

# 两亲 Janus 纳米片的制备及胶体与界面性质研究进展

尹太恒<sup>1,2</sup>, 刘汉斌<sup>1,2</sup>, 问晓勇<sup>1,2</sup>, 王文雄<sup>1,2</sup>, 王成旺<sup>1,2</sup>, 董朝霞<sup>3,4</sup>

[1. 中国石油长庆油田分公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710018; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安 710018; 3. 中国石油大学(北京) 非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 4. 中国地质大学(北京) 能源学院, 北京 100083]

**摘要:** 该文首先综述了两亲 Janus 纳米片制备方法的研究进展, 包括界面保护法、乳液界面自组装溶胶-凝胶法、模板辅助溶胶-凝胶法以及嵌段共聚物自组合法。接着, 系统介绍了两亲 Janus 纳米片在水溶液中的胶体特性及其在油水体系中的界面特性。最后, 简要介绍了两亲 Janus 纳米片的应用领域, 并对未来两亲 Janus 纳米片制备方法和胶体与界面特性的研究方向进行了展望。

**关键词:** 两亲 Janus 纳米片; 制备方法; 胶体特性; 界面特性; 进展

**中图分类号:** O648 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2023) 03-0488-09

## Advances in preparation and colloidal and interfacial properties of amphiphilic Janus nanosheets

YIN Taiheng<sup>1,2</sup>, LIU Hanbin<sup>1,2</sup>, WEN Xiaoyong<sup>1,2</sup>, WANG Wenxiong<sup>1,2</sup>,  
WANG Chengwang<sup>1,2</sup>, DONG Zhaoxia<sup>3,4</sup>

[1. *Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China;* 2. *National Engineering Laboratory of Low Permeability Oil and Gas Field Exploration and Development, Xi'an 710018, Shaanxi, China;* 3. *Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;* 4. *School of Energy Resources, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China*]

**Abstract:** The research progress on the preparation methods, including interface protection method, emulsion interface self-assembly sol-gel method, template-assisted sol-gel method, and block copolymer self-assembly method, of amphiphilic Janus nanosheets was firstly reviewed. Next, the colloidal properties of amphiphilic Janus nanosheets in aqueous solution and its interfacial properties in oil-water systems were systematically introduced. Finally, the application areas of amphiphilic Janus nanosheets was briefly summarized, and the future research directions for preparation and colloidal and interfacial properties of amphiphilic Janus nanosheets were prospected.

**Key words:** amphiphilic Janus nanosheets; preparation methods; colloidal properties; interfacial properties; progress

Janus 是古罗马神话中的门神, 其头像通常被描绘成朝向相反的两幅面孔, 因此, Janus 也被称为双面神。1989 年, CASAGRANDE 等<sup>[1]</sup>首次使用 Janus 一词来描述一半表面亲水另一半表面疏水的玻璃球, 并初步分析了 Janus 玻璃球在油水界面的行为。1992 年, 著名物理学家 DE GENNES 在诺贝尔奖获

奖致辞中提出了“Janus 颗粒”的概念, 用于描述那些具有不对称化学基团组成或性质的颗粒, 并预测 Janus 颗粒在界面工程领域具有极大的应用潜力<sup>[2]</sup>。过去十几年间, Janus 颗粒的制备技术蓬勃发展, 各种调控 Janus 颗粒大小、形貌、微观结构以及化学性质的新方法陆续出现。与传统对称颗粒相比, Janus 颗

粒由于独特的物理化学性质在工程学、医药、光学以及电学等诸多领域引起了人们广泛的研究兴趣<sup>[3-7]</sup>。

尽管最常见的 Janus 颗粒是球形的, 但近年来二维片状 Janus 颗粒因其高纵横尺寸比、流体界面吸附能更高且旋转更加受限等特点受到人们的关注<sup>[8]</sup>。两亲 Janus 纳米片是指一侧表面亲水而另一侧表面疏水的片状纳米材料, 结构与表面活性剂类似, 通常具有较高的界面活性。

目前, 两亲 Janus 纳米片已在稳定油水乳状液、提高原油采收率以及药物输送等界面工程领域展现出远超传统均质纳米颗粒的应用性能<sup>[9-11]</sup>。然而, 两亲 Janus 纳米片的制备方法仍存在诸多问题需优化改进, 胶体与界面性质方面的基础理论认识不足限制了进一步的推广应用。本文综述了两亲 Janus 纳米片制备方法、胶体与界面性质以及应用等方面的研究现状, 得到不同制备方法的优缺点、产物特征及适用条件, 阐明两亲 Janus 纳米片的胶体与界面性质和应用性能, 并提出展望, 以期增进研究人员对两亲 Janus 纳米片基本物理化学性质的认识, 为两亲 Janus 纳米片的设计、制备和实际应用提供方向。

## 1 两亲 Janus 纳米片的制备方法

目前, 两亲 Janus 纳米片的制备策略可分为两大类, 分别为自上而下合成法和自下而上合成法<sup>[11]</sup>。自上而下的合成策略是将已有的二维纳米材料进行特殊的表面改性处理, 使其两个表面具有不同的化学基团。自下而上的合成策略是通过分子的自组装、聚合或相分离等手段制备得到两亲 Janus 纳米片。两亲 Janus 纳米片的制备方法可归纳为四类, 分别为界面保护法、乳液界面自组装溶胶-凝胶法、模板辅助溶胶-凝胶法以及嵌段共聚物自组装法。

### 1.1 界面保护法

赋予对称颗粒不对称性最直接的方法是在不改变另一面的条件下对它的一个面进行功能化处理。这意味着选择性地保护或掩盖颗粒的部分表面, 以避免在功能化过程中对其进行修饰。1989年, CASAGRANDE 等<sup>[1]</sup>采用界面保护法制备了 Janus 玻璃珠。基于平面保护的方法, 操作简单, 能够制备得到性质和大小各异的 Janus 颗粒, 例如: 球形二氧化硅<sup>[12]</sup>、金属<sup>[13]</sup>和聚合物<sup>[14]</sup>, 以及二维纳米膜<sup>[15]</sup>等。但是, 采用平面模板对颗粒的一部分表面进行保护进而制备得到 Janus 颗粒的方法虽然能够准确控制颗粒表面的改性区域, 但存在模板可用表面有限, 可嵌入颗粒数量受限, 产率低的缺点。

为解决产率低的问题, 研究人员提出增加反应体系比表面积来提升 Janus 颗粒合成效率的方法。这些方法的共同思路是采用界面面积较大的两相混合

液代替面积有限的二维平面, 例如: 固体颗粒稳定的泡沫和乳液等, 其中 Pickering 乳液引起研究人员的广泛关注。当颗粒被吸附并固定在油水界面时, 分别处于水相和油相中的两个表面可通过各种方式独立地进行功能化处理。HONG 等<sup>[16]</sup>首次报道了以 Pickering 乳液为模板制备 Janus 颗粒的方法, 合成路线如图 1 所示。首先以纳米二氧化硅为乳化剂, 石蜡为油相, 在高温 (75 °C) 下高速乳化得到水包油型 Pickering 乳液。将乳液冷却至室温后, 纳米二氧化硅因石蜡凝固而镶嵌于石蜡球表面。水洗去除未固定在石蜡表面的纳米二氧化硅后, 在甲醇中使用  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷 (APS) 对裸露在外的二氧化硅表面进行改性处理。最后, 使用有机溶剂 (氯仿) 将石蜡溶解得到 Janus 纳米二氧化硅。另外, 在制备 Pickering 乳液的过程中可向体系中添加表面活性剂 (十六烷基三甲基溴化铵) 或表面改性剂 (3-氨丙基三甲氧基硅烷) 调控纳米颗粒在石蜡表面的嵌入深度<sup>[17-18]</sup>。Pickering 乳液法不仅适用于球形 Janus 纳米二氧化硅的制备, 同样适用于制备二维片状 Janus 颗粒<sup>[19-22]</sup>。例如: KIRILLOVA 等<sup>[19]</sup>利用 Pickering 乳液法制备得到两亲 Janus 黏土片; WU 等<sup>[21]</sup>采用同样的合成策略制备了两亲 Janus 石墨烯纳米片。

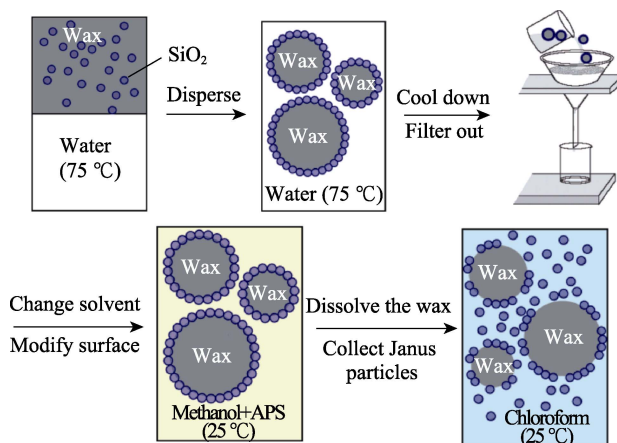


图 1 Pickering 乳液法制备 Janus 颗粒示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Schematic illustration of Janus particles prepared via Pickering emulsion<sup>[16]</sup>

### 1.2 乳液界面自组装溶胶-凝胶法

乳液界面自组装溶胶-凝胶法是基于硅烷偶联剂的界面自组装与溶胶-凝胶反应提出的一种能够大批量制备两亲 Janus 纳米片的方法, 该法最先由中国科学院化学研究所杨振忠课题组提出<sup>[23-24]</sup>, 其合成路线如图 2 所示。首先, 将含亲水基团的氨丙基三甲氧基硅烷 (APTMS)、正硅酸乙酯 (TEOS) 和含疏水基团的苯基三乙氧基硅烷 (PTES) 作为反应前驱体, 一同溶解于油相 (甲苯) 中, 在表面活性剂 (吐温-80) 的作用下乳化油水体系得到水包油

乳状液。接着,调节 pH,使定向吸附于油水界面的硅烷偶联剂发生溶胶-凝胶反应,形成亲水基团朝向水相、亲油基团朝向油相的 Janus 二氧化硅壳层。

然后,通过洗涤、过滤得到 Janus 中空球。最后,使用胶体磨将 Janus 中空球磨碎便得到两亲 Janus 纳米片。

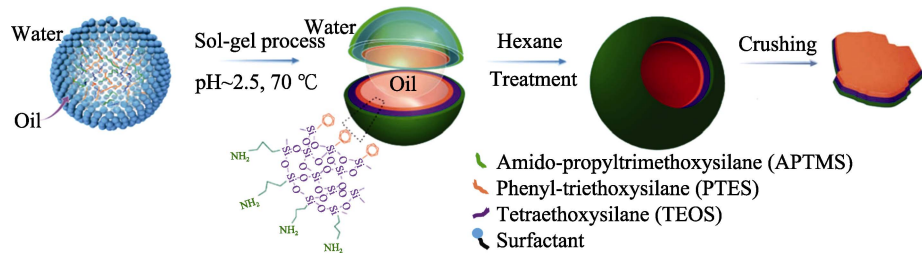


图 2 乳液界面自组装溶胶-凝胶法制备 Janus 纳米片示意图<sup>[23-24]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of Janus nanosheets prepared via emulsion interface self-assembled sol-gel method<sup>[23-24]</sup>

通过改变硅烷偶联剂前驱体的种类,或在油相中添加改性剂,能够对两亲 Janus 纳米片表面的功能基团种类进行调控。例如:JI 等<sup>[25]</sup>基于乳液界面自组装溶胶-凝胶法,用含苯环基团的硅烷偶联剂和含咪唑啉基的硅烷偶联剂作为前驱体制备得到了离子液体修饰的 Janus 纳米片。这种离子液体修饰的 Janus 纳米片可通过交换阴离子实现离子液体侧表面亲疏水性的可逆调节。

### 1.3 模板辅助溶胶-凝胶法

模板辅助溶胶-凝胶法是将含功能基团的硅烷偶联剂通过物理或化学吸附的方式吸附于固体颗粒模板表面形成吸附层,吸附的硅烷偶联剂经溶胶-凝胶反应形成附着于模板表面的纳米片,进一步地对纳米片裸露在外的表面进行疏水改性,最后去除模板得到两亲 Janus 纳米片。这种合成方法的优势是制备的纳米片厚度较薄,通常仅几个纳米。此外,通过改变模板和偶联剂种类能够调控产物粒径大小和表面化学基团组成。LIU 等<sup>[26]</sup>以碳酸钙颗粒为模板,制备得到厚度仅 3.6 nm 的羧基/烷基复合两亲 Janus 纳米片,合成路线如图 3 所示。首先,利用酸酐基团与碳酸钙模板间的吸附作用,将含酸酐基团的 3-(3-三甲氧基硅基丙基硫基)氧戊二酮(BDMPS)吸附至碳酸钙模板表面形成单分子吸附层。随后,硅烷吸附层在碱催化作用下经过溶胶-凝胶过程形成纳米二氧化硅薄膜。接着,使用十八烷基三氯硅烷对薄膜外侧进行疏水改性,再用盐酸将碳酸钙模板溶解便得到羧基/烷基复合两亲 Janus 纳米片。XUE 等<sup>[27]</sup>制备了一种表面氨基修饰的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 核壳结构微球模板,利用希夫碱反应生成亚胺键的原理,将含醛基的硅烷偶联剂通过共价键附着于模板表面。附着于模板表面的硅烷偶联剂单分子层经过溶胶-凝胶过程形成二氧化硅薄膜,再利用酸性条件下亚胺键不稳定的特点在超声波辅助下将二氧化硅薄膜从模板表面剥离,得到了厚度仅为 0.93 nm 的超

薄两亲 Janus 纳米片。

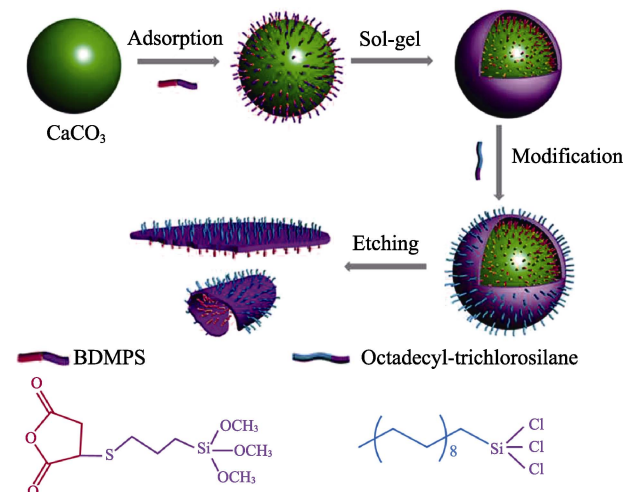


图 3 模板辅助溶胶-凝胶法制备 Janus 纳米片示意图<sup>[26]</sup>

Fig. 3 Schematic of Janus nanosheets prepared via template-assisted sol-gel method<sup>[26]</sup>

### 1.4 嵌段共聚物自组装法

自组装是指基本结构单元在非共价键作用力的驱动下自发组织或聚集形成稳定有序的结构<sup>[28]</sup>。嵌段共聚物分子是由化学组成不同的两个及以上聚合物单体嵌段通过共价键连接而成的,自身具有典型的 Janus 结构,在一定的溶剂、温度等条件下能够自组装成具有一定规则几何形貌的结构。WALTHER 等<sup>[29]</sup>系统、全面地对三嵌段共聚物自组装制备 Janus 颗粒的基础理论和方法进行了研究。他们通过调控嵌段共聚物的化学组成和相对分子质量实现了对铸膜过程共聚物自组装体形貌的控制。

2008 年,WALTHER 等<sup>[29]</sup>首次报道了基于苯乙烯-丁二烯-甲基丙烯酸甲酯(PS-*b*-PB-*b*-PMMA)三嵌段共聚物体系制备不同形貌 Janus 颗粒的方法。PS-*b*-PB-*b*-PMMA 在本体相中发生微相分离,导致 PS 相与 PMMA 相交替形成层状组装体。调节 PB 嵌段的相对分子质量,可使 PB 相的形貌发生转变,进

而获得球状、柱状和层状的 PB 相。改变反应条件使 PB 相发生交联反应后, 将 PS-*b*-PB-*b*-PMMA 膜在超声波辅助下分散在适当的溶剂中, 得到球状、柱状和片状的 Janus 颗粒 (图 4) [30-33]。

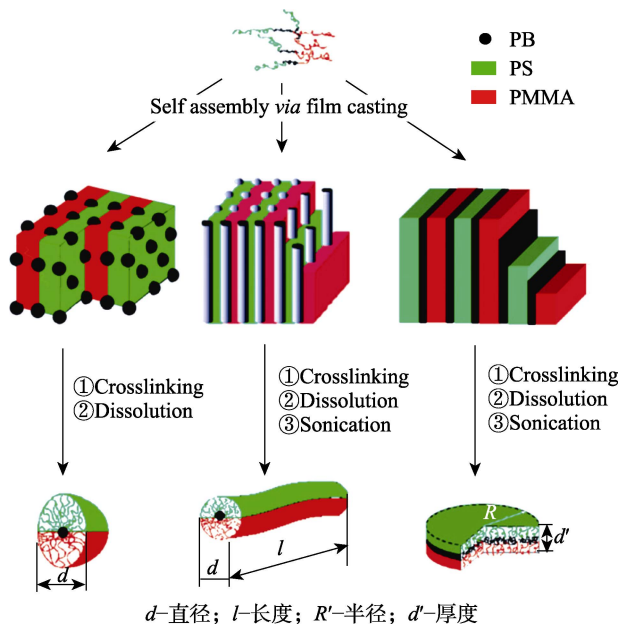


图 4 嵌段共聚物自组装制备 Janus 颗粒示意图<sup>[29]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of Janus particles prepared via block copolymer self-assembly<sup>[29]</sup>

经过二十多年的发展, 研究者们提出了很多制备两亲 Janus 纳米片的方法。界面保护法简单直接且能够准确控制 Janus 结构, 但该方法依赖于单层二维材料的制备且产率较低。乳液界面自组装溶胶-凝胶法是目前大规模制备 Janus 纳米片最有效的途径, 但该方法制备得到的 Janus 纳米片厚度通常较厚 (超过 20 nm) 且横向尺寸较大, 极大地限制了其实际应用范围。嵌段共聚物自组装法适用于合成有机聚合物类 Janus 纳米片, 而不适用于合成有机/无机复合两亲 Janus 纳米片。模板辅助溶胶-凝胶法是目前大规模制备分子级厚度有机/无机复合两亲 Janus 纳米片的有效途径。但现阶段, 模板辅助溶胶-凝胶法仍存在诸多不足, 如: 模板不能重复利用、产物类型单一等, 可重复使用模板的研发和产物表面化学基团类型的多样化是未来的研究方向。

## 2 两亲 Janus 纳米片在水溶液中的胶体特性

两亲 Janus 纳米片在一些工程应用过程中, 如: 用作稳定乳状液的固体颗粒乳化剂<sup>[34]</sup>、药物输送的载体<sup>[35]</sup>以及开采原油的驱油剂<sup>[11]</sup>, 往往需要预先分散在水溶液中, 然后在流体界面或水溶液本体中发挥作用。当纳米粒子分散至极性溶剂中时, 纳米颗粒之间可能会发生聚集而失去稳定性<sup>[36-37]</sup>。大量文

献报道了纳米颗粒的实际应用效果与其在水溶液中稳定性的关系<sup>[38-40]</sup>。例如: 尽管纳米流体在提高原油采收率领域具有巨大的应用潜力, 但恶劣的油藏环境 (如: 高温、高盐) 可能会导致纳米颗粒因聚集和沉降而造成严重的储层伤害<sup>[41]</sup>。作为一种新型且结构独特的纳米材料, 两亲 Janus 纳米片在水溶液中可能具有与常规纳米颗粒不同的聚集行为。迄今为止, 大多数科研工作仍集中于两亲 Janus 纳米片的合成方法<sup>[42-43]</sup>。对两亲 Janus 纳米片聚集行为的研究仍处于起步阶段, 近几年才开始有少量文献报道<sup>[44]</sup>。因此, 明确两亲 Janus 纳米片在水溶液中的分散性和胶体稳定性对其实际应用尤为重要。

### 2.1 胶体稳定理论

表面化学基团均一的纳米颗粒 (如: 氧化石墨烯、黏土以及纳米二氧化硅等) 在水溶液中的聚集行为已被人们广泛研究<sup>[45-48]</sup>。纳米颗粒的聚集行为很大程度上取决于溶液的环境条件 (如: 温度、pH、离子强度和离子的化合价等) 和纳米颗粒自身的表面化学组成 (如: 表面化学基团类型和含量等) <sup>[45-48]</sup>。经典的 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论常被用于解释极性溶剂中带电粒子的胶体性质<sup>[49-51]</sup>, 该理论认为: 胶体粒子间的相互作用仅与范德华引力作用和静电斥力作用有关<sup>[52]</sup>。实际上, 对于具有强亲水性或疏水性表面的胶体粒子, 额外的非 DLVO 相互作用往往对胶体粒子的稳定性起着关键作用<sup>[53-57]</sup>。此外, 与表面化学性质均一的纳米颗粒相比, 两亲 Janus 纳米片具有高度各向异性的形状及化学性质, 使其在水溶液中的聚集行为更加复杂。总而言之, 通过物理实验和胶体稳定理论计算分析的方法研究两亲 Janus 纳米片在水溶液中的胶体特性是一项巨大的挑战。

YIN 等<sup>[58]</sup>对两亲 Janus 纳米片悬浮液开展了系列静态多重光散射实验, 量化研究了其在不同水环境下 (包括 pH、温度、离子强度以及离子类型) 的聚集与胶体稳定性, 对比分析了两亲 Janus 纳米片与亲水纳米片在不同电解质溶液中的聚集动力学差异, 并采用经典 DLVO 理论和扩展 DLVO 理论模型对 Janus 纳米片在电解质溶液中的聚集行为进行了预测。结果表明, 与亲水纳米片 (表面两侧均为亲水基团的二氧化硅纳米片) 相比, 两亲 Janus 纳米片 (一侧为亲水羧基, 另一侧为疏水烷基的二氧化硅纳米片) 在水溶液中更易聚集, 具有更弱的胶体稳定性; 经典 DLVO 理论模型不适用于两亲 Janus 纳米片体系; 考虑疏水相互作用的扩展 DLVO 理论模型 (eDLVO) 能够准确预测两亲 Janus 纳米片在水溶液中的聚集行为 (图 5)。LUO 等<sup>[44]</sup>通过分析计算水溶液中两亲 Janus 石墨烯纳米片间的 DLVO

相互作用也得到了相同的结论。

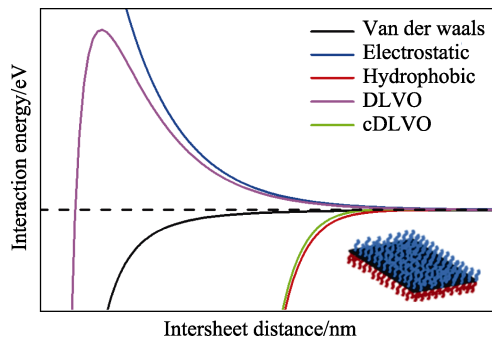


图 5 DLVO 与 eDLVO 理论计算水溶液中两亲 Janus 纳米片间相互作用能<sup>[58]</sup>

Fig. 5 Interaction energy between two amphiphilic Janus nanosheets in aqueous solution calculated by DLVO and eDLVO theories<sup>[58]</sup>

## 2.2 表面化学基团对胶体稳定性的影响

从微观角度看,水分子作为纳米颗粒在水溶液中的分散介质,水分子与纳米颗粒表面间的相互作用直接影响着纳米颗粒在水溶液中的胶体行为。REZVANTALAB 等<sup>[59]</sup>研究了 Janus 纳米颗粒在流体界面的扩散,指出增强纳米颗粒与其周围流体分子间的相互作用有助于降低纳米颗粒的扩散系数。研究表明,纳米颗粒表面与溶剂水分子间的相互作用取决于颗粒表面的化学基团组成<sup>[60-61]</sup>。更重要的是,通过表面化学基团改性的方法对两亲 Janus 纳米片表面的化学基团组成进行合理调控,能够极大地提高两亲 Janus 纳米片在特定应用领域和环境中的适应性<sup>[34]</sup>。因此,系统地研究表面化学组成对两亲 Janus 纳米片与其周围水分子间相互作用的影响,不仅有助于进一步明确两亲 Janus 纳米片在水溶液中的胶体行为,也有助于指导高胶体稳定性两亲 Janus 纳米片的分子设计和合成。

由于样品制备和测量技术的局限性,现阶段难以通过物理实验研究表面化学组成对两亲 Janus 纳米片与其周围水分子间相互作用的影响。近几年,分子动力学模拟已发展成为一种从分子水平研究微观过程和相互作用的科研方法,并越来越多地被用于分析纳米颗粒的微观胶体行为和分子间相互作用<sup>[62-65]</sup>。KHARAZMI 等<sup>[64-65]</sup>利用分子动力学模拟研究了球形和棒状 Janus 纳米颗粒在流体中的旋转和平移扩散。LUO 等<sup>[66-67]</sup>通过分子动力学模拟研究了两亲 Janus 石墨烯纳米片与一些聚合物在水溶液中的相互作用,并提出借助聚合物增强两亲 Janus 纳米片在高盐水溶液中胶体稳定性的方法。分子动力学模拟在纳米颗粒水溶液体系中成功应用的案例将为研究两亲 Janus 纳米片体系提供诸多启发和参考。

YIN 等<sup>[61]</sup>构建了具有不同表面化学组成的硅基

两亲 Janus 纳米片模型,开展了系列分子动力学模拟,通过计算分析体系的占有体积、有效接触面积、径向分布函数、氢键以及相互作用能等探究了两亲 Janus 纳米片与周围水分子间的微观相互作用。结果表明,纳米片表面疏水基团的引入将削弱纳米片与周围水分子间的相互作用,使得两亲 Janus 纳米片与亲水纳米片相比具有较弱的胶体稳定性。另外,通过改变两亲 Janus 纳米片表面亲水基团的类型可调节两亲 Janus 纳米片与水分子间的氢键作用,进而调控其胶体稳定性。纳米片与周围水分子间的氢键作用越强,水分子在纳米片表面越容易形成具有一定结构的水层,进而增强纳米片在水溶液中的胶体稳定性。对于质子化的亲水基团体系,亲水基团和水分子间形成氢键时既可以作为质子的供体也可以作为质子的受体。但对于去质子化的亲水基团体系,水分子和亲水基团只能分别作为质子的供体和受体。在室温下,亲水基团与周围水分子间形成氢键的能力遵循以下顺序:—COO<sup>-</sup>>—SO<sub>4</sub><sup>-</sup>>—COOH>—NH<sub>2</sub>>—OH。

总之,独特的二维两亲不对称结构赋予两亲 Janus 纳米片特殊的、复杂的胶体分散性,与常见亲水球状纳米颗粒相比,两亲 Janus 纳米片具有较弱的分散稳定性。实际应用过程中,基于物理实验和分子动力学模拟的方法,对两亲 Janus 纳米片表面化学基团组成进行设计,或向体系中添加适当的添加剂,以得到满足实际应用环境需求的产品是发挥其作用效果的关键。

## 3 两亲 Janus 纳米片在油水体系中的界面特性

两亲 Janus 纳米片相比于传统纳米颗粒更能够有效地吸附于流体界面,因此,其应用领域往往涉及多相流体混合物体系<sup>[68-69]</sup>。各向同性纳米颗粒吸附在油水界面可起到稳定乳液的作用,但这些 Pickering 乳液通常需要高速剪切或剧烈的超声处理才能形成。两亲 Janus 颗粒兼具传统颗粒的 Pickering 效应和经典表面活性剂的两亲性,有助于降低形成乳状液所需的能量,提高乳状液的稳定性<sup>[68,70-71]</sup>。BINKS 等<sup>[72]</sup>的理论计算结果表明,球形 Janus 颗粒的界面活性是同类表面性质均一颗粒的 3 倍。

### 3.1 二维片状形貌特征的影响

研究表明,由片状纳米颗粒制备得到的 Pickering 乳液的稳定性远高于球形纳米颗粒<sup>[8]</sup>。因此,推测颗粒的形状可能对其界面性能产生较大的影响。FARAUDO 等<sup>[73]</sup>研究了表面积相同但几何形状不同的纳米颗粒在流体界面的自由能。结果表明,对于纳米颗粒粒径为 10 nm、线张力(三相接触线单位

长度上的自由能)量级为  $1 \times 10^{-10}$  N 的空气/水/纳米颗粒体系, 扁圆形(盘状)的纳米颗粒能够在水/空气界面稳定吸附, 球形纳米颗粒在界面的吸附是亚稳态的, 而棒状的纳米颗粒在界面是不稳定的且倾向于脱离界面。此外, 纳米颗粒在流体界面的稳定性也取决于其在界面的取向<sup>[74]</sup>。图 6 展示了不同形状纳米颗粒在流体界面的取向以及在界面的稳定性顺序<sup>[75]</sup>, 可以看出, 平铺于流体界面的扁圆形纳米颗粒稳定性最强。与球形和棒状颗粒相比, 二维片状颗粒的平面结构极大地限制了其在界面处的旋转<sup>[76]</sup>, 使其在界面处的取向更加固定。

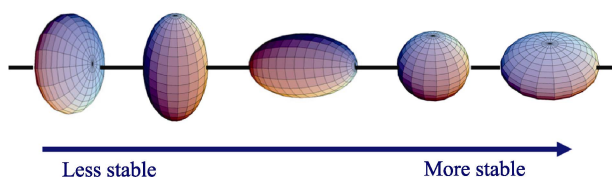


图 6 纳米颗粒在流体界面的相对稳定性取决于颗粒的形状和取向<sup>[75]</sup>

Fig. 6 Relative stability of nanoparticles at the fluid interfaces depending on the shape and orientation of the particles<sup>[75]</sup>

CREIGHTON 等<sup>[77]</sup>对油水界面的球形和片状纳米颗粒进行了详细的热力学分析, 并总结了油水界面二维纳米片相较于零维球形纳米颗粒的优势, 如图 7 所示。

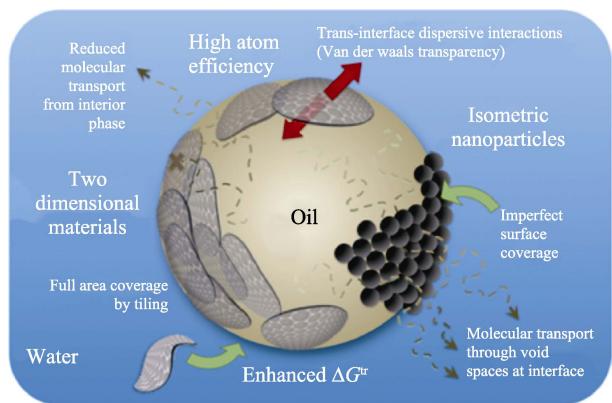


图 7 油水界面二维纳米片较零维球形纳米颗粒的优势<sup>[77]</sup>

Fig. 7 Advantages of two-dimensional nanosheets over zero-dimensional nanoparticles at oil-water interface<sup>[77]</sup>

首先, 二维纳米片在界面的脱附能高于相同粒径或相同比表面积的球形纳米颗粒, 因此具有更高的界面稳定性。其次, 二维纳米片重叠平铺于油水界面, 将油水界面完全覆盖, 阻断了油相与水相间的分子转移。另外, 片状颗粒的二维特性使其原子与液相的接触率远高于球形颗粒, 这极大地提高了纳米颗粒在油水界面的原子利用率。

### 3.2 两亲 Janus 特征的影响

两亲 Janus 特征对球形纳米颗粒流体界面行为的影响已被系统研究<sup>[78-82]</sup>。与球形 Janus 纳米颗粒相比, 两亲 Janus 纳米片由于二维的形貌特征使其在界面处的旋转运动和位置受到更大的限制<sup>[78,83]</sup>。因此, 两亲 Janus 纳米片可能具有与球形 Janus 纳米颗粒不同的界面特性<sup>[75,77,84-85]</sup>。然而, 目前缺乏对两亲 Janus 纳米片界面特性的系统性研究, 对其在界面处的组装以及组装膜机械性能的了解更少。XIANG 等<sup>[86]</sup>采用耗散粒子动力学模拟的方法研究了三角形两亲 Janus 纳米片在油水界面的组装行为。结果表明, 两亲 Janus 纳米片在流体界面聚集能够降低界面张力, 在低界面浓度条件下两亲 Janus 纳米片平行吸附于流体-流体界面, 在高界面浓度条件下两亲 Janus 纳米片则会在界面形成褶皱并进入体相。RUHLAND 等<sup>[87]</sup>基于自由能模拟研究了圆盘状 Janus 纳米颗粒在甲苯-水界面的行为。模拟结果表明, 当两亲 Janus 纳米片在油水界面将亲水侧朝向水相, 疏水侧朝向油相时, 体系的能量最低。但在两亲 Janus 纳米片由水相吸附至油水界面的初期阶段, 两亲 Janus 纳米片在油水界面的取向是随机的。随着界面吸附的进行, 越来越多的纳米片被吸附至界面, 界面处的纳米片之间会发生聚集和碰撞, 从而导致前期吸附取向较差(亲水侧朝向油相, 疏水侧朝向水相)的纳米片解吸, 然后重新以能量最低的方式定向吸附至油水界面。

目前, 基于物理实验的研究报道仍局限于界面张力的测量以及通过扫描电子显微镜对界面组装膜形貌进行初步定性观察。YIN 等<sup>[88]</sup>设计了一种通过分析圆柱形探针垂直穿过油水界面所得到的力-位移曲线来研究不相溶流体界面处颗粒膜垂向力学性能的方法, 并采用这种探针浸入法研究了油水界面两亲 Janus 纳米片组装膜的垂向力学响应性。结果表明, 两亲 Janus 纳米片能够显著增强油水界面的柔性和形变能力, 使其能够在较低的垂向应力作用下产生较大的形变。

## 4 两亲 Janus 纳米片的应用

两亲 Janus 纳米片因具有二维几何形状以及不对称的化学组成和结构特点而受到科研界和工业界的广泛关注。近年来, 随着两亲 Janus 纳米片制备方法的日益完善, 关于两亲 Janus 纳米片的应用研究逐渐成为纳米材料领域的研究热点, 且已在很多领域表现出其他材料所不具备的优势, 如提高乳化性、提高原油采收率、用于界面催化等。

与常规纳米颗粒相比, 两亲 Janus 纳米片由于

片状结构有着更强的各向异性，在界面处更不易旋转、翻转，且具有较高的界面活性，所形成的乳液具有更好的稳定性。KIRILLOVA 等<sup>[19]</sup>以高岭石纳米片为基底，分别在高岭石纳米片两侧接枝亲水聚合物和疏水聚合物得到两亲 Janus 纳米片，使用该纳米片制备的乳液可稳定 7 d 而不发生相分离。此外，在两亲 Janus 纳米片表面引入特定的化学基团可使其制备的乳液具备环境响应性。ZHAO 等<sup>[34]</sup>以一侧是氨基，另一侧是硅羟基的 Janus 纳米片为基础，经原子转移自由基聚合 (ATRP) 反应在纳米片两侧分别接枝温敏性和 pH 响应性聚合物，得到表面润湿性受温度、pH 控制的两亲 Janus 纳米片，实现了温度和 pH 对乳液类型和稳定性的双重调节。

两亲 Janus 纳米片也可用于石油开采领域，在提高原油采收率方面具有较大的应用潜力。YIN 等<sup>[11]</sup>以碳酸钙为模板制备了羧基/烷基复合硅基两亲 Janus 纳米片 (CSAJN)。CSAJN 一侧为亲水羧基，另一侧为疏水烷基，能够降低油水界面张力，提高油水界面膜强度。驱油实验表明，CSAJN 具有优异的驱油性能，在超低添加量 (质量分数 0.005%) 下可将原油采收率提高 18.31%。另外，采用界面保护法制备的氧化石墨烯基两亲 Janus 纳米片在提高原油采收率方面也表现出巨大的应用潜力<sup>[67]</sup>。

两亲 Janus 纳米片还可用于界面催化，解决了传统非均相反应中表面活性剂难分离的问题。JI 等<sup>[89]</sup>利用 ATRP 方法在两亲 Janus 纳米片一侧接枝聚离子液体聚合物刷，并通过离子交换将具有良好催化活性的杂多酸阴离子固载于两亲 Janus 纳米片的另一侧。以此两亲 Janus 纳米片为颗粒乳化剂对甲苯和甲基橙水溶液进行乳化，甲基橙被吸附至两亲 Janus 纳米片表面并被催化降解，油溶性的降解中间产物被萃取至甲苯中。该 Janus 乳液催化体系中的界面催化和相转移协同作用使得催化效率得到显著提高。

## 5 结束语与展望

尽管两亲 Janus 纳米片的制备方法已有大量报道，关于其胶体与界面性质方面的研究也在不断深入，但是目前两亲 Janus 纳米片的制备方法仍存在诸多缺陷，表征手段仍非常局限，胶体与界面性质方面的认识还需要进一步地深入研究。通过现阶段研究总结认为：两亲 Janus 纳米片的制备及胶体与界面性质方面仍有一些具有挑战性的问题需要克服，主要有以下几个方面：

(1) 两亲 Janus 纳米片复杂的制备过程是目前制约应用的关键因素，如何大批量、低成本地制备得到符合应用需求的产品仍是未来的重点研究方向；

(2) 两亲 Janus 特征使得两亲 Janus 纳米片在水溶液中的分散特性不同于传统的纳米颗粒，传统的胶体稳定理论已不适用于描述两亲 Janus 纳米片分散体系，需要继续深入探索两亲 Janus 纳米片的分散特性，建立起更加准确的胶体稳定理论模型；

(3) 两亲 Janus 纳米片与常规纳米颗粒相比，优势在于具有较强的界面活性与界面稳定性，但目前对两亲 Janus 纳米片在流体界面的聚集和组装行为尚没有系统的研究；

(4) 纳米颗粒表面的微观化学基团组成与分布决定了其宏观物理特性，但这方面的实验难以开展，还需进一步探索两亲 Janus 纳米片宏观胶体稳定性与其微观化学基团组成之间的构效关系；

(5) 建立科学合理的研究方法是下一步的科研重点，如何采用创新的实验手段与数值模拟和分子动力学模拟相结合是未来研究两亲 Janus 纳米片物理性质的发展方向；

(6) 两亲 Janus 纳米片在一些领域已展现巨大的应用潜力，系统研究两亲 Janus 纳米片物理、化学结构与应用性能间的构效关系也是未来的方向。

## 参考文献：

- [1] CASAGRANDE C, FABRE P, RAPHAËL E, *et al.* "Janus beads": realization and behaviour at water/oil interfaces[J]. *Europhysics Letters*, 1989, 9: 251-255.
- [2] DE GENNES P G. Soft matter[J]. *Reviews of Modern Physics*, 1992, 64: 645-648.
- [3] XIE H, SHE Z G, WANG S, *et al.* One-step fabrication of polymeric Janus nanoparticles for drug delivery[J]. *Langmuir*, 2012, 28: 4459-4463.
- [4] PATRA D, SENGUPTA S, DUAN W T, *et al.* Intelligent, self-powered, drug delivery systems[J]. *Nanoscale*, 2013, 5: 1273-1283.
- [5] MA Q L, WANG J X, DONG X T, *et al.* Flexible Janus nanoribbons array: A new strategy to achieve excellent electrically conductive anisotropy, magnetism, and photoluminescence[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25: 2436-2443.
- [6] TRAN L T C, LESIEUR S, FAIVRE V. Janus nanoparticles: Materials, preparation and recent advances in drug delivery[J]. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 2014, 11: 1061-1074.
- [7] TANG C, ZHANG C L, SUN Y J, *et al.* Janus anisotropic hybrid particles with tunable size from patchy composite spheres[J]. *Macromolecules*, 2013, 46: 188-193.
- [8] MEJIA A F, DIAZ A, PULLELA S, *et al.* Pickering emulsions stabilized by amphiphilic nano-sheets[J]. *Soft Matter*, 2012, 8: 10245-10253.
- [9] CHEN Y, LIANG F X, YANG H L, *et al.* Janus nanosheets of polymer-inorganic layered composites[J]. *Macromolecules*, 2012, 45: 1460-1467.
- [10] JIA F, LIANG F X, YANG Z Z. Janus mesoporous nanodisc from gelable triblock copolymer[J]. *ACS Macro Letters*, 2016, 5: 1344-1347.
- [11] YIN T H, YANG Z H, DONG Z X, *et al.* Physicochemical properties and potential applications of silica-based amphiphilic Janus nanosheets for enhanced oil recovery[J]. *Fuel*, 2019, 237: 344-351.
- [12] CHA B G, PIAO Y, KIM J. Asymmetric nanoparticle assembly via simple mechanical pressing using relative hardness of materials[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 70: 424-429.

- [13] CHAO Y C, HUANG W H, CHENG K M, *et al.* Assembly and manipulation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/coumarin bifunctionalized submicrometer Janus particles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 4338-4345.
- [14] XU W W, WEI M L, SERPE M J. Janus microgels with tunable functionality, polarity, and optical properties[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5: 1600614.
- [15] ZHANG L M, YU J W, YANG M M, *et al.* Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1443-1449.
- [16] HONG L, JIANG S, GRANICK S. Simple method to produce Janus colloidal particles in large quantity[J]. *Langmuir*, 2006, 22: 9495-9499.
- [17] PERRO A, MEUNIER F, SCHMITT V, *et al.* Production of large quantities of "Janus" nanoparticles using wax-in-water emulsions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 332: 57-62.
- [18] LIU B, ZHANG C L, LIU J G, *et al.* Janus non-spherical colloids by asymmetric wet-etching[J]. *Chemical Communications*, 2009, 26: 3871-3873.
- [19] KIRILLOVA A, STOYCHEV G, IONOV L, *et al.* Platelet Janus particles with hairy polymer shells for multifunctional materials[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6: 13106-13114.
- [20] DE LEON A C, RODIER B J, LUO Q M, *et al.* Distinct chemical and physical properties of Janus nanosheets[J]. *ACS Nano*, 2017, 11: 7485-7493.
- [21] WU H, YI W Y, CHEN Z, *et al.* Janus graphene oxide nanosheets prepared via pickering emulsion template[J]. *Carbon*, 2015, 93: 473-483.
- [22] MCGRAIL B T, MANGADLAO J D, RODIER B J, *et al.* Selective mono-facial modification of graphene oxide nanosheets in suspension[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52: 288-291.
- [23] LIANG F X, SHEN K, QU X Z, *et al.* Inorganic Janus nanosheets [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2011, 50: 2379-2382.
- [24] LIANG F X, LIU J G, ZHANG C L, *et al.* Janus hollow spheres by emulsion interfacial self-assembled sol-gel process[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47: 1231-1233.
- [25] JI X Y, ZHANG Q, LIANG F X, *et al.* Ionic liquid functionalized Janus nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50: 5706-5709.
- [26] LIU Y J, LIANG F X, WANG Q, *et al.* Flexible responsive Janus nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51: 3562-3565.
- [27] XUE D, SONG X M, LIANG F X. Ultrathin Janus nanodiscs[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 25450-25454.
- [28] WHITESIDES G M, GRZYBOWSKI B. Self-assembly at all scales [J]. *Science*, 2002, 295(5564): 2418-2421.
- [29] WALTHER A, MÜLLER A H E. Janus particles[J]. *Soft Matter*, 2008, 4: 663-668.
- [30] ERHARDT R, BÖKER A, ZETTL H, *et al.* Janus micelles[J]. *Macromolecules*, 2001, 34, 4: 1069-1075.
- [31] LIU Y F, ABETZ V, MÜLLER A H E. Janus cylinders[J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 7894-7898.
- [32] WALTHER A, ANDRÉ X, DRECHSLER M, *et al.* Janus discs[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129: 6187-6198.
- [33] WALTHER A, DRECHSLER M, MÜLLER A H E. Structures of amphiphilic Janus discs in aqueous media[J]. *Soft Matter*, 2009, 5: 385-390.
- [34] ZHAO Z G, LIANG F X, ZHANG G L, *et al.* Dually responsive Janus composite nanosheets[J]. *Macromolecules*, 2015, 48: 3598-3603.
- [35] KHOEE S, KARIMI M R. Dual-drug loaded Janus graphene oxide-based thermoresponsive nanoparticles for targeted therapy[J]. *Polymer*, 2018, 142: 80-98.
- [36] GAMBINOSSI F, MYLON S E, FERRI J K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015, 222: 332-349.
- [37] HUA Z L, TANG Z Q, BAI X, *et al.* Aggregation and resuspension of graphene oxide in simulated natural surface aquatic environments[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 205: 161-169.
- [38] WANG X J, LI X F, YANG S. Influence of pH and SDBS on the stability and thermal conductivity of nanofluids[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23: 2684-2689.
- [39] XUE Z, FOSTER E, WANG Y G, *et al.* Effect of grafted copolymer composition on iron oxide nanoparticle stability and transport in porous media at high salinity[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 3655-3665.
- [40] BAGARIA H G, XUE Z, NEILSON B M, *et al.* Iron oxide nanoparticles grafted with sulfonated copolymers are stable in concentrated brine at elevated temperatures and weakly adsorb on silica[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, 5: 3329-3339.
- [41] EHTESSABI H, AHADIAN M M, TAGHIKHANI V, *et al.* Enhanced heavy oil recovery in sandstone cores using TiO<sub>2</sub> nanofluids[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 423-430.
- [42] DENG R H, LIANG F X, ZHOU P, *et al.* Janus nanodisc of diblock copolymers[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26: 4469-4472.
- [43] PANG X C, WAN C S, WANG M Y, *et al.* Strictly biphasic soft and hard Janus structures: Synthesis, properties, and applications[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53: 5524-5538.
- [44] LUO D, WANG F, ALAM M K, *et al.* Colloidal stability of graphene-based amphiphilic Janus nanosheet fluid[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29: 3454-3460.
- [45] LI Q Q, CHEN B L, XING B S. Aggregation kinetics and self-assembly mechanisms of graphene quantum dots in aqueous solutions: Cooperative effects of pH and electrolytes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51: 1364-1376.
- [46] SU Y, YANG G Q, LU K, *et al.* Colloidal properties and stability of aqueous suspensions of few-layer graphene: importance of graphene concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 220: 469-477.
- [47] LUCKHAM P F, ROSSI S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 82: 43-92.
- [48] KIM I, TAGHAVY A, DICARLO D, *et al.* Aggregation of silica nanoparticles and its impact on particle mobility under high-salinity conditions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 133: 376-383.
- [49] OWCZARZ M, MOTTA A C, MORBIDELLI M, *et al.* A colloidal description of intermolecular interactions driving fibril-fibril aggregation of a model amphiphilic peptide[J]. *Langmuir*, 2015, 31: 7590-7600.
- [50] PARK J S, KIHM K D, KIM H, *et al.* Wetting and evaporative aggregation of nanofluid droplets on CVD-Synthesized hydrophobic graphene surfaces[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 8268-8275.
- [51] LOTYA M, HERNANDEZ Y, KING P J, *et al.* Liquid phase production of graphene by exfoliation of graphite in surfactant/water solutions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131: 3611-3620.
- [52] ISRAELACHVILI J N. *Intermolecular and surface forces: Revised [M]. 3rd edition.* Waltham, MA: Academic Press, 2011.
- [53] YOTSUMOTO H, YOON R H. Application of extended DLVO theory: I. Stability of rutile suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 157: 426-433.
- [54] CHANG Y I, CHANG P K. The role of hydration force on the stability of the suspension of *saccharomyces cerevisiae*-application of the extended DLVO theory[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 211: 67-77.
- [55] WU W, GIESE R F, VAN OSS C J. Stability versus flocculation of particle suspensions in water-correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory [J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 14: 47-55.
- [56] KALDASCH J, SENGE B, LAVEN J. The impact of non-DLVO forces on the onset of shear thickening of concentrated electrically stabilized suspensions[J]. *Rheologica Acta*, 2009, 48: 665-672.
- [57] BRANT J A, CHILDRESS A E. Membrane-colloid interactions: Comparison of extended DLVO predictions with AFM force



- measurements[J]. *Environmental Engineering Science*, 2002, 19: 413-427.
- [58] YIN T H, YANG Z H, LIN M Q, *et al.* Aggregation kinetics and colloidal stability of amphiphilic Janus nanosheets in aqueous solution[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58: 4479-4486.
- [59] REZVANTALAB H, DRAZER G, SHOJAEI-ZADEH S. Molecular simulation of translational and rotational diffusion of Janus nanoparticles at liquid interfaces[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 014701.
- [60] PAULISTA N A J, FILETI E E. Impact of edge groups on the hydration and aggregation properties of graphene oxide[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2018, 122: 2578-2586.
- [61] YIN T H, YANG Z H, ZHANG F F, *et al.* Probing the impact of surface chemistry on the microscopic interactions between amphiphilic Janus nanosheets and water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59: 14344-14351.
- [62] TANG H, ZHAO Y, YANG X N, *et al.* Understanding the roles of solution chemistries and functionalization on the aggregation of graphene-based nanomaterials using molecular dynamic simulations [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 13888-13897.
- [63] MUKHOPADHYAY T K, DATTA A. Deciphering the role of solvents in the liquid phase exfoliation of hexagonal boron nitride: A molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121: 811-822.
- [64] KHARAZMI A, PRIEZJEV N V. Diffusion of a Janus nanoparticle in an explicit solvent: A molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, 142: 234503.
- [65] KHARAZMI A, PRIEZJEV N V. Molecular dynamics simulations of the rotational and translational diffusion of a Janus rod-shaped nanoparticle[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2017, 121: 7133-7139.
- [66] LUO D, ZHANG F H, DING F Z, *et al.* Interactions between amphiphilic Janus nanosheets and a nonionic polymer in aqueous and biphasic systems[J]. *Soft Matter*, 2019, 15: 7472-7478.
- [67] LUO D, WANG F, CHEN J F, *et al.* Poly(sodium 4-styrenesulfonate) stabilized Janus nanosheets in brine with retained amphiphilicity[J]. *Langmuir*, 2018, 34: 3694-3700.
- [68] FERNANDEZ-RODRIGUEZ M A, RODRIGUEZ-VALVERDE M A, CABRERIZO-VILCHEZ M A, *et al.* Surface activity of Janus particles adsorbed at fluid-fluid interfaces: Theoretical and experimental aspects[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2016, 233: 240-254.
- [69] KUMAR A, PARK B J, TU F Q, *et al.* Amphiphilic Janus particles at fluid interfaces[J]. *Soft Matter*, 2013, 9: 6604-6617.
- [70] TANAKA T, OKAYAMA M, MINAMI H, *et al.* Dual stimuli-responsive "mushroom-like" Janus polymer particles as particulate surfactants [J]. *Langmuir*, 2010, 26: 11732-11736.
- [71] JIANG S, GRANICK S. Janus balance of amphiphilic colloidal particles[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127: 161102.
- [72] BINKS B P, FLETCHER P D I. Particles adsorbed at the oil-water Interface: A theoretical comparison between spheres of uniform wettability and "Janus" particles[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 4708-4710.
- [73] FARAUDO J, FERNANDO B. Stability of particles adsorbed at liquid/fluid interfaces: Shape effects induced by line tension[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2003, 118: 6518-6528.
- [74] FARAUDO J, BRESME F. Interplay between thermodynamics and geometry in the adsorption of non-spherical nanoparticles at liquid/liquid interfaces[J]. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, 2004, 29: 397-404.
- [75] BRESME F, OETTEL M. Nanoparticles at fluid interfaces[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2007, 19: 413101.
- [76] NONOMURA Y, KOMURA S, TSUJII K. Adsorption of disk-shaped Janus beads at liquid-liquid interfaces[J]. *Langmuir*, 2004, 20: 11821-11823.
- [77] CREIGHTON M A, OHATA Y, MIYAWAKI J, *et al.* Two-dimensional materials as emulsion stabilizers: Interfacial thermodynamics and molecular barrier properties[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 3687-3696.
- [78] RAZAVI S, LIN B H, LEE K Y C, *et al.* Impact of surface amphiphilicity on the interfacial behavior of Janus particle layers under compression[J]. *Langmuir*, 2019, 35: 15813-15824.
- [79] RAZAVI S, KOPLIK J, KRETZSCHMAR I. The effect of capillary bridging on the Janus particle stability at the interface of two immiscible liquids[J]. *Soft Matter*, 2013, 9: 4585-4589.
- [80] FERNANDEZ-RODRIGUEZ M A, SONG Y, RODRÍGUEZ-VALVERDE M Á, *et al.* Comparison of the interfacial activity between homogeneous and Janus gold nanoparticles by pendant drop tensiometry[J]. *Langmuir*, 2014, 30: 1799-1804.
- [81] LENIS J, RAZAVI S, CAO K D, *et al.* Mechanical stability of polystyrene and Janus particle monolayers at the air/water interface[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 15370-15373.
- [82] RAZAVI S, HERNANDEZ L M, READ A, *et al.* Surface tension anomaly observed for chemically-modified Janus particles at the air/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 558: 95-99.
- [83] WEI P R, LUO Q M, EDGEHOUSE K J, *et al.* 2D particles at fluid-fluid interfaces: Assembly and templating of hybrid structures for advanced applications[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10: 21765-21781.
- [84] REZVANTALABA H, SHOJAEI-ZADEH S. Capillary interactions between spherical Janus particles at liquid-fluid interfaces[J]. *Soft Matter*, 2013, 9: 3640-3650.
- [85] BRADLEY L C, CHEN W H, STEBE K J, *et al.* Janus and patchy colloids at fluid interfaces[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2017, 30: 25-33.
- [86] XIANG W J, ZHAO S L, SONG X Y, *et al.* Amphiphilic nanosheet self-assembly at the water/oil interface: Computer simulations[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19: 7576-7586.
- [87] RUHLAND T M, GRÖSCHEL A H, BALLARD N, *et al.* Influence of Janus particle shape on their interfacial behavior at liquid-liquid interfaces[J]. *Langmuir*, 2013, 29: 1388-1394.
- [88] YIN T H, YANG Z H, ZHANG F F, *et al.* Assembly and mechanical response of amphiphilic Janus nanosheets at oil-water interfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 214-221.
- [89] JI X Y, ZHANG Q, QU X Z, *et al.* Poly(ionic liquid) Janus nanosheets towards dye degradation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 21877-21880.