



Research  
Material Science and Engineering—Review

## Pickering 乳液的发展趋势——颗粒形态及其应用

Danae Gonzalez Ortiz<sup>a</sup>, Celine Pochat-Bohatier<sup>a</sup>, Julien Cambedouzou<sup>a,b</sup>, Mikhael Bechelany<sup>a,\*</sup>,  
Philippe Miele<sup>a,c,\*</sup>

<sup>a</sup> Institut Européen des Membranes, IEM UMR 5635, Univ Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier 34095, France

<sup>b</sup> ICSM, CEA, CNRS, ENSCM, University of Montpellier, Marcoule 30207, France

<sup>c</sup> Institut Universitaire de France (IUF), Paris 75231, France

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 May 2019

Revised 12 June 2019

Accepted 1 September 2019

Available online 15 February 2020

#### 关键词

Pickering 乳液

颗粒形态

二维纳米颗粒

光催化

水过滤

### 摘要

近年来, Pickering 乳液因其易于制备和强稳定性的特点引起了人们的广泛关注。与经典乳液不同, 在 Pickering 乳液中, 位于液体界面处的固体微粒或纳米颗粒被用作稳定剂, 而不是表面活性剂, 从而增加了液滴的寿命。此外, 与由表面活性剂稳固的乳液相比, Pickering 乳液具有更高的稳定性、更低的毒性和刺激反应性。因此, 它们可以被认为具有广泛用途的理想成分, 如光催化和新材料的制备。此外, 纳米颗粒的形貌对 Pickering 乳液的稳定性及其潜在利用率有很大的影响。在本文中, 我们回顾了近年来关于 Pickering 乳液的一些研究成果, 重点介绍了纳米颗粒的形态, 如立方体、椭球体、纳米片、球体、圆柱体、棒状、花生状, 如何影响这种乳液的类型和稳定性, 以及它们在抗菌活性、蛋白质识别、催化、光催化和水净化等不同领域的应用。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

## 1. 引言

Ramsden [1]和Pickering [2]是20世纪初首先识别和描述Pickering乳液的人。这些胶体悬浮液的稳定性是通过使用固体颗粒(因此其又被称为固体稳定乳液)代替有机表面活性剂和聚合物来实现的。在经典乳液中, 两亲性化合物的吸附改变了两相的界面性质, 从而保证了系统的稳定性。在Pickering乳液中, 固体颗粒在液体间界面的吸附应形成一种限制液滴之间合并(聚结)的障碍。

固体颗粒只有经过两相部分润湿(即双重润湿)才

能被吸附在油-水界面上。固体颗粒的吸附会导致高能油-水界面表面的减少。这是促使颗粒在界面上转移的驱动力之一。我们在能量表达中必须考虑不同的因素, 包括颗粒与油和颗粒与水相之间的界面。依据颗粒相对润湿性, Pickering乳液可被分成两类: ①由亲水颗粒稳定的水包油型(O/W)乳液; ②由疏水颗粒稳定的油包水型(W/O)乳液。

尽管固体颗粒相对于表面活性剂基乳液更具优势(如具有更高的稳定性和更低的毒性), 但近年来有关Pickering乳液的研究数量明显增加, 因为这些乳液在新的、不同的应用领域都具有潜在价值(图1), 特别是在

\* Corresponding author.

E-mail address: [Mikhael.bechelany@umontpellier.fr](mailto:Mikhael.bechelany@umontpellier.fr) (M. Bechelany), [Philippe.miele@umontpellier.fr](mailto:Philippe.miele@umontpellier.fr) (P. Miele)

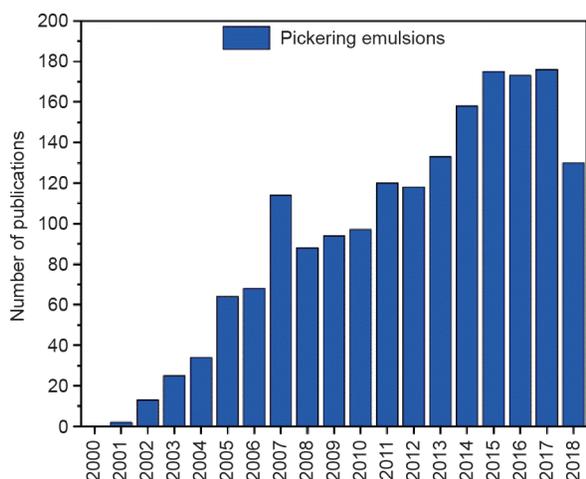


图1. 从Pickering乳液的首次描述开始，每年带有关键词“Pickering乳液”的出版物数量（2000—2018年）。

工业领域，如食品技术[3]、化妆品[4]、石油回收[5]和最近的药物输送[6]。许多类型的有机[7-9]和无机固体颗粒均可用作Pickering乳化剂。稳定颗粒的主要特征是它的双重润湿性、形态（尺寸和形状）以及浓度[10]。本文将重点讨论无机颗粒。

先前关于Pickering乳液的综述性文章已经对Pickering乳液的制备和性能、Pickering乳液的稳定性如何受到影响，以及使用Pickering乳液可以制备什么材料进行过描述。例如，Aveyard等[11]重点研究了仅由吸附在油-水界面上的固体颗粒稳定的Pickering乳液，该固体颗粒是具有良好表面控制性质的二氧化硅纳米颗粒。他们还扩展了Levine等[12]基于由单分散球形颗粒紧密堆积而成的单层膜包围的液滴乳化所需的自由能的分析。这些研究人员主要研究了乳化过程中吸附在液滴界面上颗粒周围三相接触角内的线张力自由能的潜在影响。正线张力（即便很小）可能导致颗粒吸附的正自由能，特别是在接触角小于或大于 $90^\circ$ 时。相反，负线张力可能导致负自由能，主要是在接触角接近 $90^\circ$ 时。该效应是颗粒半径的函数，并且较小的颗粒具有较高的效应[12]。Binks和Horazov [13]出版了一本关于颗粒在平面界面上的行为的书。他们描述了颗粒单层结构和动力学的模拟和理论方法，并试图解释颗粒如何有助于油-水的润湿性。

Hunter等[14]评估了影响颗粒稳定泡沫和颗粒稳定乳液的稳定性的主要因素，以确定泡沫体系与乳液之间的异同。Toor等[15]讨论了不同材料，如纳米颗粒、纳米棒和纳米片，在流体界面上的自组装。他们发现，在流体界面上，自组装会受到纳米材料形状的影响，并且

纳米颗粒界面组装主要是由界面能的降低驱动的。通过控制块体颗粒浓度，他们制备了不同方向各向异性纳米颗粒。单壁碳纳米管（SWCNT）在不相容液相之间的偏析使得柔性电子薄膜的制备得以实现，从而产生多孔SWCNT/聚合物复合泡沫。此外，原子级氧化石墨烯（GO）薄片在流体界面上的组装可以代表一种用于电子应用的制备石墨烯薄膜的新方法[15]。

一些研究还报道了纳米颗粒在液-液界面自组装方面的进展[16,17]。事实上，纳米颗粒可以通过调节其界面性质、表面特征及尺寸来操纵。界面能的降低促进了纳米颗粒在液-液界面上的偏析，从而为纳米颗粒结构的制备提供了合适的模板。在液-液界面上的纳米颗粒自组装为新型软材料，如结构化液体的设计和制备提供了新的见解[18]。

Chevalier和参考文献[19]回顾了Pickering乳液的基本物理化学特征，如液滴尺寸、乳液稳定性和流变能力。他们还研究了适用于特定用途的用于控制固体稳定乳液制备的关键参数的方法，如药物输送或多孔材料制造。Schrade等[20]总结了利用多相聚合法生产Pickering型纳米颗粒的进展，以及这些方法在制备乳液、微乳液、分散液和悬浮液方面的应用。Tang等[21]对Pickering乳液系统以及其潜在应用进行了全面的研究，该系统能够对不同的外部触发物作出反应。Wu和Ma [22]描述了如何制备Pickering乳液，并对生产均匀尺寸乳液液滴的技术进行了重点介绍。他们还对微颗粒和纳米颗粒的特性如何影响Pickering乳液的生产和特性以及这些乳液的生物学应用进行了讨论。Yang等[23]重点研究了用作乳化剂的常用固体颗粒，如黏土、壳聚糖和碳纳米管（CNT）。他们还区分了由乳液制备的三种不同类型的材料，即微球、微粒和詹纳斯颗粒。最后，Yang等描述了由Pickering乳液系统生产的材料的生物学、化学和物理应用。

然而，迄今为止，关于颗粒形态对Pickering乳液生产的影响以及目前Pickering乳液的应用，都没有相关论述。本文我们描述了用作稳定剂的颗粒的不同形貌，其中重点分析了二维（2D）材料。这类特殊材料由于其直接参与乳液稳定和发挥分子屏障的作用而具有某些优势。首先，我们将描述影响乳液稳定性和失稳机理的不同因素。接下来，我们将列出用于稳定Pickering乳液的不同颗粒的形貌。最后，我们将总结Pickering乳液作为活性体系的不同应用。

## 2. 乳液稳定性和失稳机理

### 2.1. 乳液类型

在颗粒稳定乳液中，乳液类型的选择是由其润湿性决定的，并且用接触角进行量化。根据班克罗夫特规则，亲水颗粒（即通过水相测量，接触角小于 $90^\circ$ 的颗粒）能更好地稳定O/W乳液。相反，疏水颗粒（即接触角大于 $90^\circ$ 的颗粒）更适合于稳定W/O乳液（图2）。被水或油充分润湿的颗粒仍分散在该相内，且无法形成乳液[24]。“分散相”一词是指液滴形成的液体，而“连续相”一词是指液滴之间相互分离的液体。

根据班克罗夫特规则，在混合相同体积的油与水时，具有长期稳定性的乳液将优先形成。通过调节分散相和连续相之间的体积比，我们可以改变所形成乳液的类型。当体积比极高时，乳液将经历“突变转相”[25,26]，并且由于它是一个非首选的乳液，所以其不稳定且无法聚结[12]。公式（1）用于量化从油-水界面置换一个颗粒所需的能量。

$$\Delta E = \pi r^2 \gamma_{O/W} [1 - |\cos(\theta)|]^2 \quad (1)$$

式中， $r$ 是颗粒半径； $\gamma_{O/W}$ 表示油-水界面张力； $\theta$ 是三相的接触角（通常由水相定义）[27,28]。

完全柔性颗粒和刚性颗粒在界面上的吸附作用取决于油-水界面、油-颗粒界面和水-颗粒界面的表面张力，

即 $\gamma_{O/W}$ 、 $\gamma_{O/P}$ 和 $\gamma_{W/P}$ 。柔性于刚性颗粒，柔性颗粒是更好的乳化剂，因为它们在流体界面上可以拉伸。与刚性颗粒相比，这种变形增强了吸附作用。此外，柔性颗粒可以扩散并能覆盖比刚性颗粒更大的油-水界面面积[29]。

### 2.2. 乳液稳定性

固体颗粒作为乳化剂的有效性主要取决于其润湿性和形貌。附加的关键参数是油的性质、颗粒浓度、相体积分数以及制造过程中的添加顺序。

#### 2.2.1. 润湿性

颗粒在油-水界面上的吸附受其疏水性的强烈影响，而疏水性又取决于油-水界面接触角。固体颗粒在油-水界面的润湿性将决定Pickering乳液的类型（O/W型或W/O型）。事实上，主要的润湿颗粒的液体将是连续相，而另一种液体则是分散相。一般情况下，接触角为 $15^\circ < \theta < 90^\circ$ 的颗粒应稳定O/W乳液，而接触角为 $90^\circ < \theta < 165^\circ$ 的颗粒应稳定W/O乳液[30]。颗粒润湿性可以通过表面功能化进行定制。

有研究人员已经通过使用二氧化硅颗粒研究了润湿性对乳液稳定性的影响。例如，Binks和Lumsdon [31]使用了球形二氧化硅颗粒以及用水和甲苯配制的乳液研究了润湿性对乳液稳定性的影响。他们发现，当水的体积分数（ $\phi_w$ ）增加时，乳液将经历“突变转相”（从W/O乳液到O/W乳液）。此外，对于疏水颗粒，我们则需要更高的 $\phi_w$ 值来观察这种类型的相转。据Bjorkegren等[32]报道，与使用非功能性凝胶相比，使用具有疏水基团缓和的胶体二氧化硅颗粒可以得到滴度更小的乳液（图3）[33]。有研究人员采用不同润湿性（即疏水性、亲水性和中间润湿性）的二氧化硅纳米颗粒研究了润湿性对乳液形成和分离动力学的影响。通过比较这些不同纳米颗粒制备的乳液的分离动力学可知，疏水纳米颗粒所稳定的乳液最稳定[34]。

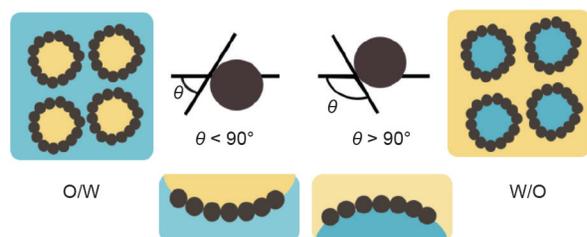


图2. 颗粒接触角与乳液类型间关系的描述。

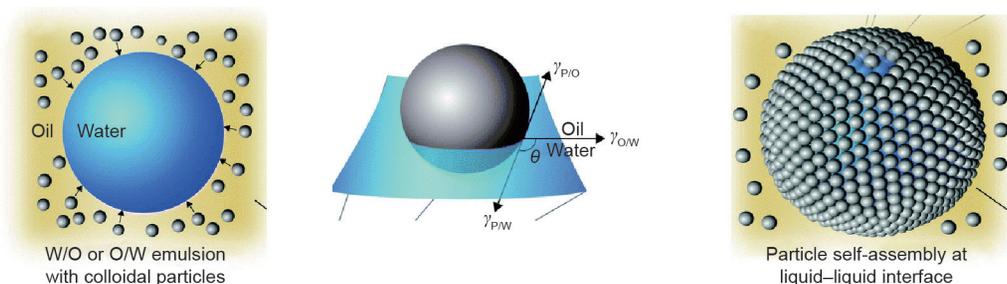


图3. 油-水界面球形颗粒的界面组装。经The Royal Society of Chemistry许可，转载自参考文献[33]，©2017年。

Briggs等[35]发现,多壁碳纳米管(MWCNT)表面官能团的固有疏水性可以通过硝酸氧化而调整为亲水性。乳液液滴尺寸表现出抛物线行为,其中最小的乳液液滴通过两亲性MWCNT进行稳定,而较大的液滴可通过更疏水或亲水的MWCNT进行稳定。此外,亲水性MWCNT稳定了O/W乳液,而非功能化MWCNT则稳定了W/O乳液。此研究强调,乳液类型可能会受到稳定纳米颗粒表面改性的影响。

Xiao等[36]讨论了调整Pickering乳液胶体颗粒润湿性的进展以及相关的应用。他们重点研究了具有环境响应性能的可转换的Pickering乳液以及其表面粗糙度的影响。他们还详细描述了通过改变颗粒表面官能团(物理吸附或化学锚定)或拓扑来精确调整颗粒润湿性的方法。Xiao等指出,调整小分子或聚合物的润湿性为乳液的工业相关应用提供了大量的机会。

### 2.2.2. 颗粒浓度

乳液稳定性和液滴平均尺寸受到颗粒浓度的强烈影响[12]。由于固体颗粒必须被吸附在油-水界面上才能起到乳化剂的作用,所以乳液的稳定性随颗粒浓度的增加而相应增加。这一趋势已被Gelot等[37]证实,他们观察到当颗粒浓度增加时,乳液能在较长时间内保持稳定而不聚结,这是因为更多的颗粒进入油-水界面,并提高了乳液稳定性。此外,有研究人员通过利用紧密堆积的颗粒层覆盖液滴来防止乳液聚结[38]。

除了两种紧密堆积的单层膜的经典排列外,其他颗粒型结构也可以防止液滴聚结,如致密的桥接颗粒层和聚集在低密度网络中的颗粒层。这些结构通常涉及一些颗粒聚集或液滴絮凝。例如,在单个致密的桥接颗粒层中,虽然每个颗粒仍处于水连续相,但每个颗粒都被两个分散相部分润湿。在第三种液滴间排列的类型中,液滴通过聚集胶体颗粒的吸附而稳定下来。这种结构是由颗粒的刚性无序层或网络组成,这些颗粒被吸附到油-水界面上,并通过颗粒间的吸引力而结合在一起[39]。

Binks等[40]指出,在Pickering乳液混合物中,液滴聚结是由成分熟化引起的。相反,聚结过程会被过量添加的颗粒所抑制,因为它们附着在液-液界面上并使界面稳定。有趣的是,从液滴中突出的颗粒可以被同时吸附到另一个界面,从而通过共享的颗粒单层将两个液滴桥联。这种结构满足了桥联颗粒两侧的平衡接触角,从而防止乳液聚结[41,42]。然而,这不是乳液稳定性的一般规则,因为在某些情况下,颗粒数量的增加只会导致

一种液体中的颗粒过量[43,44]。

Frelichowska等[45]的一项关于颗粒浓度对乳液稳定性影响的研究表明,低二氧化硅纳米颗粒浓度不能稳定O/W乳液,但通过增加纳米颗粒含量可以提高乳液稳定性。此外,颗粒浓度的变化能够调节液滴的尺寸。所有研究人员评估了固体颗粒含量对液滴大小的影响,他们发现液滴尺寸与颗粒浓度之间存在反比关系[46-48]。事实上,吸附在液滴表面的颗粒数量会随着颗粒浓度的增加而增加,并最终形成一个致密的单层膜。此时,油-水界面的总面积由固体颗粒数量决定。

Gavrielatos等[33]研究认为,即使纳米颗粒的浓度非常低(0.005%或0.01%),其在乳液中的存在也会显著增加O/W乳液的分离时间,使分离时间从几分钟(在没有纳米颗粒的情况下)延长到几个小时甚至几天。乳液稳定性通常随纳米颗粒浓度的增加而成比例增长。研究表明,乳液的稳定性受剪切时间的影响较大,因为当分散的液滴尺寸较小时,较长的剪切时间会减慢分离速率。然而,当液滴达到平衡尺寸时,这种效应将减小,并且分离动力学也不会被进一步延迟。

堆积密度也是影响液滴稳定性的关键因素。最常见的球形颗粒的结构是致密的、呈六边形紧密堆积的颗粒。该堆积模型预测了液滴体积分数增加时较大液滴的形成。如果液滴能吸附更多的胶体颗粒,则其表面张力值将降低并且形成较小的液滴[49]。液滴的体积分数是决定堆积的重要因素。在单分散乳液中,当液滴呈六边形紧密堆积而不被扭曲时的体积分数( $\phi_m$ )最大,为74%。如果体积分数增加到一定的临界值( $\phi_c$ ),液滴将聚结在一起[50]。在这种条件下,简单的几何因素[公式(2)]描述了液滴直径与分散相和固体颗粒质量比之间的联系( $M_{oil}/M_{solid}$ )。

$$\text{Droplet diameter} = \frac{6M_{oil}}{\rho_{oil}a_{solid}M_{solid}} \quad (2)$$

式中, $\rho_{oil}$ 是油密度; $a_{solid}$ 是固体颗粒质量覆盖的界面面积。该方程已在多项研究中得到应用[51]。

因此,通过使用有限数量的固体颗粒可以获得非常大的液滴,从而使一个小界面表面稳定。一种温和的乳化方法(被称为“信号交换”)可被用于制备稳定的粗乳液[46,52]。高能乳化过程可以产生较小的液滴,这些液滴随后迅速聚结,直到界面表面被颗粒完全覆盖(图4)[53]。另外,固体颗粒质量越高得到的乳液可能就越精细,但是,这需要一种适合的乳化方法。

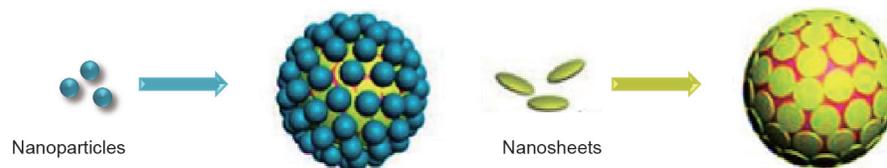


图4. 纳米颗粒和纳米片液滴覆盖的示意图。

### 2.2.3. 油型和体积分数

用于制备乳液的油型以及分散相与连续相之间的比例是影响乳液稳定性的另外两个重要因素，有时也会影响乳液类型。油相的类型是至关重要的，因为它决定了油-水界面的界面张力，并且会影响其与颗粒的相互作用。He等[48]利用几种芳香溶剂和非芳香溶剂作为油相去制备GO稳定的Pickering乳液，但最终只得到了O/W乳液。此外，GO介导的稳定在芳香溶剂中比非芳香溶剂高得多。Thickett和Zetterlund [54]从理论上描述了由GO薄片稳定的O/W乳液，并且对油相的极性进行了彻底分析。他们发现，只有在使用疏水芳香溶剂（如苯乙烯）且不以极性溶剂作为油相时，才能制备GO稳定乳液。

分散相体积对乳液的稳定性和类型有很大的影响。在恒定的颗粒润湿性条件下或随着颗粒润湿性的逐渐变化，油-水比的变化可能导致“突变转相”。Binks和Lumsdon [25]发现，当分散相体积分数在0.7左右时，亲水性二氧化硅稳定乳液经历了从O/W到W/O的“突变转相”。He等[48]观察到，GO稳定乳液在使用不同的油体积分数时表现出巨大的稳定性变化，这是由于油-水（本研究中是氯化苳-水）比例发生改变。具体来说，稳定的乳液体积分数从油-水比大于0.5时开始逐渐增加，并随着油-水比低于0.5而降低。

### 2.2.4. pH值和离子强度

由于颗粒表面润湿性会影响Pickering乳液的稳定性，所以具有部分表面润湿性可切换的纳米颗粒是生产O/W和W/O的一个吸引人的选择。此外，pH值的变化可以改变疏水性，从而改变可被电离的乳液表面基团的润湿性。因此，改变溶液的pH值可以调节颗粒在界面上的吸附性，并且可能会影响乳液的类型[48,55]。Hao等[56]描述了一种由界面活性二氧化钛（ $\text{TiO}_2$ ）纳米颗粒稳定的pH响应型乳液体系。在pH值为3~4时（图5）[56]，乳液液滴被完全破坏，并且纳米颗粒被分布在水相中。利用氢氧化钠（NaOH）可将pH值提高到7~8，从而使乳液得以重新成型。

了解pH值的变化如何影响颗粒稳定乳液的稳定性

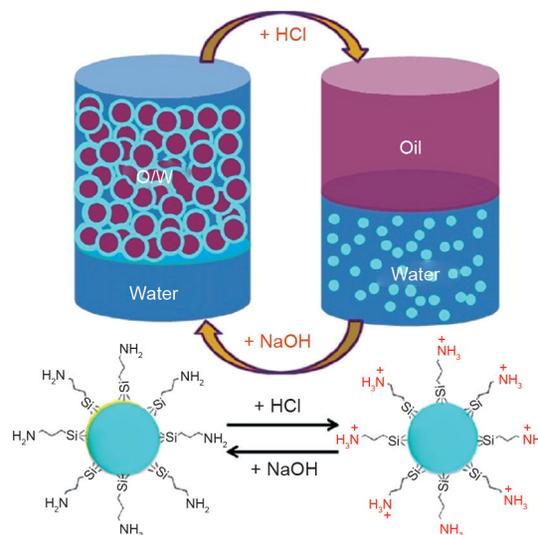


图5. pH值调节的Pickering乳液策略原理图。经Elsevier B.V.许可，转载自参考文献[56]，©2018年。

是至关重要的。pH值影响颗粒和分子的表面电荷，从而影响它们与不同相的相互作用。例如，有研究人员研究了以壳聚糖缓和的二氧化硅纳米颗粒作为稳定剂的pH值控制的O/W乳液的稳定性、微观结构和宏观行为，结果表明，这些颗粒的行为依赖于pH值，从而产生了具有不同长度结构的乳液。此外，壳聚糖在二氧化硅上的吸附在pH值为5.5时是可逆的。该研究认为，通过简单地改变pH值[57]，网络稳定乳液的微观结构和性能可以得到改变。

换句话说，当pH值变化时，二氧化硅纳米颗粒可被用来分析乳液的性能。例如，Ren等[58]采用动态共价二氧化硅纳米颗粒制备了pH值可调节型乳液。他们发现，通过将pH值调节为3.5~7.8，可以改变颗粒的亲水性。在pH值为7.8时，颗粒是部分疏水的，并且能够稳定O/W Pickering乳液。相反，当pH值降低到3.5时，颗粒变得高度亲水，从而导致相分离。

Mwangi等[44]研究了壳聚糖浓度和环境因素（即离子强度、温度和pH值）对自组装壳聚糖颗粒稳定活性的影响。他们发现，通过逐渐降低pH值可以促进液滴聚结和乳脂化，而较低的pH值会导致破乳现象的发生。

此外, 通过油-水界面上的颗粒聚集和连续相壳聚糖网络的形成, 液滴的相互作用被限制, 从而提高了乳液的稳定性。

综上所述, 通过控制和调节pH值和离子强度, 我们可以调节乳液的稳定性和类型。pH值的变化可以显著改变乳液的微观结构和性能以及颗粒的疏水性, 并最终通过破坏液滴来影响其稳定性。在下一节中, 我们将简要描述可能导致乳液失稳的不同现象。

### 2.3. 失稳机制

乳液的性能可以保持一段时间不变, 这一特性被称为“乳液稳定性”。然而, 乳液在热力学上是不稳定的, 它们的性质会随着时间的推移而改变。乳液性能变化的速度决定了乳液的稳定性。较大的水-油界面面积会大大降低乳液乳化时的热力学稳定性, 但却增加了界面吉布斯自由能[公式(3)]。

$$\Delta G = \gamma_{O/W} \Delta A \quad (3)$$

式中,  $\Delta A$ 是体系中的总界面面积,  $m^2$ 。

与界面形成相关的正吉布斯自由能补偿了由于颗粒吸附所产生的负能量。虽然附加颗粒未处于平衡状态, 但它们的附着是不可逆的, 因此导致了乳液的动力学稳定性。Pickering乳液的不稳定和宏观相的分离可能是由不同的机制引起的, 这些机制可能是各自发生的或同时发生的。下一节将简要概述这些分解过程。

密度高于连续相密度的液滴倾向于下降, 并在乳液的底部形成一层沉淀。相反, 密度低于连续相密度的液滴倾向于上升, 并在乳液顶部形成一层液滴[59]。当两个或两个以上的颗粒或液滴相互结合形成较大的聚集体并同时保持其初始尺寸时, 乳液出现絮凝现象[60]。奥斯特瓦尔德熟化(Ostwald ripening)是另一个不稳定的过程, 在此过程中, 较小的液滴由于分散相分子通过连续相的大规模扩散而逐渐形成较大的液滴[61]。最后, 聚结描述了两个或多个液滴在液滴之间的液膜变薄和破裂时融合成更大的液滴的现象[62]。

在下一节中, 我们将讨论固体颗粒形态如何影响Pickering乳液的类型和稳定性。

## 3. 固体颗粒的形态

固体颗粒的类型和形态可以调节Pickering乳液的性

能(表1)[29,42,49,57,63-92]。具体来说, 粒子的形状决定着它们在界面上的行为, 从而决定了它们稳定乳液的能力。在本节中, 我们将描述使用不同颗粒形态和配方获得的乳液类型。

### 3.1. 球形

在过去的10年中, 人们对球形颗粒乳化剂进行了大量的研究。Binks和Clint [93]研究证明, 二氧化硅纳米颗粒可以形成O/W或W/O乳液, 这与颗粒混合物的润湿性有关。他们使用二氧化硅颗粒研究了油-水乳液的各种特征, 如相转化[25,26]、固体润湿性[31,94]以及乳液的热响应和pH值响应[56,95]。Arditty等为了更好地了解乳液的失稳机理, 研究了由二氧化硅颗粒[51]稳定的乳液的聚并特性和流变特性[46]。Björkegren等[32]探索了具有亲水性和疏水性基团的二氧化硅纳米颗粒的共价改性, 这些纳米颗粒模仿了表面活性剂的特性。研究表明, 与未改性的二氧化硅相比, 此类纳米颗粒可被用于生产液滴更小的乳液, 并且此类乳液的稳定性可保持1.5年。一些研究人员对其他改性方法进行了研究并提出, 使用改性的二氧化硅纳米颗粒可以提高乳液的稳定性。Alison等[57]研究发现, 通过使用非共价结合的壳聚糖低聚物改性二氧化硅纳米颗粒也可以稳定乳液(图6)。这些颗粒的界面吸附性使得我们可以通过高压均质化方法来生产具有小液滴尺寸(即几微米)的O/W乳液。Otero等[63]研究了如何在甲苯、乙醇和过量的胶体二氧化硅浴中稳定两个相邻的液滴(一个含乙醇, 而另一个为纯净水)。他们发现, 液滴之间溶液成分梯度的存在会引发自组装过程, 在这个过程中新的液滴是沿着通往富含乙醇的液滴的路径形成的, 直至它们形成完整的桥。他们还观察到了具有不同成分的液滴之间的自组装桥。

TiO<sub>2</sub>纳米颗粒也已被用作乳液稳定剂。Chen等[64]使用Pickering乳液聚合技术制备了有机-无机空心球, 并且TiO<sub>2</sub>纳米颗粒在油-水界面处自组织。Zhao等[65]利用改性的TiO<sub>2</sub>纳米颗粒通过O/W Pickering乳液聚合制备微球。他们指出, 通过表面改性可得到不同类型的微球, 即使用油酸或油酸钠改性的TiO<sub>2</sub>可获得空心球, 而使用未改性的TiO<sub>2</sub>可获得实心球。

其他研究人员研究了由Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒稳定的乳液的表现, 用于制备新型复合材料。例如, Kim等[66]通过将具有核壳结构的磁性聚苯乙烯(PS)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒置于苯乙烯液滴界面来稳定O/W乳液。除PS外, 其他聚合物

表1 颗粒形态和乳液种类

Morphology	Particle composition or shape	Emulsion type and characteristic	Refs.
Spherical	Silica	O/W and W/O	[29,57,63]
	TiO <sub>2</sub>	O/W	[64,65]
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O/W	[66–68]
	Polystyrene (PS) latex	O/W and W/O	[69,70]
2D structure	GO	O/W and W/O/W	[49,71]
	h-BN	W/O	[42]
	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	O/W and W/O	[72]
	2D platelets	W/W	[73]
	mSiO <sub>2</sub>	W/O	[74]
Anisotropic	Peanuts	O/W	[75]
	Cubes	O/W	[75]
	Dumbbells	W/O	[76]
Other shapes	CNTs	O/W and W/O	[77–79]
	Rods	O/W	[80,81]
	Ellipsoids	O/W and W/O	[82,83]
	Fibrous	O/W	[84,85]
	Disc-like	O/W	[86–90]
	Layered hydroxides	W/O	[91,92]

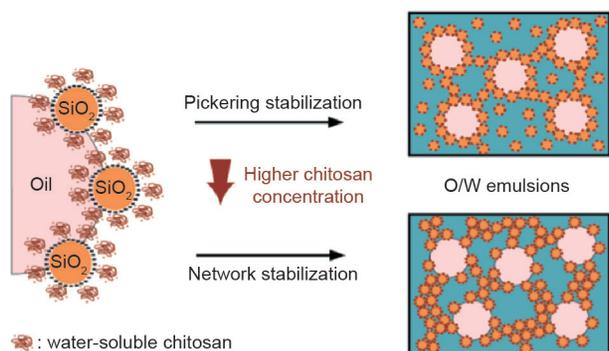


图6. 用壳聚糖改性的二氧化硅纳米颗粒制备的Pickering乳液。经 American Chemical Society 许可，转载自参考文献[57]，©2016。

也被用于相同的目的。Wei等[67]将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒作为O/W乳化稳定剂，制备了生物相容性聚乳酸-乙醇酸（PLGA）微胶囊。Ahn等[68]将Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米颗粒（直径 < 50 nm）用作O/W乳液水相中的甲基丙烯酸甲酯（MMA）单体液滴的固体稳定剂，制备了由Pickering乳液聚合形成的聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>磁性复合颗粒。

利用具有不同润湿性的球形PS乳胶颗粒可制备具有不同油型的乳液。具体来说，Binks等[69,70]研究了不同的变量（如油-水比、混合颗粒组成和pH值），并证明乳液类型和稳定性与乳液乳化之前分散在水相中的颗粒表现有关。他们还发现，形成的乳液种类（包括液滴直径和稳定性）取决于颗粒的润湿性。

### 3.2. 2D 结构

利用2D材料也可以稳定Pickering乳液，如GO [49,96–100]和六方氮化硼（h-BN）[42,101]。但是，这些2D材料的界面行为和乳化性能尚待进一步研究。Creighton等[71]开发了一个热力学模型，用于解释超薄板状固体对Pickering乳液的稳定作用。他们假设原子级薄度的板状固体具有以下独特的特征和行为（图8）：

- （1）原子效率高（所有原子都处于液-液界面，对乳液的稳定性具有直接作用）；
- （2）多层平铺增加了界面覆盖和钝化程度；
- （3）阻隔性能；
- （4）范德瓦耳斯透明度，其与固体基材上的GO润湿透明度有关；
- （5）弯曲界面的弹性和构造；
- （6）制作新型材料的模板。

Creighton等使用此模型找到了最合适的材料表面化学性质和几何形状。他们还分析了某些针对2D材料稳定化乳液的特征，并使用基于石墨烯的颗粒评估了模型预测的结果。他们假设2D材料可以通过以下方式沉积：①有序的逐层沉积（即顺序紧密堆积）；②随机弹道沉积，其中每个磁盘中心点存在于任意一个表面斑片上的概率相同。

Kim等[102]是描述GO稳定乳液的第一个研究团队。GO具有两性性，它可以吸附在油-水界面上，从而

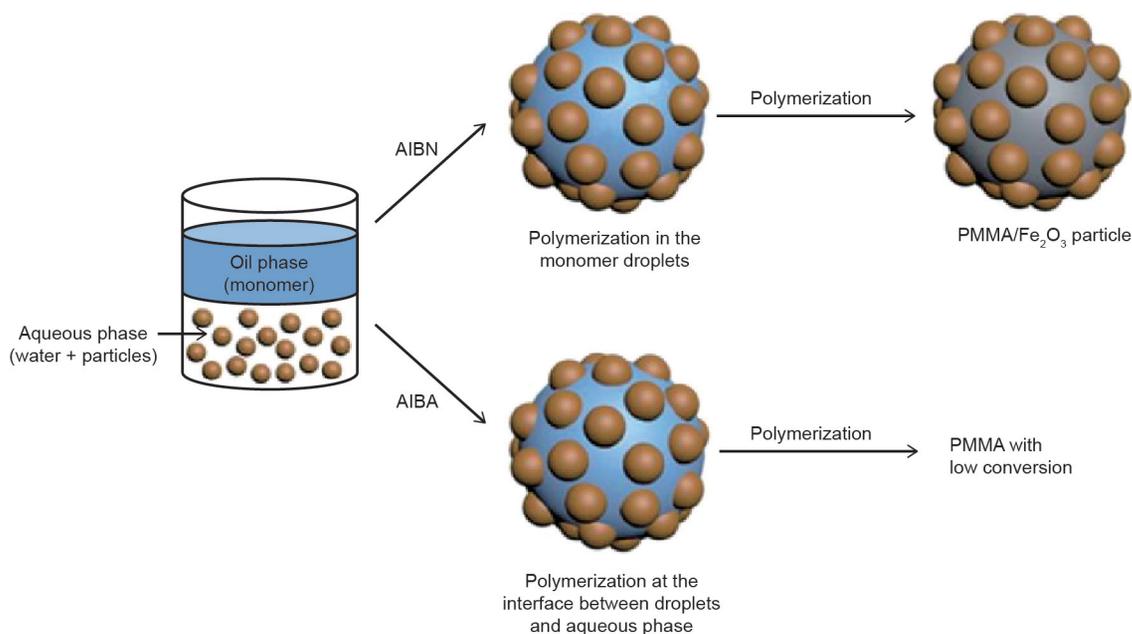


图7. 制备PMMA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒的方案说明。经American Chemical Society许可，转载自参考文献[68]，©2014。AIBN: 偶氮二异丁腈; AIBA: 2,2'-偶氮双(2-甲基丙脞)二盐酸盐; PMMA: 聚(甲基丙烯酸甲酯)。

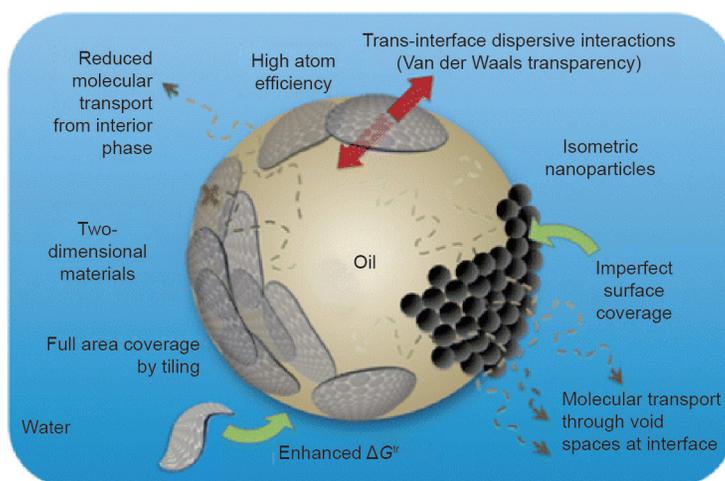


图8. 2D稳定剂的特征示意图。经American Chemical Society许可，转载自参考文献[71]，©2014。

降低油-水界面的表面和界面张力。He等[48]制备仅用GO稳定的Pickering乳液，并评估了如何调节其稳定性、类型和形态。他们指出，当超声处理时间或GO浓度增加时，液滴尺寸会减小。此外，油与水的比例中等且pH值较低的乳液具有更高的稳定性。有趣的是，尽管他们使用不同的溶剂只制备了O/W乳液，但这些研究者观察到了一些水包油包水(W/O/W)液滴。

其他2D材料也是Pickering乳液的良好稳定剂。例如，Gonzalez Ortiz等[42]发现，由于h-BNNS的疏水性，当使用h-BN纳米片(h-BNNS)作为稳定剂时，只有W/O乳液被生成。此外，液滴的大小与h-BNNS浓度成反

比，并且与超声强度无关。

在文献中描述的所有已知的2D材料中，我们仅比较了利用GO或h-BN稳定的乳液的乳液类型、液滴尺寸和流变行为。这两种2D材料的主要区别在于GO可以通过羟基或羰基建立相互作用。因此，由于这两种2D材料的亲水性不同，所以我们可能会得到两种乳液类型(直接的O/W乳液和间接的W/O乳液)。相反，h-BN表现出惰性[103]。尽管这并不妨碍其被用于生产稳定的乳液，但我们必须对其进行官能化才能使其与其他基团相互作用。

Xu和Antonietti [72]通过将石墨化碳氮化物(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)

剥落成几层纳米材料后发现，所获得的纳米片能够根据所选的油相去稳定W/O或O/W乳液。乳液相的体积随着g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>浓度的增加而增加。己烷液滴的大小也随g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>浓度的变化而变化。研究人员认为，g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>的表面活性取决于pH值。他们认为最佳的乳化作用是在纯水（pH值=6.4）中实现的。较大的pH值变化都会抑制乳化甚至不能形成乳液。另外，我们可分别通过超声处理和震动对乳液进行可逆破碎和复现。

有关其他2D结构的研究也有报道。Inam等[73]使用具有不同尺寸（长度最长约9.5 μm）的均一菱形纳米片和聚（丙交酯）嵌段共聚物设计了水包水（W/W）Pickering乳液。他们使用了一种结晶驱动的自组装方法对乳液进行稳定。另外，他们设法在保持单晶厚度的同时去控制表面积。Yan等[74]基于可稳定Pickering乳液的二维结构进行了其他研究。他们探索了具有垂直介孔的Janus介孔二氧化硅（mSiO<sub>2</sub>）纳米片用于双相反应的界面催化剂的能力。通过测试Janus mSiO<sub>2</sub>纳米片乳化甲苯/水系统的能力，他们检查了它的界面活性，从而得到了定义明确的W/O乳液。独特的2D结构在硝基芳烃加氢反应中表现出增强的催化能力，该催化能力比常规二氧化硅基界面催化剂高13倍。

### 3.3. 各向异性异形颗粒

由于各向异性颗粒的大量存在，许多研究都重点关注了这些颗粒在液-液界面处的行为及其稳定作用。破裂行为可能由颗粒形态决定。颗粒形态不同，液-液界面的吸附能就不同。De Folter等[75]使用具有不同形态（立方体或花生形）的赤铁矿颗粒对形态如何影响Pickering乳液进行了研究。由这些颗粒形成的O/W乳液，在制备后约1年的时间内不会发生聚结。在油-水界面处，这些立方体形成了单层结构，该结构的中间层堆积在六边形和立方体之间，并且方向平行于他们所处的平面。相反，花生形微粒形成了相互交叉的堆叠，其长轴与界面平行（图9）。

Hou等[104]还研究了立方体形态，该研究是以二氧化硅纳米颗粒为案例的。他们选择了最小的纳米颗粒，即多面体低聚倍半硅氧烷（POSS）作为研究对象，它们是一种单分散的笼状二氧化硅立方体纳米颗粒。这些纳米颗粒经过胺官能化处理后，显示出异常的界面活性，并在油-水界面之间形成一种堵塞部分。这种类型的纳米颗粒可以形成W/O Pickering乳液。通过改变POSS的浓度、pH值和官能度，我们可调整胺官能化

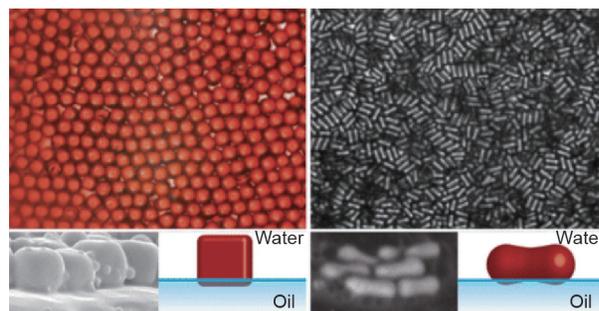


图9. 立方体和花生形颗粒聚集在油-水界面。经American Chemical Society许可，转载自参考文献[75]，©2014。

POSS组件在水-油界面处的堆积密度。与通过功能化的纳米颗粒和聚合物配体之间的相互作用形成的纳米颗粒表面活性剂相比，功能化的POSS显示出更高的界面覆盖率，因此，其具有更低的界面张力。

Yang等[76]研究了另一种形态的各向异性粒子——哑铃状双组分介孔碳-有机硅Janus粒子。这种形态的粒子是通过将介孔有机硅球与介孔间苯二酚-甲醛（RF）球相连接，经过一步式分隔生长获得的。研究人员证明，合成的Janus催化剂可以在油-水界面进行组合，从而稳定了W/O Pickering乳液。几周后，Pickering乳液的形态和液滴尺寸都得到了很好的保留，这表明Pickering乳液具有很高的稳定性。

### 3.4. 其他粒子形态

研究人员已测试了其他可作为稳定Pickering乳液的候选颗粒形态，包括纳米管、棒状、椭圆体、纤维状、盘状和层状氢氧化物。利用这些颗粒所配制的不同乳液如下所述。

#### 3.4.1. 碳纳米管

CNT是一种有趣的材料，因为它具有导电性、较高的机械强度、良好的导热性以及与生物分子的化学相容性等特性[77]。

Menner等[78]描述了通过使用CNT稳定中内相乳液（MIPE）来制备多孔聚合物泡沫的方法。CNT的疏水行为导致W/O乳液的形成。CNT的添加带来了加工优势，并改善了所加工材料的机械和电气特性。Chen等[79]使用Pickering乳液法制备了CNT微胶囊，该方法使得由氧等离子体处理的CNT在分散在水中的油滴界面处进行自组装。由此所获得的O/W乳液具有良好的长期稳定性。微胶囊的形态取决于经等离子体处理的CNT含量。

### 3.4.2. 棒状

Fuji等[80]在水介质中使用湿化学方法合成了具有棒状形态的羟基磷灰石 (HAp) 纳米颗粒。他们研究了乳液的类型、液滴直径和形态, 并发现HAp纳米颗粒可稳定O/W乳液, 而这种效果取决于油的特性和系统的pH值。Capron和Cathala [81]指出, 棒状纤维素纳米晶体可以以不可逆方式吸附在油水界面上, 因此它可以将高内相O/W乳液稳定1年以上。他们还发现, 添加到乳液中且以不可逆方式吸附在界面上的颗粒数量可调节界面面积, 从而调节了液滴尺寸。

### 3.4.3. 椭圆体

Madivala等[82]利用由疏水的扁长椭圆体稳定的W/O乳液(通过拉伸PS乳胶颗粒获得)和由亲水的纺锤形赤铁矿颗粒稳定的O/W乳液证实, 颗粒的长径比显著影响了乳液的稳定性。Li等[83]比较了两种椭圆体形状的纤维素纳米晶体(CNC I和CNC II), 结果显示, 它们具有不同的结晶同质异形体, 可被用作O/W Pickering乳液的稳定剂。与使用CNC II制备的乳液相比, 使用CNC I制备的乳液具有较高的乳液比例, 且乳液的液滴尺寸是使用CNC II制备的乳液的液滴尺寸的1/3, 而且乳液的稳定性更好。研究人员得出结论, CNC同质异形体的结晶性与它们的乳液稳定活性密切相关。

### 3.4.4. 纤维状

玉米醇溶蛋白胶体颗粒也具有乳液稳定性能。De Folter等[84]指出, 添加用反溶剂沉淀法制备的玉米醇溶蛋白颗粒可以有效地稳定O/W乳液。而且颗粒大小、电荷、润湿性能和乳液稳定性受到颗粒浓度、pH值和离子强度的强烈影响。Feng和Lee [85]制备了用玉米醇溶蛋白胶体颗粒和玉米醇溶蛋白/酪蛋白酸钠(NaCas)纳米复合物稳定的O/W Pickering乳液。NaCas的添加极大地提高了通常被水相润湿的玉米醇溶蛋白胶体颗粒在油相中的润湿性(图10)。NaCas(玉米醇溶蛋白与NaCas纳米复合物的比例为10:3或10:4)的添加提高了Pickering乳液的稳定性。

### 3.4.5. 盘状

Ashby和Binks [86]发现, 盘状Laponite RD黏土颗粒可以使Pickering乳液稳定。通过设定水分散体的相图作为黏土和盐(NaCl)浓度的函数, 他们证明Laponite

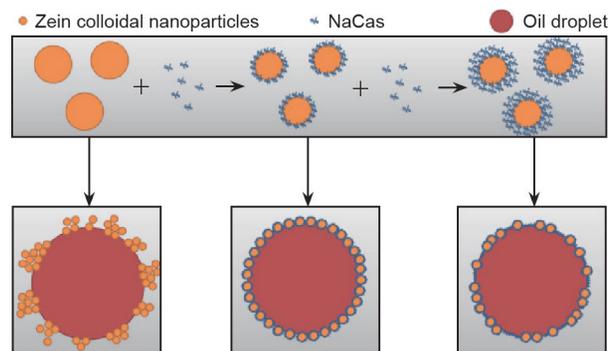


图10. 玉米醇溶蛋白与NaCas纳米复合物在不同比例下的界面排列的简化图。经Elsevier Ltd. 许可, 转载自参考文献[85], ©2015。

RD颗粒是甲苯-水(O/W)乳液的良好稳定剂, 并且奥斯特瓦尔德熟化会导致液滴尺寸分布随时间变化。Bon等[87]研究了用Laponite黏土圆盘稳定的微乳液的制备。在纯水中, 这些圆盘以单个胶体的形式存在, 并带有整体负电荷。加入NaCl后, 他们观察到胶体具有一定的不稳定性, 这种不稳定性引发了黏土圆盘的絮凝, 从而提高了胶体对O/W乳液的稳定作用。Dinkgreve等[88]评估了由Laponite稳定的高内相乳液(HIPE)并发现, 在向体系中添加盐后, 此类O/W乳液不会受到剪切作用的影响。Teixeira等[89]研究了不同单体混合物对由Laponite黏土稳定的Pickering乳液的不同力学特性。他们证明, Laponite黏土圆盘可稳定W/O乳液, 并且这些圆盘与Pickering乳液聚合过程中的颗粒形成(成核)阶段密切相关。当稳定剂浓度越来越高时, 粒径逐渐减小, 而成核时间逐渐增加, 从而扩大了粒径范围。Luo等[90]通过实验和建模研究, 建立了静电能、界面几何形状和界面干扰状态之间的相关性。他们测试了Janus高岭石纳米片在不同条件(温度、离子力和pH值)下形成O/W Pickering乳液的能力。他们发现, 具有非平衡形状的乳液对温度和离子力的变化是稳定的, 而通过调节pH值可以有效且重复地实现形态转变。这些研究人员还提出了一种静电模型, 以解释智能干扰盘状体的动态干扰和液滴的可逆形状转变, 该模型已通过蒙特卡罗计算得到了进一步验证。

### 3.4.6. 层状双氢氧化物

Yang等[91]研究了层状双氢氧化物(LDH)的颗粒浓度、盐浓度和油相体积分数( $\phi_o$ )对几种乳液参数(特别是类型和稳定性)的影响。他们发现, LDH的疏水性使其成为W/O乳液的有效稳定剂, 而且乳液的形成和稳定需要盐的加入。随着 $\phi_o$ 的增加, 乳液液滴尺寸逐渐变

大, 而随着盐浓度和颗粒浓度的增加, 乳液液滴的尺寸逐渐变小。当增加 $\phi_0$ 、盐浓度和颗粒浓度时, 乳液对乳化表现得更稳定。Zhang等[92]分析了乳化方法是如何影响由LDH颗粒稳定的Pickering乳液的宏观性能和微观形态的。为了达到这个目的, 他们使用超声破碎法及涡旋法制备了一系列具有相同组分的W/O乳液, 并利用经过十二烷基硫酸钠改性的板状LDH颗粒对这些乳液进行稳定以增加其疏水性。研究人员发现, 通过超声破碎法获得的乳液在分散相体积分数远低于随机密堆积极限的情况下, 显示出更长的稳定性和类似凝胶的特性。相反, 通过涡旋法获得的乳液显示出一些沉降和类似液体的行为。

也有一些研究人员对其他类型的形态进行过简要研究。例如, Zhao等[105]制备了不对称的纳米颗粒, 如双介孔的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC} \& \text{mSiO}_2$ 。这种介孔纳米颗粒是由一维(1D)介孔 $\text{SiO}_2$ 纳米棒和紧密连接的核壳结构 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC}$ 纳米球所组成。这种结构为碳和二氧化硅提供了空间隔离, 这意味着每个纳米颗粒中疏水域和亲水域的完全分离。该系统的优势在于, 由于碳和二氧化硅

结构域的空间隔离, 我们可以通过更改两个结构域之间的体积比轻松调节所得的不对称双介孔 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{mC} \& \text{mSiO}_2$  Janus纳米复合材料的亲水性与疏水性之间的比例。在这种情况下, 我们可以通过调节两个结构域之间的比例来制备W/O和O/W Pickering乳液。

总之, 除了可润湿性, 颗粒形态还对Pickering乳液的类型(O/W或W/O)、稳定性和性能起决定作用。实验研究表明, 颗粒形态影响颗粒的自组装结构。这一发现表明, 表面活性颗粒的自组装结构的形成受颗粒的润湿性和形态的调节[106]。其他研究表明, 颗粒形态会影响乳液的填充, 从而影响乳液的稳定性, 并引起毛细管间的相互作用[82]。

#### 4. Pickering 乳液的应用

在过去的几十年中, Pickering乳液凭借其良好的稳定性、易形成、可调整的微滴尺寸、特殊的表面化学性质和均匀的微滴尺寸等特点, 已成为各种应用的理想选择。表2列出了Pickering乳液的不同应用[100,101,

表2 Pickering乳液的应用和颗粒形态

Application	Particle morphology	Type of emulsion	Composition	Refs.
Catalysis	Spherical	O/W	D-g-SNP/AuNP	[107]
		W/O	POM	[108]
		W/O	SiNPs/PLF127	[109]
		W/O or O/W	MOFs	[110,111]
Photocatalysis	2D	O/W	AuNP/GO@PS	[112]
	Spherical	O/W	ZnO	[113]
		W/O	Ag/TiO <sub>2</sub>	[114]
	CNTs	W/O	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /MWCNT	[115]
Antibacterial activity	Spherical	W/O	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /BiPO <sub>4</sub> /MWCNT	[116]
		W/O	TiO <sub>2</sub> /rGO	[117]
	Fibrous-like	O/W	PkE@NT	[118]
		W/O	Ag/TiO <sub>2</sub>	[114]
Filtration membranes	2D	O/W	HAp	[119]
		O/W	ZGPs	[120]
Protein recognition	Spherical	O/W	GO	[100]
		W/O	h-BNNS	[101]
Drug delivery	Spherical	O/W	PS-PMAA	[121]
	Nanotubes	W/O	h-SiO <sub>2</sub>	[122]
	2D	W/O	m-HNTs/PCL	[123]
		O/W	GO/PVA	[124]

D-g-SNP/AuNP: starch-based nanoparticles with growth gold (Au) nanoparticles; POM: polyoxometalate nanoparticles; SiNPs/PLF127: silica nanoparticles with Pluronic F127; MOFs: metal-organic frameworks; AuNP/GO@PS: gold nanoparticles/graphene oxide-coated polystyrene microspheres; PkE@NT: epoxy-acrylate copolymer@nano-TiO<sub>2</sub>; ZGPs: zein/gum Arabica nanoparticles; PS-PMAA: polystyrene-polymethacrylic acid; h-SiO<sub>2</sub>: hydrophobically modified silica nanoparticles; m-HNTs/PCL: poly(L-lactic acid)-modified halloysite nanotubes/poly( $\epsilon$ -caprolactone); GO/PVA: graphene oxide/poly.

107–124]范围。接下来,我们将讨论用于配制活性乳液的不同颗粒形态。

#### 4.1. 用于催化的 Pickering 乳液

由于Pickering乳液具有较大的界面面积,所以它能够大大提高经典体系的催化效率。而且, Pickering乳液的制备与回收都很容易实现。Qi等[107]使用集中在界面处的淀粉基纳米颗粒/金(Au)纳米颗粒(Dg-SNP/AuNP)制备了pH响应性Pickering乳液,然后将其用作催化型微反应器,用于在油水界面处对硝基苯甲醚进行氢化。该反应具有较高的催化活性和良好的可回收性。Leclercq等[108]在水(75%)、有机溶剂(25%)和固态两亲催化多金属氧酸盐纳米颗粒的存在下制备了具有竞争性反应速率和良好获得率的Pickering乳液。这些试剂显示出良好的选择性,并且对烯烃的环氧化特别有效。这种催化乳液可以很容易地分离两相中的产物和催化剂,从而结合了双相催化和非均相催化的优点而不受它们限制。与诸如二氧化硅固定化等其他技术相比,该催化剂的制备要简单得多,并且催化剂在回收后可以很容易地实现再循环。最近也有使用Pickering乳液作为支架来制造微型催化反应器的相关报道。Liu等[109]开发了一种合成内部结构的介孔碳微球(MCM)的方法。该方法包括在Pickering液滴内部组装表面活性剂。研究人员使用二氧化硅颗粒作为乳化剂和两亲性三嵌段聚合物(Pluronic F127),两亲性三嵌段聚合物在聚合和碳化后产生了MCM。Huo等[110]是制备用金属有机骨架(MOF)稳定O/W Pickering乳液的第一人。当将单体添加到系统后,MOF纳米颗粒充当了形成微胶囊复合材料的聚合反应器,它可以被进一步用作封装系统。此外,Xu等[111]使用相同的方法制备了空心结构,该空心结构为使用MOF稳定的W/O Pickering乳液封装提供催化活性的物质。Tang等[112]使用金纳米颗粒和苜基氯中的GO(AuNP/GO)来稳定Pickering乳液,并研究了影响乳液稳定性的因素,如油-水比,AuNP/GO浓度、pH值以及电解质类型和浓度。然后,他们将O/W Pickering乳液聚合以生产由AuNP/GO支撑的PS微球(AuNP/GO@PS),该微球对4-硝基苯酚的还原反应具有可接受的催化活性。

针对连续流催化反应的情况,Zhang等[125]开发了一种被称为流动Pickering乳液(FPE)的新方法,用于

处理连续流中的两相反应。该方法以W/O Pickering乳液为基础,将散装水分隔成微米大小的液滴,然后将液滴填充到柱式反应器中。该方法使得包含反应物分子的油相可以以塞型流动的方式连续通过色谱柱,同时在色谱柱反应器中保留了分隔的水滴的完整性和水溶性试剂。该方法的优点在于,作用在固体乳化剂颗粒上的界面吸附力明显大于油流引起的阻力。此外,FPE方法已被成功应用于三种不同类型的反应,其中包括 $H_2SO_4$ 催化的加成反应[125]。与常规批量生产的同类产品相比,FPE反应过程更加节约环保,因为它避免了产品的持续搅动和间歇性分离的问题。

Yang等[91]开发了一种新的方法,用以通过在Pickering乳液周围的多孔硅壳的界面生长来制备固液杂化催化剂。该方法可以获得适用于连续流化学和酶促反应的高质量固液杂化催化剂。研究人员提出了一种催化剂颗粒,该颗粒由含分子催化剂(或酶)的离子液体(IL)池和多孔的固体外壳组成。这种类型的催化剂颗粒可以被填充在工业上优选的固定床反应器中以进行连续流反应。此外,催化效率的调节可以通过合理地设计固液杂化催化剂来实现,而这对于典型的均相或非均相催化剂来说是不可能实现的。

#### 4.2. 用于光催化的 Pickering 乳液

Pickering乳液被用作降解有机污染物的光催化系统的效果良好。用于稳定O/W或W/O乳液的纳米颗粒通常还充当了污染物降解的活性位点。或者,我们可以对它们进行表面改性或仅用光敏化合物进行改性。

Wu等[113]指出,使用改性氧化锌(ZnO)纳米颗粒制备的Pickering乳液可通过光催化降解废水中的有机污染物。Wang等[114]通过Pickering乳液制备了大孔银(Ag)/TiO<sub>2</sub>复合泡沫材料,Pickering乳液是由疏水的TiO<sub>2</sub>稳定的,TiO<sub>2</sub>由显示抗菌活性和光催化性能的Ag纳米颗粒进行装饰。由于获得的乳液泡沫具有相互连接的孔道,因此Ag离子可从泡沫内部扩散,从而在水介质中提供杀菌活性。Zhai等[115]研发了一种用于生产W/O Pickering乳液的光催化方法,其中磷酸银(Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)是光催化活性半导体,并且MWCNT是疏水性导电纳米结构。对由Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/MWCNT稳定的Pickering乳液的光催化活性(即染料降解和氧释放)的分析表明,该系统比传统的溶液分散光催化系统更有效。Mohaghegh等[116]证明,在一个良好的光催化活性(即在可见光

和紫外线照射下Acid Blue 92染料降解)系统中, p-n异质结 $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{BiPO}_4$  (AB) 被用作光催化活性成分, 而MWCNT和石墨烯被用作疏水性导电纳米结构和W/O Pickering乳液稳定剂。

Zhang等[117]采用在W/O界面扩展高度剥落GO薄片的方法制备了 $\text{TiO}_2/\text{rGO}$ 复合材料, 然后将 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒生长在GO薄片上, 以确保材料之间的平滑连接(图11)。 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒的紧密聚集产生了介孔填充空隙, 从而增强了系统的光催化降解性能。

#### 4.3. Pickering乳液对抗菌活性的作用

Pickering乳液是制造具有抗菌活性的不同类型材料(如微胶囊或多孔支架)的良好模板。

Zhai等[118]通过Pickering乳液聚合开发了一种具有抗菌活性的水性环氧丙烯酸酯共聚物@纳米 $\text{TiO}_2$ 复合材料。研究人员使用丙烯酸丁酯苯乙烯和甲基丙烯酸缩水甘油酯作为单体以及使用纳米 $\text{TiO}_2$ 作为稳定剂吸附在共聚物颗粒的表面。在另一项研究中, 核-壳微胶囊复合材料是由香茅油(CTO)的核和壳聚糖/藻酸钠的HAp/季铵盐的壳组成的, 该复合材料是研究人员通过对水包CTO型乳液进行模板化所制备的。载有CTO的微胶囊能够消灭金黄色葡萄球菌和大肠杆菌[119]。

Li等[120]表明, 使用玉米蛋白/阿拉伯树胶纳米颗粒(ZGP)作为稳定剂制备的O/W Pickering乳液的油馏分为0.3、ZGP浓度为6.25% (m/V)。ZGP浓度和油馏分对乳液液滴的大小和乳化指数具有显著影响。当将百里酚装入由ZGP稳定的Pickering乳液中时, 大肠杆菌的生长受到抑制, 并且乳液对百里酚的抗菌活性显示出控释作用。

#### 4.4. Pickering乳液对滤膜制备的作用

Nagarajan等[100]使用由 $3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的GO稳定的明胶苯甲酸酯(EthB-明胶)乳液制备了用于水过滤的多孔明胶膜。该明胶膜能在水中保持稳定超过13天, 并且水渗透率达到 $(5.8 \pm 1.3) \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ (注:  $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$ )。Gonzalez-Ortiz等[101]使用乳液模板法制备了以h-BNNS稳定的聚乙烯醇多孔膜, 用于水过滤。孔径约为 $1 \mu\text{m}$ 的多孔膜的水渗透率大于 $2000 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , 排斥率约为100%。

#### 4.5. Pickering乳液对蛋白质识别的作用

Pickering乳液也可被用于蛋白质识别。Xu等[121]利用两亲性PS-PMMA嵌段共聚物作为稳定剂制备了一种Pickering HIPE。多巴胺聚合后得到的多孔材料具有特定的印迹表面, 从而使其具有蛋白质识别能力。

#### 4.6. Pickering乳液对组织工程和药物输送的作用

多孔支架对于组织工程[126]来说是非常有趣的, 因为它们可以为细胞增殖和分化提供合适的环境, 并为组织工程提供物理支持。多种方法可被用于生产多孔支架材料, 如静电纺丝[127]和热诱导相分离(TIPS)[128]。但是, 将Pickering乳液作为模板是最具潜力的方法, 因为该方法具有稳定性、易加工性和环保性特点。

研究人员使用聚(L-乳酸)和聚( $\epsilon$ -己内酯)、3D打印的Pickering HIPE的溶剂蒸发, 以及疏水性二氧化硅纳米颗粒作为稳定剂, 制备了具有分层结构的大孔生物相容性(HmPB)框架。评估恩诺沙星(ENR)释放的体内研究表明, 这些框架是药物传输的合适底

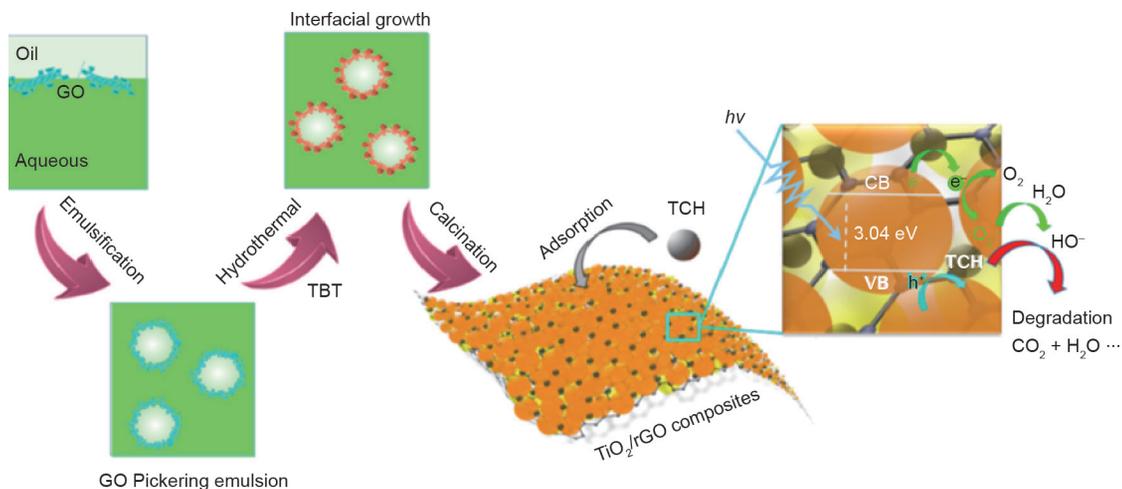


图11. 使用由GO稳定的Pickering乳液诱导的界面生长法生产 $\text{TiO}_2$ -GO复合材料。经American Chemical Society许可, 转载自参考文献[117], ©2017。

物[122]。

聚L-乳酸改性的埃洛石纳米管(m-HNT)/聚ε-己内酯(PCL)的多孔支架是由油相中含有PCL的m-HNT稳定W/O Pickering乳液模板的直接溶剂蒸发制备而成。多孔微结构的调节可以通过简单地修改模板制备条件(如m-HNT浓度及水与油的体积比)来实现。此外,将ENR抗菌药物装载到支架中的体外释放研究表明,m-HNT/PCL多孔支架也是治疗性化合物输送的合适材料[123]。利用由GO/聚乙烯醇杂化稳定的Pickering乳液的可逆组装可制备具有分层结构的大孔复合水凝胶。水相聚合后,研究人员对水凝胶靶向传输阿霉素盐酸盐的作用进行了测试,盐酸阿霉素是用于肿瘤治疗的化学治疗剂[124]。

Pickering乳液是制备微胶囊的非常通用的模板。Jiang等[129]提出了一种制备具有不透水外壳的二氧化硅胶体的方法,该外壳能够长期包裹小分子示踪剂。他们研究了Pickering乳化剂对胶体结构和大小及其释放特性的影响。

Pickering乳液还被用作微容器或封装系统。例如,Cong等[130]提出了一种制造具有双重刺激响应的混合微容器的方法,该方法通过紫外线(UV)引发Pickering乳液聚合,然后在不同的存储空间按照预先设定的顺序释放两种有效载荷。温度或pH值的变化可选择性地触发有效载荷的释放。该方法可以被用于制造其他杂化微容器,以应对不同的刺激,如磁场。

Xia等[131]将Pickering乳液作为弹性佐剂,以应对疫苗配方中体液刺激和细胞对明确抗原反应的挑战。这些由颗粒稳定的乳液能够保留抗原的力依赖性变形能力和横向移动能力,同时显示出较高的生物安全性和抗原负载能力。与由固体颗粒和常规的表面活性剂稳定的乳液相比,优化的Pickering乳液可增强抗原提呈细胞的募集、抗原摄取和激活能力,从而有效地刺激体液和细胞的适应性反应。这可能是提高针对感染和疾病的适应性免疫的一种简便而有效的方法。Gobbo等[132]提出了使用Pickering乳液来应对自下而上的合成仿生工程在制造人造组织样材料中所面临的挑战。为此,他们合成了两种新型的热响应蛋白-聚合物纳米共轭物,并使用这些共轭物制备了两个独立的反应性蛋白体群体。他们使用W/O/W Pickering乳液在空间上限制了蛋白质体的混合种群,然后通过界面环加成反应在结构上进行原位连接,以便产生在去除油

相时合成的组织状球状体。

## 5. Pickering 乳液的未来趋势

在过去的20年,大量研究主要关注的是Pickering乳液。这一全球趋势激发了科学家探究去使用由颗粒稳定的乳液来设计功能界面和新材料的方法。位于界面处的粒子可以形成轮廓分明的结构,它们还可以被用作制备新型材料的模板和特定靶向的反应位点。例如,为了获得稳定的O/W乳液,正交官能化的Fe-Pt纳米颗粒在油水界面处被首次自组装,然后这些颗粒通过二硫代氨基甲酸酯化学方法进行交联[133]。

现在,科学界面临的主要挑战是如何利用纳米颗粒进一步改善乳液稳定性,而纳米颗粒则可以被直接用于选定的应用领域。现在仍然有许多潜在的有机和无机颗粒尚未被开发。例如,2D化合物(如二硒化钨和二硫化钼)可能是制备Pickering乳液的候选稳定剂,因为它们具有较高的原子效率和阻隔性能。另外,二硫化钼显示出良好的催化活性以及良好的热稳定性和化学稳定性[134,135]。这些特性使得它们能够适用于不同应用程序材料的设计。

尽管我们对球形固体颗粒的稳定机理已经有较好的阐述,但是对非球形颗粒的稳定作用和失衡机理仍然知之甚少。我们对液-液界面处吸附的非球形颗粒的物理性质仍需要进行更多的研究。

研究人员对危险溶剂的风险和可接受性表示担忧。尽管研究人员对有机颗粒和生物基颗粒在物理层面稳定乳液的适用性方面(如在食品应用中)进行了大量研究,但在Pickering乳液被广泛投入工业应用之前,一些问题仍需解决。一些生物颗粒(如淀粉颗粒)显示出比常规乳化剂更好的物理稳定性,这可能与潜在的稳定机制中的主要差异有关。但是,我们仍然需要探索简便且低成本的制备方法。

Pickering乳液也可被应用于电化学领域[136,137]。由于两种不混溶的液体之间存在的界面张力,流体之间纳米结构的组装减少了接触面积,从而带来了显著的能量效益。我们可以控制Pickering乳液表面的多相氧化还原反应,如光催化反应。Pickering乳液中的纳米颗粒表面可能具有通过电子跳跃机制从电极表面转移电子的能力。Pickering乳液可以在两种无法混合的液体界面处生成以三维(3D)构建块组装的有序纳米颗粒,这可能

是一种创新的方法。合适的纳米颗粒，如贵金属溶胶，可能在反应监测或检测中表现出显著优势。我们可在乳液中添加合适的表面活性剂和聚合物作为乳化剂，以降低界面张力来帮助稳定由这些纳米颗粒制备的乳液。这些由纳米颗粒稳定的乳液基质已被用于表面增强拉曼光谱以进行单相和多相中的痕量检测[138,139]。

此外，Pickering乳液可被用于分子印迹技术的生物识别和生物分离。该技术一般使用聚合物基质来设计材料（如分子印迹聚合物，MIP），这种材料对目标（生物）分子表现出较强的结合亲和力和高选择性。Harman等[140]研发了被固定在冷冻凝胶中的MIP，用于捕获和纯化血红蛋白。这些研究人员证明，与传统的固定化方法相比，由于活性MIP基团具有良好的可及性，因此由Pickering乳液形成的MIP具有更高的结合能力和更强的血红蛋白选择性。

## 6. 结论

Pickering乳液已成为制备新材料的一种重要工具。这些乳液是制造多孔材料或直接用作反应系统的优秀模板。由这些颗粒稳定的乳液之所以具有吸引力，是因为其具有易制备、高稳定性和无毒的特点以及具有可以调整液滴尺寸的可能性。此外，利用传统的基于表面活性剂的乳液所制备的材料会对环境造成污染（如污染河流或湖泊），相比之下，使用Pickering乳液可以减少获得这些材料的合成步骤，并且这些乳液的生产对环境无害。

我们在本文简要讨论了可能影响乳液稳定性的不同因素，如颗粒浓度、润湿性或油-水体积分数，以及失稳机理。此外，我们还描述了纳米颗粒形态对乳液稳定性和类型的影响，以及Pickering乳液目前的应用。

2D纳米颗粒在材料科学以及Pickering乳液和相关材料的制备中正变得越来越重要。这些2D结构具有更高的原子效率和多层平铺，因此提供了比球形纳米颗粒更有价值的特征。与传统乳液相比，在液-液界面上形成多层膜的可能性可以提高2D乳液的稳定性。此外，2D乳液的性质（如导热性和机械强度）可以增强材料性能。由2D纳米结构稳定的Pickering乳液作为制备材料的新系统应该引起更多的注意。

鉴于在Pickering乳液研发方面已取得的进展，现在的研究应特别关注非球形颗粒的稳定作用和失衡机理。

我们相信对Pickering乳液生产和作用机理的认识的增加将进一步促进其使用。

## Compliance with ethics guidelines

Danae Gonzalez Ortiz, Celine Pochat-Bohatier, Julien Cambedouzou, Mikhael Bechelany, and Philippe Miele declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

## References

- [1] Ramsden, W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and "suspensions" (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation)—preliminary account. *Proceedings of the Royal Society of London* 1903;72:156–64.
- [2] Pickering, Umfreville S. CXCVI.—emulsions. *J. Chem. Soc. Trans* 1907;91:2001–21.
- [3] Norton JE, Norton IT. Designer colloids—towards healthy everyday foods? *Soft Matter* 2010;6:3735–42.
- [4] Voorn DJ, Ming W, van Herk AM. Polymer-clay nanocomposite latex particles by inverse Pickering emulsion polymerization stabilized with hydrophobic montmorillonite platelets. *Macromolecules* 2006;39(6):2137–43.
- [5] Zhang T, Davidson D, Bryant SL, Huh C. Nanoparticle-stabilized emulsions for applications in enhanced oil recovery. In *Proceedings of the SPE improved oil recovery symposium*; 2010 Apr 24–28; Tulsa, OH, USA. Richardson: Society of Petroleum Engineers; 2010.
- [6] Frelichowska J, Bolzinger MA, Pelletier J, Valour JP, Chevalier Y. Topical delivery of lipophilic drugs from o/w Pickering emulsions. *Int. J. Pharm* 2009;371(1–2): 56–63.
- [7] Lu X, Zhang H, Li Y, Huang Q. Fabrication of milled cellulose particles-stabilized Pickering emulsions. *Food Hydrocoll* 2018;77:427–35.
- [8] Richter AR, Feitosa JPA, Paula HCB, Goycoolea, FM, de Paula RCM. Pickering emulsion stabilized by cashew gum-poly-L-lactide copolymer nanoparticles: synthesis, characterization and amphotericin B encapsulation. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* 2018;164:201–9.
- [9] Binks BP, Olusanya SO. Phase inversion of colored Pickering emulsions stabilized by organic pigment particle mixtures. *Langmuir* 2018;34: 5040–51.
- [10] Dickinson E. Use of nanoparticles and microparticles in the formation and stabilization of food emulsions. *Trends Food Sci. Technol* 2012;244–12.
- [11] Aveyard R, Binks BP, Clint JH. Emulsions stabilised solely by colloidal particles. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003;100:503–46.
- [12] Levine S, Bowen BD, Partridge SJ. Stabilization of emulsions by fine particles II. capillary and van der Waals forces between particles. *Colloids and Surfaces* 1989;38:345–64.
- [13] Binks BP, Horozov TS. *Colloidal particles at liquid interfaces*. Cambridge: Cambridge University Press; 2006.
- [14] Hunter TN, Pugh RJ, Franks GV, Jameson GJ. The role of particles in stabilising foams and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science* 2008;137(2):57–81.
- [15] Toor A, Feng T, Russell TP. Self-assembly of nanomaterials at fluid interfaces. *Eur. Phys. J. E* 2016;39(57).
- [16] Velleman L, Sikdar D, Turek VA, Kucernak AR, Roser SJ, Kornyshev AA, et al. Tuneable 2D self-assembly of plasmonic nanoparticles at liquid|liquid interfaces. *Nanoscale* 2016;8(46):19229–41.
- [17] Huang C, Cui M, Sun Z, Liu F, Helms BA, Russell TP. Self-regulated nanoparticle assembly at liquid/liquid interfaces: a route to adaptive structuring of liquids. *Langmuir* 2017;33(32):7994–8001.
- [18] Shi S, Russell TP. Nanoparticle assembly at liquid–liquid interfaces: from the nanoscale to mesoscale. *Adv. Mater* 2018;30: 1–22.
- [19] Chevalier Y, Bolzinger MA. Emulsions stabilized with solid nanoparticles: Pickering emulsions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp* 2013;439: 23–34.
- [20] Schrade A, Landfester K, Ziener U. Pickering-type stabilized nanoparticles by heterophase polymerization. *Chem. Soc. Rev.* 2013;42:6823–39.
- [21] Tang J, Quinlan PJ, Tam KC. Stimuli-responsive Pickering emulsions: recent advances and potential applications. *Soft Matter* 2015;11:3512–29.
- [22] Wu J, Ma GH. Recent studies of Pickering emulsions: particles make the difference. *Small* 2016;12(34):4633–48.
- [23] Yang Y, Fang Z, Chen X, Zhang W, Xie Y, Chen Y, et al. An overview of Pickering emulsions: solid-particle materials, classification, morphology,

- and applications. *Front. Pharmacol* 2017;8:287.
- [24] Levine S, Bowen BD, Partridge SJ. Stabilization of emulsions by fine particles I. Partitioning of particles between continuous phase and oil/water interface. *Colloids and Surfaces* 1989;38:325–43.
- [25] Binks BP, Lumsdon SO. Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilized by hydrophobic silica. *Langmuir* 2000;16:2539–47.
- [26] Binks BP, Murakami R. Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water. *Nat. Mater* 2006;5:865–9.
- [27] Binks BP. Particles as surfactants—similarities and differences. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* 2002;7:21–41.
- [28] Davies JT, Rideal EK. Interfacial phenomena. *J Chem Educ* 1964;41(7):A532.
- [29] Style RW, Isa L, Dufresne ER. Adsorption of soft particles at fluid interfaces. *Soft Matter* 2015;11:7412–9.
- [30] Kaptay G. On the equation of the maximum capillary pressure induced by solid particles to stabilize emulsions and foams and on the emulsion stability diagrams. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp* 2006;282:387–401.
- [31] Binks BP, Lumsdon SO. Influence of particle wettability on the type and stability of surfactant-free emulsions. *Langmuir* 2000;16:8622–31.
- [32] Björkregren S, Nordstierna L, Törnroona A, Palmqvist A. Hydrophilic and hydrophobic modifications of colloidal silica particles for Pickering emulsions. *J. Colloid Interface Sci* 2017;487:250–7.
- [33] Bollhorst T, Rezwan K, Maas M. Colloidal capsules: nano- and microcapsules with colloidal particle shells. *Chem. Soc. Rev* 2017;46:2091–126.
- [34] Gavrielatos I, Dabirian R, Mohan RS, Shoham O. Oil/water emulsions stabilized by nanoparticles of different wettabilities. *J. Fluids Eng* 2018;141:021301.
- [35] Briggs N, Yegya Raman AK, Barrett L, Brown C. Stable pickering emulsions using multi-walled carbon nanotubes of varying wettability. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp* 2018;537:227–35.
- [36] Xiao M, Xu A, Zhang T, Hong L. Tailoring the wettability of colloidal particles for Pickering emulsions via surface modification and roughness. *Front. Chem* 2018;6:225.
- [37] Gelot A, Friesen W, Hamza HA. Emulsification of oil and water in the presence of finely divided solids and surface-active agents. *Colloids and Surfaces* 1984;12:271–303.
- [38] Tambe DE, Sharma MM. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions: I. An experimental investigation. *J. Colloid Interface Sci* 1993;157:244–53.
- [39] Dickinson E. Food emulsions and foams: stabilization by particles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* 2010;15:40–9.
- [40] Binks BP, Fletcher PDI, Holt BL, Kuc O, Beaussoubre P, Wong K. Compositional ripening of particle- and surfactant-stabilised emulsions: a comparison. *Phys Chem Chem Phys* 2010;12(9):2219–26.
- [41] Lee MN, Chan HK, Mohraz A. Characteristics of Pickering emulsion gels formed by droplet bridging. *Langmuir* 2011;28:3085–91.
- [42] Gonzalez Ortiz D, Pochat-Bohatier C, Cambedouze J, Balme S, Bechelany M, Miele P. Inverse Pickering emulsion stabilized by exfoliated hexagonal-boron nitride (h-BN). *Langmuir* 2017;33(46):13394–40.
- [43] Song X, Pei Y, Qiao M, Ma F, Ren H, Zhao Q. Preparation and characterizations of Pickering emulsions stabilized by hydrophobic starch particles. *Food Hydrocoll* 2015;45:256–63.
- [44] Mwangi WW, Ho KW, Tey BT, Chan ES. Effects of environmental factors on the physical stability of pickering-emulsions stabilized by chitosan particles. *Food Hydrocoll* 2016;60:543–50.
- [45] Frelichowska J, Bolzinger MA, Chevalier Y. Effects of solid particle content on properties of o/w Pickering emulsions. *J. Colloid Interface Sci* 2010;351:348–56.
- [46] Arditty S, Whitby CP, Binks BP, Schmitt V, Leal-Calderon F. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *Eur Phys J. E* 2003;12(2):355.
- [47] Guillot S, Bergaya F, de Azevedo C, Warmont F, Tranchant JF. Internally structured pickering emulsions stabilized by clay mineral particles. *J. Colloid Interface Sci.* 2009;333:563–9.
- [48] He Y, Wu F, Sun X, Li R, Guo Y, Li C, et al. Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013;5:4843–55.
- [49] Dapčević Hadnadev T, Dokić P, Krstonošić V, Hadnadev M. Influence of oil phase concentration on droplet size distribution and stability of oil-in-water emulsions. *Eur. J. Lipid Sci. Technol* 2013;115:313–21.
- [50] Whitby CP, Lotte L, Lang C. Structure of concentrated oil-in-water Pickering emulsions. *Soft Matter* 2012;8:7784–9.
- [51] Arditty S, Schmitt V, Giermanska-Kahn J, Leal-Calderon F. Materials based on solid-stabilized emulsions. *J. Colloid Interface Sci* 2004;275:659–64.
- [52] Zhai X, Efrima S. Chemical and physical aspects of macroemulsions stabilized by interfacial colloids. *J. Phys. Chem* 1996;100:11019–28.
- [53] Wiley RM. Limited coalescence of oil droplets in coarse oil-in-water emulsions. *J. Colloid Sci* 1954;9:427–37.
- [54] Thickett SC, Zetterlund PB. Graphene oxide (GO) nanosheets as oil-in-water emulsion stabilizers: influence of oil phase polarity. *J. Colloid Interface Sci* 2015;442:67–74.
- [55] Liu K, Jiang J, Cui Z, Binks BP. pH-Responsive Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with a conventional zwitterionic surfactant. *Langmuir* 2017;33:2296–305.
- [56] Hao Y, Liu Y, Yang R, Zhang X, Liu J, Yang H. A pH-responsive TiO<sub>2</sub>-based Pickering emulsion system for in situ catalyst recycling. *Chinese Chem. Lett.* 2018;29(6):778–82.
- [57] Alison L, Rühls PA, Tervoort E, Teleki A1, Zanini M, Isa L, Studart AR. Pickering and network stabilization of biocompatible emulsions using chitosan-modified silica nanoparticles. *Langmuir* 2016;32:13446–57.
- [58] Ren G, Wang M, Wang L, Wang Z, Chen Q, Xu Z, et al. Dynamic covalent silica nanoparticles for pH-switchable Pickering emulsions. *Langmuir* 2018;34:5798–806.
- [59] Saari H, Heravifar K, Rayner M, Wahlgren M. Preparation and characterization of starch particles for use in Pickering emulsions. *Cereal Chem.* 2016;93:116–24.
- [60] Whitby CP, Khairul Anwar H, Hughes J. Destabilising Pickering emulsions by drop flocculation and adhesion. *J. Colloid Interface Sci.* 2016;465:158–64.
- [61] Thompson KL, Derry MJ, Hatton FL, Armes SP. Long-term stability of n-alkane-in-water Pickering nanoemulsions: effect of aqueous solubility of droplet phase on ostwald ripening. *Langmuir* 2018;34:9289–97.
- [62] Wu T, Wang H, Jing B, Liu F, Burns PC, Na C. Multi-body coalescence in Pickering emulsions. *Nat Commun* 2015;6:1–9.
- [63] Otero J, Meeker S, Clegg PS. Compositional ripening of particle-stabilized drops in a three-liquid system. *Soft Matter* 2018;14:3783–90.
- [64] Chen T, Colver PJ, Bon SAF. Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO<sub>2</sub>-stabilized Pickering emulsion polymerization. *Adv. Mater.* 2007;19:2286–9.
- [65] Zhao Y, Wang H, Song X, Du Q. Fabrication of two kinds of polymer microspheres stabilized by modified titania during Pickering emulsion polymerization. *Macromol. Chem. Phys.* 2010;211:2517–29.
- [66] Kim YJ, Liu YD, Seo Y, Choi HJ. Pickering-emulsion-polymerized polystyrene/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles and their magneto-responsive characteristics. *Langmuir* 2013;29:4959–65.
- [67] Wei Z, Wang C, Zou S, Liu H, Tong Z. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as particulate emulsifier: preparation of magnetic and biocompatible PLGA microcapsules. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 2011;392:116–23.
- [68] Ahn WJ, Jung HS, Choi HJ. Pickering emulsion polymerized smart magnetic poly(methyl methacrylate)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite particles and their stimulus-response. *RSC Adv.* 2015;5:23094–100.
- [69] Binks BP, Lumsdon SO. Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: effects of particle size. *Langmuir* 2001;17:4540–7.
- [70] Nallamilli T, Binks BP, Mani E, Basavaraj MG. Stabilization of Pickering emulsions with oppositely charged latex particles: influence of various parameters and particle arrangement around droplets. *Langmuir* 2015;31(41):11200–8.
- [71] Creighton MA, Ohata Y, Miyawaki J, Bose A, Hurt RH. Two-dimensional materials as emulsion stabilizers: interfacial thermodynamics and molecular barrier properties. *Langmuir* 2014;30:3687–96.
- [72] Xu J, Antonietti M. The performance of nanoparticulate graphitic carbon nitride as an amphiphile. *J. Am. Chem. Soc* 2017;139:6026–9.
- [73] Inam M, Jones JR, Pérez-Madrigal MM, Arno MC, Dove AP, O'Reilly RK. Controlling the size of two-dimensional polymer platelets for water-in-water emulsifiers. *ACS Cent. Sci* 2018;4:63–70.
- [74] Yan S, Zou H, Chen S, Xue N, Yang H. Janus mesoporous silica nanosheets with perpendicular mesochannels: affording highly accessible reaction interfaces for enhanced biphasic catalysis. *Chem Commun* 2018;54:10455–8.
- [75] de Folter JWJ, Hutter EM, Castillo SIR, Klop KE, Philipse AP, Kegel WK. Particle shape anisotropy in Pickering emulsions: cubes and peanuts. *Langmuir* 2013;30(4):955–64.
- [76] Yang T, Wei L, Jing L, Liang J, Zhang X, Tang M, et al. Dumbbell-shaped Bi-component mesoporous janus solid nanoparticles for biphasic interface catalysis. *Angew Chemie - Int. Ed* 2017;56:8459–63.
- [77] de Volder MFL, Tawfick SH, Baughman RH, Hart AJ. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science* 2013;339(6119):535–9.
- [78] Menner A, Verdejo R, Shaffer M, Bismarck A. Particle-stabilized surfactant-free medium internal phase emulsions as templates for porous nanocomposite materials: poly-pickering-foams. *Langmuir* 2007;23:2398–403.
- [79] Chen W, Liu X, Liu Y, Kim HI. Novel synthesis of self-assembled CNT microcapsules by O/W Pickering emulsions. *Mater. Lett.* 2010;64:2589–92.
- [80] Fujii S, Okada M, Furuzono T. Hydroxyapatite nanoparticles as stimulus-responsive particulate emulsifiers and building block for porous materials. *J. Colloid Interface Sci* 2007;315:287–96.
- [81] Capron I, Cathala B. Surfactant-free high internal phase emulsions stabilized by cellulose nanocrystals. *Biomacromolecules* 2013;14:291–6.
- [82] Madivala B, Vandebriel S, Franssaer J, Vermant, J. Exploiting particle shape in solid stabilized emulsions. *Soft Matter* 2009;5:1717–27.
- [83] Li X, Li J, Gong J, Kuang Y, Mo L, Song T. Cellulose nanocrystals (CNCs) with different crystalline allomorph for oil in water Pickering emulsions. *Carbohydr. Polym.* 2018;183:303–10.
- [84] de Folter JWJ, van Ruijven MWM, Velikov KP. Oil-in-water Pickering emulsions stabilized by colloidal particles from the water-insoluble protein zein. *Soft Matter* 2012;8:6807–15.
- [85] Feng Y, Lee Y. Surface modification of zein colloidal particles with sodium caseinate to stabilize oil-in-water pickering emulsion. *Food Hydrocoll* 2016;56:292–302.
- [86] Ashby NP, Binks BP. Pickering emulsions stabilised by Laponite clay particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000;2:5640–6.

- [87] Bon SAF, Colver PJ. Pickering miniemulsion polymerization using laponite clay as a stabilizer. *Langmuir* 2007;23:8316–22.
- [88] Dinkgreve M, Velikov KP, Bonn D. Stability of LAPONITE®-stabilized high internal phase Pickering emulsions under shear. *Phys. Chem. Chem. Phys* 2016;18:22973–7.
- [89] Teixeira RFA, McKenzie HS, Boyd AA, Bon SAF. Pickering emulsion polymerization using laponite clay as stabilizer to prepare armored “soft” polymer latexes. *Macromolecules* 2011;44:7415–22.
- [90] Luo J, Zeng M, Peng B, Tang Y, Zhang L, Wang P, et al. Electrostatic-driven dynamic jamming of 2D nanoparticles at interfaces for controlled molecular diffusion. *Angew Chemie* 2018;130(36):11926–31.
- [91] Yang F, Liu S, Xu J, Lan Q, Wei F, Sun D. Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: the effect of salt on emulsion formation and stability. *J. Colloid Interface Sci* 2006;302(1):159–69.
- [92] Zhang N, Zhang L, Sun D. Influence of emulsification process on the properties of Pickering emulsions stabilized by layered double hydroxide particles. *Langmuir* 2015;31:4619–26.
- [93] Binks BP, Lumsdon SO. Transitional phase inversion of solid-stabilized emulsions using particle mixtures. *Langmuir* 2000;16:3748–56.
- [94] Binks BP, Clint JH. Solid wettability from surface energy components: relevance to Pickering emulsions. *Langmuir* 2002;18:1270–3.
- [95] Zhu Y, Fu T, Liu K, Lin Q, Pei X, Jiang J, et al. Thermo-responsive Pickering emulsions stabilized by silica nanoparticles in combination with alkyl polyoxyethylene ether nonionic surfactant. *Langmuir* 2017;33(23):5724–33.
- [96] Kim J, Cote LJ, Kim F, Yuan W, Shull KR, Huang J. Graphene oxide sheets at interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 2010;132:8180–6.
- [97] Xie P, Ge X, Fang B, Li Z, Liang Y, Yang C. Pickering emulsion polymerization of graphene oxide-stabilized styrene. *Colloid Polym. Sci.* 2013;291(7):1631–9.
- [98] Zheng Z, Zheng X, Wang H, Du Q. Macroporous graphene oxide-polymer composite prepared through Pickering high internal phase emulsions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013;5:7974–82.
- [99] Fei X, Xia L, Chen M, Wei W, Luo J, Liu X. Preparation and application of water-in-oil emulsions stabilized by modified graphene oxide. *Materials (Basel)* 2016;9:731.
- [100] Nagarajan S, Abessolo Ondo D, Gassara S, Bechelany M, Balme S, Miele P, et al. Porous gelatin membrane obtained from pickering emulsions stabilized by graphene oxide. *Langmuir* 2018;34:1542–9.
- [101] Gonzalez-Ortiz, Pochat-Bohatier C, Gassara S, Cambedouzou J, Bechelany M, Philippe Miele D. Development of novel h-BNNS/PVA porous membranes via Pickering emulsion templating. *Green Chem* 2018;20:4319–29.
- [102] Kim F, Cote LJ, Huang J. Graphene oxide: surface activity and two-dimensional assembly. *Adv. Mater.* 2010;22:1954–8.
- [103] Gonzalez Ortiz D, Pochat-Bohatier C, Cambedouzou J, Bechelany M, Miele P. Pickering emulsions stabilized with two-dimensional (2D) materials: a comparative study. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp* 2019;563:183–92.
- [104] Hou H, Li J, Fouth J, Li X. Interfacial activity of amine-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS): a simple strategy to structure liquids. *Angew. Chemie Int. Ed* 2019;131(30).
- [105] Zhao T, Zhu X, Hung CT, Wang P, Elzatahry A, Al-Khalaf AA, et al. Spatial isolation of carbon and silica in a single janus mesoporous nanoparticle with tunable amphiphilicity. *J. Am. Chem. Soc* 2018;140:10009–15.
- [106] Nonomura Y, Komura S, Tsujii K. Adsorption of disk-shaped janus beads at liquid interfaces. *Langmuir* 2004;20:11821–3.
- [107] Qi L, Luo Z, Lu X. Facile synthesis of starch-based nanoparticle stabilized Pickering emulsion: its pH-responsive behavior and application for recyclable catalysis. *Green Chem* 2018;20:1538–50.
- [108] Leclercq L, Mouret A, Proust A, Schmitt V, Bauduin P, Aubry JM, et al. Pickering emulsion stabilized by catalytic polyoxometalate nanoparticles: a new effective medium for oxidation reactions. *Chem. - A Eur. J.* 2012;18:14352–8.
- [109] Liu D, Xue N, Wei L, Zhang Y, Qin Z, Li X, et al. Surfactant assembly within pickering emulsion droplets for fabrication of interior-structured mesoporous carbon microspheres. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2018;57:10899–904.
- [110] Huo J, Marcello M, Garai A, Bradshaw D. MOF-polymer composite microcapsules derived from pickering emulsions. *Adv. Mater* 2013;25:2717–22.
- [111] Xu Z, Xiao Z, Shen Y, Li H. Compartmentalization within self-assembled metal-organic framework nanoparticles for tandem reactions. *Adv. Funct. Mater* 2018;28(34):1–9.
- [112] Tang M, Wang X, Wu F, Liu Y, Zhang S, Pang X, et al. Au nanoparticle/graphene oxide hybrids as stabilizers for Pickering emulsions and Au nanoparticle/graphene oxide@ polystyrene microspheres. *Carbon N. Y* 2014;71:238–48.
- [113] Wu W, Gao S, Tu W, Chen J, Zhang P. Intensified photocatalytic degradation of nitrobenzene by Pickering emulsion of ZnO nanoparticles. *Particulology* 2010;8:453–7.
- [114] Wang YW, Chen CW, Hsieh JH, Tseng WJ. Preparation of Ag/TiO<sub>2</sub> composite foams via Pickering emulsion for bactericide and photocatalysis. *Ceram. Int* 2017;43(S797–801).
- [115] Zhai W, Li G, Yu P, Yang L, Mao L. Silver phosphate/carbon nanotube-stabilized pickering emulsion for highly efficient photocatalysis. *J. Phys. Chem. C* 2013;117:15183–91.
- [116] Mohaghegh N, Tasviri M, Rahimi E, Gholami MR. A novel p-n junction Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/BiPO<sub>4</sub>-based stabilized Pickering emulsion for highly efficient photocatalysis. *RSC Adv.* 2015;5:12944–55.
- [117] Zhang S, Xu J, Hu J, Cui C, Liu H. Interfacial growth of TiO<sub>2</sub>-rGO composite by Pickering emulsion for photocatalytic degradation. *Langmuir* 2017;33:5015–24.
- [118] Zhai W, Wu Z, Wang X, Song P, He Y, Wang R. Preparation of epoxy-acrylate copolymer@ nano-TiO<sub>2</sub> Pickering emulsion and its antibacterial activity. *Prog. Org. Coatings* 2015;87:122–8.
- [119] Wang J, Li X, Chen Z, Chen M. Fabrication of sustained-release and antibacterial citronella oil-loaded composite microcapsules based on Pickering emulsion templates. *J. Appl. Polym. Sci* 2018;135(25):46386.
- [120] Li J, Xu X, Chen Z, Wang T, Lu Z, Hu W, et al. Zein/gum Arabic nanoparticle-stabilized Pickering emulsion with thymol as an antibacterial delivery system. *Carbohydr. Polym.* 2018;200:416–26.
- [121] Xu J, Sun Y, Chen J, Zhong S. Novel application of amphiphilic block copolymers in Pickering emulsions and selective recognition of proteins. *New J. Chem* 2018;42:3028–34.
- [122] Zhang T, Hu Y, Wang C, Binks BP. Fabrication of hierarchical macroporous biocompatible scaffolds by combining pickering high internal phase emulsion templates with three-dimensional printing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017;9:22950–8.
- [123] Hu Y, Liu S, Li X, Yuan T, Zou X, He Y, et al. Facile preparation of biocompatible poly (l-lactic acid)-modified halloysite nanotubes/poly (-caprolactone) porous scaffolds by solvent evaporation of Pickering emulsion templates. *J. Mater. Sci* 2018;53:14774–88.
- [124] Chen Y, Wang Y, Shi X, Jin M, Cheng W, Ren L, et al. Hierarchical and reversible assembly of graphene oxide/polyvinyl alcohol hybrid stabilized Pickering emulsions and their templating for macroporous composite hydrogels. *Carbon N. Y* 2017;111:38–47.
- [125] Zhang M, Wei L, Chen H, Du Z, Binks BP, Yang H. Compartmentalized droplets for continuous flow liquid-liquid interface catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2016;138(32):10173–83.
- [126] Hollister SJ. Porous scaffold design for tissue engineering. *Nat. Mater* 2005;4:518.
- [127] Zhang M, Ettlalaie R, Zhang S, Yan T. Ionic liquid droplet microreactor for catalysis reactions not at equilibrium. *J. Am. Chem. Soc.* 2017;139(48):17387–96.
- [128] Liu X, Miller II AL, Waletzki BE, Yaszemski MJ, Lu L. Novel biodegradable poly (propylene fumarate)-co-poly (L-lactic acid) porous scaffolds fabricated by phase separation for tissue engineering applications. *RSC Adv* 2015;5:21301–9.
- [129] Jiang H, Hong L, Li Y, Ngai T. All-silica submicrometer colloidosomes for cargo protection and tunable release. *Angew. Chemie-Int. Ed.* 2018;57:11662–6.
- [130] Cong Y, Li Q, Chen M, Wu L. Synthesis of dual-stimuli-responsive microcontainers with two payloads in different storage spaces for preprogrammable release. *Angew. Chemie Int. Ed* 2017;56:3552–6.
- [131] Xia Y, Wu J, Wei W, Du Y, Wan T, Ma X, et al. Exploiting the pliability and lateral mobility of Pickering emulsion for enhanced vaccination. *Nat. Mater* 2018;17:187–94.
- [132] Gobbo P, Patil AJ, Li M, Harniman R, Briscoe WH, Mann S. Programmed assembly of synthetic protocells into thermoresponsive prototissues. *Nat Mater* 2018;17:1145–53.
- [133] Patra D, Pagliuca C, Subramani C, Samanta B, Agasti SS, Zainalabdeen N, et al. Molecular recognition at the liquid-liquid interface of colloidal microcapsules. *Chem. Commun.* 2009;28(28):4248–50.
- [134] Lukowski MA, Daniel AS, Meng F, Forticaux A, Li L, Jin S. Enhanced hydrogen evolution catalysis from chemically exfoliated metallic MoS<sub>2</sub> nanosheets. *J. Am. Chem. Soc* 2013;135:10274–7.
- [135] Dai X, Du K, Li Z, Liu M, Ma Y, Sun H, et al. Co-doped MoS<sub>2</sub> nanosheets with the dominant CoMoS phase coated on carbon as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015;7:27242–53.
- [136] MacDonald SM, Fletcher PDI, Cui Z, Opallo M, Chen J, Marken F. Carbon nanoparticle stabilised liquid|liquid micro-interfaces for electrochemically driven ion-transfer processes. *Electrochim. Acta* 2007;53:1175–81.
- [137] Marken F, Watkins JD, Collins AM. Ion-transfer-and photo-electrochemistry at liquid|liquid solid electrode triple phase boundary junctions: perspectives. *Phys. Chem. Chem. Phys* 2011;13:10036–47.
- [138] Cecchini MP, Turek VA, Briotsek G, Demetriadou A. Heavy metal sensing using self-assembled nanoparticles at a liquid-liquid interface. *Adv. Opt. Mater* 2014;2:966–77.
- [139] Ouyang L, Li D, Zhu L, Yang W, Tang H. A new plasmonic Pickering emulsion based SERS sensor for in situ reaction monitoring and kinetic study. *J. Mater. Chem. C* 2016;4:736–44.
- [140] Harman CLG, Patel MA, Guldin S, Davies GL. Recent developments in Pickering emulsions for biomedical applications. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci* 2019;39:173–89.