软颗粒在液-液界面吸附及界面催化

杨恒权

山西大学化学化工学院, 太原 030006

Soft Particles at Liquid-Liquid Interfaces for Catalysis

Hengquan Yang

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, P. R. China.

Email: hqyang@sxu.edu.cn.

Published online: April 9, 2020.

软颗粒稳定的 Pickering 乳液及界面催化。

Pickering乳液是由吸附在水油两相界面上的颗粒稳定的乳状液,而这些颗粒的界面脱附往往需要很高的热力学脱附能,使得Pickering乳液具有良好的稳定性¹。相比于传统的表面活性剂稳定的乳液,颗粒在液液界面的存在不仅有效阻止了乳滴间的聚结合并,还赋予了乳液环境响应性,如pH、温度²。因此,Pickering乳液被广泛应用于医药、催化、材料、能源、食品等领域³⁻⁵。诸多颗粒被证明可以作为Pickering乳液的乳化剂,如二氧化硅纳米球、聚苯乙烯微球、碳酸钙颗粒等。除此以外,软颗粒稳定的Pickering乳液越来越引起了研究者的兴趣,而最具代表性的便是微凝胶粒子(microgel)⁶和蛋白质颗粒。

不同于硬颗粒,软颗粒在乳液界面的吸附行为更加复杂,受到颗粒的形貌和界面形变影响。近年来,香港中文大学魏涛教授课题组对于微凝胶

粒子稳定的Pickering乳液和颗粒界面行为开展了大量的研究工作⁷。然而,微凝胶由于其吸水溶胀的特性,往往只能用来制备水包油(o/w)型Pickering乳液。尽管微凝胶稳定的o/w型乳液在乳液催化应用上展现了良好的应用前景,但限制了油溶性反应物的催化反应,如酯化反应。近期,香港中文大学魏涛教授课题组联合华南理工大学和江南大学共同研究了复合粒子协同稳定的油包水(w/o)型Pickering乳液催化体系⁸,有效地解决了微凝胶粒子难以用于w/o乳液界面催化的问题。

在该方法中,他们使用了疏水性的二氧化硅纳米颗粒和具有pH响应性的微凝胶粒子,共同作为乳化剂制备出了w/o乳液。不仅如此,利用微凝胶粒子的pH响应性,还可以将脂肪酶在温和的条件下物理封装于微凝胶聚合物网络中。而在乳化的过程中,该微凝胶粒子既发挥了乳液稳定的作

用, 又将酶“固定”在水油界面上, 以达到高效界面催化的目的。此类运用复合粒子协同稳定乳液的方法有效地避免了复杂的颗粒表面改性及酶在封装过程中失活的问题, 为微凝胶在界面催化领域的应用提供了新的研究思路。

除了微凝胶粒子, 近年来基于蛋白质的软颗粒制备的Pickering乳液也被大量研究, 尤其在食品领域⁹。然而对于这类食品级软颗粒的界面催化研究却鲜有报道。华南理工大学尹寿伟教授和香港中文大学魏涛教授课题组合作报道了纯酪蛋白酸钠(NaCas)作为唯一乳化剂制备性能优异的pH响应 Pickering乳液体系¹⁰, 并证明通过简单地改变pH值便可触发100次循环, 这在任何蛋白质稳定的乳液系统中从未观察到。更重要的是, 即使在敏感和复杂的环境中, 例如饱和盐溶液(NaCl 6.1 mol·L⁻¹)或海水中, NaCas稳定的Pickering乳液也能保持其pH响应特性。

此外, 在玉米醇溶蛋白(zein)或SiO₂等常规纳米颗粒上修饰一层NaCas时, 所制备的Pickering乳液可以稳定循环10次以上。NaCas的这种独特性质可以使传统的Pickering乳液转变为pH响应的Pickering乳液。基于此, 他们将具有催化活性的金纳米团簇(Au NCs)负载到NaCas蛋白中, 成功实现了蛋白质软颗粒稳定的乳液及界面催化, 为绿色高效及可持续催化提供了新方向。

上述研究工作近期分别在 *ACS Applied Materials & Interfaces* 和 *Chemical Science* 上在线

发表^{8,10}。软颗粒在Pickering乳液的实际应用方面, 尤其是界面催化领域具有极大的应用前景。

References

- (1) Binks, B. P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 21. doi: 10.1016/S1359-0294(02)00008-0
- (2) Tang, J.; Quinlan, P. J.; Tam, K. C. *Soft Matter* **2015**, *11*, 3512. doi: 10.1039/C5SM00247H
- (3) Wu, J.; Ma, G. -H. *Small* **2016**, *12*, 4633. doi: 10.1002/sml.201600877
- (4) Xiao, J.; Li, Y.; Huang, Q. *Trends Food Sci. Technol.* **2016**, *55*, 48. doi: 10.1016/j.tifs.2016.05.010
- (5) Zou, H.; Ettelaie, R.; Yan, S.; Xue, N.; Yang, H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2020**, *36*, 1910006. [邹后兵, Rammile Ettelaie, 闫帅, 薛楠, 杨恒权. 物理化学学报, **2020**, *36*, 1910006.] doi: 10.3866/PKU.WHXB201910006
- (6) Plamper, F. A.; Richtering, W. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 131. doi: 10.1021/acs.accounts.6b00544
- (7) Kwok, M. -H.; Sun, G.; Ngai, T. *Langmuir* **2019**, *35*, 4205. doi: 10.1021/acs.langmuir.8b04009
- (8) Jiang, H.; Liu, L.; Li, Y.; Yin, S.; Ngai, T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 4989. doi: 10.1021/acsami.9b16117
- (9) Huang, X. -N.; Zhu, J. -J.; Xi, Y. -K.; Yin, S. -W.; Ngai, T.; Yang, X. -Q. *J. Agric. Food Chem.* **2019**, *67*, 9719. doi: 10.1021/acs.jafc.9b03356
- (10) Xi, Y.; Liu, B.; Jiang, H.; Yin, S.; Ngai, T.; Yang, X. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 3797. doi: 10.1039/C9SC05050G