

纳米材料中的界面现象

阮文娟, 李悦, 郭东升*

南开大学化学学院, 天津 300071

摘要: 在课程教学中融入科学前沿实例不仅可以阐明所学基本原理的实际意义, 还可以为基本原理的灵活应用提供范例, 启发学生独立思考能力。界面化学是物理化学课程中的重要学习内容, 但由于在常规尺度的多相体系中界面现象并不显著, 学生对该部分知识常有忽视。近年来纳米材料已成为国内外研究的热点。纳米材料由于其高界面分子比例而表现出更为显著的界面现象。将界面化学的基本原理应用于纳米材料的研究中, 已取得了一系列令人瞩目的成果。本文首先对附加压力、接触角等相关界面现象的基本原理进行梳理, 然后分别介绍根据这些基本原理所发展出的分子马达、光控微流控器件、液体门控技术以及超疏水表面四项科技突破。

关键词: 界面现象; 分子马达; 光控微流控器件; 液体门控技术; 超疏水表面

中图分类号: G64; O6

Interface Phenomena in Nanomaterials

Wen-Juan Ruan, Yue Li, Dong-Sheng Guo *

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: Incorporating cutting-edge scientific examples into course instruction can not only illustrate the practical significance of the fundamental principles, but also provide examples for the flexible application of these principles, inspiring students' independent thinking abilities. Interface chemistry is an important subject in physical chemistry courses, but students often overlook this part of the knowledge due to the lack of significant interface phenomena in conventional-scale multiphase systems. In recent years, nanomaterials have become a hot topic of scientific research. Nanomaterials exhibit more significant interface phenomena due to their high interface-to-volume ratio. Applying the basic principles of interface chemistry to the study of nanomaterials has led to a series of remarkable achievements. This article first reviews the related basic principles of interface phenomena such as Laplace pressure and contact angle, and then introduces four technological breakthroughs: molecular motors, photo-controlled microfluidic devices, liquid gating techniques, and superhydrophobic surfaces, developed based on these principles.

Key Words: Interface phenomena; Molecular motor; Photo-controlled microfluidic device;
Liquid gating technology; Superhydrophobic surface

界面化学是物理化学的一个分支学科, 其所研究的内容是处于热力学平衡态的两相界面的特殊性质, 并由此产生的各种界面现象。两相界面是指存在于两相之间、厚度约为几个分子大小的一薄层, 亦称界面层。当两相中的一相为气相时, 习惯于将两相界面称为表面。两相界面在多相体系中普遍存在, 但在一般条件下, 研究体系性质时可不考虑界面对体系性质的影响。这是因为对于绝大

收稿: 2023-06-05; 录用: 2023-07-05; 网络发表: 2023-07-17

*通讯作者, Email: dshguo@nankai.edu.cn

基金资助: 2021年基础学科拔尖学生培养计划2.0研究课题(20211014); 天津市首批虚拟教研室试点建设项目(化学类交叉人才培养课程建设虚拟教研室)

多数的多相体系，其分散度都非常小，处于界面层的分子的数目远小于处于体相分子的数目，因此界面层对体系性质的影响很小，完全可以忽略不计。

近年来纳米材料已成为国内外研究的热点。在纳米材料中，界面现象对体系性质所产生的影响要远比一般所观察到的宏观体系以及粗分散体系更为显著。这是因为对于纳米材料而言，由于其颗粒大小已经达到纳米级别，这时处于界面层的分子数目已经可与体相分子的数目相比较。将界面化学的基本原理应用于纳米材料的研究中，已取得一系列令人瞩目的成果。

本文将首先对界面现象的基本原理进行梳理，然后分别介绍根据这些基本原理所发展出的分子马达、光控微流控器件、液体门控技术以及超疏水表面四项科技突破。

1 界面现象基本原理

界面分子通常表现出与体相分子不同的性质。这是因为相对于体相分子所受到的均衡的作用力而言，相界面两侧不同相中的分子对界面层分子的作用力并不相同，因而使界面层分子处于不均衡的力场之中。例如对于气-液界面，虽然分子间既存在斥力，也存在引力，但是无论是液体还是气体，其表现均以引力为主。如果一个分子处于气相或液相之中，那么它同时受到周围的气/液相分子对它的引力，这些引力来自四面八方，因此相互抵消，合力为零。而对于界面上的分子，其会同时受到液体分子和气体分子对它的引力。因为液体分子的密度远大于气体，因此所表现出的作用力行为是以液体分子对该分子的引力为主。根据对称性原理，合力的方向应该是与液面垂直并指向液体内部。如果要把一个液体体相中的分子移动到液体表面，就需要克服这个合力做功，所做的功就转化为表面分子的能量。因此，相对于液体体相的分子，液体表面的分子具有更高的能量。为了表征表面分子比体相分子能量高出的程度，人们引入了比表面自由能的概念。所谓比表面自由能，是指在组成及 T 、 p 恒定的条件下，可逆地增加单位表面积所引起的体系Gibbs自由能的变化。

显然，表面能的存在提高了体系的能量，使体系不稳定。由于体系总的表面能等于比表面自由能乘以体系的总表面积，收缩表面即可起到降低表面能的作用。这种收缩表面的趋势在力学上的反映就是表面张力。表面张力是沿液面方向的拉力。可以证明表面张力与之前介绍的比表面自由能量纲相同且数值相等，一般在教材中用“ σ ”同时代表这两个量。

液体收缩表面的趋势也使其倾向于以表面暴露最小的形状——球形存在。因此通常我们会看到一些液面是弯曲的。此时对于液面上的分子而言，由于液面弯曲，其所受到的表面张力并不能完全抵消，而是产生了一个指向弯曲液面曲率中心的合力。因此，对于球形弯曲液面，其两侧存在压力差，即附加压力 p_s (或 Δp)。经推导可得：

$$p_s = \Delta p = p_l - p_g = \frac{2\sigma}{R} \quad (1)$$

式中， R 为球形液面的曲率半径，根据规定，对于凹液面 $R < 0$ ，而对凸液面 $R > 0$ 。式(1)称为拉普拉斯(Laplace)方程，因此附加压力也被称为拉普拉斯压力。

以上所讨论的是两相界面。如果体系中同时存在三相，那么体系中就会同时存在三个两相界面。例如，对于空气中固体表面的液滴，体系中就同时存在气-固、气-液以及液-固三个界面。在液滴的边缘，三个界面交汇(图1a和图1b中的O点)。接触角(或称润湿角) θ 定义为固-液界面与液-气界面在三相交点的切线的夹角。根据交点处的受力平衡，很容易获得接触角与三个界面张力 σ_{s-g} 、 σ_{s-l} 、 σ_{l-g} 之间的关系(Young方程)：

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}} \quad (2)$$

根据接触角的大小，可以描述液体对固体的润湿程度：若 $\theta < 90^\circ$ ，则认为液体能润湿固体表面(其中 $\theta = 0^\circ$ 为完全润湿)；若 $\theta > 90^\circ$ ，为不能润湿(其中 $\theta = 180^\circ$ 为完全不润湿)。值得注意的是，Young方程只适用于理想的光滑固体表面，而在实际应用中，固体表面多为粗糙表面。

接触角直接决定了液滴在固体表面上的形状。若液体能够润湿固体表面，则其在固体表面的铺展呈凸透镜状(图1a)；若不能润湿，则在固体表面的液体倾向于收缩，呈椭球状(图1b)。

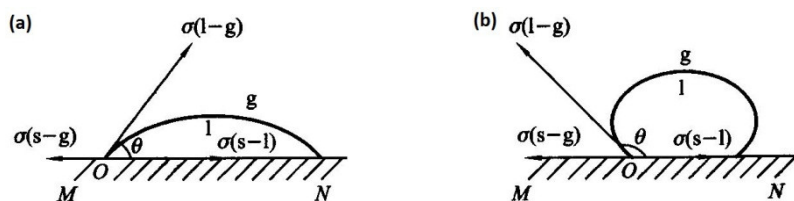


图1 润湿作用与接触角

(a) 黏附润湿；(b) 不润湿

2 基于界面现象基本原理的科研成果

利用界面现象的基本原理，研究人员获得了一系列的重要成果，例如分子马达、光控微流控器件、液体门控技术以及超疏水表面等。将这些研究成果以教学案例的形式引入课堂教学，将不仅会激发学生的学习兴趣 and 积极性，提升学习效果，还可以培养学生分析问题、解决问题的能力。以下对这几项新的科研成果以及所涉及到的相关的界面化学知识做简要介绍。

2.1 分子马达和光控微流控器件

分子马达(molecular motor)是指由生物大分子构成、利用化学能进行机械做功的纳米系统。在自然界中，几乎每一种生物过程，如肌肉收缩、物质运输、DNA复制、细胞分裂等，追踪到分子水平都是源于具有马达功能的蛋白质大分子做功推送的结果。然而对于合成分子系统，由于其偏向于随机的布朗运动，因此，用其执行定向的机械任务和可测量的工作就非常困难了。大约在150年以前，分子马达还只是空想家提出的一个概念，但是现在研究人员已经创造出可能导致微观纳米计算机诞生的分子马达。

由弯曲液面所产生的附加压力就是设计分子马达的常用原理之一。例如，英国爱丁堡大学化学系的David A. Leigh教授就利用该原理设计了一个光驱动分子马达^[1]。该研究中所使用的分子马达是一个将大环分子套在了一端为氟烷链、另一端为富马酰胺的线性分子上所构筑的轮烷(图2a)。其中氟烷链为典型的非极性组分，富马酰胺则提供光响应性能。作者将该分子马达固定在金表面上。初始时大环分子位于反式富马酰胺一端，氟烷链暴露而使界面表现为非极性界面。紫外光照射可使富马酰胺发生顺反异构。由于所形成的顺式富马酰胺与大环结合较弱，使其滑到氟烷链一端。由于氟烷链被极性大环包结，使得界面转化为极性界面。由此可通过光照控制界面的极性反转。当一极性溶剂液滴位于界面上时，用紫外光照射液滴的一端，可使该端发生铺展润湿。如图2b所示，该端的接触角减小，曲率半径增大，指向液滴内部的附加压力随之减小，而未光照一端的附加压力不变，由此导致液滴两端压力失衡，产生指向光照一端的合力。该分子马达实现了液体在固体表面上的毫米级定向传输。单层分子马达的集体运作足以驱动一微升二碘甲烷液滴沿12°的斜面向上移动。David A. Leigh教授称该装置为“为纳米计算机制造的新的发动机机械装置”。

利用表面分子的光致异构除了可实现对平面上液滴的操控，通过对器件的精巧设计，还可对毛细管中液体的流动方向进行控制，由此达到微流控的目的。微流控是一种精确控制微尺度流体的技术，其空间特征尺度在毫米至微米范围，可以用于处理体积为纳升至皮升的液体，因此在微量化学分析、生物分析、微流控反应器等领域具有重要应用价值。根据拉普拉斯方程可导出的液体在毛细管中受到的附加压力与毛细管半径成反比，据此，复旦大学俞燕蕾教授开发了一种通过光照操纵液体流动方向的微流控器件^[2]。该器件中，毛细管表面使用了含有偶氮苯单元的高分子液晶材料。偶氮苯的光致顺反异构特性使得该通道可在光照下发生形变。实验中，使用波长为470 nm的光照射，可使毛细管内径变大。如图3所示，若无光照或者对整体的光照均匀，水平的毛细管中液柱两端受到

的附加压力相等，液体不流动。当毛细管左侧的光照较强时，则左侧内径大于右侧内径，内部液体受到的左右两端的附加压力合力朝右，液体向右移动。若改变光照条件，使毛细管右侧的光照较强，液体移动方向反转向左移动。该体系实现了微米级尺度下，使用光照远程控制液体流动，并且具有可逆性。该器件在微流控技术领域具有重要意义。

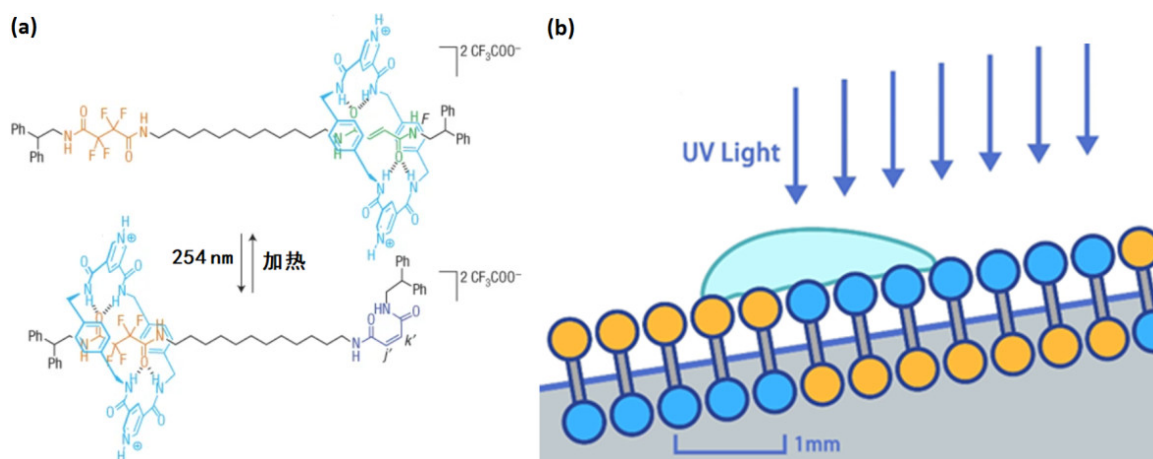


图2 附加压力驱动分子马达

(a) 分子马达结构以及光致异构; (b) 光驱动液滴移动

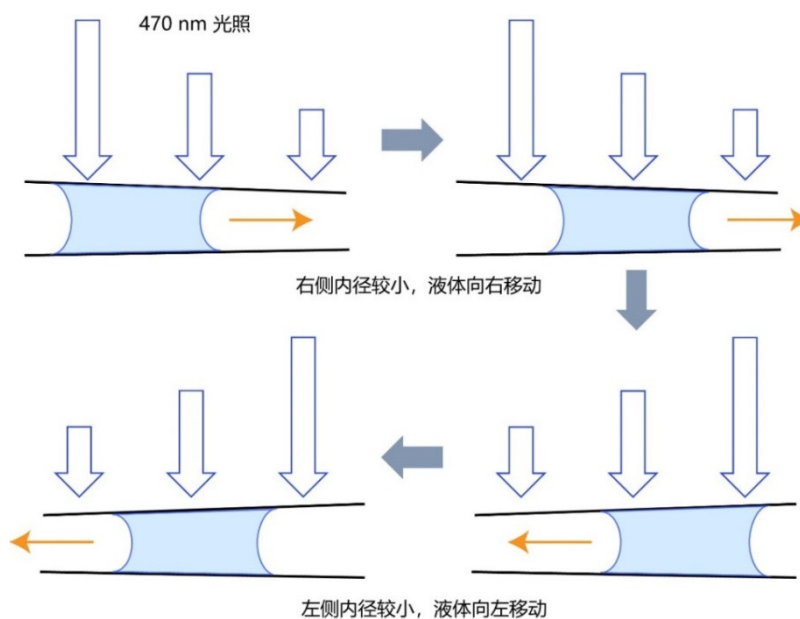


图3 光控微流控器件原理

2.2 液体门控技术

“门”的概念在传统意义上是以固体材料的形式存在的。在宏观尺度上，液体由于具有流动性而难以作为结构和功能材料来建造门。但是在微观尺度上，由于毛细作用的存在，液体可以填充并密封固体空隙，形成比较稳定的界面。所以，液体也可以作为“门”材料用来控制物质交换。相对于固体材料，液体的复合为材料带来了丰富的力学性质，如自适应、自修复、分子尺度的动态响应等。液体门是在自然界中广泛存在的现象，如植物可以控制液体填充气孔或木质部中，从而控制空气、水和微生物的交换^[3]；在动物的肺泡中液体充满了微孔，从而控制气体交换^[4]。

受此启发，厦门大学侯旭教授和哈佛大学Joanna Aizenberg教授在2015年首先提出了“液体门控机制”的概念，其原理如图4a所示^[5]。以一种强浸润的液体充满孔隙时，会使气体和液体均不能自由通过孔隙。只有当外压超过各自的临界压强 p_c 时，气体或液体才能通过。通过孔隙之后，原有的强浸润的液体仍然会吸附在介质表面。当撤去外压后，通道关闭，恢复初始状态。液体门控的临界压强可以通过拉普拉斯公式求出。当气体或液体通过液体门控时，其前端均为半球形，所以，液面的曲率半径即为孔的半径。因此需要克服的临界压强即为该弯曲界面所产生的附加压力 $2\sigma/R$ 。或者说，气/液体通过液体门控时，只能穿过半径大于 $2\sigma/\Delta p$ (Δp 为门两侧压强差)的孔隙，直径小于该孔径的孔隙保持关闭。由于气-液界面和液-液界面的表面张力不同，因此气体和液体通过的临界压力不等。

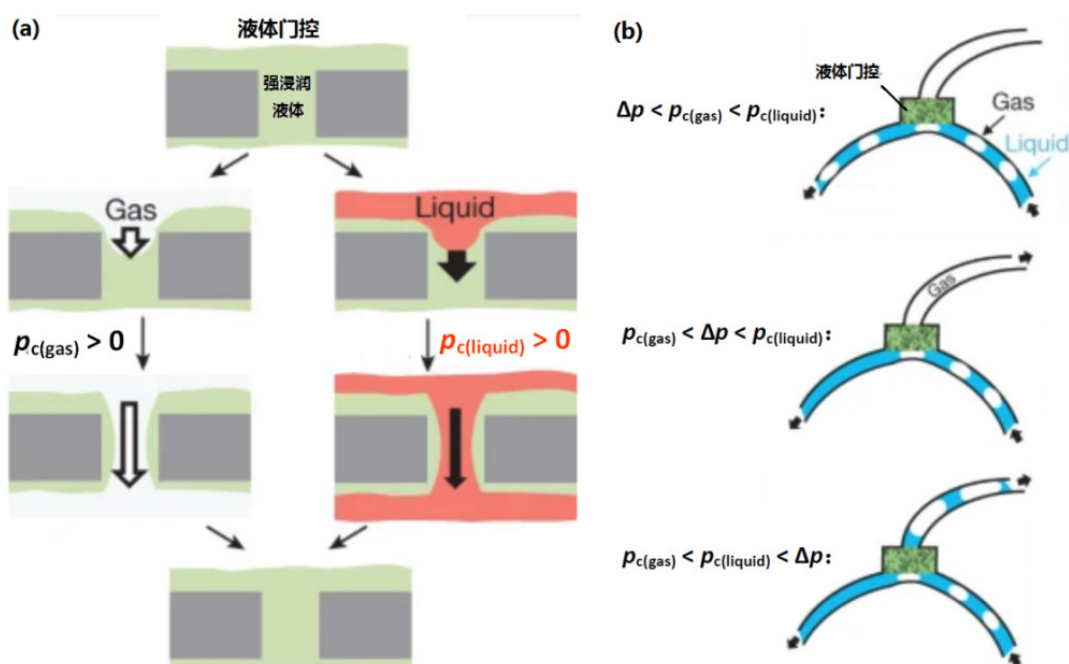


图4 (a) 液体门控原理；(b) 通过液体门控实现气液分离

基于液体门控机制可以快速简单地实现气液分离(图4b)。当膜内外压强差小于气体的临界压强时，气体和液体均无法通过“门”；当压强差介于二者的临界压强之间时，只有气体通过“门”；当压强差大于液体的临界压强时，气体和液体均能通过“门”。通过该方法可以快速实现气液分离。根据类似原理，该液体门控技术还可实现更为复杂的气-水-油三相的分离。近几年，侯旭教授团队将液体门控的理念逐步完善，在其基础上开发了多种响应性液体门控膜材料^[6]。这些材料可以在受到外部刺激时使孔隙打开或者关闭，从而实现对物质的选择性分离。

“液体门控技术”将传统膜的界面科学问题从固-液和固-气界面拓展到了固-液-液和固-液-气界面，为传统膜材料带来了优异的抗污性、节能性、稳定性和分子尺度的动态可控性。通过采用合适的新的液体门控材料，该技术已被应用于实现稳态多相分离、生物医学导管、非电可视化化学检测、可移动阀门以及远程操纵流体传输，在能源材料、环境治理、化学分析、生物医药等领域展现出广阔应用前景^[7]。“液体门控技术”与聚集诱导发光、高压无机化学、人工智能、核糖核酸疫苗等其他九项研究成果被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)评为2020年度十大新兴技术。IUPAC指出液体门控技术提高了传统膜系统的普适性，这对膜科学与技术、微流控等多个交叉学科的发展带来了里程碑式的意义。尽管液体门控技术是一项新兴技术，但已经被认为是有望迅速扩大规模，并被国际化工龙头企业所采用的变革性技术。

2.3 超疏水表面

Young方程仅适用于理想的固体表面，即组成均匀、光滑、无形变且各相同性的固体表面(图5a)。如果固体表面存在不同的组分，并且组分间以纳米尺度掺杂在一起时，液滴就会与这些组分同时接触。这时公式2中 σ_{s-g} 、 σ_{s-l} 分别为气相、液相与各固体组分纯相接触界面的平均值，但 σ_{l-g} 由于不涉及固体表面，因此不变。由此可对液滴在非纯相固体表面的接触角进行推导(以两相固体表面为例)：

$$\cos\theta^c = \frac{(f_1\sigma_{s-g,1} + f_2\sigma_{s-g,2}) - (f_1\sigma_{s-l,1} + f_2\sigma_{s-l,2})}{\sigma_{l-g}}$$

$$\cos\theta^c = f_1 \cdot \frac{\sigma_{s-g,1} - \sigma_{s-l,1}}{\sigma_{l-g}} + f_2 \cdot \frac{\sigma_{s-g,2} - \sigma_{s-l,2}}{\sigma_{l-g}}$$

$$\cos\theta^c = f_1\cos\theta_1 + f_2\cos\theta_2 \quad (3)$$

该公式即为Cassie-Baxter方程^[8]。其中 f_1 和 f_2 为组分1和组分2在表面上的覆盖度(满足归一化条件)， θ_1 和 θ_2 分别为液滴在两个组分纯相上的接触角。根据该公式，所观测到的表观接触角 θ^c 为该液滴在不同组分上接触角的平均值。特别是当组分2为气相时，公式2中的 $\sigma_{s-g,2} = 0$ (气相之间没有界面，所以没有界面张力)， $\sigma_{s-l,2} = \sigma_{l-g}$ (液相上下表面均与气相接触)，计算出的 θ_2 为 180° ，为接触角的最大值。因此根据公式3所计算出的表观接触角 θ^c 大于 θ_1 。此即超疏水表面的形成原理，该接触模型也被称为Cassie-Baxter模型(图5b)。在该模型中，液滴并未与固体表面完全接触，只是被表面上凸起的部分顶起。一般当表面的粗糙度(实际表面积与投影表面积之比)大于1.7时，液滴就会呈现出这种接触模式^[9]。

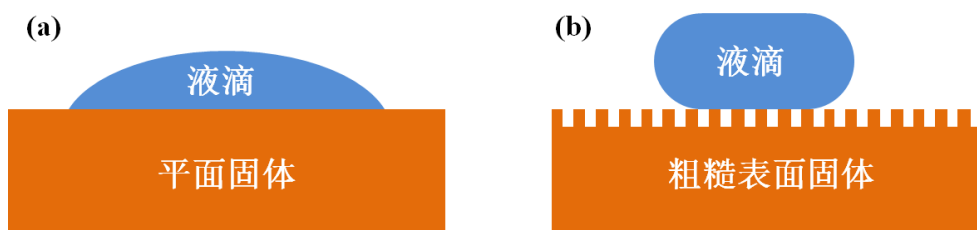


图5 (a) Young模型；(b) Cassie-Baxter模型

超疏水现象在自然界中广泛存在，如荷叶、花瓣、水蝇腿、昆虫翅膀等。例如，江雷院士课题组将水黾在水上站立和快速移动的能力归因于其腿上分级结构所产生的超疏水性^[10]。水黾腿上具有大量的定向针状刚毛(图6a)。刚毛呈针状，直径从 $3\ \mu\text{m}$ 到几百纳米不等。长度约为 $50\ \text{mm}$ ，与腿表面呈约 20° 的倾斜角度排列。在每个刚毛上都有许多精细的纳米级凹槽，形成了独特的层次结构。正因为有这种分级结构，液滴在水黾腿表面的接触角由平面的 105° 上升到 168° 。在扎入水中之前，单腿所产生的支撑力可达水黾体重的15倍。

超疏水表面具有自清洁、油水分离、防腐蚀、防冻防冰等作用，因此应用前景广阔。科研人员受自然界动植物的超疏水表面启发，设计并制备了大量超疏水表面材料。其设计思路就是使表面粗糙化，并且降低固态组分的表面覆盖度(根据公式3，降低 f_1 ，提高 f_2 可以起到升高 θ^c 的作用)。例如芬兰埃斯波阿尔托大学Robin Ras教授团队和电子科技大学邓旭教授团队通过构造不同长度尺度上的分级表面的方法在多种基底上实现稳固的超疏水性^[11]。该研究中，作者通过光刻方法在基底上形成微米级倒金字塔形空腔，作为结构框架，然后在其中结合氟化二氧化硅纳米簇的涂层(图6b)。其中氟化二氧化硅纳米簇提供超疏水性，而微米级的框架则起到盔甲的作用，防止其包围的纳米结构被大于框架尺寸的磨料去除。所构筑的表面即使在砂纸和锋利的钢刀片磨损后，其超疏水性仍得以保持($> 150^\circ$)。

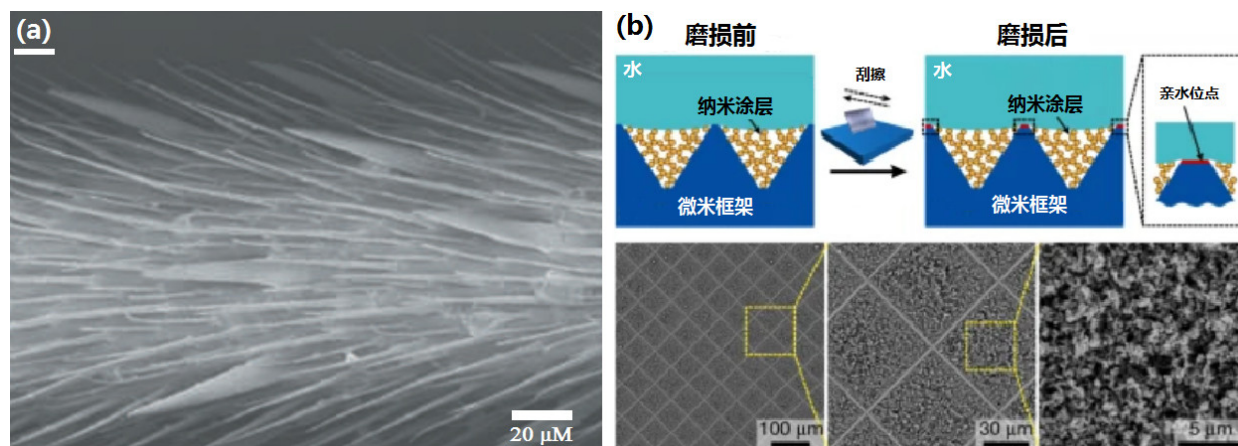


图6 (a) 水龟腿的微刚毛结构; (b) 人造具有分级结构的疏水表面

3 结语

由于纳米材料具有高的界面分子比例, 界面现象对其产生的影响远较宏观物体更为显著。利用界面所产生的附加压力以及浸润等现象, 科研人员已实现了分子马达、光控微流控器件、液体门控技术以及超疏水表面的构筑。这些研究成果为基础知识在科学前沿中的实际应用提供了良好范例。

参 考 文 献

- [1] Berná, J.; Leigh, D. A.; Lubomska, M.; Mendoza, S. M.; Pérez, E. M.; Rudolf, P.; Teobaldi, G.; Zerbetto, F. *Nat. Mater.* **2005**, *4* (9), 704.
- [2] Liu, Q.; Liu, Y.; Lv, J.-A.; Chen, E.; Yu, Y. *Adv. Intell. Syst.* **2019**, *1* (6), 1900060.
- [3] Stroock, A. D.; Pagay, V. V.; Zwieniecki, M. A.; Michele Holbrook, N. *Annu. Rev. Fluid Mech.* **2014**, *46* (1), 615.
- [4] Peleg, O.; Lim, R. Y. H. *Biol. Chem.* **2010**, *391* (7), 719.
- [5] Hou, X.; Hu, Y.; Grinthal, A.; Khan, M.; Aizenberg, J. *Nature* **2015**, *519* (7541), 70.
- [6] Wang, S.; Zhang, Y.; Han, Y.; Hou, Y.; Fan, Y.; Hou, X. *Acc. Mater. Res.* **2021**, *2* (6), 407.
- [7] Yu, S.; Pan, L.; Zhang, Y.; Chen, X.; Hou, X. *Pure Appl. Chem.* **2021**, *93* (12), 1353.
- [8] Cassie, A. B. D.; Baxter, S. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, *40*, 546.
- [9] Li, X.-M.; Reinhoudt, D.; Crego-Calama, M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (8), 1350.
- [10] Gao, X.; Jiang, L. *Nature* **2004**, *432* (7013), 36.
- [11] Wang, D.; Sun, Q.; Hokkanen, M. J.; Zhang, C.; Lin, F.-Y.; Liu, Q.; Zhu, S.-P.; Zhou, T.; Chang, Q.; He, B.; *et al.* *Nature* **2020**, *582* (7810), 55.