第37卷第4期
2021年4月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.37 No.4
653-660

具有双亲特性的水相哑铃型SiO_2纳米粒子的制备

贾新利[1] 罗健辉[2,3] 王平美[2,3] 何玫莹[1] 王乙涵[1] 肖沛文[2,3] 江 波*[,1]

([1]四川大学化学学院,绿色化学与技术教育部重点实验室,成都 610064)

([2]中国石油天然气股份有限公司勘探开发研究院,北京 100083)

([3]中国石油天然气股份有限公司纳米化学重点实验室,北京 100083)

摘要: 以纳米SiO_2水溶胶为原料,3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)和3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)为改性剂,在水基环境下分别对SiO_2纳米粒子进行改性,得到了具有亲水特性的APTES改性SiO_2粒子和具有亲油特性的CPTES改性SiO_2粒子水溶胶。2种粒子按不同比例混合,利用接枝在SiO_2粒子表面氨基和氯丙基的取代反应,使得2种具有亲水/亲油特性的改性SiO_2纳米粒子偶联,制备了粒径为40~50 nm的哑铃型SiO_2纳米粒子。并通过透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、X射线光电子能谱(XPS)以及动态光散射(DLS)等方法对其进行了系统表征。结果表明,2种粒子成功偶联形成了具有哑铃型结构的水相SiO_2纳米粒子,该粒子两面具有不同的亲水性,粒径近似等于APTES改性SiO_2粒子和CPTES改性SiO_2粒子的粒径之和。

关键词: 哑铃型SiO_2纳米粒子; 硅烷偶联剂; 表面改性; 水相制备

中图分类号: O611.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4861(2021)04-0653-08

DOI: 10.11862/CJIC.2021.061

Synthesis of Dumbbell-like SiO_2 Nanoparticles with Amphiphilic Properties in Aqueous Phase

JIA Xin-Li[1] LUO Jian-Hui[2,3] WANG Ping-Mei[2,3] HE Mei-Ying[1]

WANG Yi-Han[1] XIAO Pei-Wen[2,3] JIANG Bo*[,1]

([1]*Key Laboratory of Green Chemistry & Technology, Ministry of Education, College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu* 610064, *China*)

([2]*Research Institute of Petroleum Exploration & Development* (*RIPED*), *Petro China, Beijing* 100083, *China*)

([3]*Key Laboratory of Nano Chemistry* (*KLNC*), *Petro China, Beijing* 100083, *China*)

Abstract: Anisotropic SiO_2 nanoparticles with dumbbell-like structure were prepared from nano SiO_2 hydrosol in aqueous phase by a simple chemical process. Nano SiO_2 hydrosol were previously modified with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES) and 3-chloropropyl triethoxysilane (CPTES), respectively. The APTES and CPTES modified SiO_2 hydrosol were then mixed with different proportions, the SiO_2 nanoparticles coupled to form dumbbell-like particles with a particle size of about 45 nm via the reaction of amine group and chloropropyl groups grafted on the surface of silica. The morphology, structure and chemical performance of SiO_2 nanoparticles were systematically characterized by transmission electron microscopy (TEM), Fourier transform infrared (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and dynamic light scatering (DLS). As a result, the dumbbell-like SiO_2 nanoparticles with different hydrophilicity on both sides were successfully prepared, and the particle size was approximately equal to the sum of the particle size of APTES modified SiO_2 particles and CPTES modified SiO_2 particles.

Keywords: dumbbell-like SiO_2 nanoparticles; silane coupling agent; surface modification; aqueous phase

收稿日期:2020-10-17。收修改稿日期:2021-01-07。

中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(No.2018A-0907)资助。

*通信联系人。E-mail:jiangbo@scu.edu.cn

0 引 言

各向同性粒子因功能单一性而限制了其在很多研究领域的应用，而在粒子的2个半球表面具有不同组成或物理化学性质的各向异性粒子可以弥补这些缺陷，这种各向异性粒子被称为Janus粒子[1-2]。“Janus”源自古罗马门神，其有2个相反方向的面孔，一面代表过去，另一面代表未来。最早认识到这种粒子潜力和重要性的是诺贝尔奖得主Pierre-Gilles de Gennes，他在1991年的诺贝尔奖演讲“软物质”中第一次提出了“Janus particles”的概念[3-5]，此后这类粒子蓬勃发展。Janus粒子多用来描述那些具有各向异性，粒子的2个半球表面具有不同化学性质的微粒，其创新性的制备方法主要有：平面半掩蔽法、自上而下组装法、相分离法、微流体法和 Pickering乳液法[6-9]。Janus粒子形貌多样，如棒状、蘑菇形、雪人形、哑铃形和半树莓形[10-14]等。由于Janus纳米粒子具有独特的物理化学性质，如光学、磁性、催化、电性等，国内外学者进行了广泛研究。

Bas等通过相分离法合成了粒径为500 nm的哑铃状胶体[15]。Nagao等采用模板辅助法在水相制备了具有可移动内核的空心非对称二氧化硅哑铃型粒子，粒径约为500 nm[16]。研究者在有机相中合成了Janus Au-Fe_3O_4哑铃型纳米晶体(<20 nm)[17]，在乙醇相中通过无连接剂法合成了粒径约为200 nm的哑铃型Janus Au有机二氧化硅纳米粒子[18-20]。此外，通过两步种子乳液聚合，在有机相中制备了另一种直径为500 nm的均匀哑铃型纳米粒子[21]，其他研究人员也报道了在油水两相利用微流控技术制备了哑铃型智能凝胶颗粒(约400 μm)[22]。最近，罗键辉等[23]分别使用2种不同的含有环氧和氨基的硅烷偶联剂，对制备的SiO_2纳米粒子在有机相中进行表面改性，然后通过环氧与氨基的温和反应，制备了直径为30 nm的双亲性哑铃型SiO_2纳米粒子，然而，环氧基团在水相中是化学不稳定的，限制了该方法在水相的扩展。

水相双亲SiO_2纳米粒子在石油化工领域以及表面活性剂体系具有广泛的用途，如在纳米驱油技术方面用于水驱采油，提高水相对油相的携带能力，减少剩余油，大幅度提高采收率[24]。还可作为压裂液的添加剂使用，通过减弱压裂液分子间和分子外的不同作用力，改善裂缝局部油流环境，进而使微小孔隙中的原油易于流动，促进原油从致密储集层渗流到裂缝并采出[25]。此外，这种双亲SiO_2纳米粒子在油-水界面较各向同性粒子的稳定性高，表现出表面活性剂的性质，故可作为稳定剂制备相应的油/水乳液[23,26]。因此，我们以商品化的纳米SiO_2水溶胶为原料，在单纯的水基环境中利用溶胶-凝胶的工艺，选用3-氯丙基三乙氧基硅烷(CPTES)代替含环氧基的硅烷偶联剂去改性SiO_2纳米粒子，其与水相中含氨基的SiO_2纳米粒子偶联得到了具有两亲性的哑铃型SiO_2纳米粒子。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

所用试剂有纳米SiO_2水溶胶(S3015，pH=8，30%固含量，粒径约为21 nm，浙江宁逵化工有限公司)、3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES，成都科龙化工试剂厂)、CPTES(成都瑞思化工产品有限公司)。实验用水为自制去离子水。

利用傅里叶红外光谱测试仪(Bruker Tensor 27，Germany)在透过模式下对改性前后的SiO_2纳米粒子进行测试，采用KBr压片法；采用热重分析仪(TGA日本津岛)测定样品的TG曲线，以此计算硅烷偶联剂在SiO_2表面的接枝率；利用英国Malvern公司的纳米粒度与ζ电位分析仪(Malvern Zetasizer Nano ZS90)分析样品的粒径以及ζ电位；利用透射电子显微镜(TEM，FEI Tecnai G2 F20)对样品的微观形貌进行分析，采用多孔碳包覆铜栅栏，加速电压200 kV；利用静态水接触角测量仪(Krüss，DSA100，Germany)测量不同SiO_2纳米粒子的水接触角，液滴体积为3 μL；采用X射线光电子能谱仪(XPS，XSAM 800)对样品表面化学元素以及化学状态进行分析，单色Al *Kα*为X射线源，运行功率150 W，通过能20 eV。

1.2 APTES改性的SiO_2纳米粒子(AS)的制备

称取100 g纳米SiO_2水溶胶于玻璃试剂瓶中，控制温度为40 ℃，然后加入不同量的APTES，其中APTES的加入量为纳米SiO_2水溶胶中SiO_2质量的4%、6%、8%、10%，在40 ℃下充分搅拌4 h，之后在室温下陈化3 d，以保证加入的APTES与硅溶胶反应完全。不同量APTES改性的SiO_2纳米粒子样品分别记为4%AS、6%AS、8%AS、10%AS。

1.3 CPTES改性的SiO_2纳米粒子(CS)的制备

称取100 g纳米SiO_2水溶胶于玻璃试剂瓶中，控制温度为40 ℃，然后加入不同量的CPTES，其中CPTES的加入量为纳米SiO_2水溶胶中SiO_2质量的

4%、6%、8%、10%，在40 ℃下充分搅拌4 h，之后在室温下陈化3 d，以保证加入的CPTES与硅溶胶反应完全。不同量CPTES改性的SiO_2纳米粒子样品分别记为4%CS、6%CS、8%CS、10%CS。

1.4　哑铃型SiO_2纳米粒子的制备

称取50 g AS水溶胶于玻璃反应瓶中，然后加入等质量的CS水溶胶，在40 ℃的水浴中充分搅拌，反应4 h，然后在室温下陈化3 d，即制得具有哑铃型结构的SiO_2纳米粒子。哑铃型SiO_2纳米粒子分别命名为4%AS-4%CS、6%AS-6%CS、8%AS-8%CS、10%AS-10%CS。

2　结果与讨论

2.1　形成机理

通过一种简单的化学方法制备具有双亲特性的哑铃型SiO_2纳米粒子，其形成机理如图1所示：首先，分别以APTES和CPTES对SiO_2纳米粒子进行改性。改性剂的硅烷部分水解形成硅醇，然后与SiO_2表面的羟基发生缩合反应，得到表面含氨基和氯丙基的具有不同亲水性的2种SiO_2纳米粒子。然后，将APTES和CPTES改性的纳米SiO_2粒子水溶胶按不同比例混合，通过接枝在SiO_2表面氨基和氯丙基的反应脱去氯化氢，2个不同特性的SiO_2粒子偶联形成了具有双亲性的哑铃型SiO_2纳米粒子。

2.2　APTES和CPTES改性的SiO_2纳米粒子

不同用量的APTES和CPTES改性纳米SiO_2水溶胶后的粒径分析如图2所示。4%、6%、8%和10%AS的粒径分别约为23.10、23.61、24.12和24.52 nm(图2b)，4%、6%、8%和10%CS的粒径分别约为21.98、22.46、23.11和24.26 nm(图2c)。随着APTES和CPTES用量的增加，SiO_2粒子的粒径也有所增加，说明2种硅烷偶联剂以一薄层的形式接枝在SiO_2粒子表面。

改性前后SiO_2粒子的FT-IR谱图如图3所示，在2 975和2 882 cm^{-1}处出现了明显的吸收峰，归属于亚甲基中C—H的不对称伸缩振动和对称伸缩振动(图3d、3e)，在1 578 cm^{-1}处出现了N—H的弯曲振动吸收峰(图3d)，在688和644 cm^{-1}处出现了CH_2—Si的伸缩振动峰和C—Cl的伸缩振动吸收峰，以上结果表明以APTES和CPTES作为改性剂改性纳米

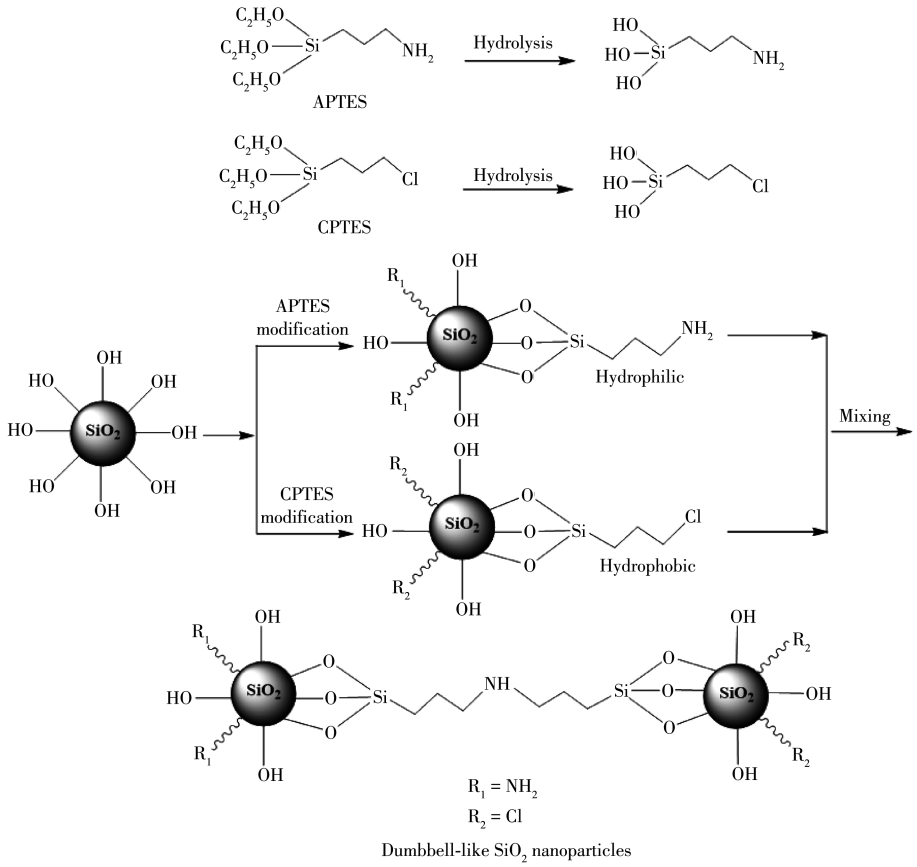
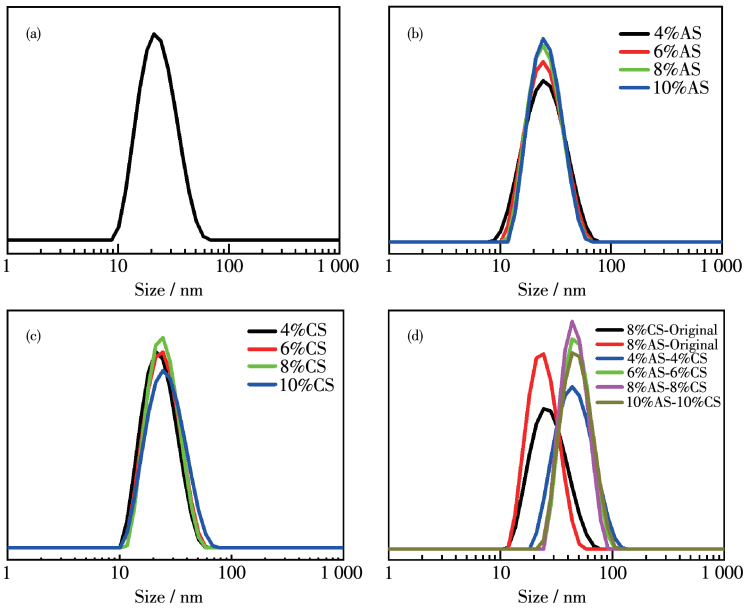


图1　哑铃型SiO_2纳米粒子的合成示意图

Fig.1　Schematic illustration of the preparation process of dumbbell-like SiO_2 nanoparticles

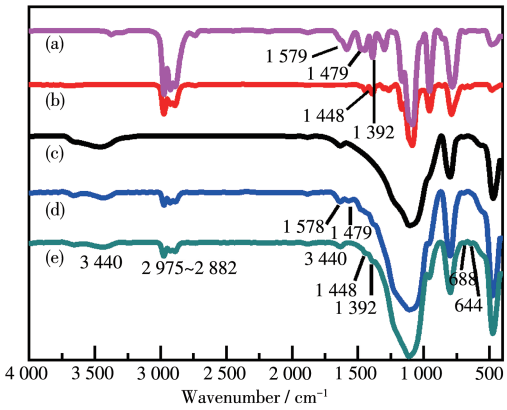


(a) Original; (b) AS; (c) CS; (d) Dumbbell-like structure and uncoupled SiO_2 nanoparticles in blank experiment

图2 不同SiO_2纳米粒子的粒径分布

Fig.2 Particle size distribution curves of various SiO_2 nanoparticles

SiO_2水溶胶时，氨基和氯丙基被成功接枝在纳米SiO_2粒子表面。此外，经过APTES和CPTES改性后，在3 440 cm^{-1}处Si—OH的特征吸收峰明显减弱，这是因为纳米SiO_2表面的Si—OH与APTES和CPTES发生了反应，导致硅表面的羟基减少。

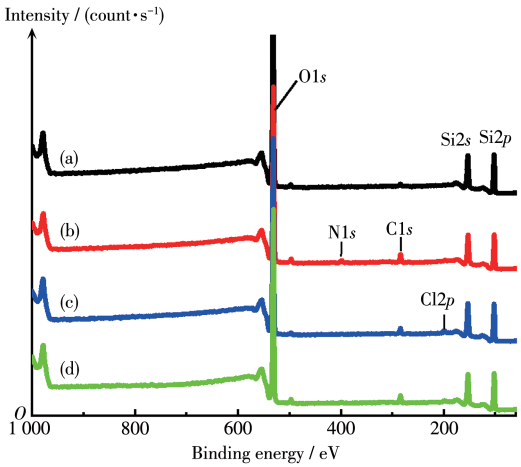


(a) APTES; (b) CPTES; (c) Original; (d) 8%AS; (e) 8%CS

图3 硅烷改性剂以及改性前后SiO_2纳米粒子的FT-IR谱图

Fig.3 FT-IR spectra of silane modifiers and SiO_2 nanoparticles before and after modification

通过XPS对APTES和CPTES改性后的SiO_2样品的表面化学组成进行了分析，如图4b所示，除了Si、O元素外，还检测到了氨丙基中的N和C元素。图4c显示了CPTES改性后样品表面Si、O、Cl和C信号的存在，和图4a相比，APTES和CPTES改性后样品中碳元素的强度也有所增加，这归因于硅烷偶联剂中丙基链段在SiO_2表面的嵌入。



(a) Original; (b) 8%AS; (c) 8%CS; (d) 8%AS-8%CS

图4 不同SiO_2纳米粒子的XPS全谱图

Fig.4 XPS survey spectra of different SiO_2 nanoparticles

APTES和CPTES改性前后SiO_2纳米粒子的TG曲线如图5所示。由图5a可知，在200 ℃以下，未经改性的SiO_2纳米粒子的失重率约为3.58%，主要为残留在粒子表面的物理吸附水的损失；在200~800 ℃之间，未经改性的SiO_2纳米粒子的失重率为3.50%，主要为SiO_2纳米粒子表面羟基减少所致，由于温度过高，加速了粒子表面每2个羟基之间的缩

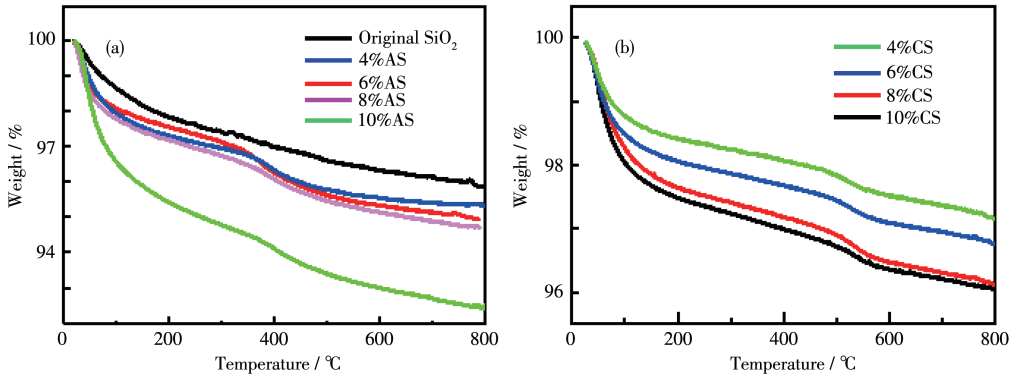


图5　未改性以及APTES和CPTES改性SiO_2纳米粒子的TG曲线

Fig.5　TG curves of the original and SiO_2 nanoparticles modified with APTES and CPTES

合-脱水过程，按照式**1**[27]可计算出水溶胶中1 g SiO_2纳米粒子表面的羟基含量(n_{OH,SiO_2})为3.89 mmol。经APTES改性后，失重率随着改性剂用量的增加而增加，该温度范围内的失重主要为SiO_2纳米粒子表面物理吸附APTES的燃烧以及化学结合的APTES从颗粒表面分解造成的。虽然已用乙醇和去离子水洗涤样品以去除物理吸附的APTES，但TGA数据表明仍然有残留的APTES存在，对应的温度区间为217~300 ℃，因此，选用300~800 ℃范围内的失重率来准确地计算APTES在SiO_2表面的接枝率(式**2**)。由表1可见，APTES的接枝率随其用量的增加而增加。图5b中CS的TG分析过程同上，其失重率和接枝率也随着CPTES用量的增加而增加。因此，TG分析表明，SiO_2纳米粒子表面大约接枝了质量分数为20%~40%的APTES和CPTES。

$$n_{OH,SiO_2} = 2n_{H_2O} = 2(w_0 - w_{final})/(100M_{H_2O}) \quad (1)$$

$$\text{Graft ratio}=m_{modifier}/m_{OH}\times 100\% \quad (2)$$

其中，w_0、w_{final}表示样品在TG过程中初始和最终状态时的质量，M_{H_2O}为水的相对分子质量，$m_{modifier}$表示接枝在SiO_2表面的硅烷偶联剂的质量，m_{OH}表示SiO_2表面所含羟基的质量。

表1　APTES和CPTES在SiO_2纳米粒子表面的接枝率(300~800 ℃)

Table 1　Graft rate of APTES and CPTES modified on SiO_2 nanoparticles (300~800 ℃)

Sample	Weight loss / %	Graft ratio / %
4%AS	2.01	30.39
6%AS	2.48	37.50
8%AS	2.55	38.56
10%AS	2.64	39.92
4%CS	1.20	18.15
6%CS	1.37	20.72
8%CS	1.65	24.95
10%CS	1.71	25.86

2.3　哑铃型SiO_2纳米粒子

如图1所示，在水相条件下，以APTES作为氨基化改性剂，向SiO_2纳米粒子表面引入氨基。然后用含卤素的硅烷偶联剂CPTES在SiO_2纳米粒子的表面引入氯丙基。最后通过氨基与氯丙基的反应脱去氯化氢，形成的$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_3$结构将两者偶联形成了哑铃型SiO_2纳米粒子。

混合后SiO_2纳米粒子的粒径近似等于AS和CS的粒径之和(表2)。例如，8% APTES改性的SiO_2纳米粒子(8%AS)的粒径约为24.12 nm，8% CPTES改性的SiO_2纳米粒子(8%CS)的粒径约为23.11 nm，当8%AS和8%CS按照质量比1∶1混合后，8%AS-8%CS的粒径约为46.95 nm，与哑铃型SiO_2纳米粒子由AS和CS偶联形成的纳米粒子粒径相符合。此外，将未改性的SiO_2水溶胶分别与8%AS水溶胶或8%CS水溶胶混合后(混合物分别记作8%AS-Orig和8%CS-

表2　哑铃型和对照实验中SiO_2纳米粒子的粒径以及多分散系数(PDI)

Table 2　Particle size and polydispersity index (PDI) of SiO_2 nanoparticles with dumbbell-like structure and in blank experiment

Sample	$D_{average}$ / nm	PDI
4%AS-4%CS	43.92±1.48	0.140±0.005
6%AS-6%CS	46.39±1.53	0.145±0.003
8%AS-8%CS	46.95±1.44	0.133±0.003
10%AS-10%CS	47.93±1.65	0.151±0.004
8%AS-Orig	23.51±1.13	0.142±0.003
8%CS-Orig	22.39±1.11	0.121±0.005

Orig)，测得2个混合物的粒径分别约为23.51和22.39 nm(图2d)，近似等于AS或CS的粒径，进一步表明未改性SiO_2纳米粒子与AS或CS未发生偶联反应，因此，哑铃型SiO_2纳米粒子的制备需要AS和CS的共同参与。

图6是不同SiO_2纳米粒子的ζ电位值。未改性SiO_2纳米粒子的ζ电位值是−32.0 mV(pH=8)，产生该负电荷的原因是去质子化的硅颗粒表面上存在较多的羟基[28]。表面接枝有氨基的8%AS的ζ电位值是−24.8 mV，而表面接枝了氯丙基的8%CS的ζ电位值是−33.1 mV，二者偶联后制备得到的哑铃型SiO_2纳米粒子的ζ电位值是−35.8 mV。与AS相比，哑铃型SiO_2纳米粒子的ζ电位值出现了明显的下降，这是由于在形成哑铃型SiO_2纳米粒子时，AS表面带正电的—NH_2基团需要和CS表面的氯丙基发生反应，反应后带正电的—NH_2基团被氯丙基消耗，故形成的哑铃型SiO_2纳米粒子的ζ电位值会降低。

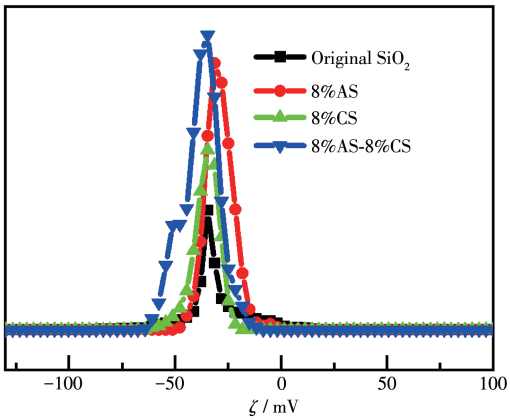
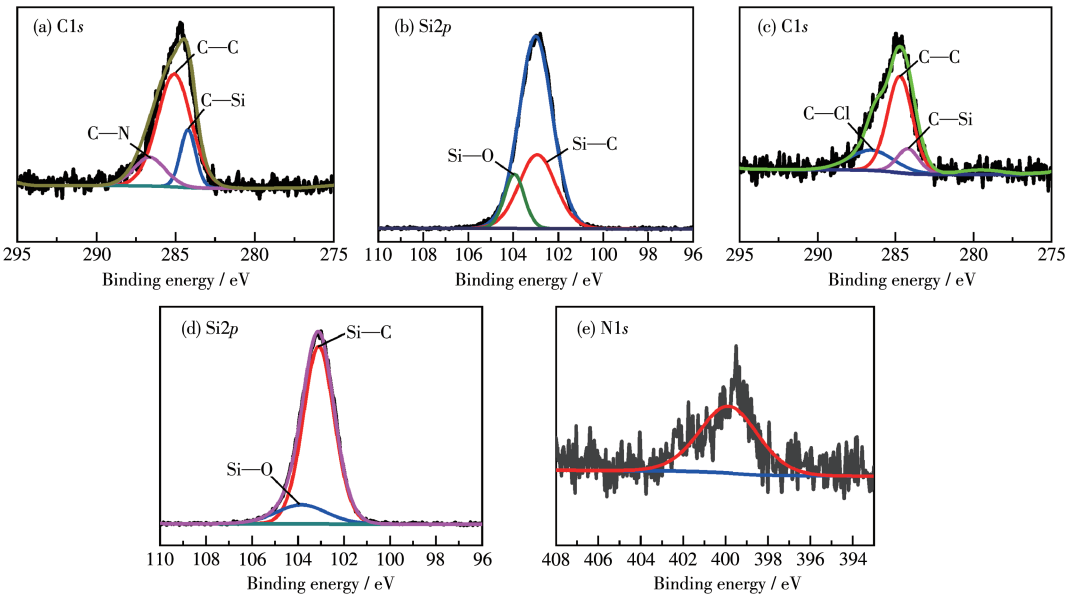


图6 不同SiO_2纳米粒子的ζ电位

Fig.6 ζ potential of various SiO_2 nanoparticles

APTES改性样品的C1*s* XPS谱图分峰拟合后在285.1、284.2和286.6 eV处出现了3个光电子峰(图7a)，分别对应于改性SiO_2纳米粒子的C—C、C—Si和C—N的光电子峰，而CPTES改性样品的C1*s* XPS谱图分峰拟合后在285.1、284.2和287.0 eV处出现的3个光电子峰分别归属于C—C、C—Si和C—Cl的光电子峰(图7c)，表明APTES和CPTES分别与SiO_2表面的羟基发生了化学反应。图7d、7e是哑铃型SiO_2纳米粒子的Si2*p*和N1*s*的XPS分峰拟合谱图。Si2*p* XPS谱图分峰拟合后出现了2个光电子峰，分别位于103.9和103 eV处，归属于Si—O和Si—C的光电子峰，与图7b相比，Si—C光电子峰的强度明显增加，这是因为形成的$(CH_2)_3$—NH—$(CH_2)_3$结构使硅表面上的C元素含量增加。N1*s*的XPS谱图(图7e)在399.8 eV处出现的光电子峰对应C—N—H化学键[29]，说明经APTES改性后硅表面的氨基与CPTES改性后硅表面的氯丙基发生了反应。

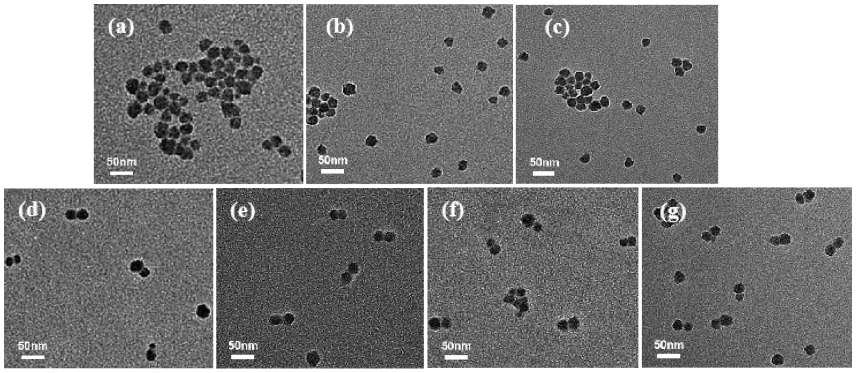
图8是SiO_2纳米粒子的TEM图。当8%AS和8%CS按不同比例混合并发生反应后(图8d~8g)，清晰地观察到了哑铃型SiO_2纳米粒子，可计算出其粒



(a, b) 8%AS; (c) 8%CS; (d, e) 8%AS-8%CS

图7 不同SiO_2纳米粒子的XPS拟合谱图

Fig.7 XPS fine spectra of various SiO_2 nanoparticles



(a) Original; (b) 8%AS-Orig; (c) 8%CS-Orig; Dumbbell-like structure: (d) 4%CS-4%AS, (e) 6%CS-6%AS, (f) 8%CS-8%AS and (g) 10%CS-10%AS

图8　不同SiO_2纳米粒子的TEM图

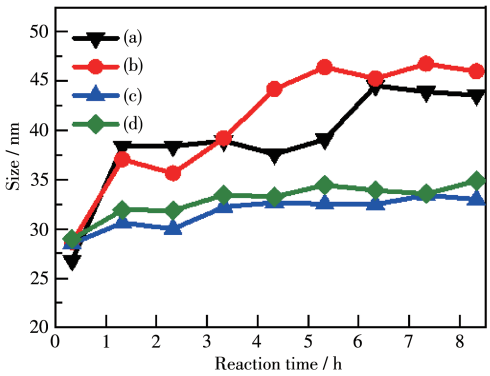
Fig.8　TEM images of various SiO_2 nanoparticles

径约为50 nm。作为空白对比实验，我们将未改性的SiO_2纳米粒子水溶胶分别与8%AS或8%CS水溶胶混合(图8b和8c)，由于体系中缺少一种反应基团，不能发生偶联反应，混合物中除小部分是团聚体外，大部分SiO_2纳米粒子是单分散的。

TEM图及粒度分析表明SiO_2纳米粒子是一对一偶联形成的哑铃型粒子。尽管SiO_2纳米粒子表面有多个反应位点，但是没有发现三球体、四球体等粒子的形成，这极可能是立体位阻效应造成的[30]。当2个SiO_2纳米粒子偶联形成更大的哑铃型粒子后，较强的立体位阻效应能够有效阻止其与其他SiO_2粒子的进一步反应，Parvole等采用表面吸附型阳离子引发剂进行乳液聚合制备SiO_2/PMMA (聚甲基丙烯酸甲酯)双球粒子时，也观察到类似的由于立体位阻的影响而不会形成多个球连接在一起的现象[13]。

为了获得理想的哑铃型SiO_2纳米粒子，2种SiO_2纳米粒子数量的理论比值应该尽可能接近于1[31]。作为比较我们也考察了2种SiO_2纳米粒子(8%AS和8%CS)质量比不为1∶1时的结构，如图9所示。当质量比为1∶1时，不管在室温还是40 ℃下反应，混合后粒子粒径随反应时间基本呈增加趋势，但分别反应4和6 h后其粒径变化不再明显，粒子粒径分别稳定在45 nm左右，反应基本结束。当质量比为0.5∶1和2∶1时(图9c、9d)，其粒径随时间的变化均比较平缓且反应一定时间后粒径基本稳定在34 nm左右，应该是部分粒子偶联形成大粒径(~47 nm)的哑铃型SiO_2纳米粒子与部分仍为未参与反应的单分散粒子(~20 nm)的混合体系的平均粒径。这也从侧面证明了三粒子或多粒子结构难以形成。

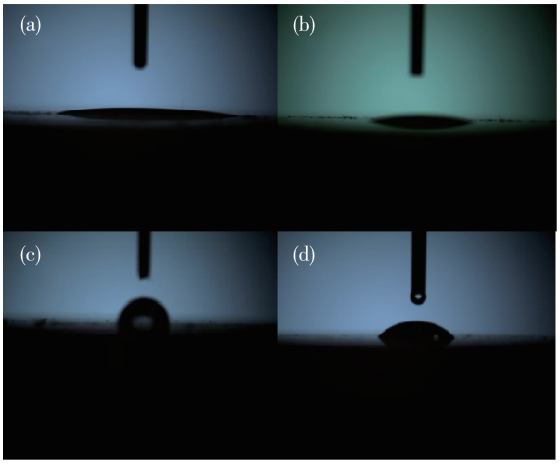
图10是改性前后和偶联后SiO_2纳米粒子的表



(a) Mass ratio of 1:1 mixing at room temperature; (b) Mass ratio of 1∶1 mixing at 40 ℃; (c) Mass ratio of 0.5∶1 mixing at room temperature; (d) Mass ratio of 2∶1 mixing at room temperature

图9　8%AS和8%CS按照不同质量比混合后水溶胶中SiO_2纳米粒子的粒径随反应时间的变化

Fig.9　Particle size of SiO_2 nanoparticles in the mixed hydrosol as a function of the reaction time



(a) Original; (b) 10%AS; (c) 10%CS; (d) 10%AS-10%CS

图10　改性前后以及偶联后SiO_2纳米粒子的水接触角

Fig.10　Water contact angles of various SiO_2 nanoparticles

面水接触角的测试结果。APTES改性后SiO_2粒子的水接触角为17°，具有亲水特性，而CPTES改性后SiO_2粒子的水接触角为92°，具有较强的疏水性。偶联后的哑铃型SiO_2颗粒的接触角接近48°，表现出APTES和CPTES改性SiO_2纳米粒子的平均疏水性，说明哑铃型SiO_2纳米粒子具有双亲特性。

3 结 论

分别用APTES和CPTES改性的SiO_2纳米粒子具有不同的亲水、亲油特性，同时APTES和CPTES赋予SiO_2粒子表面的氨基和氯丙基单独在水相中具有相当的化学稳定性。当两者混合后，存在于2种SiO_2纳米粒子上的氨基和氯丙基在温和的条件下即可发生亲核取代反应，从而将2种不同特性的SiO_2纳米粒子偶联在一起，得到水相哑铃型SiO_2纳米粒子。该哑铃型结构可以提供不对称性质，例如同一哑铃型粒子的一个球体上具有疏水性，另一个球体上具有亲水性，这为哑铃型SiO_2纳米粒子赋予了“Janus”的性质。我们提出的方法在Janus纳米颗粒的制备中简单而有效，对这类Janus纳米粒子的进一步开发应用具有重要意义。

参考文献：

[1] Schick I, Lorenz S, Gehrig D, Tenzer S, Storck W, Fischer K, Strand D, Laqual F, Tremel W. Beilstein J. *Nanotechnol.*, **2014**, **5**(1): 2346-2362

[2] Walther A, Müller A H E. *Soft Matter*, **2008**,**4**(4):663-668

[3] 双少敏, 邢洋, 周影. 山西大学学报(自然科学版), **2017**,**40**(3):577-589
SHUANG S M, XING Y, ZHOU Y. *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)*, **2017**,**40**(3):577-589

[4] De Gennes P G. *Rev. Mod. Phys.*, **1992**,**64**(3):645-648

[5] Wu Z Y, Li L, Liao T, Chen X Q, Jiang W, Luo W, Yang J P, Sun Z Q. *Nano Today*, **2018**,**22**:62-82

[6] Tran L, Lesieur S, Faivre V. *Expert Opin. Drug Discovery*, **2014**,**11**(7): 1061-1074

[7] Walther A, Müller A H E. *Chem. Rev.*, **2013**,**113**(7):5194-5261

[8] Wang Y, Guo B H, Wan X, Xu J, Wang X, Zhang Y P. *Polymer*, **2009**,**50**(14):3361-3369

[9] Lattuada M, Hatton T A. *Nano Today*, **2011**,**6**(3):286-308

[10]Wang M, Hoff A, Doebler J E, Emory S R, Bao Y. *Langmuir*, **2019**, **35**(51):16886-16892

[11]Passas-Lagos E, Schüth F. *Langmuir*, **2015**,**31**(28):7749-7757

[12]Koo H Y, Yi D K, Yoo S J, Kim D Y. *Adv. Mater.*, **2004**,**16**(3):274-277

[13]Parvole J, Chaduc I, Ako K, Spalla O, Thill A, Ravaine S, Duguet E, Lansalot M, Bourgeat-Lami E. *Macromolecules*, **2012**,**45**(17): 7009-7018

[14]Wu X F, Tian Y J, Cui Y B, Wei L Q, Wang Q, Chen Y F. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(27):9704-9708

[15]Van Ravensteijn B G P, Kegel W K. *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, **490**:462-477

[16]Nagao D, Van kats C M, Hayasaka K, Sugimoto M, Konno M, Imhof A, Van Blaaderen A. *Langmuir*, **2010**,**26**(7):5208-5212

[17]Liu F, Goyal S, Forrester M, Ma T, Miller K, Mansoorieh Y, Henjum J, Zhou L, Cochran E, Jiang S. *Nano Lett.*, **2019**,**19**(3):1587-1594

[18]Jiang S, Yan J, Whitmer J K, Anthony S M, Luijten E, Granick S. *Phys. Rev. Lett.*, **2014**,**112**(21):218301

[19]Hu H C, Ji F, Xu Y, Yu J, Liu Q P, Chen L, Chen Q, Wen P, Lifshitz Y, Wang Y, Zhang Q, Lee S T. *ACS Nano*, **2016**,**10**(8):7323-7330

[20]Tsyrenova A, Miller K, Yan J, Olson E, Anthony S M, Jiang S. *Langmuir*, **2019**,**35**(18):6106-6111

[21]Park J G, Forster J D, Dufresne E R. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**,**132** (17):5960-5961

[22]Kanai T, Nakai H, Yamada A, Masafumi F, Weitz D A. *Soft Matter*, **2019**,**15**(35):6934-6937

[23]罗健辉, 杨洁, 李远洋, 贺利鹏, 江波. 高等学校化学学报, **2018**, **39**(10):2170-2177
LUO J H, YANG J, LI Y Y, HE L P, JIANG B. *Chem. J. Chinese Universities*, **2018**,**39**(10):2170-2177

[24]Luo J H, Li Y Y, Wang P M, Xia B B, He L P, Yang B W, Jiang B. *Key Eng. Mater.*, **2017**,**727**:353-358

[25]雷群, 翁定为, 罗健辉, 张建军, 李益良, 王欣, 管保山. 石油勘探与开发, **2019**,**46**(1):139-145
LEI Q, WEND D W, LUO J H, ZHANG J J, LI Y L, WANG X, GUAN B S. *Petroleum Exploration and Development*, **2019**,**46**(1):139-145

[26]Kumar A, Park B J, Tu F, Lee D. *Soft Mater*, **2013**,**9**:6604-6617

[27]Ek S, Root A, Peussa M, Niinistö L. *Thermochim. Acta*, **2011**,**379**(1): 201-212

[28]Majewski P, Keegan A. *Appl. Surf. Sci.*, **2012**,**258**(7):2454-2458

[29]Shea J J. *IEEE Electr. Insul. Mag.*, **2003**,**19**(4):73

[30]Mori T, Okada Y, Kamiya H. *Adv. Powder Technol.*, **2016**,**27**(3):830-838

[31]Reculusa S, Poncet-Legrand C, Perro A, Duguet E, Bourgeat-Lami E, Mingotaud C, Ravaine S. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(13):3338-3344