

# CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的制备及 稳定 Pickering 乳液的性能研究

高健强, 贺拥军\*, 芦建华

(西安科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710054)

**摘要:**采用 Stöber 法制备了形貌规整的 SiO<sub>2</sub>, 利用均匀沉淀法将 CdS 离散复合在 SiO<sub>2</sub> 表面, 合成不同疏水性的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子, 以 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子为乳化剂制备 Pickering 乳液。通过 SEM、EDS 分析 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子, 数码生物显微镜观察 Pickering 乳液液滴。结果表明, 在 CdSO<sub>4</sub> 和硫代乙酰胺 (TAA) 质量摩尔浓度分别为 0.01、0.01 mol/L 时制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的疏水性随着 CdS 复合次数的增多而增大; 在 CdSO<sub>4</sub> 和 TAA 浓度分别为 0.000 1、0.001 mol/L 时制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子疏水性无变化。SEM 分析结果表明, CdS 的尺寸随着复合次数的增加而变大。用不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子所制备的 Pickering 乳液均为 O/W 型, 随着复合次数的增加, 乳液液滴的数量和半径均增大, 稳定时间也逐渐增大。

**关键词:** CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子; Pickering 乳液; 复合; 沉降

中图分类号: O647.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0170-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.037

## Preparation of CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles and properties in stabilizing Pickering emulsion

GAO Jian-qiang, HE Yong-jun\*, LU Jian-hua

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology,  
Xi'an 710054, China)

**Abstract:** SiO<sub>2</sub> with regular morphology is prepared by Stöber method. CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles with different hydrophobicity are prepared through discretely compounding CdS on the surface of SiO<sub>2</sub> by homogeneous precipitation method. Pickering emulsion is prepared by using CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles as emulsifier. CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles are analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Pickering emulsion droplets are observed by a digital biological microscope. Results show that the hydrophobicity of CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles prepared under  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $c_{\text{TAA}} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  increases with the increase of CdS compounding times. However, the hydrophobicity of CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles prepared under  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.000 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  remains unchanged. SEM image shows that the size of CdS becomes larger as the times of CdS compounding increases. Pickering emulsions prepared from CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles with different compounding times are always O/W type. With the increase of CdS compounding times, the number and radius of emulsion droplets increase, and the stabilization time prolongs gradually.

**Key words:** nano-CdS/SiO<sub>2</sub> composite particles; Pickering emulsion; composite; sedimentation

20 世纪初, Ramsden 等<sup>[1]</sup>和 Pickering 等<sup>[2]</sup>研究发现, 当一些固体颗粒与水 and 油性溶剂混合时, 即使没有使用表面活性剂, 也可以获得稳定的乳液, 这类乳液后来常被称为 Pickering 乳液。与传统表面活性剂稳定的乳液相比, Pickering 乳液具有其自身的优势: 一是可以大大降低乳化剂的用量, 节约成本; 二是对人体的毒害作用远小于表面活性剂; 三是对环境友好; 四是乳液稳定性强, 不易受体系 pH、盐浓

度、温度及油相组成等因素的影响<sup>[3]</sup>。Pickering 乳液广泛应用于食品工程和药物<sup>[4]</sup>、微胶囊化和材料加工<sup>[5-6]</sup>、有毒金属离子的吸附<sup>[7]</sup>、聚合<sup>[8]</sup>和多级联合反应模拟系统等<sup>[9]</sup>。研究者发现, 二氧化硅<sup>[10-11]</sup>、四氧化三铁<sup>[12, 14]</sup>、氧化石墨烯<sup>[4]</sup>、碳酸钙<sup>[15-16]</sup>、二氧化钛<sup>[17-18]</sup>、氧化锌<sup>[19]</sup>、黏土<sup>[20]</sup>和高岭土<sup>[21]</sup>等都可以作为稳定剂制备 Pickering 乳液。近年来已合成出各种组成(聚合物、金属单质、有机、

收稿日期: 2019-07-11; 修回日期: 2020-03-19

作者简介: 高健强 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事新型纳米材料和催化反应新技术研究, 1063942116@qq.com; 贺拥军 (1967-), 男, 博士, 教授, 主要从事高附加值精细化学品制备和应用、矿物复合材料制备和应用、煤化工产品深加工新型催化剂开发研究, 通讯联系人, yongjunhe@xust.edu.cn。

无机、有机磷无机复合纳米粒子和生物活性纳米粒子等)和形貌(球形、多面体、棒状、管状和线状等)的纳米粒子,为稳定乳液提供了有利条件<sup>[22]</sup>。固体颗粒的接触角对 Pickering 乳液的稳定性有重要影响,接触角不仅决定于互相接触的三相的化学组成、温度、压力等因素,而且与形成三相接触线的方式有关,以固体颗粒、水、油三相体系为例,固/油界面取代固/水界面与固/水界面取代固/油界面的接触角不同,这种现象叫作接触角滞后。当颗粒初始分散于水相中,乳化时固体颗粒吸附于界面形成三相接触线,这一过程是固/油界面取代固/水界面,此时在界面形成的接触角称为后退角;反之,当颗粒最先分散于油相,形成三相接触线中固/水界面取代固/油界面,此时在界面形成的接触角称为前进角。一般情况下前进角大于后退角,产生接触角滞后现象的原因是固体表面不平或不均匀<sup>[10]</sup>。固体颗粒具有与乳液油相和水相相适应的润湿性是制备稳定 Pickering 乳液的关键。

SiO<sub>2</sub> 颗粒是最常见的无机材料之一,粒径和粒径分布易于控制、价廉易得。然而, SiO<sub>2</sub> 颗粒由于亲水性较强,直接用作稳定剂制备的 Pickering 乳液往往稳定性较低。笔者通过在 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面复合 CdS 纳米粒子,通过 CdS 纳米粒子的生长程度改变疏水性,并研究了复合 CdS/SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒对 Pickering 乳液的稳定性能。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

正硅酸乙酯、无水乙醇、氨水、硫酸镉、硫代乙酰胺(TAA)、邻苯二甲酸二丁酯、苯乙烯购自天津科密欧试剂公司,均为分析纯;实验用水为二次去离子水。

### 1.2 SiO<sub>2</sub> 的制备

将 10 mL 氨水(25%~28%)、15 mL 去离子水和 25 mL 无水乙醇加入 250 mL 圆底烧瓶中,加热至 50℃,在搅拌下滴加 3 mL 正硅酸乙酯和 25 mL 无水乙醇混合溶液。加完后于 50℃ 搅拌反应 8 h,以 4 000 r/min 的转速离心。分出上清液,沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次。将所得沉淀于 105℃ 干燥 1 h,即得 SiO<sub>2</sub>。

### 1.3 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的制备

将 0.5 g SiO<sub>2</sub> 置于 250 mL 三口烧瓶中,分别加入 10 mL 去离子水和 5 mL 无水乙醇,超声分散

10 min,然后加入浓氨水调节 pH 至 9。混合液中加入 3 mL 0.01 mol/L 硫代乙酰胺溶液和 2 mL 0.01 mol/L CdSO<sub>4</sub> 溶液,在 50℃ 下搅拌反应 8 h,以 4 000 r/min 的转速离心。分出上清液,沉淀分别用无水乙醇和去离子水洗涤 3 次。所得沉淀于 105℃ 干燥 1 h,即得复合 1 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。重复上述步骤,得到不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。

利用美国 FEI 公司生产的 Quanta 450&IE250X-Max50 型扫描电子显微镜对 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子进行观察。

### 1.4 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的表征

称取 0.010 g 不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子,分别放入 10 根盛有 5 mL 蒸馏水的比色管中,超声分散 10 min,静置 48 h。观察复合粒子的沉降情况。利用扫描电子显微镜测定 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的形貌和尺寸。

### 1.5 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子为稳定剂制备 Pickering 乳液

称取 0.010 g CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子,加入盛有 5 mL 蒸馏水的试管中,超声分散 10 min,然后加入 2 mL 邻苯二甲酸丁酯,震荡 1 min,即得 Pickering 乳液。

利用液滴法检测 Pickering 乳液的类型;利用 BK5000 型数码生物显微镜观察 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定后的 Pickering 乳液的稳定性和液滴尺寸。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子

SiO<sub>2</sub> 和 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 SEM 图及 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 EDS 能谱图如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, SiO<sub>2</sub> 形貌规整,其平均粒径为 200 nm。从图 1(b)中可以看出, CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子表面凹凸不平,说明 CdS 离散地复合在 SiO<sub>2</sub> 表面。在 EDS 能谱中 S 峰和 Cd 峰也证明了 SiO<sub>2</sub> 表面确实有 CdS 存在,但是 CdS 量较少。

沉降法是通过测定沉降体积和沉降速度来确定分散体系的分散稳定性。沉降体积是超细粉体的一个重要参数,其与粉体的润湿性密切相关。若颗粒在液相中分散性好,则液体对颗粒的润湿性必然好,粒子间不易聚集和黏结。沉降时,颗粒堆积紧密,沉降体积较小,并且分散好的分散体系沉降速率较慢,颗粒由上至下呈逐渐增溶的弥散分布。相反,若颗粒分散性较差,则颗粒由于不规则的接触吸附而易

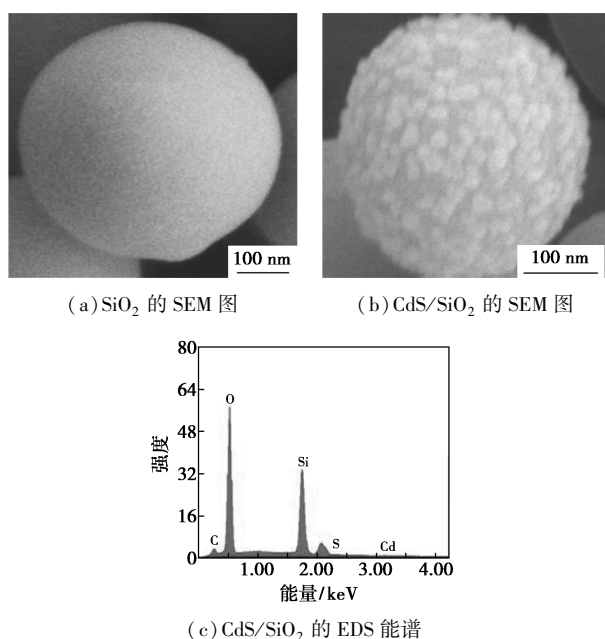


图 1 SiO<sub>2</sub> 和 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 SEM 图及 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 EDS 能谱

于聚集,粒子间因桥联而留有较多孔隙,沉降时便形成颗粒网状结构,不仅沉降速率较快,还易形成疏松的沉积物,沉降体积较大<sup>[23-24]</sup>。在静止情况下,对于粒度在微米级以下的颗粒,其沉降遵循 Stokes 定律。颗粒的沉降速度  $v_0$  可表示为<sup>[25]</sup>:

$$v_0 = 54.5d^2[(\delta - \rho)/\mu] \quad (1)$$

式中: $\delta$  为球形颗粒的密度,  $g/cm^3$ ;  $d$  为球形颗粒的直径,  $cm$ ;  $\rho$  为分散介质的密度,  $g/cm^3$ ;  $\mu$  为介质黏度,  $Pa \cdot s$ 。

在确定的介质中,颗粒的沉降速度主要受颗粒的粒度及密度支配,颗粒的粒度越大,其沉降速度越大。

固体颗粒的润湿性对 Pickering 乳液的稳定性有着重要的影响。采用接触角测量仪检测不同复合次数 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的接触角,结果其接触角数据无明显变化。这是由于固体颗粒的脆性而不能被压缩和硫化镉的疏水性较弱导致接触角的变化不明显。在  $c_{CdSO_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 、 $c_{TAA} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下制备的不同 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的沉降体积和沉降速度随着复合次数的增加而增大, CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的疏水性也增大。在  $c_{CdSO_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{TAA} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下制备的不同 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子沉降体积和沉降速度随着复合次数的增加无变化。

在  $c_{CdSO_4} = 0.01 \text{ mol/L}$  和  $c_{TAA} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件

下复合不同次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子和在  $c_{CdSO_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$  和  $c_{TAA} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下复合不同次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 SEM 图如图 2 和图 3 所示。从图 2 中可以看出,当  $c_{CdSO_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 、 $c_{TAA} = 0.01 \text{ mol/L}$  时, SiO<sub>2</sub> 表面完全被 CdS 晶体覆盖,随着复合次数的增加, SiO<sub>2</sub> 表面凸起的部分越明显, CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子凸起部分的尺寸也随着复合次数的增加而增大,复合 1 次、5 次和 10 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子表面凸起部分的尺寸分别是 26、42、53 nm。由图 3(a) 可以看出,当  $c_{CdSO_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{TAA} = 0.001 \text{ mol/L}$  时, SiO<sub>2</sub> 表面没有 CdS 晶体,这是由于 CdS 在 SiO<sub>2</sub> 表面附着的量太少,导致在 SEM 图片中没显示。由图 3(b) 和图 3(c) 可以看出, SiO<sub>2</sub> 表面完全被 CdS 晶体覆盖,由于硫酸镉的量太少,在  $c_{CdSO_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$  时 SiO<sub>2</sub> 的表面凸起部分不明显,复合 5 次和复合 10 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子表面凸起部分的尺寸分别是 17 nm 和 23 nm。采用少量多次的方法制备 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子,有利于晶体的生长,间接地增加了 SiO<sub>2</sub> 表面的

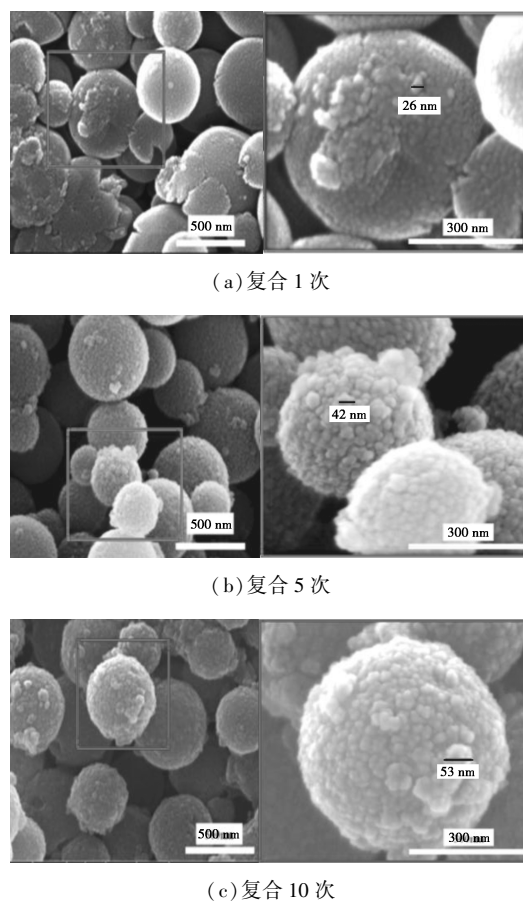
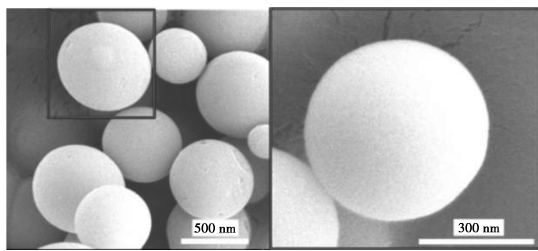
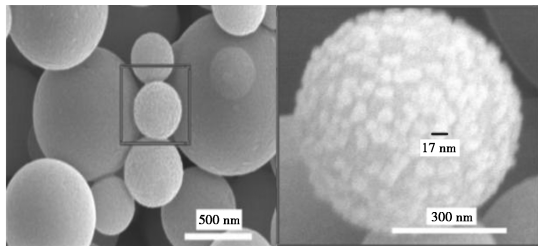


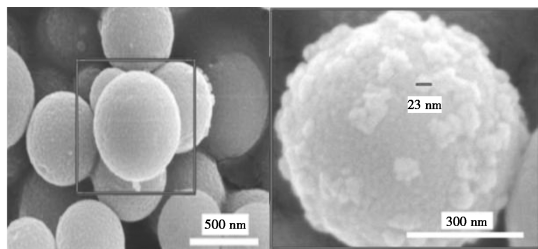
图 2 在  $c_{CdSO_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 、 $c_{TAA} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 SEM 图



(a) 复合 1 次



(b) 复合 5 次

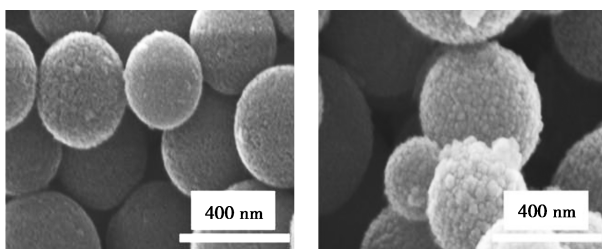


(c) 复合 10 次

图 3 在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 SEM 图粗糙性和疏水性。

## 2.2 复合 1 次和复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子比较

复合 1 次和复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子 SEM 图如图 4 所示。与复合 1 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子相比,复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 的 SiO<sub>2</sub> 表面凸起的更明显,说明采用少量多次复合的方法有利于晶体的生长和 SiO<sub>2</sub> 表面粗糙度的增加,间接地增加了 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的疏水性。



(a) 复合 1 次

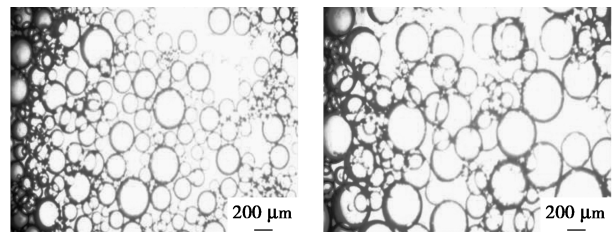
(b) 复合 5 次

图 4 复合 1 次和复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 SEM 图

## 2.3 不同复合次数 CdS/SiO<sub>2</sub> 粒子稳定 Pickering 乳液

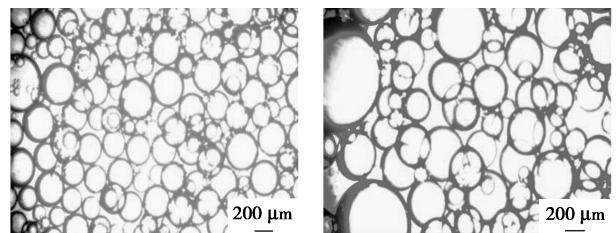
根据 Bancroft 规则<sup>[26]</sup>,易溶于水的乳化剂形成 O/W 型乳状液,易溶于油的乳化剂形成 W/O 型乳状液。通过液滴法检测表明,用 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子所制备 Pickering 乳液均是 O/W 型。

在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下,从制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的 SEM 分析结果可以看出,SiO<sub>2</sub> 表面 CdS 随着复合次数增加而变大。 $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子及以乙酸丁酯为油相的 Pickering 乳液的显微镜图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着复合次数的增加,Pickering 乳液液滴大小也在增加。液滴增大的原因可能是 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子由油水界面置换到水相或油相的能量小,也可能是粒子间静电作用、范德华作用、空间位阻作用、疏液作用等影响油水界面吸附 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的量少。



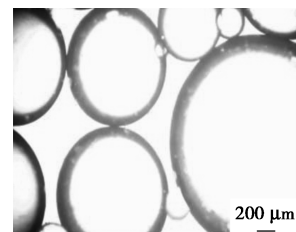
(a) 复合 2 次

(b) 复合 4 次



(c) 复合 6 次

(d) 复合 8 次



(e) 复合 10 次

图 5 以乙酸丁酯为油相稳定后的 Pickering 乳液显微镜图

通过沉降实验得出,在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒

子,接触角随着复合次数增加而增大。在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定邻苯二甲酸丁酯的 Pickering 乳液的显微镜图如图 6 所示。从图 6 中可以看出,随着复合次数的增加, Pickering 乳液数量和半径都是增大的。不同油相影响油水界面的表面张力,吸附在油水界面的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的不同,但是液滴的量和直径都增大,说明 SiO<sub>2</sub> 表面的粗糙度对油水界面有一定的影响。

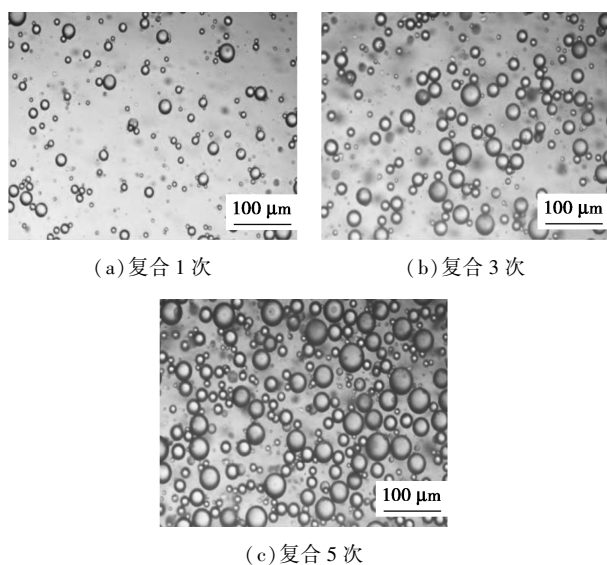


图 6 在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下复合不同次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定邻苯二甲酸丁酯的 Pickering 乳液显微镜图

## 2.4 不同浓度下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定 Pickering 乳液

在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定邻苯二甲酸丁酯和乙酸丁酯的显微镜图及在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.0001 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.001 \text{ mol/L}$  条件下复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子稳定邻苯二甲酸丁酯和乙酸丁酯的显微镜图如图 7 所示。由图 7 可以看出,随着硫酸镉浓度的增加, Pickering 乳液液滴粒径减小。在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$ 、 $c_{\text{TAA}} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子随着复合次数增加,乳液液滴大小没有变化,但是复合次数越多的粒子稳定存在时间越长。如果水相是浓度为  $0.01 \text{ mol/L}$  的氯化钠溶液,油相为邻苯二甲酸丁酯制备的乳液比纯水制备的稳定时间长且液滴大,这是由于制备纳米 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的过程中, TAA 水解 S<sup>2-</sup> 浓度不均匀和 Cd<sup>2+</sup> 过量导致纳米 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子表面带较大的电荷。

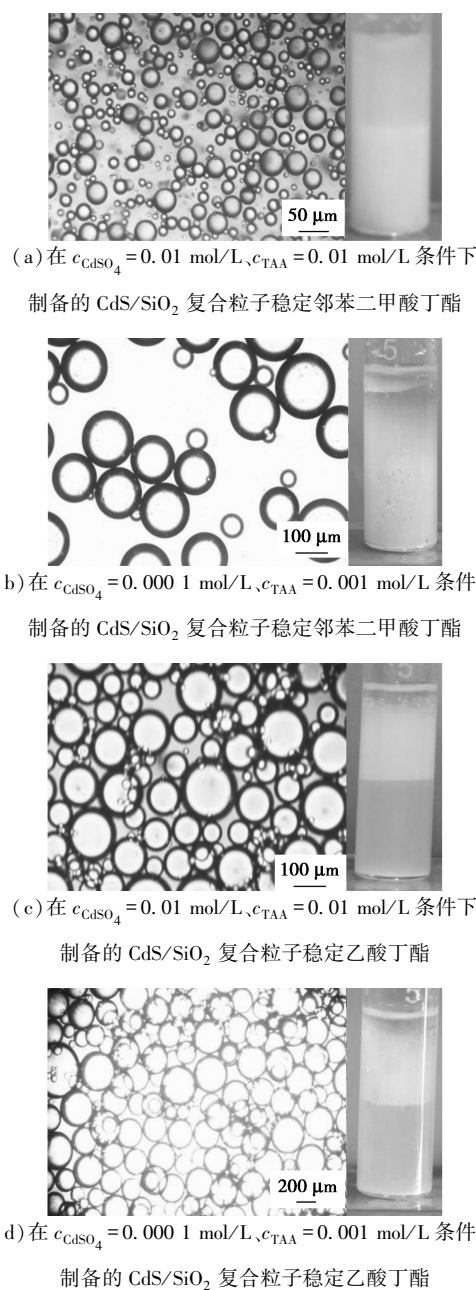


图 7 不同条件下复合 5 次的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子分别稳定邻苯二甲酸丁酯和乙酸丁酯后的显微镜图及实物图

## 3 结论

采用 Stöber 法制备出形貌规整的 SiO<sub>2</sub>, 通过将 CdS 离散复合在 SiO<sub>2</sub> 表面制备出不同复合次数的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子。用沉降试验对 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的润湿性进行定性分析, 在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$  和  $c_{\text{TAA}} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下制备的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子的疏水性随着 CdS 复合次数的增多而增大, 在  $c_{\text{CdSO}_4} = 0.01 \text{ mol/L}$  和  $c_{\text{TAA}} = 0.01 \text{ mol/L}$  条件下制备

的 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子疏水性无变化。SEM 分析结果表明, CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子随着复合次数的增加, 其表面粗糙程度越大, SiO<sub>2</sub> 表面凸起部分的尺寸逐渐增大。用 CdS/SiO<sub>2</sub> 复合粒子制备的 Pickering 乳液均为 O/W 型, 乳液液滴随着复合粒子疏水性的增强而增多, 平均半径增大。

### 参考文献

- [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 [ J ]. Proceedings of the Royal Society of London, 1903, 72 ( 4 ) : 156-164.
- [2] Pickering S U. Pickering: Emulsions [ J ]. Chem Soc Trans, 1907, ( 91 ) : 2001-2021.
- [3] 杨飞, 王君, 蓝强, 等. Pickering 乳状液的研究进展 [ J ]. 化学进展, 2009, 21 ( 708 ) : 1418-1426.
- [4] He Y Q, Wu F, Sun X Y, et al. Factors that affect pickering emulsions stabilized by graphene oxide [ J ]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5 ( 11 ) : 4843-4855.
- [5] Van Wijk J, Van Deventer N, Harmzen E, et al. Formation of hybrid poly ( styrene-co-maleic anhydride )-silica microcapsules [ J ]. Journal of Materials Chemistry B, 2014, 2 ( 30 ) : 4826-4835.
- [6] Crossley S, Faria J, Shen M, et al. Solid nanoparticles that catalyze biofuel upgrade reactions at the water/oil interface [ J ]. Science, 2010, 327 ( 5961 ) : 68-72.
- [7] Zhu Y F, Wang W B, Zhang H F, et al. Fast and high-capacity adsorption of Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup>, onto recyclable magnetic porous spheres [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2017, 327 : 982-991.
- [8] Wang Z H, Qiu T, Guo L H, et al. Polymerization induced shaping of pickering emulsion droplets: From simple hollow microspheres to molecularly imprinted multicore microrattles [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2018, 332 : 409-418.
- [9] Yang H Q, Fu L M, Wei L J, et al. Compartmentalization of incompatible reagents within pickering emulsion droplets for one-pot cascade reactions [ J ]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 ( 3 ) : 1362-1371.
- [10] Midmore B R. Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion [ J ]. Journal of Colloid & Interface Science, 1999, 213 ( 2 ) : 352-359.
- [11] Yan H, Zhao B, Long Y, et al. New pickering emulsions stabilized by silica nanowires [ J ]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 482 : 639-646.
- [12] Lin Z Y, Zhang Z, Li Y M, et al. Magnetic nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> stabilized Pickering emulsion liquid membrane for selective extraction and separation [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2016, 288 : 305-311.
- [13] Low L E, Tey B T, Ong B H, et al. Palm olein-in-water pickering emulsion stabilized by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-cellulose nanocrystal nanocomposites and their responses to pH [ J ]. Carbohydrate polymers, 2017, 155 : 391-399.
- [14] Low L E, Tey B T, Ong B H, et al. Unravelling pH-responsive behaviour of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ CNCs-stabilized pickering emulsions under the influence of magnetic field [ J ]. Polymer, 2018, 141 : 93-101.
- [15] Wang S, He Y, Zou Y. Study of pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite [ J ]. Particuology, 2010, 8 ( 4 ) : 390-393.
- [16] Zhu Y, Lu L H, Gao J, et al. Effect of trace impurities in triglyceride oils on phase inversion of pickering emulsions stabilized by CaCO<sub>3</sub> nanoparticles [ J ]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 417 : 126-132.
- [17] Chen T, Colver P J, Bon S A F. Organic-inorganic hybrid hollow spheres prepared from TiO<sub>2</sub>-stabilized pickering emulsion polymerization [ J ]. Advanced Materials, 2007, 19 ( 17 ) : 2286-2289.
- [18] Bai R X, Xue L H, Dou R K, et al. Light-triggered release from pickering emulsions stabilized by TiO<sub>2</sub> nanoparticles with tailored wettability [ J ]. Langmuir, 2016, 32 ( 36 ) : 9254-9264.
- [19] He Y J. A novel emulsion route to sub-micrometer polyaniline/nano-ZnO composite fibers [ J ]. Applied Surface Science, 2005, 249 ( 1 ) : 1-6.
- [20] Burdyny T, Riordon J, Dinh C T, et al. Self-assembled nanoparticle-stabilized photocatalytic reactors [ J ]. Nanoscale, 2016, 8 ( 4 ) : 2107-2115.
- [21] Kpogbemabou D, Lecomte-Nana G, Aimable A, et al. Oil-in-water pickering emulsions stabilized by phyllosilicates at high solid content [ J ]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 463 : 85-92.
- [22] 贺拥军, 齐随涛, 赵世永. 纳米粒子稳定乳液及其在纳米结构合成中的应用 [ J ]. 化学进展, 2007, 19 ( 9 ) : 1443-1448.
- [23] 陈均志, 赵艳娜. 轻质碳酸钙的表面改性及其界面行为 [ J ]. 中国造纸, 2004, 23 ( 1 ) : 14-16.
- [24] 唐艳军, 李友明, 宋晶, 等. 纳米 CaCO<sub>3</sub> 的表面改性及在水中的分散性能 [ J ]. 中国造纸, 2006, 25 ( 10 ) : 11-14.
- [25] 任俊, 沈健, 卢寿慈. 颗粒分散科学与技术 [ M ]. 北京, 化学工业出版社, 2005 : 1-355.
- [26] Binks B P, Rodrigues J A. Types of phase inversion of silica particle stabilized emulsions containing triglyceride oil [ J ]. Langmuir, 2003, 19 ( 12 ) : 4905-4912. ■
- [9] Dong X, Gan Z, Lu X, et al. Study on catalytic and non-catalytic supercritical water oxidation of p-nitrophenol wastewater [ J ]. Chemical Engineering Journal, 2015, 277 : 30-39.
- [10] Gorodetskii V V, Neburchilov V A. Tantalum oxide effect on the surface structure and morphology of the IrO<sub>2</sub> and IrO<sub>2</sub>+RuO<sub>2</sub>+TiO<sub>2</sub> coatings and on the corrosion and electrochemical properties of anodes prepared from these [ J ]. Russian Journal of Electrochemistry, 2007, 43 ( 2 ) : 223-228.
- [11] Chung W, Chun S, Kim S S, et al. Photocatalytic removal of tetracycline using TiO<sub>2</sub>/Ge composite optimized by response surface methodology ( RSM ) [ J ]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 36 : 320-325.
- [12] Arslan-Alaton I, Tureli G, Olmez-Hanci T. Treatment of azo dye production wastewaters using Photo-Fenton-like advanced oxidation processes: Optimization by response surface methodology [ J ]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2009, 202 ( 2-3 ) : 142-153.
- [13] 田鹏飞, 盛依依, 孙杨, 等. Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解生成羟基自由基的效率 [ J ]. 化工学报, 2018, 69 ( 11 ) : 4713-4721. ■

( 上接第 169 页 )