

TPM在胶体化学中的应用

杜繁霖

上海理工大学材料与化学学院, 上海

收稿日期: 2025年2月24日; 录用日期: 2025年6月18日; 发布日期: 2025年6月30日

摘要

TPM是一种带有双键的有机硅烷。不同于一般的有机硅烷, TPM具有独特的自发乳化现象。近年来, 利用TPM的自发乳化现象和双键, 人们设计制备了多种具有复杂形貌的胶体粒子。本文综述了基于TPM复杂胶体的合成策略, 选取了一些实例来说明复杂形貌的形成机理。并且简要讨论了这些胶体粒子的应用和未来发展。

关键词

硅烷偶联剂, 自发乳化, 胶体化学

Applications of TPM in Colloid Chemistry

Fanlin Du

School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai

Received: Feb. 24th, 2025; accepted: Jun. 18th, 2025; published: Jun. 30th, 2025

Abstract

TPM is an organosilane with double bonds. TPM has unique spontaneous emulsification phenomenon, which is different from ordinary organosilane. In recent years, a variety of colloidal particles with complex morphology have been designed and prepared by using the spontaneous emulsification and double bond of TPM. In this paper, the synthesis strategies of TPM based complex colloids are reviewed, and some examples are selected to illustrate the formation mechanism of complex morphology. The application and future development of these colloidal particles are briefly discussed.

Keywords

Silane Coupling Agents, Spontaneous Emulsification, Colloid Chemistry

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

胶体科学作为材料化学与软物质物理交叉领域的核心分支，近年来在复杂结构设计与功能化应用方面取得了显著进展。胶体粒子的形貌调控和定向组装能力，使其在生物医药、催化、能源存储及纳米光子学等领域展现出巨大潜力。传统的硅烷偶联剂(SCAs)主要通过表面修饰改变胶体界面性质，但其功能单一性限制了在复杂胶体构建中的应用。近年来，3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(TPM)因其独特的水解-缩合动力学与自发乳化特性脱颖而出，成为制备各向异性、多组分胶体粒子的通用工具。其中 TPM 可以在特定条件下自发乳化成单分散水包油乳液，这些乳液液滴能够在预先存在的结构上成核和生长[1]-[9]，此外，TPM 的可聚合甲基丙烯酸酯基团支持交联固化[10]，从而实现核壳粒子[11][12]、凹陷粒子[5][13]、补丁粒子[14][15]、手性粒子[16]及笼状粒子[17]等多种复杂胶体的可控合成。这些各向异性和杂化的胶体粒子具备独特的相互作用和组装行为，可形成丰富的新型胶体超结构。

本文系统综述了 TPM 的成核与生长机制，重点探讨其在一步法合成、模板法设计及多步可控组装中的创新策略，例如通过 pH 调控水解-缩合动力学、结合化学/光触发变形技术以及胶体融合方法。此外，基于 TPM 制备的复杂胶体在 Pickering 乳液稳定、多级催化反应器、药物输送及纳米光子学等领域展现出广泛应用潜力。本文进一步展望了 TPM 胶体在仿生材料、胶体晶体自组装及纳米医学中的未来发展方向，强调其作为通用构建模块在跨学科应用中的重要性。

2. TPM 的水解、缩合与自发乳化

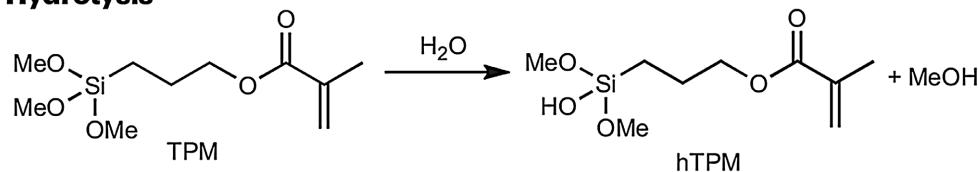
2.1. 水解缩合反应机理

硅烷偶联剂(SCAs)通过两步反应形成 Si-O-Si 网络结构：首先烷氧基水解生成硅醇(Si-OH)，随后通过缩合反应形成硅氧键[18]。该过程的动力学特性显著依赖于催化条件，以 TPM 为例(图 1(a))，在酸性条件下 H⁺使甲氧基的氧原子质子化，促进水分子亲核攻击中心硅原子，形成配位过渡态，释放甲醇，随后生成硅醇(Si-OH)。酸性条件(尤其是强酸，如 HCl 或 H₂SO₄)下质子显著活化甲氧基，使水解速率随 H⁺浓度增加而加快；而碱性条件下 OH⁻直接作为强亲核试剂攻击中心硅原子，取代甲氧基，生成硅醇盐中间体，随后质子化生成硅醇。在较高的 pH (如 NaOH 或 NH₃体系)值下，OH⁻浓度高，亲核攻击效率提升，水解速率随 pH 升高而加快。此外硅醇盐中间体在碱性环境中能稳定存在，可以进一步参与缩合反应。除了 pH 值外，影响硅氧烷水解速率的关键因素还包括：(1) 烷氧基数量：TPM 含有三个甲氧基，空间位阻最小的甲氧基最快水解，后续甲氧基水解因位阻增大而减慢；(2) 有机链：一些疏水链(如长链烷基和氟烷基等)可能阻碍水分子接近中心硅原子，降低水解速率；(3) 溶剂：极性溶剂(如醇-水混合体系)促进水解，非极性溶剂抑制水解；(4) 温度：升高温度加速水解，并且其水解活化能受 pH 调控(酸性条件下活化能通常低于碱性条件)。

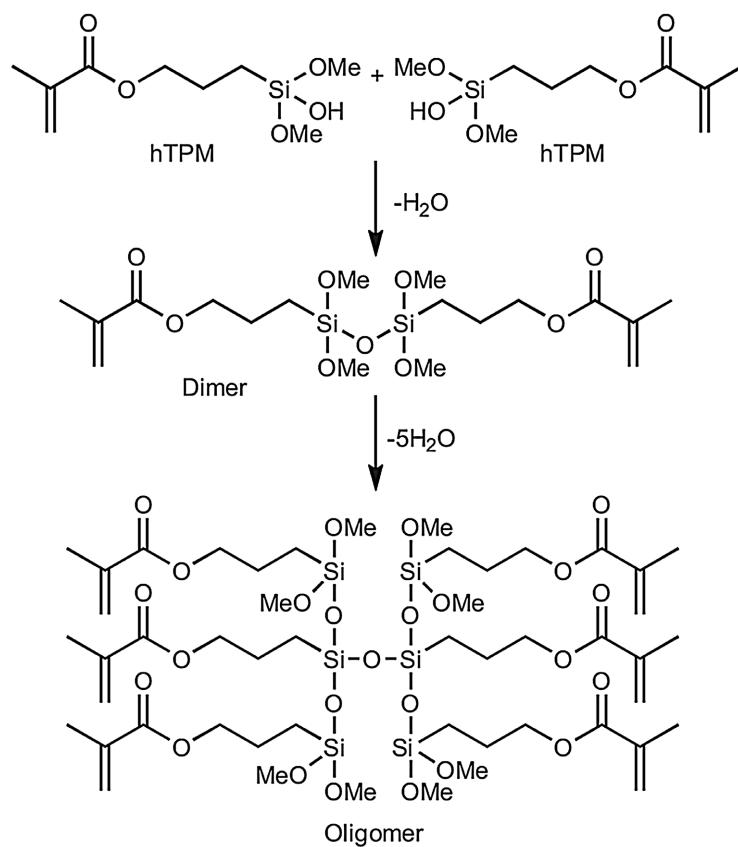
缩合反应是硅醇(Si-OH)之间通过脱水形成 Si-O-Si 键的过程，酸性条件下，H⁺会稳定硅醇，减少硅氧阴离子(SiO⁻)生成，抑制硅醇之间的缩合，并且硅醇之间更倾向于形成线性或支化的 Si-O-Si 结构；在碱性环境下更利于缩合反应的进行，OH⁻促使硅醇去质子化生成硅氧阴离子，硅氧阴离子的高亲核性会攻击另一硅醇的中心硅原子，形成 Si-O-Si 键并释放 OH⁻(自催化)[19]。碱性条件下会加速高浓度硅氧阴离子促进多方向缩合，容易形成三维网络或致密凝胶。以 TPM 为例，其三个甲氧基在碱催化作用下逐步水

解，生成的硅醇盐中间体经脱水缩合形成多种倍半硅氧烷结构(图 1(b))。由于甲基丙烯酰氧基的空间位阻效应与极性差异，缩合产物通过相分离形成单分散 TPM 油滴[18] [20]。van der Wel 团队[3]提出动态稳定机制：当液滴表面硅醇基团去质子化产生足够电荷时，静电斥力抑制聚集，同时持续水解的 TPM 单体迁移至液滴表面完成 Ostwald 熟化，最终获得单分散胶体。

a Hydrolysis



b Condensation (oil formation)



c Polymerization (cross-linking)

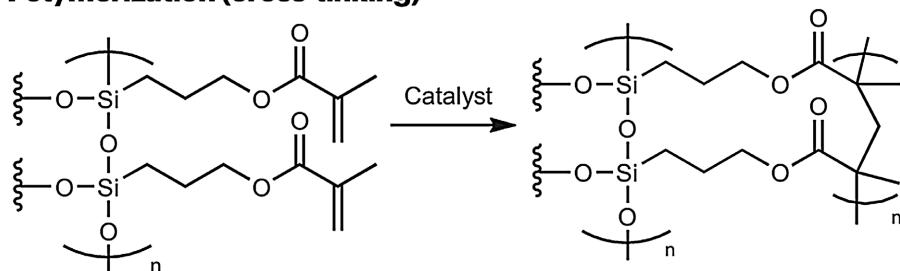


Figure 1. Schematic diagram of hydrolysis, condensation, and polymerization of TPM [18]
图 1. TPM 的水解、缩合与聚合示意图[18]

2.2. 自发乳化

与传统乳化体系不同，部分 SCAs 表现出独特的自发乳化[21]-[23]行为。典型案例如苯基三甲氧基硅烷(PTMS) [21]，其乳化过程无需机械能输入或表面活性剂辅助，而是通过体系内化学势差驱动。该现象于 1994 年由 Obey [24] 和 Vincent [25] 首次报道：在碱性水/乙醇体系中，二甲基二乙氧基硅烷(DMDES)通过原位成核 - 生长机制形成乳液，液滴表面负电荷提供静电稳定作用。

值得注意的是，自发乳化并不适用于大多数 SCAs，迄今为止大多数的相关研究都集中在 TPM 上[26]。选择 TPM 有三个技术优势：(1) 表面功能化潜力：液滴表面富集硅羟基，具有类二氧化硅表面特性，便于后续修饰；(2) 悬浮稳定性：TPM 液滴具有与聚甲基丙烯酸甲酯相似的密度，能够有效抑制沉降；(3) 可聚合性：TPM 自带的甲基丙烯酰氧基可以很容易地聚合形成固体 TPM 粒子[22] (图 1(c))。TPM 自发乳化的驱动因素主要有两个方面：一是两亲性分子的形成：TPM 水解后会形成亲水的硅醇基团以及疏水的甲基丙烯酸甲酯基团，这种两亲性结构具备类似于表面活性剂的功能，能够降低油水界面张力；二是动态界面张力：随着水解进行，两亲性分子浓度增加，界面张力逐渐降低，最终达到临界值引发乳液自发形成。

TPM 自发乳化的步骤如图 2 所示[3]，在预乳化阶段(图 2(a))，TPM 水解中间体从油相向水 - 油界面扩散，两亲性分子在界面吸附，疏水部分(甲基丙烯酸甲酯基团)伸向油相，亲水部分(Si-OH/SiO⁻)伸向水相，形成单分子层；在液滴成核与生长阶段(图 2(b), 图 2(c))，油水界面吸附的分子局部聚集，形成初始纳米级液滴(<100 nm)，小液滴通过分子扩散合并为大液滴，但 TPM 液滴生长过程常因硅氧网络初步缩合的界面膜刚性而抑制此过程，从而维持乳滴尺寸均一性；在乳液稳定化阶段(图 2(d), 图 2(e))，在碱性条件下，硅氧阴离子(SiO⁻)使液滴表面带负电，通过电荷排斥力防止聚集，甲基丙烯酸甲酯基团和未水解甲氧基在液滴表面形成疏水层，阻碍液滴直接接触。并且液滴表面的硅醇进一步缩合形成 Si-O-Si 网络，增强界面膜机械强度(类似于 Pickering 乳液的颗粒稳定机制)。此外，TPM 自发乳化存在显著 pH 依赖性，仅在碱性(pH > 9.8)或酸性(pH < 4)条件下发生。这种“双 pH 窗口”特性与硅醇基团质子化状态密切相关：碱性条件下 OH⁻的高电荷密度增强静电稳定，而酸性环境通过氢键网络实现动力学稳定。

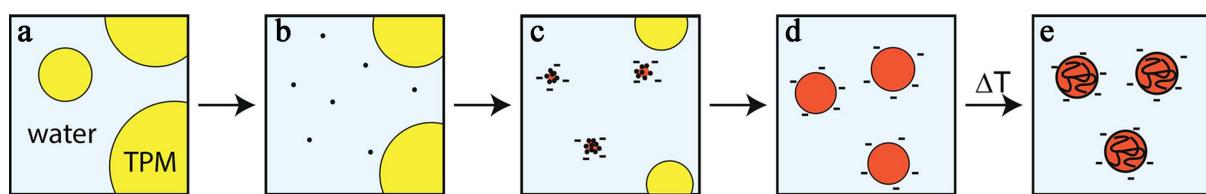


Figure 2. Schematic diagram of TPM spontaneous emulsification process [3]

图 2. TPM 自发乳化过程示意图[3]

3. TPM 在复杂胶体粒子制备中的应用

3.1. 核壳粒子

单分散核壳粒子凭借其可定制的界面特性与多级结构，在药物递送、催化微反应器、光子晶体构建等领域展现独特优势。传统合成策略遵循“核制备 - 表面修饰 - 壳层沉积”的三步路径(图 3(a))，目前面临两个关键瓶颈：(1) 界面功能化需针对核/壳材料特性进行定制化设计，通用性受限；(2) 多步工艺涉及间歇性纯化步骤，导致产物收率衰减(通常低于 60%)且批次稳定性下降。

近年研究表明，TPM 的溶胶 - 凝胶特性为核壳构建提供了新范式。其技术突破体现在：(1) 原位自组装：Sacanna 团队[11]首创单相体系动态组装法(图 3(a))，通过调控 TPM 水解动力学实现核/壳组分的自

发空间排布，绕过量身定制的表面修饰步骤；(2) 拓扑结构可控：如 Liu 等[12]开发的碱性梯度沉积法(图 3(b))，利用 TPM 在二氧化硅核表面形成纳米级硅氧烷突起，经光固化构建树莓状过渡层，最终通过连续溶胶 - 凝胶过程形成完整壳层；(3) 维度精准调控：核粒径(50~500 nm)与壳层厚度(10~200 nm)可通过 TPM 投料比与水解时间独立控制，相对偏差小于 5%。该技术体系的核心优势在于将传统离散操作整合为连续相变过程，反应收率提升至 90% 以上，且无需离心纯化即可获得单分散产物(PDI < 0.05)。这种“化学自组装”机制源于 TPM 的两亲性特性：甲基丙烯酰氧基提供疏水作用锚定位点，而硅醇基团通过氢键网络实现界面自组织。

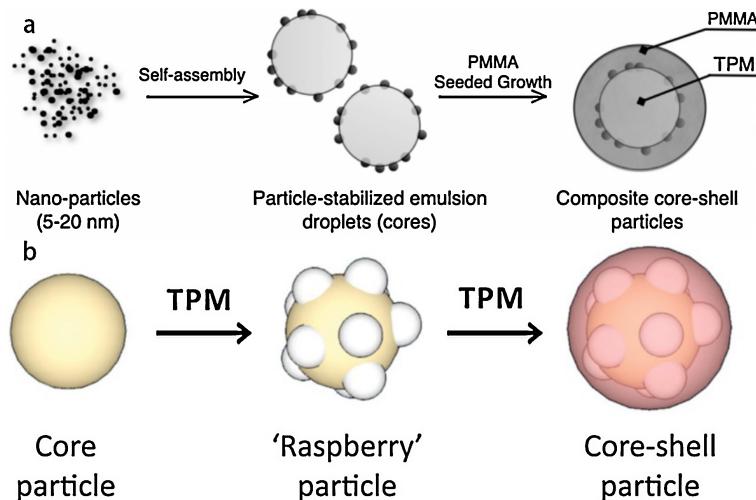


Figure 3. Application of TPM in the preparation of core-shell particles: (a) Monodisperse core-shell particles [11]; (b) Raspberry shaped particles [12]

图 3. TPM 在核壳粒子制备中的应用：(a) 单分散核壳粒子[11]；(b) 树莓状粒子[12]

3.2. 凹陷粒子

凹陷粒子主要是通过模板法来制备。模板法通过预设几何模板来精准调控胶体粒子拓扑结构，其核心优势在于：可复刻模板的几何特征(球形/立方体/纺锤体等)形貌可编程性；支持空腔尺寸、深度及分布密度独立调控的多级结构可控性以及兼容 SiO_2 、 Fe_2O_3 、PS 等不同化学性质的模板体系的材料普适性。

TPM 在模板法制备胶体粒子的过程中展现出了独特优势。主要原因有三点：(1) TPM 液滴表面的硅醇基团通过氢键作用在模板表面定向铺展，形成均匀的预聚层；(2) TPM 自乳化液滴的 Zeta 电位(-30 至 -50 mV)确保模板/TPM 界面在聚合前保持稳定；(3) 固化后的 TPM 层可完整保留模板的微纳米结构。目前很多学者基于 TPM 的这些特性，制备出了多种形貌复杂的创新结构。例如，Sacanna 团队[5]构建 PS-TPM 复合体系(图 4(a))，利用多面体刻蚀法，通过四氢呋喃选择性溶解 PS 核，实现帽状/半球状凹陷结构，空腔曲率半径与模板粒径线性相关。Wang 等[27]在 Stöber 硅球簇表面沉积 TPM (图 4(b))，HF 刻蚀后获得多级空腔构造，空腔密度可通过硅球初始堆积密度调节。与之前不同的是，Kadowaki [13]创新性采用液滴吸附策略(图 4(c))，利用 TPM/PS 界面张力差异($\gamma = 12.5 \text{ mN/m}$)诱导高尔夫球状凹陷，表面凹坑深度与 TPM 聚合收缩率呈正相关($k = 0.78$)。利用 TPM 制备凹陷粒子的这一技术体系将传统模板法收率大大提升，且通过 TPM 溶胶流变特性调控，可实现对凹陷边缘锐度(曲率半径 5~200 nm)的精确操纵。

3.3. 补丁粒子

补丁粒子作为胶体科学领域的研究热点，是指表面具有化学或物理异质性的功能化胶体粒子。其表

面分布的特定“补丁区域”赋予粒子选择性相互作用能力，在自组装和超结构构建中展现出独特价值[28]-[34]。近年来，研究人员已开发出多种具有可控特征的补丁粒子制备策略。

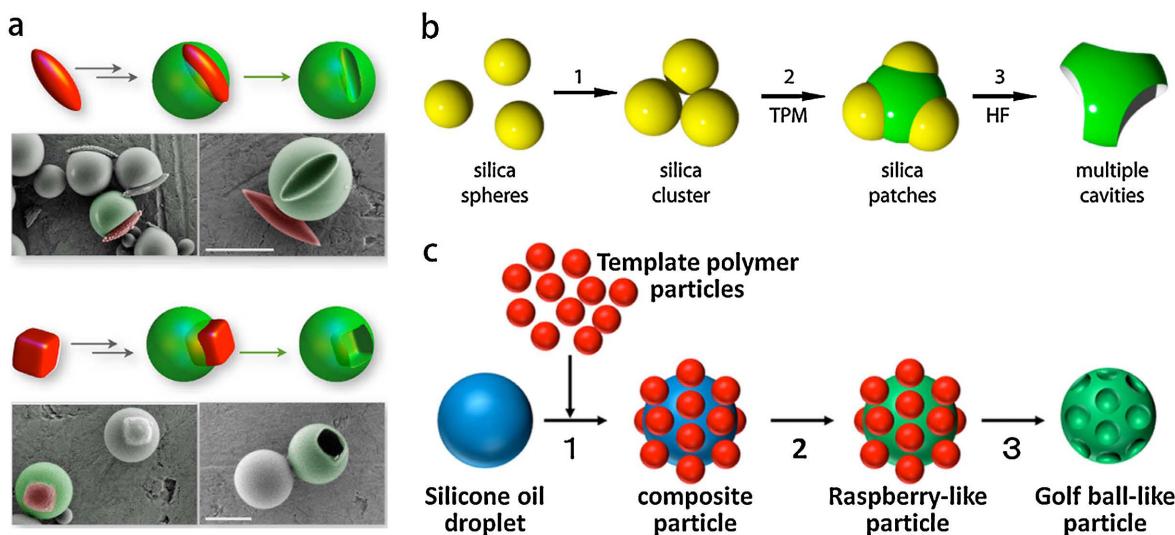


Figure 4. Application of TPM in the preparation of concave particles: (a) Single concave particles with different shapes [5]; (b) Multi cavity concave particles [27]; (c) Golf ball shaped concave particles [13]

图 4. TPM 在凹陷粒子制备中的应用：(a) 不同形状单凹陷粒子[5]；(b) 多空腔凹陷粒子[27]；(c) 高尔夫球状凹陷粒子[13]

在经典制备方法中，Weijgertze 团队[14]通过 PS 核与 TPM 凸起的可控复合构建了表面化学异质性粒子(图 5(a))。实验表明，这种表面补丁区域直接影响 Pickering 乳液的稳定机制，为界面工程提供了新思路。Chang 等[15]创新性地采用异相成核技术，通过 TPM 在功能化聚合物种子表面的定向生长，实现了补丁数量与空间排布的可控调节(图 5(b))，为各向异性胶体的精准构筑开辟了新路径。

胶体融合法的突破性进展体现在多个维度：Gong 团队[28]开发了基于 PS 壳层塑化 - 融合的动态组装策略(图 5(c))，通过调控 TPM 核的聚合交联过程，实现了功能化补丁粒子的规模化制备。He 等[35]在此基础上引入粘度控制机制(图 5(d))，成功制备出具有三角形补丁的胶体粒子，其补丁的几何特征(位置、取向、曲率等)均由胶体团簇的本征对称性决定，该原理已拓展至双面体、四面体等复杂构型的合成。

值得关注的是，补丁粒子的构效关系研究推动着组装技术的发展。Diaz 团队[10]创新性地将 DNA 编码技术与补丁设计相结合(图 5(e))，通过精确调控补丁区域的形状和信息编码，实现了晶体等预定超结构的定向组装。这种“形 - 码协同”策略为开发具有多重响应特性的智能胶体系统提供了新范式。

3.4. 多聚体与手性粒子

多步合成法为制备具有复杂形貌和组分可调控的多组分胶体粒子提供了有效途径。近年来，TPM 在该领域持续发挥关键作用，通过分步调控其成核位点与生长序列，研究者已成功构建出双叶粒子[36](图 6(a))及手性粒子[16](图 6(b))等精密结构。特别值得关注的是手性粒子的构建：Liu 团队[16]通过 TPM 的多级成核 - 生长策略，从二聚体、三聚体初始结构出发，最终实现了四面体粒子的精准合成(图 6(b))。其关键创新在于通过在三聚体特定晶面选择性生长液滴，成功赋予胶体粒子几何手性特征(左旋与右旋构型)。研究团队进一步通过差异化功能修饰策略，将 Cy3、Cy5、Cy3/Cy5 及 BODIPY-FLP 等荧光染料分别负载于各结构单元，显著提升了多聚体的结构复杂度。更突破性的是，他们创新性地利用 TPM 壳层对粒子进行部分封装，将手性粒子转化为具有定向组装能力的手性补丁粒子，这一技术突破为手性胶体晶体的

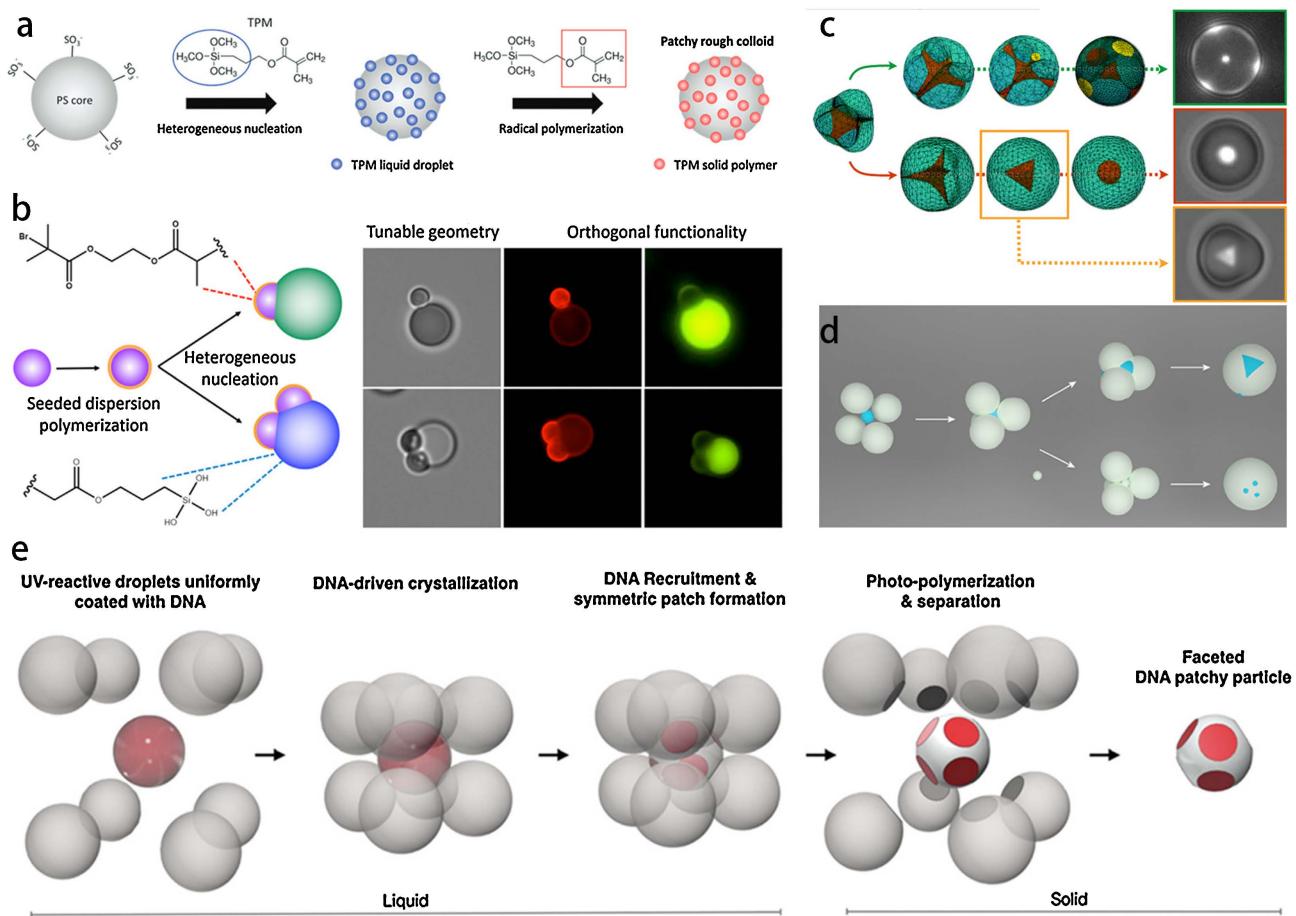


Figure 5. Application of TPM in patch particle preparation: (a) Schematic diagram of PS-TPM patch particle synthesis [14]; (b) Patch particles with adjustable geometry and orthogonal chemistry [15]; (c) Patch particles prepared by colloidal fusion [28]; (d) Particles with triangular patches [35]; (e) Polyhedral patch particles encoded by DNA [10]

图 5. TPM 在补丁粒子制备中的应用:(a) PS-TPM 补丁粒子合成示意图[14];(b) 具有可调节几何和正交化学的补丁粒子[15];(c) 通过胶体融合制备的补丁粒子[28];(d) 具有三角形补丁的粒子[35];(e) DNA 编码的多面体补丁粒子[10]

可控组装奠定了重要基础。

3.5. 变形粒子

基于智能材料的胶体形变调控已成为当前研究热点。传统策略主要依托温度/pH 响应性材料，通过诱导胶体各向异性溶胀实现长径比可调的形态转变[37]-[39]。近年来，研究人员开创性地提出界面去润湿新机制：通过精准调控油相与胶体粒子间的界面相互作用，构建化学/光学信号响应的动态形貌调控体系。该策略具有显著的普适性，可拓展至聚合物、半导体及磁性材料等多种体系。

在典型研究中，Youssef 团队[36]通过化学改性调控 TPM 液滴界面能，首次实现了油相中赤铁矿粒子的可控去润湿过程，成功制备出系列新型胶体拓扑结构(图 7(a))。值得注意的是，TPM 液滴的形变动力学可通过多物理场协同操控：如 Shah 等[37]引入表面活性剂 TritonX-100 实现化学驱动去润湿；基于种子粒子表面羟基特性，NaOH 温和刻蚀可触发二次形变；更有突破性的是光照控制策略的开发，绿光/蓝光辐照诱导 H_2O_2 光解生成-OH 自由基，通过调控 TPM 单分子层界面特性实现非接触式形貌重构(图 7(b)) [36]。

为实现瞬态形貌的稳定捕获，研究人员提出动态形貌冻结技术：通过 TPM 液滴的快速聚合固化，

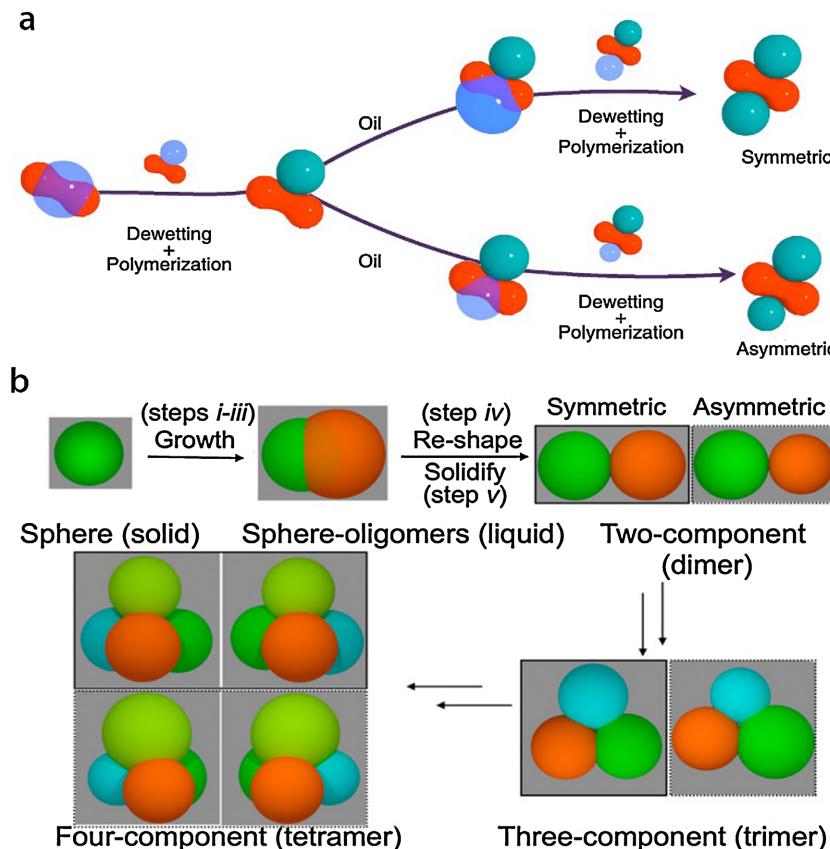


Figure 6. TPM is used for the preparation of polymers and chiral particles: (a) Controlling the multi-step synthesis of bipartite particles by TPM [36]; (b) Polymers and chiral particles prepared by repeated nucleation and growth of TPM [16]

图 6. TPM 用于多聚体和手性粒子的制备：(a) 控制 TPM 多步合成双叶粒子[36]；
(b) TPM 重复成核和生长制备的多聚体与手性粒子[16]

可将形变过程锁定于特定中间态[37]。如图 7(c)所示，该技术成功制备出中心含 TPM 环的杆状复合粒子，此类非平衡态结构在传统表面能调控体系中难以实现。这种时空分辨的形貌控制策略不仅拓展了 TPM 胶体的功能维度，更为复杂超结构的精准构筑提供了新范式。

3.6. 笼状粒子

胶体粒子因其独特的空腔结构(如空心胶囊、胶体囊泡等)在药物递送、能源存储及人工细胞构建等领域展现出重要价值。以 TPM 液滴为软模板的合成策略，为制备复杂功能胶体提供了新思路。Sacanna 团队[17]近期开发了一种规模化制备“ship-in-a-bottle”(瓶中船)结构胶体的创新方法(图 8)：首先通过高密度堆积将聚苯乙烯(PS)微球锚定于 F108 表面活性剂修饰的 TPM 液滴表面，借助二氯甲烷(DCM)诱导部分胶体融合，最终溶解 TPM 内核形成稳定的笼状网络。该技术的核心在于利用聚合物桥接机制实现 PS 微球在 TPM 表面上的均匀包覆，其普适性体现在 TPM 可在多种材料表面成核的特性，例如成功将赤铁矿颗粒封装于笼状结构内，为胶体运输系统开发提供了范例。

4. TPM 复杂胶体粒子的应用

基于 TPM 制备的复杂胶体凭借其可设计的形貌特征与表面特性，在多个前沿领域展现出独特优势，以下重点探讨其在乳液稳定与催化领域的应用进展。

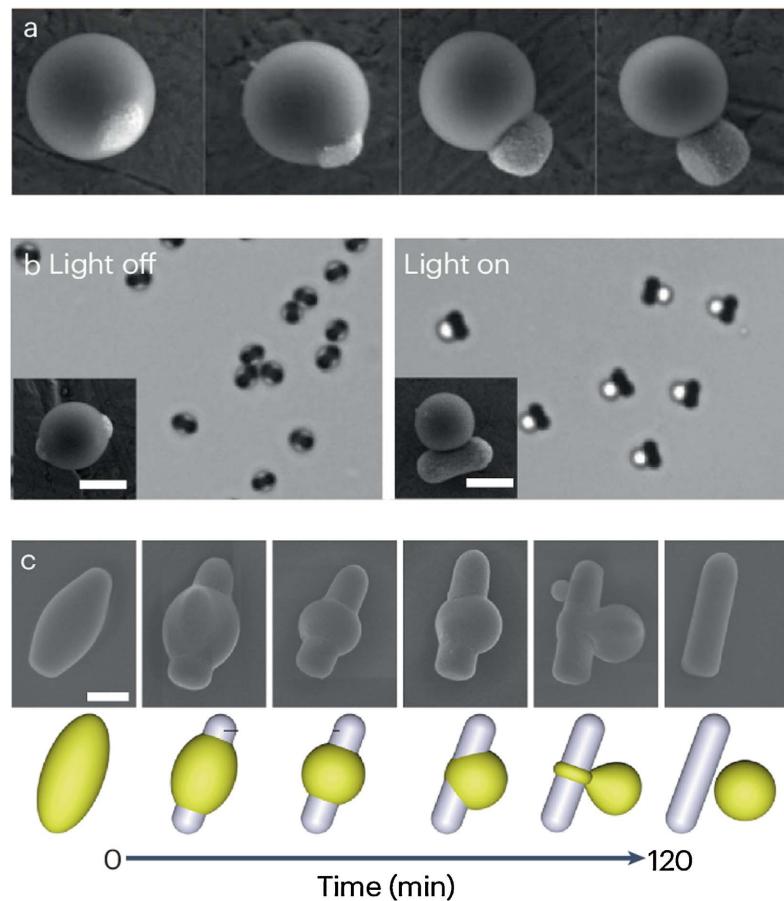


Figure 7. Application of TPM in colloidal deformation: (a) TPM wetting on hematite particles [36]; (b) Light triggered degradation of hydrogen peroxide to achieve shape transformation of TPM droplets [36]; (c) Intermediate morphology of rod-shaped SiO_2 TPM particles captured by non-equilibrium freezing [37]

图 7. TPM 在胶体变形中的应用：(a) TPM 在赤铁矿粒子上去润湿[36]；(b) 光触发过氧化氢降解来实现 TPM 液滴的形状转变[36]；(c) 非均衡冻结捕获的杆状 SiO_2 -TPM 粒子中间形态[37]

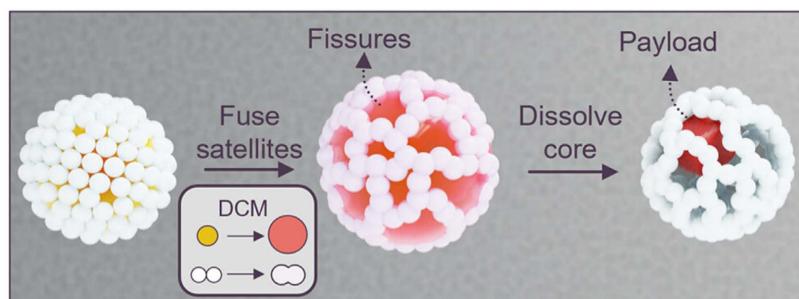


Figure 8. Application of TPM in the preparation of cage colloids [17]
图 8. TPM 在笼状胶体制备中的应用[17]

4.1. 优化 Pickering 乳液稳定机制

与传统表面活性剂不同, Pickering 乳液依赖固体颗粒在油水界面的锚定作用实现稳定[40]-[43]。TPM 基复杂胶体因其可调控的表面拓扑结构, 成为新一代无表面活性剂乳液体系的理想稳定剂。Weigertze 团

队[14]通过调控 PS 种子表面 TPM 成核密度, 系统研究了表面粗糙度与补丁效应对乳液相变行为的影响, 发现补丁化粒子能显著改变剪切诱导或油水比驱动的相转变阈值。Wu 等[44]进一步开发了 TPM@Ludox 二氧化硅复合粒子, 其表面微突结构可稳定含脂肪酶的甲苯/水体系, 经四甲基硅烷强化后形成永久性胶体乳滴, 为酶催化微反应器构建提供了新方案。

4.2. 可持续催化体系的构建

基于 TPM 制备的胶体在多级催化系统设计中表现出双重优势: 既可作为限域反应器提升催化效率, 又能通过结构设计实现催化剂循环利用。Wu 团队[44]构建的三层核壳催化胶体(图 9(a))包含半透性二氧化硅 - 聚合物杂化外壳、酶催化中间层及吸附腔室, 成功实现了硝基苯棕榈酸酯的高效水解。值得注意的是, TPM 在抑制催化剂烧结方面具有关键作用: Peng 等[45]利用 TPM 修饰的 PS@TiO₂ 微球(图 9(b)), 通过空间位阻与表面电荷协同作用有效缓解非晶 TiO₂ 焙烧过程中的颗粒聚集, 最终获得高活性锐钛矿中空结构。对比研究表明, 保留无定形二氧化硅外壳的催化剂虽初始活性降低 20%, 但其抗聚集特性使循环稳定性显著提升。

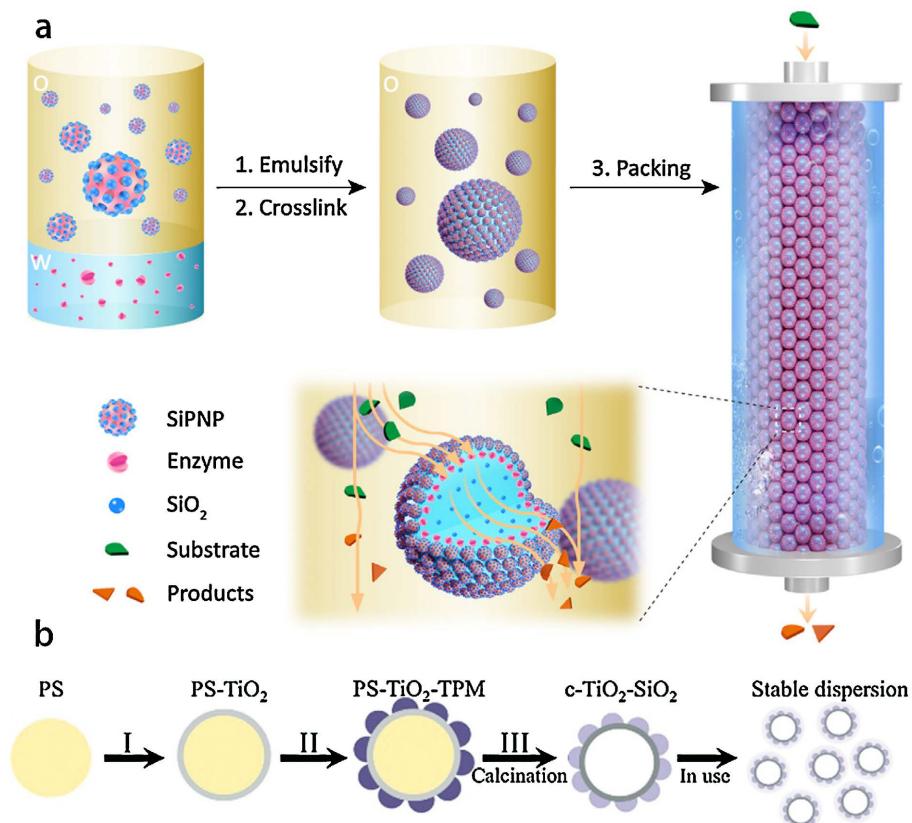


Figure 9. Application of TPM in catalytic colloids: (a) Construction of three-layer colloids for continuous catalysis [44]; (b) Catalytic colloid with uniformly coated TPM on the surface of synthesized hollow TiO₂ particles [45]

图 9. TPM 在催化胶体中的应用: (a) 用于连续催化的三层胶体的构建[44]; (b) 合成空心 TiO₂ 粒子表面均匀包覆 TPM 的催化胶体[45]

4.3. 活性胶体微结构

活性胶体系统因其在靶向药物递送、微流控芯片操控及环境修复等领域的应用潜力, 已成为软物质

科学的重要研究方向[46] [47]。基于 TPM 的微马达体系展现出独特的驱动特性：TPM-AgNP 复合微粒通过银催化 H_2O_2 分解($\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{OH}^-$)实现无需光激活的自驱动电泳运动，其燃料转化效率受表面反应动力学调控[48] [49]。

在光驱动领域，Zhu 团队[50]开发的 ZnO-TPM 微马达突破传统燃料依赖限制，在纯水体系中通过可见光激发即可产生自主运动。实验表明当 TPM 与 ZnO 接触角达~50° 时，微马达旋转速度达到动力学最优值。与此同时，基于金属有机框架(MOF)的 TPM 微马达展现出双重功能优势：其多孔结构赋予体系优异的催化活性[51]，且对 Hg^{2+} 等重金属离子表现出特异性吸附能力(吸附效率 > 92%)，为水处理技术提供了新方案。

在纳米医学领域，Shah 团队[52]近期开发了一种简易可扩展的三叶非对称 Janus 型微马达(Janus Micromotor)制备策略。该体系以有机硅氧烷为结构基元，通过可控水解 - 缩合动力学调控结合磁各向异性设计，成功构建了具有非对称三叶构型的磁场响应性微机器人。这项技术可以借助有机硅氧烷的可调硅烷化学特性，实现表面功能化修饰(如靶向配体接枝、荧光标记等)，通过 Fe_3O_4 纳米粒子在特定叶片的定向嵌入，赋予微马达磁驱动力矩(运动速度达 120 $\mu\text{m}/\text{s}$)与精准转向能力(偏转角精度 $\pm 2^\circ$)。实验证实，此类微马达凭借其几何各向异性产生的流体动力学优势，可在复杂生物介质中实现亚细胞级空间定位(误差 < 5 μm)。将其集成至智能诊疗平台后，展现出多模式协同潜力，如磁导航精准靶向、近红外触发药物释放(释放效率 > 90%)以及荧光示踪功能的集成，为肿瘤靶向治疗与术中实时监测提供了创新解决方案。

4.4. 胶体有机硅光子晶体与等离子体传感平台

TPM 可用于光子晶体工程中的结构调控，为光子带隙器件的设计提供了新型构建基元。He 等[53]通过 PS-TPM 四面体胶体的可控融合，成功制备了具有金刚石晶格特征的菱形组装体。关键工艺参数分析表明：当 PS 球体压缩比(实际直径与理论直径之比)控制在 0.63~0.78 范围时，可获得理想晶格畸变度。光子能带模拟揭示，压缩比为 0.6 时体系出现最大相对带隙宽度($\Delta f/f > 0.1$)，对应通信波段($\lambda \approx 1.5 \mu\text{m}$)实现全光子带隙开启，这为开发新型光波导器件提供了模板化制备策略。

在等离子体耦合增强型化学传感器方面的应用，基于表面化学组装的有机硅复合结构在痕量检测领域展现出独特优势[54]：一是构建策略创新：Hu 团队[55]采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)介导法，在 Au 纳米颗粒(AuNPs)表面异相成核 1,2-双(三乙氧基硅基)乙烷(BTEE)，形成金 - 硅氧烷 Janus 哑铃结构。通过乙醇诱导 CTAB 脱附，实现二聚体/三聚体的可控组装，其中 BTEE 硅壳通过空间位阻效应有效抑制高阶聚集体的形成。二是信号增强机制：激光激发时，AuNPs 间形成的 1~3 nm 间隙产生局域表面等离子体共振(LSPR)，在纳米腔隙内形成强度梯度达 10^4 倍的电磁场热点。实验证实，相较于单一 Janus 颗粒，二聚体/三聚体对罗丹明 6G (R6G)的拉曼信号增强因子(EF)提升 2 个数量级，检测限可达 10^{-11} mol/L 级，这为超灵敏生物标记物检测提供了新途径。

5. 总结与展望

基于 TPM 的胶体化学研究近年来取得了突破性进展。TPM 凭借其自发乳化特性、可调控的水解 - 缩合动力学及双键可聚合性，成为构建复杂胶体结构的通用平台。通过 pH 调控、模板法及多步动态组装等策略，研究者成功制备了核壳粒子、凹陷粒子、补丁粒子、手性粒子及笼状粒子等精密结构，极大拓展了胶体形貌与功能的多样性。这些结构在 Pickering 乳液稳定、多级催化微反应器、靶向药物递送及光子晶体工程中展现出独特优势。此外，基于 TPM 的活性胶体系统在环境修复(如 MOF-TPM 微马达对 Hg^{2+} 的高效吸附)和智能响应材料(如光/化学驱动形变粒子)中的应用，凸显了其跨学科价值。

未来研究方向应聚焦下面几大维度：在基础科学层面，解析 TPM 胶体与生命系统的交互机制(如仿

生膜输运、细菌驱动组装), 如文献[56]揭示的细菌驱动胶体组装现象与文献[57]报道的胶体捕获微生物策略; 在应用拓展方面, 开发具有多重响应性(光/磁/pH/酶响应)的智能胶体, 结合DNA编码技术实现超结构的动态重构与精准操控; 在技术融合层面, 集成微流控、机器学习等技术优化合成工艺, 实现胶体尺寸、形貌与功能的按需定制; 在应用转化层面, 探索TPM胶体在纳米医学(如靶向诊疗一体化)、绿色催化(如限域反应增效)及能源器件(如光子晶体光捕获)中的规模化应用潜力。

随着合成策略的革新与多学科交叉的深化, TPM胶体有望成为下一代功能材料的核心构建单元, 推动胶体科学从基础研究向实际应用的跨越式发展。

参考文献

- [1] Sacanna, S., Kegel, W.K. and Philipse, A.P. (2007) Thermodynamically Stable Pickering Emulsions. *Physical Review Letters*, **98**, Article 158301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.158301>.
- [2] Sacanna, S., Irvine, W. T.M., Rossi, L. and Pine, D.J. (2011) Lock and Key Colloids through Polymerization-Induced Buckling of Monodisperse Silicon Oil Droplets. *Soft Matter*, **7**, 1631-1634. <https://doi.org/10.1039/C0SM01125H>.
- [3] van der Wel, C., Bhan, R.K., Verweij, R.W., Frijters, H.C., Gong, Z., Hollingsworth, A.D., Sacanna, S. and Kraft, D.J. (2017) Preparation of Colloidal Organosilica Spheres through Spontaneous Emulsification. *Langmuir*, **33**, 8174-8180. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01398>
- [4] Sacanna, S., Rossi, L. and Pine, D.J. (2012) Magnetic Click Colloidal Assembly. *Journal of the American Chemical Society*, **134**, 6112-6115. <https://doi.org/10.1021/ja301344n>.
- [5] Sacanna, S., Korpics, M., Rodriguez, K., Colón-Meléndez, L., Kim, S., Pine, D.J., et al. (2013) Shaping Colloids for Self-assembly. *Nature Communications*, **4**, Article No. 1688. <https://doi.org/10.1038/ncomms2694>
- [6] Kamp, M., De Nijs, B., Baumberg, J.J. and Scherman, O.A. (2021) Contact Angle as a Powerful Tool in Anisotropic Colloid Synthesis. *Journal of Colloid and Interface Science*, **581**, 417-426. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.074>.
- [7] Middleton, C., Hannel, M.D., Hollingsworth, A.D., Pine, D.J. and Grier, D.G. (2019) Optimizing the Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres Using Holographic Particle Characterization. *Langmuir*, **35**, 6602-6609. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00012>.
- [8] Abdelaziz, M.A., Díaz A., J.A., Aider, J., Pine, D.J., Grier, D.G. and Hoyos, M. (2021) Ultrasonic Chaining of Emulsion Droplets. *Physical Review Research*, **3**, Article 043157. <https://doi.org/10.1103/physrevresearch.3.043157>
- [9] Crothers, R.A., Orr, N.H.P., Van Der Meer, B., Dullens, R.P.A. and Yanagishima, T. (2023) Characterization and Optimization of Fluorescent Organosilica Colloids for 3D Confocal Microscopy Prepared Under “Zero-Flow” Conditions. *Langmuir*, **39**, 5306-5314. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03306>
- [10] Diaz A., J.A., Oh, J.S., Yi, G.-R. and Pine, D.J. (2020) Photo-Printing of Faceted DNA Patchy Particles. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **117**, 10645-10653. <https://doi.org/10.1073/pnas.1918504117>.
- [11] Sacanna, S. and Philipse, A.P.A (2007) Generic Single-Step Synthesis of Monodisperse Core/Shell Colloids Based on Spontaneous Pickering Emulsification. *Advanced Materials*, **19**, 3824-3826. <https://doi.org/10.1002/adma.200700865>.
- [12] Liu, Y., Edmond, K.V., Curran, A., Bryant, C., Peng, B., Aarts, D.G.A.L., Sacanna, S. and Dullens, R.P.A. (2016) Core-Shell Particles for Simultaneous 3D Imaging and Optical Tweezing in Dense Colloidal Materials. *Advanced Materials*, **28**, 8001-8006. <https://doi.org/10.1002/adma.201602137>
- [13] Kadowaki, K., Ishii, H., Nagao, D. and Konno, M. (2016) Imprinting Dimples on Narrowly Dispersed Polymeric Spheres by Heterocoagulation between Hard Polymer Particles and Soft Oil Droplets. *Langmuir*, **32**, 11600-11605.
- [14] Weijgertze, H.M.H., Kegel, W.K. and Zanini, M. (2020) Patchy Rough Colloids as Pickering Stabilizers. *Soft Matter*, **16**, 8002-8012. <https://doi.org/10.1039/D0SM00807A>.
- [15] Chang, F., Ouhajji, S., Townsend, A., Sanogo Lacina, K., van Ravenstein, B.G.P. and Kegel, W.K. (2021) Controllable Synthesis of Patchy Particles with Tunable Geometry and Orthogonal Chemistry. *Journal of Colloid and Interface Science*, **582**, 333-341. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.038>
- [16] Liu, M., Dong, F., Jackson, N.S., Ward, M.D. and Weck, M. (2020) Customized Chiral Colloids. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 16528-16532. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c07315>
- [17] Xu, Z., Hueckel, T., Irvine, W.T.M. and Sacanna, S. (2023) Caged Colloids. *Chemistry of Materials*, **35**, 6357-6363. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.3c01053>
- [18] Mori, H. (2012) Design and Synthesis of Functional Silsesquioxane-Based Hybrids by Hydrolytic Condensation of Bulky

- Triethoxysilanes. *International Journal of Polymer Science*, **2012**, Article 173624. <https://doi.org/10.1155/2012/173624>
- [19] Pantoja, M., Velasco, F., Broekema, D., Abenojar, J. and del Real, J.C. (2010) The Influence of pH on the Hydrolysis Process of γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilane, Analyzed by FT-IR, and the Silanization of Electrogalvanized Steel. *Journal of Adhesion Science and Technology*, **24**, 1131-1143. <https://doi.org/10.1163/016942409x12586283821559>
- [20] Tunstall-Garcia, H., Charles, B.L. and Evans, R.C. (2021) The Role of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes in Optical Applications. *Advanced Photonics Research*, **2**, Article 2000196. <https://doi.org/10.1002/adpr.202000196>
- [21] Hah, H.J., Kim, J.S., Jeon, B.J., Koo, S.M. and Lee, Y.E. (2003) Simple Preparation of Monodisperse Hollow Silica Particles Without Using Templates. *ChemInform*, **34**, 1712-1713. <https://doi.org/10.1002/chin.200340237>
- [22] Neibloom, D., Bevan, M.A. and Frechette, J. (2019) Surfactant-Stabilized Spontaneous 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate Nanoemulsions. *Langmuir*, **36**, 284-292. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03412>
- [23] Chiu, S., Wang, S., Chou, H., Liu, Y. and Hu, T. (2014) Versatile Synthesis of Thiol- and Amine-Bifunctionalized Silica Nanoparticles Based on the Ouzo Effect. *Langmuir*, **30**, 7676-7686. <https://doi.org/10.1021/la501571u>
- [24] Obey, T.M. and Vincent, B. (1994) Novel Monodisperse "Silicone Oil"/Water Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **163**, 454-463. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1124>
- [25] Anderson, K.R., Obey, T.M. and Vincent, B. (1994) Surfactant-Stabilized Silicone Oil in Water Emulsions. *Langmuir*, **10**, 2493-2494. <https://doi.org/10.1021/la00019a078>
- [26] Neibloom, D., Bevan, M.A. and Frechette, J. (2021) Droplet Formation and Growth Mechanisms in Reaction-Induced Spontaneous Emulsification of 3-(Trimethoxysilyl) Propyl Methacrylate. *Langmuir*, **37**, 11625-11636. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c02048>
- [27] Wang, Y., Wang, Y., Zheng, X., Yi, G., Sacanna, S., Pine, D.J., et al. (2014) Three-Dimensional Lock and Key Colloids. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 6866-6869. <https://doi.org/10.1021/ja502699p>
- [28] Gong, Z., Hueckel, T., Yi, G. and Sacanna, S. (2017) Patchy Particles Made by Colloidal Fusion. *Nature*, **550**, 234-238. <https://doi.org/10.1038/nature23901>
- [29] Wang, Y., McGinley, J.T. and Crocker, J.C. (2017) Dimpled Polyhedral Colloids Formed by Colloidal Crystal Templating. *Langmuir*, **33**, 3080-3087. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b00202>
- [30] Shillingford, C., Kim, B.M. and Weck, M. (2021) Top-down Heterogeneous Colloidal Engineering Using Capillary Assembly of Liquid Particles. *ACS Nano*, **15**, 1640-1651. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09246>
- [31] Oh, J.S., Lee, S., Glotzer, S.C., Yi, G.-R. and Pine, D.J. (2019) Colloidal Fibers and Rings by Cooperative Assembly. *Nature Communications*, **10**, Article No. 3936. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11915-1>
- [32] Edmond, K.V., Jacobson, T.W.P., Oh, J.S. and Yi, G.-R. (2021) Large-Scale Synthesis of Colloidal Bowl-Shaped Particles. *Soft Matter*, **17**, 6176-6181. <https://doi.org/10.1039/D0SM00793E>
- [33] Mani, E., Sanz, E., Roy, S., Dijkstra, M., Groenewold, J. and Kegel, W.K. (2012) Sheet-Like Assemblies of Spherical Particles with Point-Symmetrical Patches. *The Journal of Chemical Physics*, **136**, Article 144706.
- [34] Noya, E.G., Zubietta, I., Pine, D.J. and Sciortino, F. (2019) Assembly of Clathrates from Tetrahedral Patchy Colloids with Narrow Patches. *The Journal of Chemical Physics*, **151**, Article 094502. <https://doi.org/10.1063/1.5109382>
- [35] He, M., Gales, J.P., Shen, X., Kim, M.J. and Pine, D.J. (2021) Colloidal Particles with Triangular Patches. *Langmuir*, **37**, 7246-7253. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00877>.
- [36] Youssef, M., Hueckel, T., Yi, G.-R. and Sacanna, S. (2016) Shape-Shifting Colloids via Stimulated Dewetting. *Nature Communications*, **7**, Article No. 12216. <https://doi.org/10.1038/ncomms12216>.
- [37] Shah, Z.H., Xu, X., Wang, S., Li, Y., Chen, Y., Shan, H. and Gao, Y. (2019) Synthesis of Two-Patch Particles with Controlled Patch Size via Nonequilibrium Solidification of Droplets on Rods. *Polymer*, **177**, 91-96. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.073>
- [38] Tu, F. and Lee, D. (2014) Shape-Changing and Amphiphilicity-Reversing Janus Particles with pH-Responsive Surfactant Properties. *Journal of the American Chemical Society*, **136**, 9999-10006. <https://doi.org/10.1021/ja503189r>
- [39] Klinger, D., Wang, C.X., Connal, L.A., Audus, D.J., Jang, S.G., Kraemer, S., Killops, K.L., Fredrickson, G.H., Kramer, E.J. and Hawker, C.J. (2014) A Facile Synthesis of Dynamic, Shape-Changing Polymer Particles. *Angewandte Chemie International Edition*, **53**, 7018-7022. <https://doi.org/10.1002/anie.201400183>
- [40] Gonzalez Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Cambedouzou, J., Bechelany, M. and Miele, P. (2020) Current Trends in Pickering Emulsions: Particle Morphology and Applications. *Engineering*, **6**, 468-482. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.08.017>
- [41] Dekker, R.I., Velandia, S.F., Kibbelaar, H.V.M., Morcy, A., Sadtler, V., Roques-Carmes, T., Groenewold, J., Kegel, W.K., Velikov, K.P. and Bonn, D. (2023) Is There a Difference between Surfactant-Stabilised and Pickering Emulsions? *Soft Matter*, **19**, 1941-1951. <https://doi.org/10.1039/D2SM01375D>

- [42] Kegel, W.K. and Groenewold, J. (2009) Scenario for Equilibrium Solid-Stabilized Emulsions. *Physical Review E*, **80**, Article 030401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.030401>.
- [43] Hasnain, J., Jiang, Y., Hou, H., Yan, J., Athanasopoulou, L., Forth, J., Ashby, P.D., Helms, B.A., Russell, T.P. and Geissler, P.L. (2020) Spontaneous Emulsification Induced by Nanoparticle Surfactants. *The Journal of Chemical Physics*, **153**, Article 224705. <https://doi.org/10.1063/5.0029016>
- [44] Wu, H., Du, X., Meng, X., Qiu, D. and Qiao, Y. (2021) A Three-Tiered Colloidosomal Microreactor for Continuous Flow Catalysis. *Nature Communications*, **12**, Article No. 6113. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-26381-x>
- [45] Peng, B., Liu, Y., Aarts, D. G.A.L. and Dullens, R.P.A. (2021) Stabilisation of Hollow Colloidal TiO₂ Particles by Partial Coating with Evenly Distributed Lobes. *Soft Matter*, **17**, 1480-1486. <https://doi.org/10.1039/D0SM02100H>
- [46] Ebbens, S.J. (2016) Active Colloids: Progress and Challenges Towards Realising Autonomous Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **21**, 14-23. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.10.003>
- [47] Notingher, I., Verrier, S., Romanska, H., Bishop, A.E., Polak, J.M. and Hench, L.L. (2002) *In Situ* Characterisation of Living Cells by Raman Spectroscopy. *Journal of Spectroscopy*, **16**, 43-51. <https://doi.org/10.1155/2002/408381>
- [48] Shah, Z.H., Wang, S., Xian, L., Zhou, X., Chen, Y., Lin, G., et al. (2020) Highly Efficient Chemically-Driven Micro-motors with Controlled Snowman-Like Morphology. *Chemical Communications*, **56**, 15301-15304. <https://doi.org/10.1039/d0cc06812h>
- [49] Palacci, J., Sacanna, S., Steinberg, A.P., Pine, D.J. and Chaikin, P.M. (2013) Living Crystals of Light-Activated Colloidal Surfers. *Science*, **339**, 936-940. <https://doi.org/10.1126/science.1230020>
- [50] Zhu, J., Wang, H. and Zhang, Z. (2021) Shape-Tunable Janus Micromotors via Surfactant-Induced Dewetting. *Langmuir*, **37**, 4964-4970. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00340>
- [51] Ikram, M., Hu, F., Peng, G., Basharat, M., Jabeen, N., Pan, K., et al. (2021) Light-Activated Fuel-Free Janus Metal Organic Framework Colloidal Motors for the Removal of Heavy Metal Ions. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 51799-51806. <https://doi.org/10.1021/acsmami.1c16902>
- [52] Shah, Z.H., Sockolich, M., Rivas, D. and Das, S. (2023) Fabrication and Open-Loop Control of Three-Lobed Nonspherical Janus Microrobots. *MRS Advances*, **8**, 1028-1032. <https://doi.org/10.1557/s43580-023-00598-y>
- [53] He, M., Gales, J.P., Ducrot, É., Gong, Z., Yi, G., Sacanna, S., et al. (2020) Colloidal Diamond. *Nature*, **585**, 524-529. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2718-6>
- [54] Ren, G., Wang, W., Shang, M., Zou, H. and Cheng, S. (2015) Using a Macroporous Silver Shell to Coat Sulfonic Acid Group-Functionalized Silica Spheres and Their Applications in Catalysis and Surface-Enhanced Raman Scattering. *Langmuir*, **31**, 10517-10523. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02218>
- [55] Hu, H., Ji, F., Xu, Y., Yu, J., Liu, Q., Chen, L., et al. (2016) Reversible and Precise Self-Assembly of Janus Metal-Organosilica Nanoparticles through a Linker-Free Approach. *ACS Nano*, **10**, 7323-7330. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03396>
- [56] Grober, D., Palaia, I., Uçar, M.C., Hannezo, E., Šarić, A. and Palacci, J. (2023) Unconventional Colloidal Aggregation in Chiral Bacterial Baths. *Nature Physics*, **19**, 1680-1688. <https://doi.org/10.1038/s41567-023-02136-x>
- [57] Xu, Z., Hueckel, T., Irvine, W.T.M. and Sacanna, S. (2021) Transmembrane Transport in Inorganic Colloidal Cell-Mimics. *Nature*, **597**, 220-224. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-03774-y>