

文章编号: 1007-2780(2025)01-0153-18

二维 α -磷酸锆液晶的相变及调控研究进展

陈明风*, 黄斌, 朱恺杰, 成正东*

(浙江大学 化学工程与生物工程学院, 浙江 杭州 310058)

摘要: 随着材料合成方法的发展, 大批具有优异性能的二维材料(石墨烯、氮化硼、Mxene、黑磷等)出现, 使二维材料胶体液晶及其自组装性能研究变得尤为重要。 α -磷酸锆(ZrP)作为一种典型的层状材料, 在机械增强、阻隔性能提升、阻燃、抗腐蚀、催化、环境、能源和医学等领域都具有重要应用。由于 α -磷酸锆晶体可通过各种化学方法剥离为单层纳米片, 且具备可控合成、多分散性低、物化性质稳定等优点, 被作为二维材料胶体液晶研究的物理模板进行了系统性的研究。本文详细讨论了 α -ZrP的合成方法、剥离技术、自组装形成液晶及调控策略等。 α -磷酸锆液晶相变的主要影响因素包括厚径比、多分散性、温度、离子浓度、电场、磁场、球形颗粒掺杂等, 调控条件的改变使其展现出丰富的相行为和相结构。最后, 展望了 α -磷酸锆作为下一代功能材料的潜在应用前景, 以及其液晶相变研究对二维材料胶体液晶和二维材料组装形成宏观材料的重要参考作用。

关键词: α -磷酸锆; 溶致液晶; 自组装; 二维材料

中图分类号: O753+.2 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/CJLCD.2024-0264 **CSTR:** 32172.14.CJLCD.2024-0264

Advances of phase transitions and regulation of two-dimensional α -zirconium phosphate liquid crystals

CHEN Mingfeng*, HUANG Bin, ZHU Kaijie, CHENG Zhengdong*

(College of Chemical Engineering and Biological Engineering, Zhejiang University,
Hangzhou 310058, China)

Abstract: With the advancement of material synthesis methods, a wide range of two-dimensional (2D) materials with exceptional properties, such as graphene, boron nitride, MXenes, and black phosphorus, have emerged, making the study of 2D material colloidal liquid crystals and their self-assembly behaviors increasingly important. Alpha-zirconium phosphate (α -ZrP), a typical layered material, has significant applications in fields such as mechanical reinforcement, barrier enhancement, flame retardancy, corrosion resistance, catalysis, environmental protection, energy, and medicine. Due to the ability of α -ZrP crystals to be exfoliated into monolayer nanosheets through various chemical methods, and its advantages of controllable synthesis, low polydispersity, and stable physicochemical properties, α -ZrP has been systematically studied as a physical template for research on 2D material colloidal liquid crystals. This article provides a detailed discussion on the synthesis methods, exfoliation techniques, self-assembly into liquid crystals, and regulatory

收稿日期: 2024-08-30; 修订日期: 2024-10-11.

基金项目: 中央财政双一流项目(No.112100*1942223R1/005)

Supported by Double First-class Project of Central Finance (No.112100*1942223R1/005)

*通信联系人, E-mail: chenmingfeng@zju.edu.cn; zcheng01@zju.edu.cn

strategies of α -ZrP. The main factors influencing the liquid crystal phase transitions of α -ZrP include the aspect ratio, polydispersity, temperature, ion concentration, electric field, magnetic field, and spherical particle mixing. Changes in these regulatory conditions lead to diverse phase behaviors and phase structures. This article also explores the potential applications of α -ZrP as a next-generation functional material and highlights the importance of research on its liquid crystal phase transitions as a significant reference for the study of 2D material colloidal liquid crystals and the assembly of 2D materials into macroscopic structures.

Key words: zirconium phosphate; lyotropic liquid crystal; self-assemble; 2D material

1 引 言

溶致性胶体液晶是液晶科学的一个重要分支,其基本组成单元是具有丰富拓扑结构的胶体颗粒,包括一维(1D)的棒状、管状、带状颗粒以及具有不同形状的二维(2D)薄片。近年来,材料合成方法的迅速发展,以石墨烯为首的大批具有优异性能的二维材料(石墨烯、氮化硼、Mxene、黑磷等)出现,使二维材料胶体液晶及其自组装性能的研究变得越来越重要。二维材料液晶从发现至今被系统性研究已历经百年历史。1938年,Langmuir 等人在二维粘土颗粒分散形成的胶体中发现了自组装形成的向列相,引发了众研究者对于该新兴领域的关注^[1]。随后,Onsager 预测了纳米片的 I-N 相变并提出了排除体积理论来解释液晶的形成^[2-3],即不能互相渗透的两个硬质颗粒,会倾向于通过取向降低其排除积,虽然其取向熵降低,但是平移熵增加,因此液晶相形成看似熵减过程,实则是一个自发的熵增过程。到目前为止,在二维胶体体系中已经观察到了多种不同的相态,如向列相、柱状相、层状相和晶体相等,为二维材料在光学装置、能源材料、传感器件、生物组织材料等领域奠定了基础^[4-7]。

在众多二维材料胶体溶致液晶体系中,基于 α -磷酸锆($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, α -ZrP)胶体液晶体系由于具备粒径可控合成、物化性能稳定、多分散性低等特点,被作为二维材料胶体液晶的物理模板体系进行了系统性的研究。 α -ZrP 是四价金属层状磷酸盐,由于其非凡的性能,包括离子交换、质子传导、阻燃、润滑和生物相容性等,多年来一直是研究的热点^[8-11]。早在 1964 年, Clearfield 和 Styne 通过凝胶状 α -ZrP 与磷酸回流(回流法)首次合成了结晶 α -ZrP^[12]。此后,众研究者发展了水热法和氢氟酸法,通过选择合适的合成方法以及

反应条件,可实现 α -ZrP 的粒径范围 20 nm~5 μm 的可控合成^[13-14]。目前, α -ZrP 已在放射性核素去除剂^[15-16]、人工肾^[17-18]和燃料电池中的质子导体^[19-20]等领域具有广泛的应用。

溶致性液晶的形成依赖于粒子的形状各向异性,对于二维材料,为其厚度(d)与直径(D)的比值,即厚径比(ξ)。研究表明,厚径比越小,由其组成的胶体越容易形成液晶相,即形成液晶相的临界浓度越低^[21]。 α -ZrP 表面分布了致密的酸性羟基,可通过酸碱反应实现插层剥离得到 α 超薄单层,为二维材料胶体液晶提供不同厚径比的纳米片模型。与三水铝矿相比,两者虽有近乎相同的厚度,但三水铝矿纳米片横向粒径受到限制,其厚径比高于 0.05。由于大多数二维材料的直径大小不均,在自然中存在的天然黏土等碟片多分散性可高达 50%,因此颗粒的多分散性也是影响液晶相形成的重要因素。当胶体体系中二维材料粒径过于悬殊时,甚至会引入空位作用(Depletion Interaction),不同大小颗粒实现相分离。 α -ZrP 碟片的多分散性较小,利用相分离的方法可使碟片的多分散性降低至 10%^[21],这也是其在二维材料液晶研究领域占据重要地位的原因之一。此外,液晶相的形成与结构也会受到胶体中的离子强度、pH 值等的影响而改变颗粒表面性质^[22-23]。研究表明,由 α -ZrP 碟片组成的胶体液晶在合适的 pH 值下, α -ZrP 胶体拥有高颗粒体积分数也不发生凝胶化,满足复杂的胶体环境参数调节的需求。基于上述优势,在过去的几十年中, α -ZrP 碟片被作为二维材料的物理模型进行了系统性的研究,为众多理论预测提供了实验基础和证据,并拓展了相关理论研究。

本文总结了以 α -ZrP 为二维材料模板的液晶相变和调控研究,首先介绍了 α -ZrP 晶体的合成和剥离方法,展示了 α -ZrP 单层纳米片的制备过

程。然后介绍了基于 α -ZrP单层纳米片的胶体液晶的相态结构和相行为,以及相变调控,包括厚度比、多分散性、离子浓度、温度、电场、磁场、异形颗粒等手段。最后总结并展望了 α -磷酸锆作为下一代功能材料的潜在应用前景,以及其液晶相变研究对二维材料胶体液晶和二维材料组装形成宏观材料的重要参考作用。

2 α -ZrP 晶体合成和剥离

与自然存在的二维颗粒相比,人工合成的二维材料能够通过调整反应物浓度、反应条件和模板等参数实现形状和粒径的控制,以满足实际需求。最直接的方式是调节反应物浓度和温度等条件,利用晶体在不同方向上的生长速率差异来形成二维颗粒。例如,通过水热法合成 α -ZrP^[21]和钽铁氧体^[24-25]。此外,加入可选择性吸附的表面活性剂以抑制特定面上的晶体生长也是一种有效的方法^[26]。Kim^[27]和Lee^[28]等人详细总结了利用大分子自组装特性合成二维材料的多种方法。Lerkkerkerker团队提出的可控沉淀法合成的纳米片的多分散性最低可达17%^[29]。Geim等人则通过剥离石墨的方法成功获得了二维材料石墨烯^[30]。此外,机械光刻法可以制备具有低多分散性且无法通过化学法合成的颗粒,通过改变沉积厚度可以调节二维材料的厚径比。

2.1 α -ZrP 晶体合成和控制

α -ZrP是四价金属层状磷酸盐,在每一层结构中,锆原子在同一平面上,并且每个锆原子都与来自磷酸基团的四个氧原子键合。每个磷酸基团具有4个氧,其中3个连接到锆原子形成层状结构,剩余1个指向层间空间并与H原子键合形成羟基,如图1(a)所示。 α -ZrP的层间距离为7.56 nm,其中每摩尔 α -ZrP嵌入了1摩尔结晶水。

α -ZrP晶体最初由无定形ZrP凝胶混合磷酸,通过回流法合成成功^[31]。此后,众多研究者对磷酸锆的合成、柱状磷酸盐、磷酸酯及其有机衍生物进行了广泛研究,并取得一系列成果。磷酸锆晶体合成方法也拓展了水热法和氢氟酸法^[32]。研究表明,合成 α -ZrP的方法对所得到的纳米粒子的尺寸和形状有直接影响^[13,33-35],因此可以根据参数需要选择合适的合成方法,协同调整反应物的浓度、合成过程中的温度、压力和络

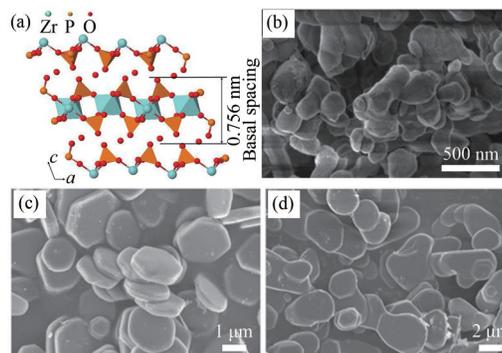
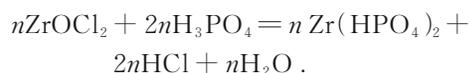


图1 (a) α -ZrP晶体结构示意图^[37];不同方法合成的 α -ZrP,磷酸浓度为12 mol/L,反应时间为24 h^[13]: (b)回流法, (c)水热法, (d)氢氟酸法。

Fig. 1 (a) Crystal structure of α -ZrP^[37]; α -ZrP synthesized by different methods, phosphoric acid concentration is 12 mol/L, reaction time is 24 h^[13]: (b) reflux method, (c) hydrothermal method, (d) HF method.

合剂的使用,实现 α -ZrP的可控合成^[13]。目前,合成 α -ZrP碟片的常用方法包括^[13]:

(1)回流法:合适浓度的八水氧氯化锆和浓磷酸充分混合,然后转移到带有回流装置的三口烧瓶中反应一定时间(24~48 h),反应温度为100℃左右。回流法制备的 α -ZrP粒径较小,其合成的 α -ZrP尺寸最小为60 nm,一般不超过500 nm,结晶度较低,多分散性较高,常用来合成小粒径 α -ZrP晶体。反应得到产物的SEM表征如图1(b)所示,反应方程式如下:



(2)水热法:水热法是最为简易和高效率的方法。将合适浓度和体积的八水氧氯化锆和浓磷酸充分混合,然后转移至聚四氟乙烯内胆的反应釜中,调节反应时间与温度,得到符合需求的 α -ZrP晶体。调节磷酸浓度、反应温度和时间,可得到不同结晶度的 α -ZrP。Min Shuai等人系统地研究了磷酸浓度和时间影响,并建立了 α -ZrP纳米碟片厚径比以及多分散性的控制模型^[14]。Gaik Khuan等人将水热反应的温度设置为 ≤ 120 ℃,时间为5~24 h,由于反应温度较低,得到的产物形态和结晶度类似回流法^[36-37]。本课题组研究表明,当反应温度增加(通常为200℃左右),反应一定时间(5~24 h),合成的 α -ZrP晶体具有良好的六边形晶体结构,粒径范围为500~2 000 nm。

(3)氢氟酸法:将氢氟酸加入到锆盐的水溶液

中,随后加入浓磷酸。由于氟化物是锆的良好络合剂,锆的氟络合物(可能是 ZrF_6^{2-})的形成抑制了Zr(IV)和 HPO_4^{2-} 的沉淀,导致生成非晶态化合物。通过在低流速的氮气或水下去除HF,降低氟离子浓度,逐渐解离氟锆络合物,并在室温下缓慢沉淀 α -ZrP。加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 可以加速 α -ZrP的沉淀^[38-39],结晶度取决于HF的去除速率。该方法合成的 α -ZrP碟片粒径较大,其横向粒径可达 $4\text{ }\mu\text{m}$ 。

除上述3种方法以外,合成方法还有溶胶凝胶法、草酸沉降法、液相沉积法、微波法等^[40-43]。其中,草酸沉降法由Horsley和Nowell于1973年首次报道,但产率较低,约为 18% ^[44]。随后,Capitani等人通过将 H_3PO_4/Zr 和 $H_2C_2O_4/Zr$ 的摩尔比分别调整为6和10,将产率大幅提高至 90% ^[40]。Pica等人报道了一种通过醇插层/脱层法合成 α -ZrP的方法^[45]。该方法通过将丙酸锆溶解在不同的无水醇(乙醇、丙醇和丁醇)中,并按不同的 H_3PO_4/Zr 摩尔比(2、4和6)添加 H_3PO_4 来制备 α -ZrP。所得纳米颗粒呈六角形,横向粒径约为 40 nm 。通过调整 H_3PO_4/Zr 的摩尔比,横向粒径可增大至约 200 nm 。

总而言之,经过多年的发展, α -ZrP碟状晶体的合成已经具有完整体系,能够实现粒径范围 $40\sim 4\text{ }000\text{ nm}$ 的可控合成并可实现较小的多分散性,为其作为二维材料液晶的理想物理模板奠定基础。

2.2 磷酸锆晶体剥离

将块体层状材料进行层分离以获得具有低厚径比的单层纳米片的过程,称为剥离。 α -ZrP晶体可通过多种方法进行剥离^[11,46-55],其中使用

最为广泛的策略为小胺阳离子的插层剥离。剥离剂可以通过取代磷酸根中的质子并进入层间^[56],然后在其间形成胺双层,凭借阳离子-阴离子排斥力致使剥离^[48]。常用的含有小胺离子的剥离试剂包括甲胺(MA)、丙胺(PA)等^[53-54]。当PA/ α -ZrP的摩尔比为 $0.75\sim 1.36$ 时,可观察到具有插层结构的胶体相,然后借助超声辅助可实现剥离。值得注意的是,PA用量存在最大值,超过该值会导致 α -ZrP再结晶并且仅生成具有插层结构的化合物^[57]。例如,每摩尔 α -ZrP含有两摩尔羟基可与氨基反应,当 $n(\text{PA})/n(\alpha\text{-ZrP})=2$ 时,可能形成所有羟基均已反应的双层化合物,该化合物是稳定的,无法继续剥离。以甲胺为剥离剂可实现剥离的摩尔比 $n(\text{MA})/n(\alpha\text{-ZrP})$ 范围为 $1.05\sim 1.81$ ^[57]。这个范围的差异可能与甲胺(MA)和丙胺(PA)分子的尺寸和亲水性有关。有趣的是,在所有烷基单胺中,只有MA和PA被报道为能够有效剥离 α -ZrP,乙胺或丁胺无法实现剥离。这可能是由于奇数和偶数碳链之间的排列略有不同所致^[57]。

醇胺(即含有羟基的胺)也可以作为 α -ZrP的剥离剂^[58-59]。与烷基单胺相比,醇胺的剥离负载范围更广,因此更容易实现剥离。总体来说,由于醇胺分子(如三羟甲基甲胺(TRIS))具有更大尺寸,其所需用量低于单胺。羟基引起的 α -ZrP部分水解可能是促进 α -ZrP剥离的另一个因素。Kaschak等人以强碱性的四正丁基氢氧化铵(TBAOH)为剥离剂,其剥离过程如图2所示,并通过原子力显微镜(AFM)和透射电子显微镜(TEM)从微观的角度研究了剥离过程^[60],结果

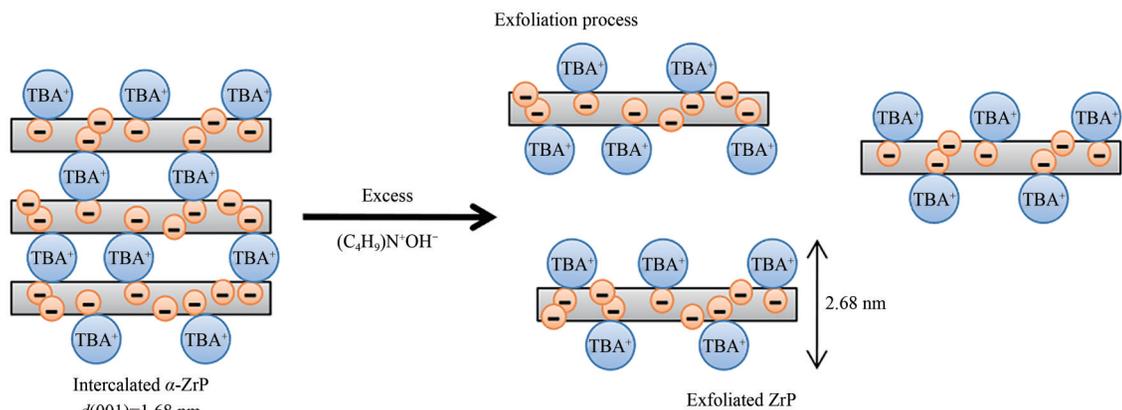


图2 TBAOH剥离ZrP过程示意图^[21]

Fig. 2 Schematic process of lamellar crystals going through exfoliation by using excess of TBAOH^[21]

表明,水解反应从边缘向内发生,水解率随时间与温度增加而增加。通过评估 TBA⁺在 α -ZrP 层间达到匀速扩散所需的时间和扩散距离确定了插层速率,揭示了剥离过程是一个依赖于边缘层间开口的一级过程。在插层过程中, α -ZrP 理论上可以在每个层间容纳两层 TBA 离子。这种不稳定的双层排列会在层之间引入阳离子接触,从而导致剥离^[48]。与 TBAOH 具有相似结构的四甲基氢氧化铵(TMAOH)、四乙基氢氧化铵(TEAOH)、四基氢氧化铵(TPAOH)等也能够实现 α -ZrP 剥离^[54,61]。在剥离的过程中,尺寸小的季铵盐阳离子在 α -ZrP 层间扩散更快,但是尺寸大的季铵盐更有利于撑开 α -ZrP 单层以实现剥离过程。所得的 α -ZrP 单层纳米片具有相同的厚度、低厚径比和高分散稳定性,非常适合作为二维颗粒理想模型。

3 二维 α -ZrP 胶体液晶相变与调控

具有形状各向异性的纳米颗粒(片、棒、管、

带等)具有自组装特性,能够形成液晶结构。将 α -ZrP 纳米片分散于水溶剂中,在较低浓度时,纳米片处于完全无序状态(Isotropic Phase, I 相)。随着浓度的提高,纳米片将形成具有有序结构的向列相(Nematic phase, N 相)和近晶相(Smectic phase, S 相)。Dazhi Sun 等人采用具有超小厚径比(~ 0.0012)的 α -ZrP 纳米片系统地研究了其相变过程^[62]。结果表明,当 α -ZrP 体积分数(ϕ)小于 0.01 时,体系中为 I 相。当 $0.01 \leq \phi \leq 0.03$ 时,通过偏光显微镜可观察到 N 相生成,此时为 I-N 共存。当 $0.03 \leq \phi \leq 0.06$ 时,此时体系中只有 N 相,称为全 N 相,如图 3(a)~(c)所示,展示了磷酸锆碟片的 I-N 相图,由于纳米片具有多分散性而导致分馏效应(Fractionation Effects),I-N 共存区中 N 相体积比例的非线性变化。 $\phi \geq 0.06$ 时,稳定存在的 S 相被发现,并通过 XRD 以及光学显微镜进行了表征,如图 3(d)所示。发生相转变的浓度临界值有很多影响因素,包括碟片本身物化性质(如厚径比、多分散性)、溶剂环境(pH 值、离子强度)、外加场(温度场、磁场、电场)等。

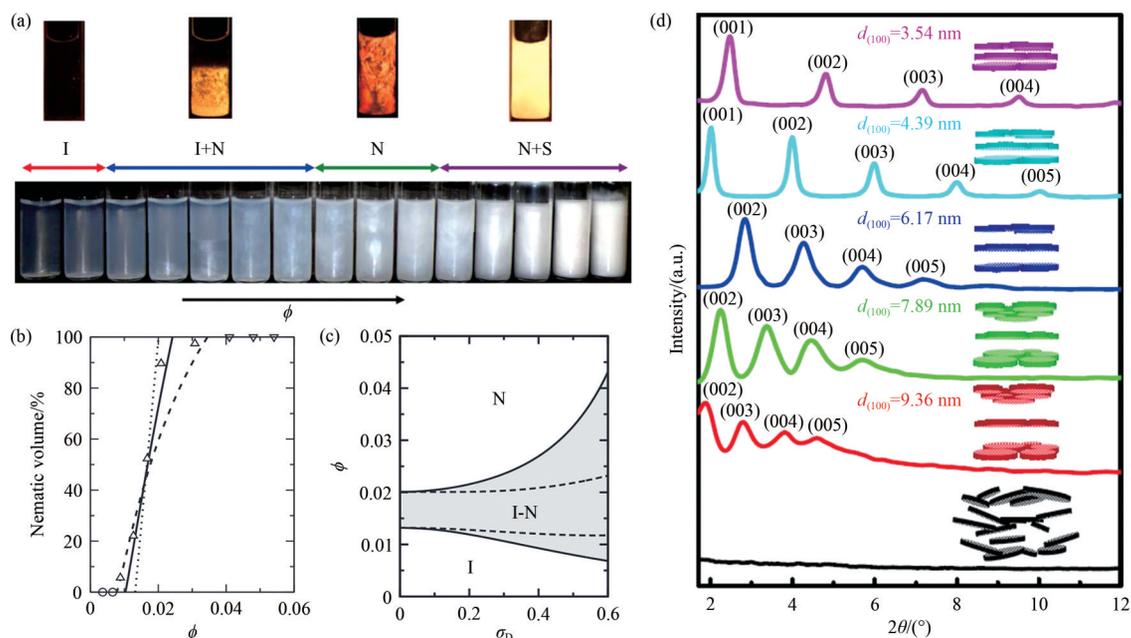


图 3 (a) 样品的光学图像(下)和偏振图像(上); (b) 向列相的体积分数函数(样品中被 N 相占据的体积分数); (c) 理论上 I-N 相变随多分散性的变化; (d) 不同 α -ZrP 体积分数时,XRD 强度随散射角的变化。自上而下分别为 $\phi = 0.200, 0.160, 0.100, 0.074, 0.059, 0.054$ ^[62]。

Fig. 3 (a) Optical image (bottom) and images under cross polarizers (top) of samples; (b) A nematic volume fraction (sample volume occupied by the N phase)- as a function of platelet volume fraction; (c) Oretical platelet volume fraction as a function of polydispersity for the I-N transition; (d) XRD intensities as a function of scattering angle for various volume fractions. From top to bottom: $\phi_{ZrP} = 0.200, 0.160, 0.100, 0.074, 0.059, 0.054$, respectively^[62].

目前众研究者对于磷酸锆液晶相行为研究和相图建立也是围绕以上因素进行,为 α -ZrP液晶相行为调控奠定了基础。

3.1 厚径比和分散性

二维材料的自组装特性来自于其形状各异性,因此, α -ZrP的相变依赖于纳米片的厚径比和分散性(σ)。在模拟方面,研究者通过Monte Carlo (MC)法评估了颗粒厚径比对相变的影响^[63-67],颗粒模型分别为基于NVT-Gibbs系综(Ensemble)^[63]和NPT-Gibbs系综的切球模型^[61]、短圆柱体模型^[67]以及扁平硬椭圆圆柱体模型^[65]。图4(a)为通过切球模型模拟获得的相图,采用NVT-Gibbs系综和NPT-Gibbs系综方法都证实了厚径比对于相变的重要影响^[63-64]。当厚径比为0.3时,在体系中只发现了各向同性相和晶体相;当厚径比减小至0.2时,Veerman等发现柱状相和立方相;当厚径比为0.1时,发现体系中存在向列相和柱状相。由于两种方法的差异,模拟得到

的I-N共存区间存在一定差异。厚径比越小,体系中越容易形成N相。同样,硬碟状的柱状模型和截半球形模型也显示出良好的一致性^[66-67]。Wensink等人^[66]采用Onsager的第二维里理论结合Parson-Lee解耦近似,研究了短圆柱模型的相图,如图4(b)所示。当厚径比较小时,体系中也存在I-N-C相转变;随着厚径比增加,将出现I-C相转变。图4(c,d)为截半球形模型分别通过蒙特卡洛模拟直接计算和自由能计算^[67]得到的相图,与上述模型具有相似的结果。然而,由于模型和方法的差异,后续两种模型并未出现立方相,因此立方相是否稳定存在依然是尚未解决的问题。

在实验方面,Andres等通过选择合适的合成方法和反应条件制备了具有不同粒径的 α -ZrP晶体,然后将其剥离为具有固定厚度(2.68 nm)的纳米片,得到不同厚径比的2D颗粒,范围为0.001~0.01^[21]。其从实验的角度,研究了不同

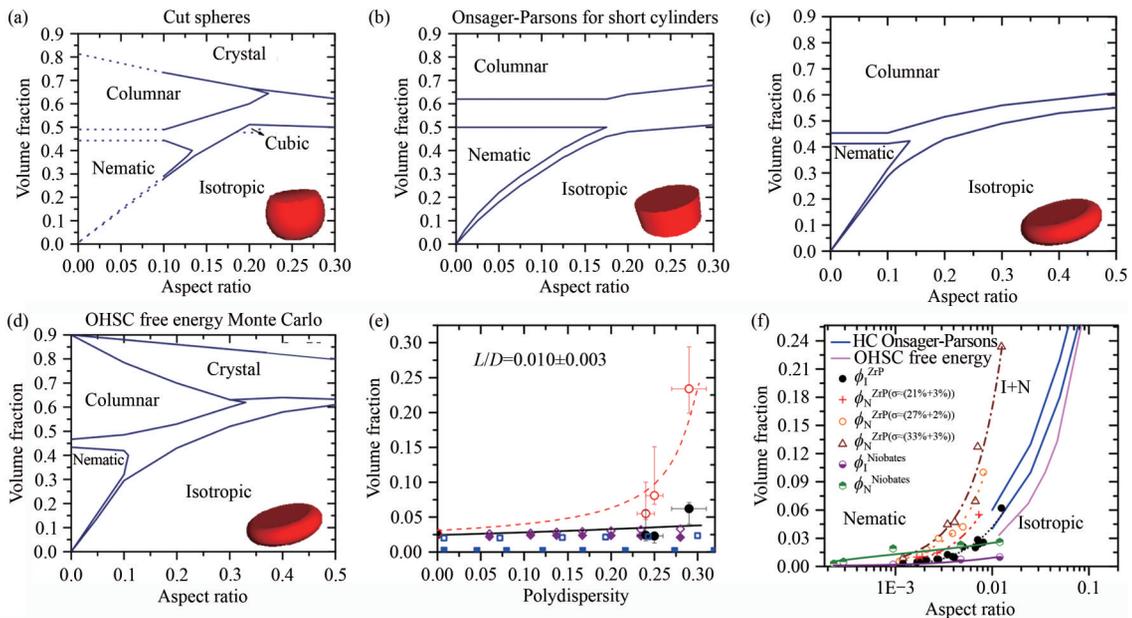


图4 通过模拟获得的2D材料胶体系统的体积分数(ϕ)与厚径比的相图。(a)切球模型(NVT MC);(b)短圆柱体模型(Onsager-Parsons理论);(c)扁平硬椭圆圆柱体模型(NPT MC);(d)扁平硬椭圆圆柱体模型(自由能计算);(e)体积分数(ϕ)的各向同性和向列相(云相体积分数的开放红色)的函数,固定厚径比约为0.010,作为分散性(σ)的函数;(f)实验 ϕ_1 和 ϕ_N 与模拟数据的比较。

Fig. 4 Phase diagrams for discotic systems in volume fraction (ϕ) versus aspect ratio obtained from simulations. (a) General diagram for cut spheres (NVT MC); (b) General diagram for short cylinders (Onsager-Parsons theory); (c) General diagram for oblate hard spherocylinders (NPT MC); (d) General diagram for oblate hard spherocylinders (free energy calculations); (e) Volume fraction (ϕ) of the isotropic and nematic (open red volume fraction of the cloud phases) as a function of polydispersity (σ) at fixed aspect ratios of around 0.010; (f) Comparison of the experimental ϕ_1 and ϕ_N with simulation data.

厚径比的碟状颗粒(2D材料)的相行为。为了控制纳米片的多分散性,采用了I-N相分离。待分离完成,上层为粒径较小的I相,下层为粒径较大的N相,两部分的多分散性都会降低。对于较高的多分散性颗粒,多分散性能降低5%左右。研究表明, α -ZrP胶体液晶的I-N相转变体积分随厚径比的增加而降低,其相变范围(即I-N相共存范围)与厚径比关系可表示为:

$$\phi_{I,N} = m\xi^{1.36 \pm 0.07}, \quad (1)$$

其中:前因子 m 与N相中纳米片横向粒径的多分散性高度相关,与I相中纳米片多分散性无关; ϕ_I 和 ϕ_N 分别为开始形成N相和全部形成N相的体积分。多分散性对于 ϕ_I 几乎没有影响,但是对

于 ϕ_N 影响较大。 ϕ_N 随着多分散性的增加而增大。通过与上述理论与模拟的比较,验证了2D材料在极低厚径比时的相变和相共存。

3.2 温度

α -ZrP胶体液晶在不同温度下的I-N相变现象具有很大差异。Li等使用具有精确温度控制的特殊恒温器实现了均匀的温度场,研究了 α -ZrP在不同温度下的I-N相变现象^[68]。当温度升高时,靠近 ϕ_I 的向列相熔化,I-N共存区域扩大,如图5(a,b)所示。研究表明,温度主要是通过影响纳米片的有效体积影响其相变。浓度较高的样品对多分散性表现得更为敏感。为了增强纳米片对温度的敏感性,Wang等在 α -ZrP纳米片的表

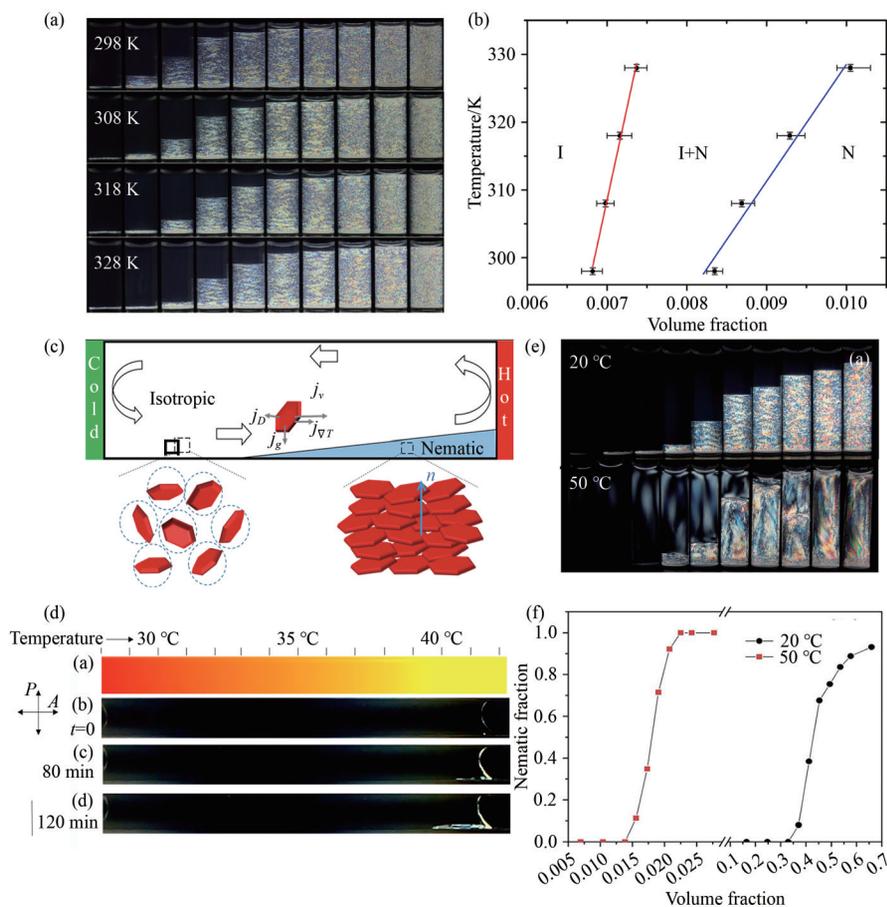


图5 (a) 不同温度下混合120 h后ZrP悬浮液的正交偏振图像;(b) T - ϕ 相图;(c) 温度梯度作用示意图;(d) 含有各向同性样品的2 mm高、26 mm长毛细管的时间变化图像;(e) 20 °C和50 °C下ZrP-PNIPAM悬浮液的偏振照片;(f) 2D材料的体积分与向列相体积比例的函数。

Fig. 5 (a) Cross-polarized images of ZrP platelet suspensions 120 h after mixing at different temperatures; (b) Phase diagram of charged nanoplates in the T - ϕ plane; (c) Steady-state profiles under simultaneous gravity and temperature gradient conditions; (d) Time-dependent images of a 2 mm high, 26 mm long capillary containing isotropic sample; (e) Cross-polarizing photographs of aqueous ZrP-PNIPAM suspensions at 20 °C and 50 °C; (f) Fraction of the nematic phase as a function of the platelet volume fraction.

面修饰具有温度敏感性的聚(N-异丙基丙烯酰胺)^[69]。通过改变环境温度,实现了对 α -ZrP-PNIPAM纳米片厚径比控制,如图5(e,f)所示。与Onsager理论一致,在较高温下,具有低厚径比的样品在较低浓度下形成向列相。在该项研究中,不仅具有温度影响,还有由温度引发的纳米片厚径比变化的影响。与均匀温度场不同,温度梯度会引发纳米颗粒的热泳效应^[70]。在此过程中,自然对流有助于加速纳米片的迁移。通过施加线性温度梯度,纳米片会聚集到较温暖的区域并形成向列相。与热致液晶相反,向列相更倾向于在温暖的一端形成。这项研究还表明,通过施加温度梯度,2D材料可以作为纳米运输载体。

3.3 离子浓度

纳米颗粒分散于溶剂中时,由于表面存在电荷

会形成双离子层,使碟片有效体积增加。向颗粒体系中加入电解质,会使双电子层被压缩,从而降低颗粒的有效体积,甚至影响胶体的稳定性。因此带电纳米片悬浮液的相行为对离子强度显示出很强的依赖性,排除体积和静电相互作用之间的相互作用决定了玻璃、凝胶和液晶态的形成^[71-72]。Yawen Chang等通过分别加入TBACl和NaCl调节纳米片间的相互作用,观察到 α -ZrP纳米片悬浮液中既存在向列相液晶也有平衡凝胶相^[22]。在剥离阶段,TBA⁺取代了 α -ZrP表面的H⁺,引入TBACl可避免体系复杂化,研究结果如图6所示。在离子强度为10~100 mmol/L时,随着离子强度增加, ϕ_N 逐渐增大,如图6(c,d)所示。在I-N相共存区域,对于确定的 $\phi_{\alpha\text{-ZrP}}$ 浓度,随着离子浓度增加,N相体积分数逐渐降低。与球形颗

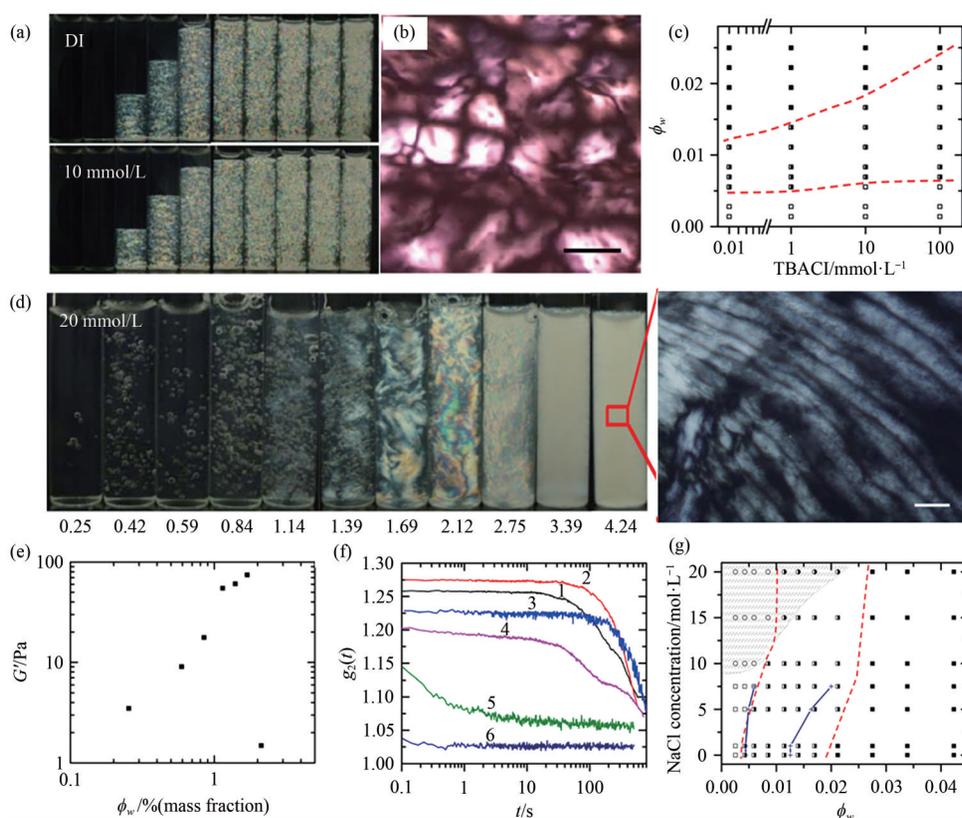


图6 (a) ZrP片状悬浮液的偏振光照片;(b)向列相悬浮液的Schlieren纹理,比例尺:150 μm ;(c)总结的相图;(d)在20 mmol/L NaCl盐溶液中的ZrP悬浮液(B3批次)的偏振图像;(e)弹性模量随片状体浓度在20 mmol/L离子强度下的演变;(f)固定NaCl浓度和陈化时间下不同ZrP的自相关函数;(g)随片状体和NaCl浓度变化的状态图^[22]。

Fig. 6 (a) Polarized light photograph of ZrP platelet suspensions; (b) Schlieren texture of a nematic suspension, Scale bar: 150 μm ; (c) Summarized phase diagram; (d) Polarized images of ZrP suspensions (B3 batch) in 20 mmol/L NaCl salt solutions; (e) Evolution of the elastic modulus as a function of platelet concentration at an ionic strength of 20 mmol/L; (f) Autocorrelation functions of varying ZrP at a fixed NaCl concentration and aging time; (g) State diagram as a function of platelet and NaCl concentration^[22].

粒悬浮液的液相(Liquid Phase)-晶相(Crystal Phase)的相转变一致,加入离子能够使其共存区增加至球形颗粒的体积浓度极限。其中主要原因为离子的静电屏蔽作用。TBA⁺为有机大分子,吸附于 α -ZrP纳米片表面能够提供空间位阻作用使其保持稳定,通过将 α -ZrP表面的TBA⁺取代可以打破该平衡。Yawen Chang等使用NaCl代替TBACl用于调节离子强度,发现在体系中出现具有双折射的凝胶态,并通过流变学和光散射测试进行表征,如图6(e,f)所示。结果表明,离子浓度为20 mmol/L时,所测试的样品的弹性模量 G' 对粒子浓度的依赖性明显降低,明显区别于以往在各向同性凝胶中弹性模量与离子体积分数呈幂律关系^[73-75]。该凝胶结构通过多斑点扩散波光谱法(Multispeckle Diffusive Wave Spectroscopy, MDWS)进行表征,如图6(g)所示,证明在固定离子浓度(20 mmol/L)下,随着 α -ZrP浓度增加,实现了前所未有的各向同性凝胶、近液晶凝胶以及流体液晶相的相转变。近期,Xiayun Huang等人在此基础上,通过引入聚丙烯酸钠(PAANa)调节离子浓度,由于聚合物长链本身存在排除体积,因此体系中还会存在空位作用力(Depletion Interaction),因此有效压缩了纳米片间距,加速了平衡凝胶的形成,该成果将于近期发表。这些发现展示了离子交换(pH)调节作用和空位相互作用对带电纳米片凝胶化行为的影响,为制备碟状胶体平衡态凝胶提供了一种新方法,通过与其他带电纳米片系统的比较分析,有助于更深入地理解离子交换在带电纳米片材料中的基础作用。

3.4 磁场

在外部磁场的作用下,由于纳米片沿平行面方向和垂直方向的磁化率不同(χ_{\parallel} 和 χ_{\perp}),会产生力矩,因此磁场作用能够对 α -ZrP纳米片的取向产生影响。图7(a)展示了纳米片的示意图,包括其法线方向和两种方向磁化率。磁化率的差异称为磁化率的各向异性,表示为 $\Delta\chi=\chi_{\parallel}-\chi_{\perp}$ 。在外磁场作用下,纳米片的法线会根据 $\Delta\chi$ 的符号选择平行或垂直于磁场的取向。单个纳米片的磁能可以用式(2)表示^[76-77]:

$$f_{\text{mag}} = -1/3 \Delta\chi B_2 P_2(\cos \theta), \quad (2)$$

其中: B 是磁场强度; $P_2(\cos \theta)=1/2(3\cos^2\theta-1)$

是二阶勒让德(Legendre)多项式,用于描述纳米片的取向; θ 是法线与磁场之间的夹角。 α -ZrP的磁化率各向异性为正,在磁场作用下,其碟片法线与磁场平行,因此使用静态磁场可实现取向^[78]。对于非磁性材料,由各向异性导致的磁化率通常较低。得益于 α -ZrP纳米片形状各向异性较强,即厚径比很小(可小至0.0007),取向磁场为0.8 T时可实现取向。Chen等采用强度为2 T的磁场研究了 α -ZrP胶体液晶的重新取向和可控调节,如图7(b)所示^[78]。在重力与磁场的共同作用下, α -ZrP胶体液晶发生I-N相分离,并形成N相单畴,表现为具有均匀的双折射色。通过添加离子压缩N相,发现由密度梯度形成导致的双折射色带,并基于此计算得到N相的状态方程。这是以实验方法首次测得2D材料胶体液晶相的状态方程,即以双折色带的颜色确定N相的密度函数,然后代入以下方程得到标准化渗透压:

$$\Pi_{\text{nem}}(z) = \Pi_{\text{I-N}} + (\rho_p - \rho_s)g \int_z^{z_{\text{I-N}}} \phi(\tau) d\tau, \quad (3)$$

其中:下标I-N表示各向同性(I)和向列相(N)界面, ρ_p 和 ρ_s 分别是颗粒和溶剂的密度。得到的状态方程如图7(e~g)所示。其结果与理论预测一致。

3.5 电场

在高频交流电场作用下,胶体颗粒的重新取向主要受3种不同的物理机制影响^[79]。第一种机制来源于颗粒(ϵ_p)与周围电解质(ϵ_e)之间的介电常数差异,导致界面上束缚电荷的积累,并在颗粒上产生强烈的感应偶极矩^[80]。第二种为颗粒和分散基液的电导率差异(K_p 和 K_e),会导致界面上位移电荷的积累,即Maxwell-Wagner(MW)感应偶极矩。第三种机制最早由O'Konski提出^[81-84],对于带电胶体尤为重要,涉及到颗粒离子云的极化作用。颗粒周围高浓度的移动反离子等效于界面处电导率的显著增强,由此产生的Maxwell-Wagner-O'Konski(MWO)感应极化通常是颗粒在电场下重新取向的主导机制,同时也是悬浮液介电常数显著增强的主要原因^[83,85-87]。

氧化石墨烯的超高克尔系数(Kerr Coefficient)使其在光电器件领域极具潜力。与氧化石墨烯相比, α -ZrP在水介质中的克尔系数值虽远小于GO,但是其具有胶体化学稳定形和光透明性,而且通过更换溶剂为丙酮,其克尔系数甚至略高于GO,

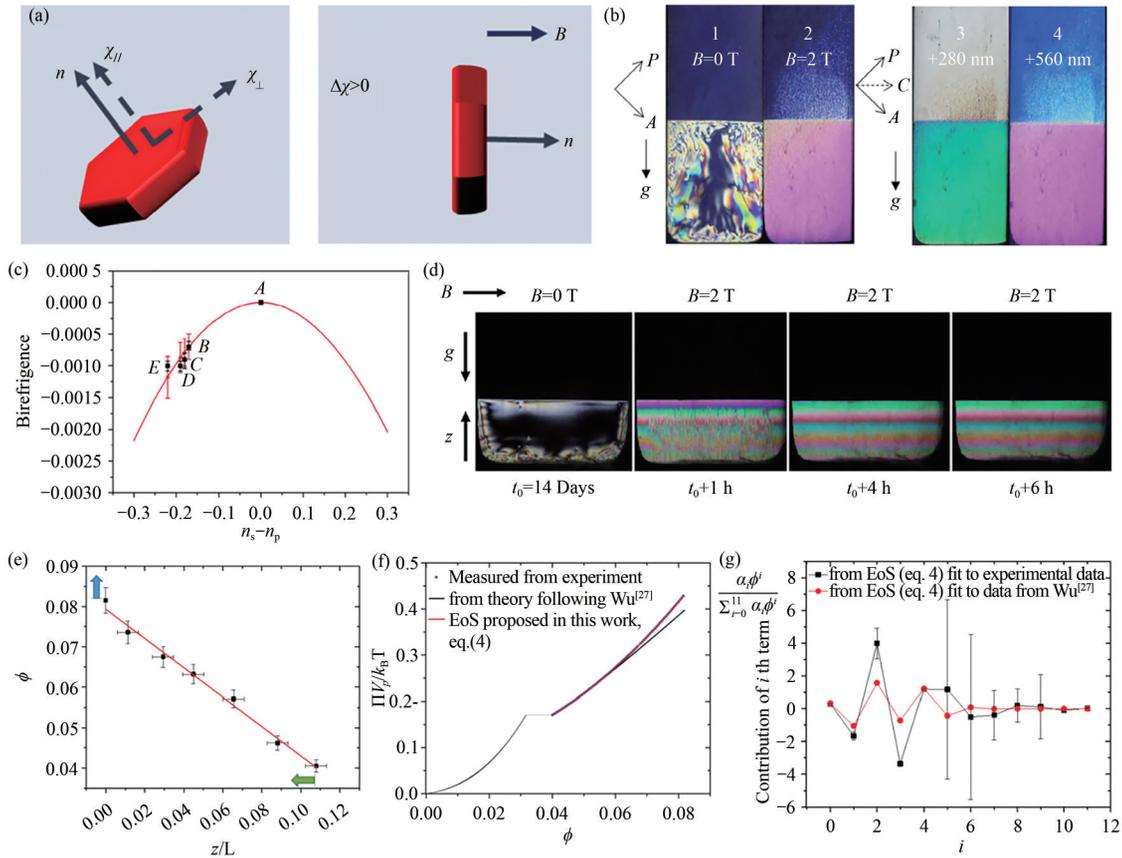


图 7 (a) 在两个垂直外场中对 2D 胶体液晶诱导取向的示意图。(b) 磁场作用下静置 3 天后的 I-N 相分离样品图像；(c) 实验和计算获得的总双折射；(d) 纳米片经过长时间沉降后在向列相中产生的 Michel-Levy 干涉色带；(e~g) 通过干涉色带测量状态方程^[78]。

Fig. 7 (a) Schematics of controlled assembly of nanoplates 2D colloidal LCs in two perpendicular external fields; (b) Image of I-N phase-separated sample after homogenization three days; (c) Total birefringence obtained from experiment and calculation; (d) Michel-Levy interference color bands in nematic phase with long-duration sedimentation of nanoplates; (e~g) Measurement of the equation of state from interference bands^[78].

因此更适合用于光学器件等方面。Aurangzeb 等研究了分散于不同溶剂中的 α -ZrP 胶体液晶的电光效应及其性能^[88]。将 I 相、I-N 共存相和 N 相的 α -ZrP 胶体液晶分别置于具有两个平行电极的液晶盒中, 电场产生麦克斯韦-瓦格纳(MW)极化, 由此表现出光学双折射 Δn , 即电光效应。随着外加电场的增大, 双折射也会增大, 由此得到在不同溶剂和不同浓度下胶体的 Δn 与外加电压的关系, 如图 8(e) 所示。研究结果表明, 在水和丙酮中的场致 Δn 相对较大, 约为 2.5×10^{-4} , 但在 DMF 和 NMP 中则较低。克尔系数是表征电场响应性能的重要参数。图 8(c) 展示了 α -ZrP 纳米片分散于不同溶剂中的克尔系数。在所有溶剂中, 克尔系数在 0.8%~0.9% (质量分数) 附近达到最大值, 但不同溶剂差异很大, 在丙酮中具有

最好的效果, 甚至接近于 GO 在水介质中的克尔系数^[89]。由此证明在丙酮溶液中 α -ZrP 具有很好的电场响应性能。此外, α -ZrP 的切换响应时间也被予以评估, 结果表明 α -ZrP 在丙酮和水中具有较快的响应速度, 尤其在丙酮中最佳。因此, 在丙酮中 α -ZrP 整体上表现出最佳的电光性能。

除了溶剂的选择, α -ZrP 碟片尺寸对其电光响应行为和性能也具有重要影响^[90]。 α -ZrP 颗粒的平均直径对胶体的粒子间相互作用和相行为、Maxwell-Wagner 极化效应以及黏度有着显著影响, 而这些因素共同影响了 α -ZrP 胶体的电光效应切换行为。Chi-Hyo 等利用 α -ZrP 粒径可控合成的特性, 研究了不同粒径的 α -ZrP 的电光效应, 如图 8(b) 所示。由于 Maxwell-Wagner 极化, 当施加电压时, I 相会表现出诱导双折射。当外加

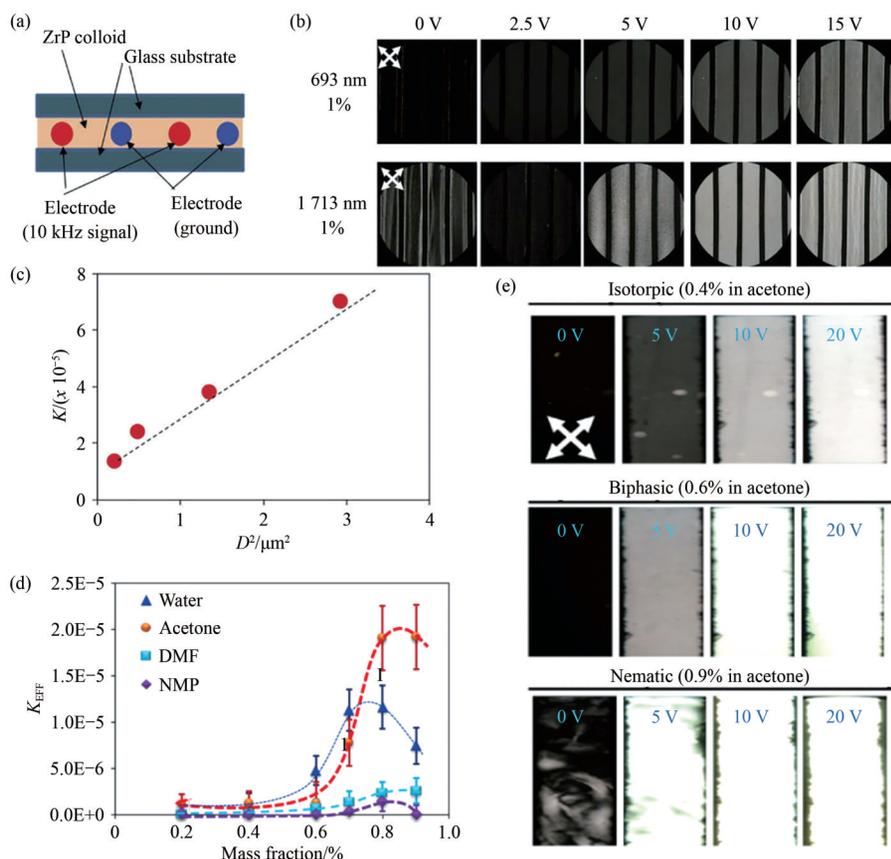


图 8 (a) 液晶盒结构示意图; (b) 电光切换过程中的显微图像; (c) 对于 0.5% (质量分数) 胶体, Kerr 系数-颗粒直径平方的函数; (d) 含有 0.4%、0.6% 或 0.9% (质量分数) ZrP 的丙酮溶液在不同电压下的显微图像; (e) 不同胶体浓度下有效 Kerr 系数 (KEFF)-浓度的函数。

Fig. 8 (a) Cell configuration; (b) Microscopic images during electro-optical switching; (c) Kerr coefficient as a function of square diameter of particle for 0.5% (mass fraction) colloids; (d) Cell configuration (top) and microscopic image for cells containing 0.4%, 0.6% or 0.9% (mass fraction) ZrP in acetone at various voltages; (e) Effective Kerr coefficient (KEFF) as a function of concentration for various colloids.

电压相同时, 粒径越大, 诱导双折射越强, 其克尔系数与碟片横向粒径的平方呈线性递增。因此, α -ZrP 胶体的粒子尺寸是决定克尔系数和动态切换时间的重要因素。当然, 与分子向列相液晶^[91]和各向同性介晶^[94]相比, 其切换速度依然很慢。因此, 要实现利用电场迅速调控 α -ZrP 液晶取向, 还需进一步研究^[92]。

3.6 异形颗粒

当胶体体系中存在两个分散相且存在形状或粒径等差异时, 两分散相中会产生空位作用 (Depletion Interaction), 通常粒径较小的颗粒被视为空位质 (Depletant)。在颗粒的表面存在空位层 (Depletion Layers), 当胶体颗粒的空位层发生重叠时, 空位质会获得更大的活动空间, 此时其自由能最低。空位质浓度较低时, 胶体颗粒的

空位作用力来自渗透压和重叠的空位体积。Chen 等在 α -ZrP 胶体液晶体系中加入球形颗粒, 引入空位作用, 实现了 α -ZrP 的加速相变、诱导更多相行为和调控相变^[71-72]。其以球形的 SiO_2 为空位质, 观察到一种新的各向同性-各向同性 (I-I) 相共存, 如图 9(a, b) 所示。在此之前, I-I 相分离一直是未解的问题, 并且不同理论的预测存在矛盾。通过将不同理论的计算与 I-I 和 N-N 分相的实验数据进行比较^[79, 94-95], 作者发现 I-I 相分相更倾向于在相对较大的尺寸比 (q , 球体与片状体的比值) $q > 0.1$ 时发生, 而 N-N 相分相则在较小的尺寸比 $q < 0.1$ 时发生。在 I-I-N 相变过程中, 出现了一个分阶段的相变过程, 其中混合物首先分离成一个或两个亚稳相, 然后进一步分离, 最终达到三相平衡。虽然在三相三角区的样品最终

达到了相同的 I-I-N 平衡,但样品表现出不同的相变路径。据观察,在三相区域中存在 3 种不同的相变路径。对于三相共存三角区不同部分的样品,样品在自由能概图上的初始位置不同,这将决定相是否可以共存以及相变的发生过程。最后,当相变达到平衡时,自由能实现最小化。

相共存通过公切线确定。有趣的是,在三相共存区,如果 I_1 相分支与 I_2 相分支有公切线,但与向列相没有,这意味着 I_2 将位于 I_1 与 N 相之间,以促进向列相的形成,如图 9(d, f) 所示。然而,目前仅发现了 3 类相变路径,而根据理论预测,应该有更多的相变路径类别。

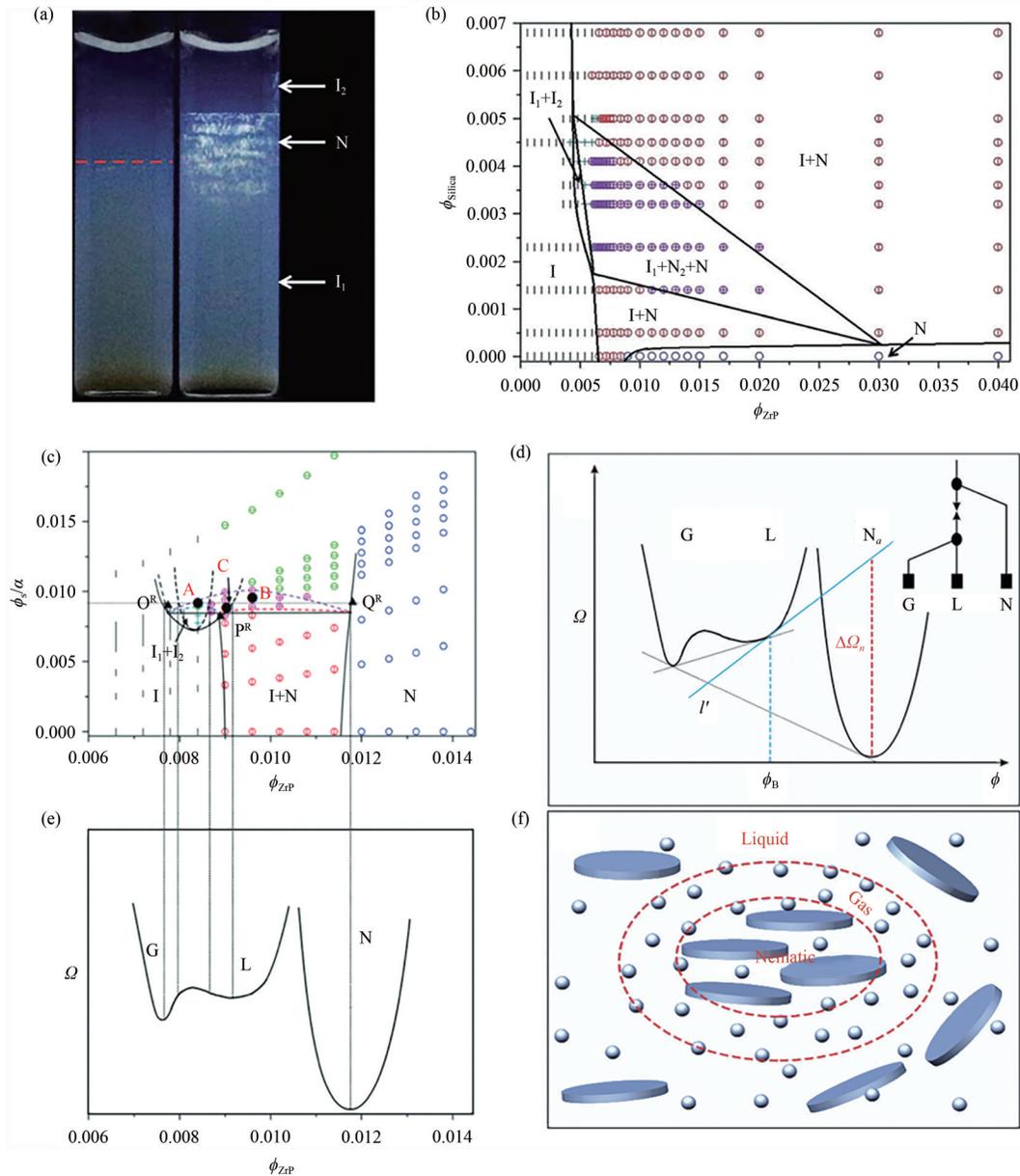


图 9 (a) 具有 I-I 分相和三相共存的样品; (b) ZrP 纳米片和二氧化硅球体积分数变化的相图; (c) 经转换后的相图; (d) 化学势的自由能图; (e) ZrP 体积分数为 ϕ_B 时的自由能图和切线示意图; (f) 带有保护层的液晶液滴示意图^[71]。

Fig. 9 (a) Detail of the two samples boxed in showing I-I demixing and rephase coexistence; (b) Phase diagram of volume fraction variation of ZrP nanoplates and silica dioxide spheres; (c) Transformed phase diagram; (d) Free-energy landscape for the chemical potential; (e) Schematic of free-energy landscape and the tangential when the volume fraction of ZrP is ϕ_B ; (f) Schematic of liquid crystal droplet with a protective gas layer^[71].

4 结论与展望

得益于近年来2D材料的蓬勃发展, α -ZrP纳米片获得了更多的关注和重视。与其他2D材料相比, α -ZrP具有简易可控的合成和剥离过程、可实现规模化生产、优秀的物化稳定性、超强的离子吸附能力等优点。在2D材料胶体液晶的研究中,获得稳定液晶体系、实现参数的可控性尤为重要, α -ZrP充分满足这些要求,因此可作为2D材料胶体液晶的物理模板进行一系列的研究。

目前,虽然对 α -ZrP的液晶相变和调控性能的研究已经较为成熟,但是也依然存在一些尚未解决的问题,例如在充分降低多分散性的情况下是否存在柱状相?在超重力的作用下是否可以极大缩短相变时间而不会破坏相态结构?这些都需进一步探索和发掘。此外,在材料应用方面,得益于 α -ZrP表面丰富的酸性羟基,可通过功能化改性实现多样化的应用,如离子交换材料、传感器、药物输送、柔性器件等。未来可进一步结合其自组装特性,进一步拓展其在先进材料和纳米技术中的应用前景。

参 考 文 献:

- [1] LANGMUIR I. The role of attractive and repulsive forces in the formation of tactoids, thixotropic gels, protein crystals and coacervates [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1938, 6(12): 873-896.
- [2] ONSAGER L. The effects of shape on the interaction of colloidal particles [J]. *Molecular Interaction*, 1949, 51(4): 627-659.
- [3] FORSYTH JR P A, MARČELJA S, MITCHELL D J, *et al.* Onsager transition in hard plate fluid [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1977, 73(1): 84-88.
- [4] 张恺娜,刘媛,王香凤,等. 聚乙烯亚胺修饰的铁酸镍-氧化石墨烯复合物在磷酸化多肽富集中的应用[J]. *分析化学*, 2024, 52(5): 664-673.
ZHANG K N, LIU Y, WANG X F, *et al.* Preparation of polyethylenimine modified nickel ferrite-graphene oxide material and its application in enrichment of phosphopeptides [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(5): 664-673. (in Chinese)
- [5] 许旭,吕佳,杨澜瑞,等. 基于还原氧化石墨烯改性三聚氰胺海绵的改良 QuEChERS-超高效液相色谱-串联质谱法快速测定鸡蛋中32种兽药残留[J]. *分析化学*, 2024, 52(1): 121-129.
XU X, LYU J, YANG L R, *et al.* Rapid determination of 32 kinds of veterinary drug residues in eggs using modified QuEChERS based on reduced graphene oxide-coated melamine sponge by ultra-high liquid chromatography-tandem mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(1): 121-129. (in Chinese)
- [6] 王焕焕,张爱萍,李开林,等. $Ti_3C_2T_x$ -MXene-聚二烯丙基二甲基氯化铵-还原氧化石墨烯复合膜修饰电极检测碘酸盐[J]. *分析化学*, 2024, 52(3): 336-345.
WANG H H, ZHANG A P, LI K L, *et al.* Amperometric determination of iodate using a $Ti_3C_2T_x$ -MXene polydiallyl dimethyl ammonium chloride-reduced graphene oxide composite film modified electrode [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(3): 336-345. (in Chinese)
- [7] 彭友元,许舒弘,潘庆鸿. 基于纳米氧化锌-还原氧化石墨烯的分子印迹光电化学传感器测定土霉素[J]. *分析化学*, 2024, 52(2): 256-266.
PENG Y Y, XU S H, PAN Q H, *et al.* Zinc oxide-reduced graphene oxide-based photoelectrochemical sensor combined with molecularly imprinting technique for sensitive detection of oxytetracycline [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2024, 52(2): 256-266. (in Chinese)
- [8] TROUP J M, CLEARFIELD A. Mechanism of ion exchange in zirconium phosphates. 20. Refinement of the crystal structure of .alpha.-zirconium phosphate [J]. *Inorganic Chemistry*, 1977, 16(12): 3311-3314.
- [9] HOWARTH A J, WANG T C, AL-JUAID S S, *et al.* Efficient extraction of sulfate from water using a Zr-metal-organic framework [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(1): 93-97.
- [10] HU H, DING F C, DING H, *et al.* Sulfonated poly(fluorenyl ether ketone)/sulfonated α -zirconium phosphate

- nanocomposite membranes for proton exchange membrane fuel cells [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2020, 3(4): 498-507.
- [11] ZHOU Y J, NOSHADI I, DING H, *et al.* Solid acid catalyst based on single-layer α -zirconium phosphate nanosheets for biodiesel production *via* esterification [J]. *Catalysts*, 2018, 8(1): 17.
- [12] CLEARFIELD A, STYNES J A. The preparation of crystalline zirconium phosphate and some observations on its ion exchange behaviour [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1964, 26(1): 117-129.
- [13] SUN L Y, BOO W J, SUE H J, *et al.* Preparation of α -zirconium phosphate nanoplatelets with wide variations in aspect ratios [J]. *New Journal of Chemistry*, 2007, 31(1): 39-43.
- [14] SHUAI M, MEJIA A F, CHANG Y W, *et al.* Hydrothermal synthesis of layered α -zirconium phosphate disks: control of aspect ratio and polydispersity for nano-architecture [J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(10): 1970-1977.
- [15] MENNAN C, PATERSON-BEEDLE M, MACASKIE L E. Accumulation of zirconium phosphate by a *Serratia* sp.: a benign system for the removal of radionuclides from aqueous flows [J]. *Biotechnology Letters*, 2010, 32(10): 1419-1427.
- [16] CAVALLO F, LAGALLY M G. Semiconductors turn soft: inorganic nanomembranes [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(3): 439-455.
- [17] GURA V, MACY A S, BEIZAI M, *et al.* Technical breakthroughs in the wearable artificial kidney (WAK) [J]. *Clinical Journal of the American Society of Nephrology*, 2009, 4(9): 1441-1448.
- [18] YANG F, LIU S Y, XU J, *et al.* Pickering emulsions stabilized solely by layered double hydroxides particles: the effect of salt on emulsion formation and stability [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1): 159-169.
- [19] HOGARTH W H J, DINIZ DA COSTA J C, DRENNAN J, *et al.* Proton conductivity of mesoporous sol-gel zirconium phosphates for fuel cell applications [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2005, 15(7): 754-758.
- [20] KIM J E, PARK S B, PARK Y I. Proton-conducting zirconium phosphate glass thin films [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 216: 15-18.
- [21] MEJIA A F, CHANG Y W, NG R, *et al.* Aspect ratio and polydispersity dependence of isotropic-nematic transition in discotic suspensions [J]. *Physical Review E*, 2012, 85(6 Pt 1): 061708.
- [22] CHANG Y W, MEJIA A F, CHENG Z D, *et al.* Gelation *via* ion exchange in discotic suspensions [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 108(24): 247802.
- [23] LI J G, YANG Z Y, TANG X Z, *et al.* Formation and sensing of polyethyleneimine-assisted lyotropic chromonic liquid crystal droplets [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2024, 24(4): 4228-4235.
- [24] MERTELJ A, LISJAK D, DROFENIK M, *et al.* Ferromagnetism in suspensions of magnetic platelets in liquid crystal [J]. *Nature*, 2013, 504(7479): 237-241.
- [25] MERTELJ A, LISJAK D. Ferromagnetic nematic liquid crystals [J]. *Liquid Crystals Reviews*, 2017, 5(1): 1-33.
- [26] PUNTES V F, ZANCHET D, ERDONMEZ C K, *et al.* Synthesis of hcp-Co nanodisks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(43): 12874-12880.
- [27] KIM Y H, YOON D K, JUNG H T. Recent advances in the fabrication of nanotemplates from supramolecular self-organization [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(48): 9091-9102.
- [28] LEE G, CHO Y S, PARK S, *et al.* Synthesis and assembly of anisotropic nanoparticles [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2011, 28(8): 1641-1650.
- [29] VAN DER KOOIJ F M, KASSAPIDOU K, LEKKERKERKER H N W. Liquid crystal phase transitions in suspensions of polydisperse plate-like particles [J]. *Nature*, 2000, 406(6798): 868-871.
- [30] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306(5696): 666-669.
- [31] CLEARFIELD A, DUAX W L, MEDINA A S, *et al.* Mechanism of ion exchange in crystalline zirconium phosphates. I. Sodium ion exchange of α -zirconium phosphate [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, 73(10): 3424-3430.

- [32] ALBERTI G, TORRACCA E. Crystalline insoluble salts of polybasic metals-II. Synthesis of crystalline zirconium or titanium phosphate by direct precipitation [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1968, 30(1): 317-318.
- [33] CONTRERAS-RAMIREZ A, TAO S S, DAY G S, *et al.* Zirconium phosphate: the pathway from turbostratic disorder to crystallinity [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(20): 14260-14274.
- [34] RAMOS-GARCÉS M V, COLÓN J L. Preparation of zirconium phosphate nanomaterials and their applications as inorganic supports for the oxygen evolution reaction [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(5): 822.
- [35] WANG J X, LUO P, WANG J, *et al.* Microwave-sintering preparation and densification behavior of sodium zirconium phosphate ceramics with ZnO additive [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(3): 3023-3027.
- [36] CHENG Y, WANG X D, JAENICKE S, *et al.* Minimalistic liquid-assisted route to highly crystalline α -zirconium phosphate [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(16): 3235-3242.
- [37] CHENG Y, CHUAH G K. The synthesis and applications of α -zirconium phosphate [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(2): 307-310.
- [38] ALBERTI G, COSTANTINO U, ALLULLI S, *et al.* Crystalline insoluble acid salts of tetravalent metals—XV The influence of preparation methods on the ion-exchange behaviour of crystalline zirconium phosphate [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1973, 35(4): 1347-1357.
- [39] ALBERTI G, COSTANTINO U, ALLULLI S, *et al.* Crystalline $Zr(R-PO_3)_2$ and $Zr(R-OPO_3)_2$ compounds (R = organic radical): A new class of materials having layered structure of the zirconium phosphate type [J]. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1978, 40(6): 1113-1117.
- [40] CAPITANI D, CASCIOLA M, DONNADIO A, *et al.* High yield precipitation of crystalline α -zirconium phosphate from oxalic acid solutions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(20): 9409-9415.
- [41] TAHARA S, TAKAKURA Y, SUGAHARA Y. Preparation of α -zirconium phosphate from fluorozirconate and phosphoric acid by liquid-phase deposition [J]. *Chemistry Letters*, 2012, 41(5): 555-557.
- [42] DING H, HOU Z L, SUN L Y. Tailoring the growth of nanosized α -zirconium phosphate [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(4): 2057-2065.
- [43] YU W T, ZHAO Y, SHEN J R, *et al.* Multifactor-regulated fast synthesis of α -zirconium phosphate nanocrystals towards highly efficient adsorption of pesticides [J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(1): 313-325.
- [44] HORSLEY S E, NOWELL D V. The preparation and characterisation of crystalline α -zirconium phosphate [J]. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1973, 23(3): 215-224.
- [45] PICA M, DONNADIO A, CAPITANI D, *et al.* Advances in the chemistry of nanosized zirconium phosphates: a new mild and quick route to the synthesis of nanocrystals [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(22): 11623-11630.
- [46] ZHOU Y J, HUANG R C, DING F C, *et al.* Sulfonic acid-functionalized α -zirconium phosphate single-layer nanosheets as a strong solid acid for heterogeneous catalysis applications [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(10): 7417-7425.
- [47] WANG L, XU W H, YANG R, *et al.* Electrochemical and density functional theory investigation on high selectivity and sensitivity of exfoliated nano-zirconium phosphate toward lead(II) [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(8): 3984-3990.
- [48] SUN L Y, BOO W J, SUN D Z, *et al.* Preparation of exfoliated epoxy/ α -zirconium phosphate nanocomposites containing high aspect ratio nanoplatelets [J]. *Chemistry of Materials*, 2007, 19(7): 1749-1754.
- [49] AOYAMA Y H, FUJIMURA T, SASAI R. Preparation of α -zirconium phosphate nanosheet stacked solid films with high transparency and intercalating with cationic free-base porphyrins [J]. *Chemistry Letters*, 2019, 48(1): 40-42.
- [50] ZHOU Y J, DING H, LIU J J, *et al.* Gold nanoparticles immobilized on single-layer α -zirconium phosphate nanosheets as a highly effective heterogeneous catalyst [J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2019, 2(3): 520-529.
- [51] HUANG H W, LI M L, TIAN Y Q, *et al.* Exfoliation and functionalization of α -zirconium phosphate in one pot for

- waterborne epoxy coatings with enhanced anticorrosion performance [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 138: 105390.
- [52] CAMPOCCIA D, RAVAIOLI S, VIVANI R, *et al.* Antibacterial properties of a novel zirconium phosphate-glycinediphosphonate loaded with either zinc or silver [J]. *Materials*, 2019, 12(19): 3184.
- [53] ALBERTI G, MARMOTTINI F. Preparation of layered α -zirconium phosphate with a controlled degree of hydrolysis via delamination procedure [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 157(2): 513-515.
- [54] DING H, AHMED A, SHEN K Y, *et al.* Assembly of exfoliated α -zirconium phosphate nanosheets: Mechanisms and versatile applications [J]. *Aggregate*, 2022, 3(4): e174.
- [55] DING H, KHAN S T, ZENG S S, *et al.* Exfoliation of nanosized α -zirconium phosphate in methanol [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(11): 8276-8284.
- [56] KIM H N, KELLER S W, MALLOUK T E, *et al.* Characterization of zirconium phosphate/polycation thin films grown by sequential adsorption reactions [J]. *Chemistry of Materials*, 1997, 9(6): 1414-1421.
- [57] TINDWA R M, ELLIS D K, PENG G Z, *et al.* Intercalation of n-alkylamines by α -zirconium phosphate [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1985, 81(2): 545-552.
- [58] XU J S, TANG Y, ZHANG H, *et al.* Studies on the colloidization and stability of layered $M(IV)$ phosphates in aqueous amine solutions [J]. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular recognition in Chemistry*, 1997, 27(4): 303-317.
- [59] PICA M, DONNADIO A, BIANCHI V, *et al.* Aminoalcohol functionalized zirconium phosphate as versatile filler for starch-based composite membranes [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 97(1): 210-216.
- [60] KASCHAK D M, JOHNSON S A, HOOKS D E, *et al.* Chemistry on the edge: a microscopic analysis of the intercalation, exfoliation, edge functionalization, and monolayer surface tiling reactions of α -zirconium phosphate [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(42): 10887-10894.
- [61] DING H, KHAN S T, AGUIRRE K N, *et al.* Exfoliation of α -zirconium phosphate using tetraalkylammonium hydroxides [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(11): 7822-7829.
- [62] SUN D Z, SUE H J, CHENG Z D, *et al.* Stable smectic phase in suspensions of polydisperse colloidal platelets with identical thickness [J]. *Physical Review E*, 2009, 80(4): 041704.
- [63] VEERMAN J A C, FRENKEL D. Phase behavior of disklike hard-core mesogens [J]. *Physical Review A*, 1992, 45(8): 5632-5648.
- [64] PINheiro M M, GALINDO A, PARRY A O. Surface ordering and capillary phenomena of confined hard cut-sphere particles [J]. *Soft Matter*, 2007, 3(6): 768-778.
- [65] FARTARIA R P S, SWEATMAN M B. Density minimum in the isotropic-nematic transition of hard cut-spheres [J]. *Chemical Physics Letters*, 2009, 478(4/6): 150-154.
- [66] WENSINK H H, LEKKERKERKER H N W. Phase diagram of hard colloidal platelets: a theoretical account [J]. *Molecular Physics*, 2009, 107(20): 2111-2118.
- [67] MARECHAL M, CUETOS A, MARTÍNEZ-HAYA B, *et al.* Phase behavior of hard colloidal platelets using free energy calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(9): 094501.
- [68] LI H W, WANG X Z, CHEN Y, *et al.* Temperature-dependent isotropic-to-nematic transition of charged nanoplates [J]. *Physical Review E*, 2014, 90(2): 020504(R).
- [69] WANG X Z, ZHAO D, DIAZ A, *et al.* Thermo-sensitive discotic colloidal liquid crystals [J]. *Soft Matter*, 2014, 10(39): 7692-7695.
- [70] SHINDE A, HUANG D L, SALDIVAR M, *et al.* Growth of colloidal nanoplate liquid crystals using temperature gradients [J]. *ACS Nano*, 2019, 13(11): 12461-12469.
- [71] CHEN M F, HE M, LIN P C, *et al.* Staged phase separation in the I-I-N tri-phase region of platelet-sphere mixtures [J]. *Soft Matter*, 2017, 13(25): 4457-4463.
- [72] CHEN M F, LI H W, CHEN Y, *et al.* Observation of isotropic-isotropic demixing in colloidal platelet-sphere

- mixtures [J]. *Soft Matter*, 2015, 11(28): 5775-5779.
- [73] MOURCHID A, LÉCOLIER E, VAN DAMME H, *et al.* On viscoelastic, birefringent, and swelling properties of laponite clay suspensions: revisited phase diagram [J]. *Langmuir*, 1998, 14(17): 4718-4723.
- [74] MICHOT L J, BARAVIAN C, BIHANNIC I, *et al.* Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 2. Gel structure and mechanical properties [J]. *Langmuir*, 2009, 25(1): 127-139.
- [75] MICHOT L J, BIHANNIC I, PORSCH K, *et al.* Phase diagrams of wyoming na-montmorillonite clay. influence of particle anisotropy [J]. *Langmuir*, 2004, 20(25): 10829-10837.
- [76] VAN DER BEEK D, PETUKHOV A V, DAVIDSON P, *et al.* Magnetic-field-induced orientational order in the isotropic phase of hard colloidal platelets [J]. *Physical Review E*, 2006, 73(4): 041402.
- [77] VAN DER BEEK D, DAVIDSON P, WENSINK H H, *et al.* Influence of a magnetic field on the nematic phase of hard colloidal platelets [J]. *Physical Review E*, 2008, 77(3): 031708.
- [78] CHEN M F, SHINDE A, WANG L, *et al.* Rainbows in a vial: controlled assembly of 2D colloids in two perpendicular external fields [J]. *2D Materials*, 2019, 6(2): 025031.
- [79] DOZOV I, PAINEAU E, DAVIDSON P, *et al.* Electric-field-induced perfect anti-nematic order in isotropic aqueous suspensions of a natural beidellite clay [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(24): 7751-7765.
- [80] NEUMANN E. Chemical electric field effects in biological macromolecules [J]. *Progress in Biophysics and Molecular Biology*, 1986, 47(3): 197-231.
- [81] O'KONSKI C T, HALTNER A J. Electric properties of macromolecules. I. A study of electric polarization in polyelectrolyte solutions by means of electric birefringence [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 79(21): 5634-5649.
- [82] O'KONSKI C T. Effect of interfacial conductivity on dielectric properties [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1955, 23(8): 1559.
- [83] O'KONSKI C T. Electric properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization in polyelectrolytes [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1960, 64(5): 605-619.
- [84] O'KONSKI C T, KRAUSE S. Theory of the Kerr constant of rigid conducting dipolar macromolecules [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1970, 74(17): 3243-3250.
- [85] SCHWAN H P, SCHWARZ G, MACZUK J, *et al.* On the low-frequency dielectric dispersion of colloidal particles in electrolyte solution [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1962, 66(12): 2626-2635.
- [86] FIXMAN M. Charged macromolecules in external fields. I. The sphere [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(9): 5177-5186.
- [87] BERTRAND E A, ENDRES A L. Complex dielectric response of ellipsoidal particles with surface conduction [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2009, 130(22): 224705.
- [88] MASUD A R, HONG S H, SHEN T Z, *et al.* Electrical switching of birefringence in zirconium phosphate colloids with various solvents [J]. *Optics Express*, 2018, 26(1): 173-178.
- [89] SHEN T Z, HONG S H, SONG J K. Electro-optical switching of graphene oxide liquid crystals with an extremely large Kerr coefficient [J]. *Nature Materials*, 2014, 13(4): 394-399.
- [90] AHN C, MASUD A R, HONG S H, *et al.* Particle size dependence of electro-optical switching in ZrP nano colloid [J]. *Liquid Crystals*, 2019, 46(2): 159-165.
- [91] BORSHCH V, SHIYANOVSKII S V, LAVRETOVICH O D. Nanosecond electro-optic switching of a liquid crystal [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(10): 107802.
- [92] LI B X, BORSHCH V, SHIYANOVSKII S V, *et al.* Kerr effect at high electric field in the isotropic phase of mesogenic materials [J]. *Physical Review E*, 2015, 92(5): 050501(R).
- [93] PODGORNOV F V, GAVRILYAK M, KARAAWI A, *et al.* Mechanism of electrooptic switching time enhancement in ferroelectric liquid crystal/gold nanoparticles dispersion [J]. *Liquid Crystals*, 2018, 45(11): 1594-1602.

- [94] OVERSTEEGEN S M, LEKKERKERKER H N W. Phase diagram of mixtures of hard colloidal spheres and discs: a free-volume scaled-particle approach [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(5): 2470-2474.
- [95] HONG S H, SHEN T Z, SONG J K. Electro-optical characteristics of aqueous graphene oxide dispersion depending on ion concentration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(45): 26304-26312.

作者简介:



陈明风,男,博士,2020年于广东工业大学获得博士学位,主要从事二维胶体液晶和生物智能材料方面的研究。
E-mail: chenmingfeng@zju.edu.cn



成正东,男,博士,求是讲席教授,1999年于美国普林斯顿大学获得博士学位,主要从事软物质的精准控制(如各种梯度场、微重力)和功能软物质的设计。
E-mail: zcheng01@zju.edu.cn