的四小图是布朗运动颗粒不同取向时的捕捉照，宽厚比为2的颗粒可见表面凹陷，宽厚比为4的颗粒表面则平坦

(Z. Cheng 等, *Soft Matter*, 2010; 6: 4885)

可作为研究碟状液晶的模型系统。

除了以上说的“top down”（从上而下）的方法，“bottom up”（从下而上）的方法也在迅速发展。许多成熟的化学方法已经被成功地应用到纳米晶体的制备中来实现对粒径分布的控制，但是相应的对控制颗粒形状方法的研究依然是科学和工业界研究的热点，并有待进一步完善。加州大学伯克利分校的艾利维萨多（Alivisatos）小组开发了制备六角紧密堆积结构的钴碟状纳米晶体的方法，并详尽地研究了其中控制纳米晶体形状的机理。他们通过表面活性剂的选择性吸附，用一种有机分子来抑制某个特定方向上的晶体生长，以达到控制形状的目的。Korgel 等发展了这种选择性吸附控制晶粒的方法，使用无溶剂热分解铜的烷基硫醇分子前驱体来制备 CuS/Cu₂S 纳米碟晶粒。最

近人们也研究了各种通过大分子自组装来合成非球状纳米颗粒（包括柱状、碟状等）的方法。

另一种获得纳米碟状颗粒的化学方法是受控沉淀法，莱格尔盖尔格尔（Lekkerkerker）及合作者做了一项著名的研究。他们致力于寻找一种碟状颗粒之间只有短程排斥相互作用的模型系统，由此去探索由颗粒浓度增加导致的液晶相变。水热处理酸性铝醇用来制备氢氧化铝纳米碟状颗粒，随后通过表面嫁接改性的聚异丁烯提供空间位阻稳定性，在甲苯等良好的溶剂中氢氧化铝碟状颗粒可以长期稳定存在，表现出非常好的稳定性。经大小分离后，这些氢氧化铝碟粒的直径分散度最小可达 17%，宽厚比 ρ （直径与厚度之比）大致为 11。伦尼（Rennie）等用类似的方法制备 Ni(OH)₂ 碟状颗粒，并用聚丙烯作为稳定剂，纳米碟的直径分散度达到 14%，宽厚比 ρ 为 9。

通常合成的碟状纳米晶体宽厚比会小于 20，但我们可以剥离层状晶体成单层或少数层来提高宽厚比（图 9）。一个例子是合成 α -磷酸锆（ α -ZrP），其成分是 Zr(HPO₄)₂·H₂O。ZrP 极类似黏土，也是层状结构，但成分纯净，耐酸碱，具有生物相容性。磷酸锆晶体自 1964 年首次由克利尔菲尔德（Clearfield）和斯蒂尼斯（Stynes）合成后，人们就它的穿插化学、离子交换性能、导离子性、催化性能以及相关的应用进行了广泛的研究。通过控制反应条件可以合成不同的尺寸的磷酸锆晶体，通过剥离可以得到不同的宽厚比（直径/厚度）。剥离的磷酸锆碟层厚度大约有 3 nm，宽厚比可从 100 到 1500 变化。许多层状化合物，如石墨、黏土、钛的氧化物、层状双金属氢氧化物、铈化合物、MoS₂、WS₂、MoSe₂、MoTe₂、TaSe₂、NbSe₂、NiTe₂、BN 和 Bi₂Te₃ 等可以有效地分离并分散在各种溶剂中。层状材料代表了多种多样的、大多还未开发的二维系统，具有特殊的电子性质和高比表面积，对传感、催化、储能等应用十分重要。

四、碟状胶体的应用领域

自从费曼 1959 年的“在底部有足够的空间”著名谈话，对微米、纳米，乃至原子等尺度的微小物体的操控和组装的研究催生了纳米技术和材料科学的革命。通过这种“bottom up”的方法组装各向异性颗粒

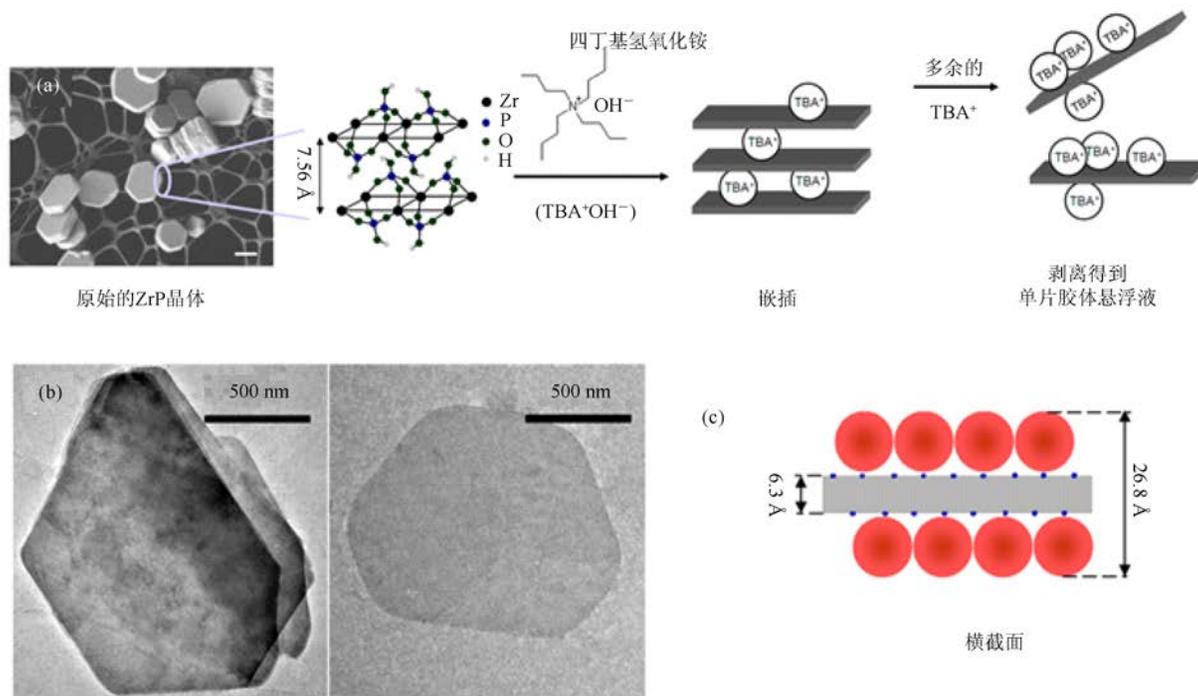


图9 剥离层状晶体成单层或少数层来提高宽厚比 (a) 层状晶体嵌插、剥离得到单片胶体悬浮液的流程示意图

(b) 左: 未充分剥离得到的少数层 ZrP 晶体; 右: 充分剥离后得到的单层 ZrP (c) 单层 ZrP 侧面示意图

(引自 Z. Cheng 等, Cryst. Eng. Comm. 2013; 15: 1970 和 Physical Review E 2012; 85: 061708)

是制备新型功能材料的重要方法,尤其在液晶的发展和研究方面极有前途。碟状胶体最重要的应用是研究碟状液晶的相图(图10)。从图10(a)我们可以看到,只有碟片有足够程度的各向异性形状时($\xi < 0.23$)才可以形成液晶相(柱状相和立方相等)。向列相(N)的形成需要的形状各向异性程度更高, $\xi < 0.15$ 。否则,从各向同性相(I)会直接地过渡到柱状相(C)。在 $\xi \sim 0.002$ 附近,笔者最近发现了层列相及各种其他的相。我们还发现 I-N 相变的宽度十分敏感地依赖于颗粒大小的分散度。由于碟状胶体颗粒制备方法的发展以及人们对二维材料如石墨烯、黏土、层状化合物等的应用范围的扩展,促进了碟状颗粒自组装的研究飞速发展(见表1)。在石墨悬浮液中观察到了碟状液晶相,并用来制备石墨纤维(浙江大学近期成果)。碟状颗粒自组装的研究最近导致了新液晶相,如层列相、扭转晶界相,以及“空液体”(碟颗粒浓度极低的液体态)和平衡态凝胶(碟颗粒浓度恰好高于气-液相变的非常稳定的凝胶态)的发现。我们有望看到在近期内获得碟状液晶的浓度和宽厚比二维完整相

图,笔者正在实验中系统地改变碟状颗粒的宽厚比和大小均匀性。新的研究方向包括颗粒大小的分散度、颗粒之间的相互作用、外部场(重力、电磁、温度、化学反应等)对相图的影响等。

表面活性剂是一种特殊的胶体,由双亲基团组成,在溶液表面能定向排列,能使表面张力显著下降,可以用来提高有机化合物的可溶性。皮克林(Pickering)最早发现纳米颗粒也可以用来作为表面活性剂。笔者最近首例制造出贾纳斯(Janus)碟片,从理论上阐述、从实验上验证了贾纳斯碟片的高度表面活性特征,并用它们制造了超稳定的皮克林乳胶和泡沫(图11,(a)~(c))。对制造稳定的乳胶和泡沫来说,贾纳斯碟片可能是最好的表面活性剂。

碟状颗粒不仅能够自组装,而且能与其他材料混合形成复合材料。丰田研究中心研制的尼龙黏土混合材料是一种被业界广泛接受的黏土聚合物纳米复合材料,它是先由层状黏土与尼龙单体混合,然后通过热聚合来制备的。因为黏土夹层中的铵阳离子是尼龙单体的开环聚合的催化剂,尼龙单体倾向于黏土层间交

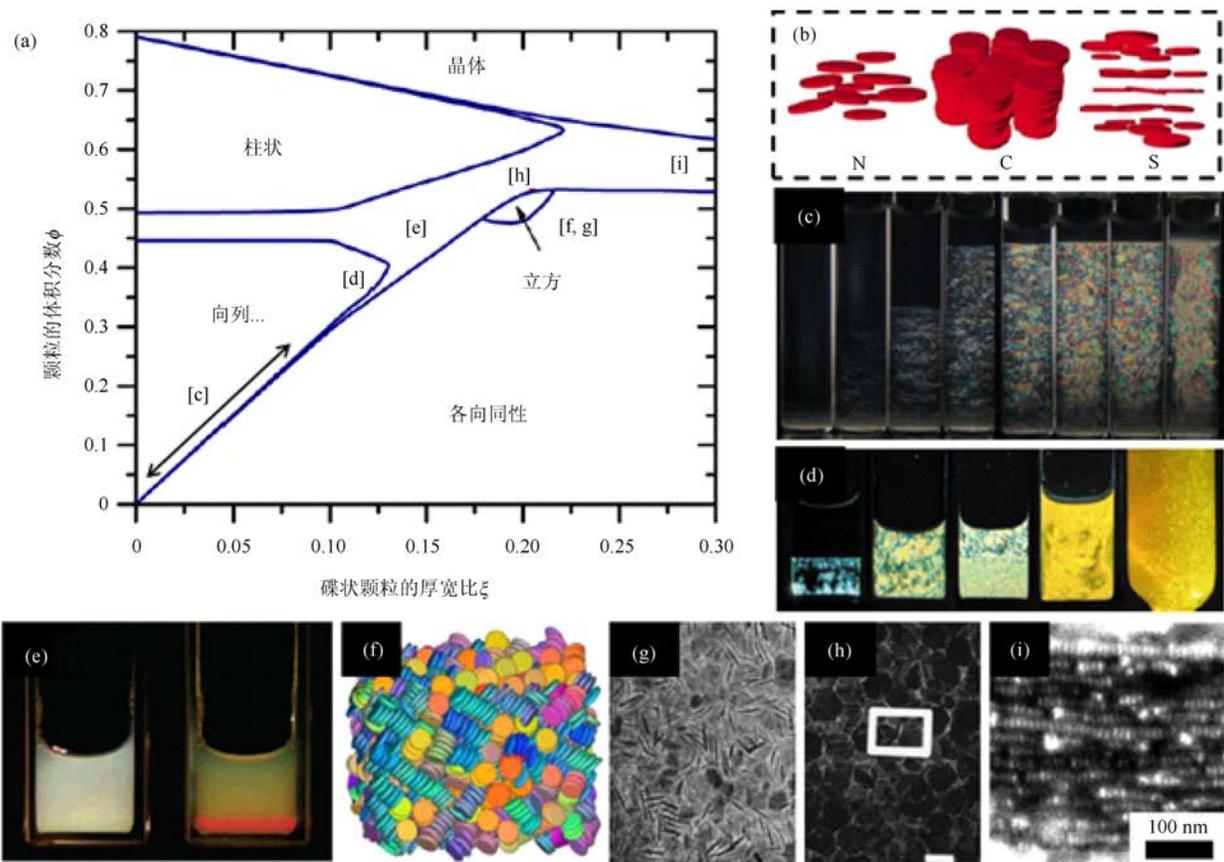


图 10 碟状液晶的相图 (a) 计算机模拟结果的草图, (b) 碟状液晶向列相 (N)、柱状向 (C) 和层列相 (S) 的示意图, (c) 单层 ZrP 碟片的各向同性相——向列相的相变 (I-N), (d) 三水铝石 (Gibbsite) 碟状胶体的 (左起) I-N, N, N-C 和 C (右两样品) 液晶相, (e) 三水铝石 I-N-C 三相共存样品, 左为直接观察照片, 右为交叉偏振观察照片, (f) 计算机模拟得到的立方相, (g) 氢氧化镍碟状胶体中观察到的立方相, (h) 氢氧化镍碟状胶体中观察到的柱状相, (i) 硫化铜纳米碟的柱状相

表 1 碟状胶体自组装研究简史

年代	研究人	完成的工作
1938	Langmuir	首次观察到黏土悬浮液的液晶形成, 但液晶不长期稳定
1949	Onsager	从理论上指出非球形颗粒牺牲方位熵, 获取平移熵形成液晶
1977	Chandrasekhar	在纯单组分有机分子系统中观察到碟状液晶相
1992	Fenkel et al.	通过计算机模拟得到相图
1998	Lekkerkerker et al.	柱液晶相在碟粒大小分散度高于 17% 时仍然能被观察到
2000	Lekkerkerker et al.	在氢氧化铝悬浮中观察到碟状液晶相
2002	Mason	蜡乳滴低温转化成碟状颗粒方法确立
2002	Harrison	光刻制备胶体颗粒方法确立
2010	成 et al.	层列液晶相在大小分散度高但厚度均一的碟粒悬浮液中观察到
2010	Behabtu et al.	在石墨悬浮液中观察到碟状液晶相
2011	成 et al.	乳滴转化成碟状颗粒技术中表面活性剂控制颗粒形貌
2011	高、许	扭转晶界相在石墨悬浮中观察到
2011	Ruzicka et al.	“空液体”和平衡态凝胶在人造黏土悬浮液中的发现

联。当尼龙-6 在黏土夹层中合成时, 层距增加导致各层分散开来。这种黏土与尼龙混合材料可像玻纤增强尼龙一样, 满足汽车零部件的机械性能要求, 但重量减少了 25%。碟状颗粒的宽厚比和表面特性将极大

地影响复合材料的结构和强度。通常合成的碟状纳米晶体拥有的宽厚比会小于 20, 然而恰恰是宽厚比较大 ($\rho > 100$) 的碟状纳米填料在复合材料中是有用的。在复合材料中碟状颗粒不是插层就是剥离了。插层时,

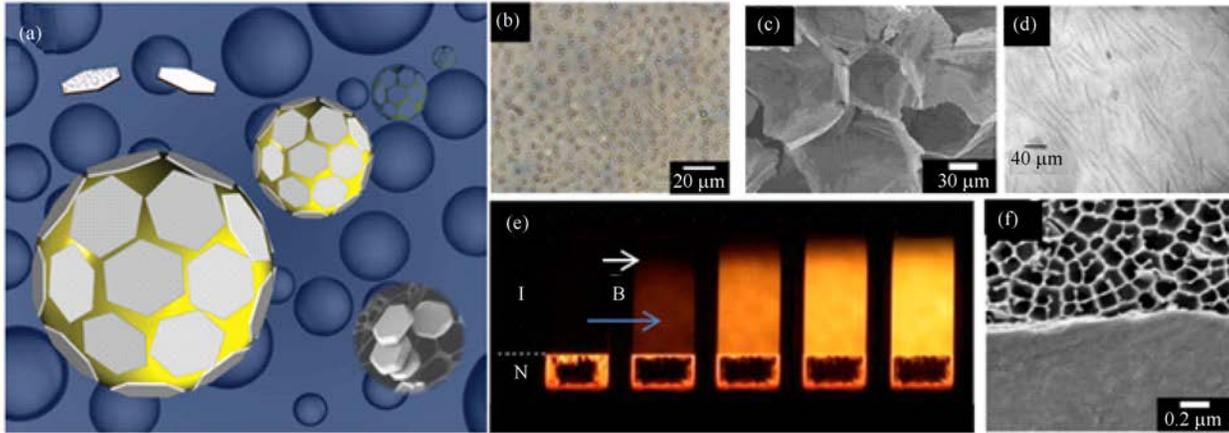


图 11 碟状胶体的应用 (a) 贾纳斯碟片和它们覆盖的乳珠的示意图, 右下角插图用来制备贾纳斯碟片、修饰并剥离前的层状 ZrP 晶体。(b) 贾纳斯碟片稳定的乳胶光学显微照片。(c) 贾纳斯碟片稳定皮克林泡沫的扫描电子显微照片。(d) 环氧树脂 / 磷酸铝碟片复合纳米复合材料的透射电子显微镜照片。(e) 在各向同性相的三水铝石的中碟状胶体、在水平磁场强度分别为 0、0.5、1、1.5、2 特斯拉下的磁致双折射。(f) 扫描电子显微照片 (从上看), 纳米片胶体通过阳极氧化铝膜 (孔径约 200 nm) 过滤形成的高度一致取向、紧密排列的薄膜

各层之间插入有机组物质, 只把层间的间距扩大, 并没有完全把它们分开。剥离时, 各层完全分开, 各单层分散于有机组物质中。另外, 碟状颗粒可以直接分散在聚合物基体中, 不插层或剥离而制备成复合材料。常规填料的大小往往在微米量级, 与复合材料中的有机聚合物的作用力较弱。当碟状颗粒被打碎至纳米量级, 它们可以通过化学键与有机聚合物作用, 从而极大地提高了材料的性能。

除了天然黏土外, 合成的碟状颗粒也能提高聚合物纳米复合材料的机械性能。前文已经提到, 通过控制反应条件可以合成不同晶体尺寸的 ZrP, 通过剥离可以得到不同的宽厚比的颗粒。除了大小容易控制外, ZrP 与天然黏土相比还有一系列的优势, 比如更高的离子交换容量、易于插层或剥离、表面功能化可控, 等等。剥离的 ZrP 碟层宽厚比可从 100 到 1500 之间变化。在过去的几年内, 人们制备了完全剥离的 ZrP 并用于纳米复合材料的制备 (图 11 (d))。纳米碟状颗粒的宽厚比对纳米聚合材料的物理及机械性能的影响已经获得了广泛的关注。对不同大小的 ZrP 碟片与环氧树脂的复合材料的研究揭示了断裂机制和动态力学行为对宽厚比的强烈依赖关系。这项纳米技术的未来目标包括合成各种聚合物, 如 PVC、PET 以及生物高分子等的碟 - 聚合物纳米复合材料。通过加入玻纤进一步强化黏土纳米复合材料, 以及发展导电的碟 -

纳米复合材料。

近来由于其卓越的光学性能和潜在的应用, 矿物胶体液晶得到了极大的关注。胶体通常是纳米材料制造中的中介存在形式, 胶体对外力响应特性通常被用来处理纳米材料。碟状胶体尤其对外力响应敏感, 流场、磁场和电场等都可以操纵碟状胶体。图 11 (e) 展示了碟状胶体对磁场作用的响应。许多工业生产中都大量地利用各向异性颗粒, 特别是黏土颗粒。例如, 碟状的黏土颗粒具有独特的流变性能而广泛地用作钻井液。黏度就是钻井液的一个非常重要的指标。由于分散度的限制, 人们现今对碟状胶体中黏度与浓度关系的了解要远远逊于相应的球状胶体。另外, 碟状胶体在重力场中的沉降特性也是材料研究和处理中表征流变性质的重要方法。对于碟状颗粒, 特别是均匀颗粒的沉降测量, 仍然需要大量理论和实验的支持。研究碟状粒子沉降的社会意义展示在图 12 中, 它是加拿大的阿尔伯塔省的油砂生产石油的场景。阿省的油砂开采留下了许多尾矿池塘, 其中含有大小分散的黏土, 共约 10^8 m^3 , 它们沉淀缓慢, 不利于生态环保。从学术上说来, 均匀和非均匀碟状颗粒沉降中的阻力方程 (沉降速率的降低与颗粒浓度的关系) 仍然需要测定。沉降的测量还可以用于鉴定相变 (图 9 (c)) 及测量胶体状态方程。状态方程是了解一种材料及其相变的重要理论工具。



图 12 从油砂生产能源。图片来自互联网

随着人们对碟状胶体自组装更深一步的了解，广泛的工业应用必将开发起来。例如，基于对氧化石墨烯胶体液晶的相变研究，已经制备出具有高导电性和机械性能良好的石墨纤维。层列相是软体动物用来保护身体的盔甲（图 13），对层列相制备的成熟掌握将让我们制造出性能良好的食品或药物包装膜；改换纳米碟的结构，例如采用分子筛碟，我们则能制备出高性能的分子筛膜（图 11（f）），用于精细化工的分离和催化。

生物对“碟”的几何形状情有独钟。碟状胶体有着重要的生物医学应用。碟状颗粒研究的一个重要推动力来自于对人体血红细胞的研究兴趣。血红细胞是一种柔软可变形的圆盘状细胞。血红细胞作为运输氧气的载体被深入研究，然而它们在直径不同的血管流

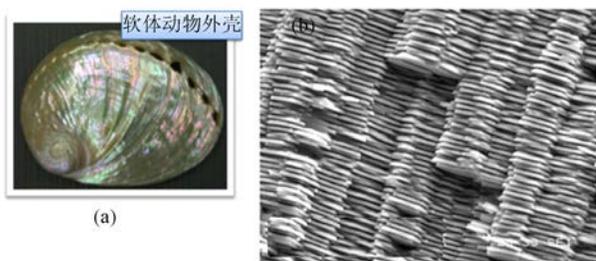


图 13 碟状液晶的层列相的应用。软体动物的外壳是由纳米小碟构成的。(a) 从层列相反射的彩虹色；(b) 电子扫描显微镜照片

通过过程中独特的流变学性质及动力学功能并没有被人们完全了解。胶体颗粒被广泛地用来输送药物。颗粒在体内的循环和细胞内在化（即身体对已经死亡、损伤或破坏的神经元、感受器、运载体等细胞的相关结构的处理，回收这些死亡或突变的细胞物质以创造出新的细胞）与颗粒的尺寸和形状有密切的关系。研究

表明类似红细胞的碟状颗粒能够在人体内循环流动长达 120 天，比其他形状的颗粒要长得多，同时具有非常好的灵活性和可调节的弹性。前面介绍过的印刷法所制备的碟状胶体颗粒精巧、功能多样，已经证明足可用来运送各种各样的活性药剂，包括小分子药物、siRNA 和 RNA 复制品等。

五、发展前景

现今社会已由 20 世纪的“硬物质”时代，即集中在金属、半导体、陶瓷等材料的研究，进入了 21 世纪的软物质科学时代。碟状胶体凭借其独特的二维面的结构，正名副其实地成为今天和未来软物质研究的旗帜（纳米大小的“旗帜”）。这里且让我们戏称柱状胶体为软物质的旗杆。

在碟状胶体的制备方面，我们已经能够较好地控制胶体颗粒的宽厚比。在不久的将来，人们将致力于对其他变量的控制，从而得以完全实现对颗粒之间相互作用的控制、改变和随意调节。这包括：第一，在碟平面上的几何形状的精确定义、化学组分的分布（即“斑”碟片的设计和制备）；电荷多少、极性及其分布；与连续相（即胶体中的溶液）的相互作用，例如，亲水、亲油特性，等等。第二，颗粒会走向多功能化，例如，它们具有同时对多种物理（电磁、温度等）和化学（pH、盐分、特种化学物质）作用的响应；它们也会瞄准特定的应用方向而特性化，如催化特定的化学反应，收集太阳光，乳化某地区的地下油藏，有选择地通过特定的化学物质、食品保鲜和药品保质，药物输送等。第三，颗粒活性化，例如，参与化学反应网络，能像心脏肌肉一样自主振荡。第四，颗粒复杂化，自我复制可能会实现。最后，碟状胶体的大批量生产会在某些已知的工业应用的前提下进行。

在碟状胶体的应用方面，基础研究会迅速发展。在相图（图 10）的测量上，温度、光、外场（重力、电、磁、流场，以及应变和应力场等）、盐度等都会逐步地囊括到自变量中来。碟状胶体的流变学会得到定量、系统性的测量。碟状颗粒与各种聚合物、其他形状的颗粒的混合物的相变行为，其中的各种相互作用，包括熵吸引力（即颗粒之间存在的“排除体积”所导致的吸引力：当两个颗粒之间的距离小于另外的颗粒时，

欢迎订阅

天文爱好者

邮发代号：
2-352

中国科学技术协会主管，
中国天文学会、北京天文馆主办

☆ 1958年创刊，中国优秀科普期刊。探索神秘宇宙的优选科普读物，从入门到精通的完全天文指南。

☆ 栏目：前沿·视点、新闻速递、观星指南、宇宙探秘、行摄无疆、星座魔方、宇宙画廊……

☆ 订阅方式：

1. 登录中国邮政报刊订阅网：<http://bk.chinapost.com.cn>，搜“天文爱好者”，按提示即可完成订阅。

2. 到当地邮局报刊订阅柜台，通过《天文爱好者》全国统一邮发代号 2-352 订阅。

3. 通过邮局汇款订阅：100044，北京市西城区西直门外大街 138 号，收款人：《天文爱好者》杂志社，

请在附言栏内注明您所订的刊期。

4. 通过淘宝网订阅：<http://aitianwen.taobao.com>。

* 10 元 / 期，全年 12 期共 120 元，跨年或分期订阅皆可。通过 3 或 4 订阅，可每期再加 3 元挂号费（全年 36 元），避免平邮丢失。

☆ 杂志社地址：北京市西城区西直门外大街 138 号

☆ 邮编：100044

☆ 电话：010-51583320

☆ 官方微博：<http://weibo.com/aitianwen>

☆ 投稿邮箱：amateur@bjp.org.cn

☆ 订阅邮箱：club@bjp.org.cn

另外颗粒的布朗运动倾向于推进这两个颗粒），将引起人们越来越多地关注。另外，碟状胶体凝胶的研究也会有长足的发展。空液体和平衡凝胶是斑碟片自组装形成的引人注目的崭新的软物质态。不会老化的平衡凝胶可做为药品、食品和化妆品最理想的封装材料。对碟状胶体形成各式各样的有序（碟状液晶）或无序相（碟状凝胶）的行为的充分了解一定会推动人们对地球上最富足的材料，即黏土的显著性能的认识，它在石油钻井、陶瓷生产、药物输送方面有着广泛的应用。

碟状胶体在现代技术产业中的应用会使得一个基于二维材料的产业逐步地建立起来。印刷法制备的胶体颗粒将广泛地应用于药物和医药成像对比度增强剂的输送，对疾病的预防、检测、诊断和治疗做出重大贡献。胶粒将实现对特定疾病专向治疗，对特定细胞和组织的靶向化，以及对给药时序的理想化。最终，印刷法制备的碟状胶体可能会变革药物的开发和输送。碟状胶体还可望制备出新型的催化剂、光学和等离子体器件、电子产品等。与颗粒特定形状有关的排除体积相互作用可以有效地用来设计新颖、轻便、具

有高强度结构的复合材料。这里且让我们大胆地预言极有可能的突破口：碟状胶体的医药民用化，石墨烯的产业化，以及形状可灵活变换电池的出现，碟状液晶态用于太阳能电池，碟状导电性高分子用于薄膜电子器件、碟层列液晶用于食品、药物，以及核辐射废料的包装，碟状胶粒表面活性剂用于石油开采，等等。总而言之，以碟状胶体的发展为前沿，软物质的研究将在不久的将来对解决人类社会面临的健康、能源和水的危机作出重大的贡献。

作者简介

成正东，男，湖南新化人，1967年生。1990年毕业于中国科学技术大学近代物理系，1993年在北京高能物理研究所获硕士学位，1999年在美国普林斯顿大学获物理学博士学位。现为美国德州农工大学副教授，珠江学者，广东工业大学“百人计划”特聘教授。主要研究方向为与软物质相关的碟状胶体颗粒的制备和自组装、微流体技术开发与应用、太阳能制氢、光子晶体制备、新型液晶制备、纳米生物材料等。

（广东工业大学材料与能源学院软物质研究中心，广东省功能软物质重点实验室 510006）