

DOI:10.11918/202107100

石墨烯基双面神超浸润膜的制备及浸润性能

陈亚西¹,王思雍²,丁国民²

(1. 滁州学院 材料与化学工程学院,安徽 滁州 239000;2. 哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所,哈尔滨 150001)

摘要:近年来,一侧亲水、一侧疏水的双面神膜由于具有特殊的性质而倍受关注。双面膜大多由亲水和疏水两种材料复合而成,但存在界面结合强度低且亲疏水转化不可逆等缺点。本文基于石墨烯膜制备出一侧亲水、一侧疏水且亲疏水状态可逆转换的双面神膜。首先,对氧化石墨烯(GO)/二苯醚体系进行高速剪切处理,得到GO/二苯醚“水包油”皮克林乳液,对该乳液进行冷冻干燥,采用碘化氢(HI)化学还原,获得微米尺度碗状薄壁球壳的石墨烯基疏水膜。然后,利用等离子体处理,在石墨烯膜一侧引入COOH、C=O和C—O等含氧官能团,将两侧疏水的石墨烯膜转换成一侧疏水、一侧超亲水的浸润膜,采用电焦耳热处理将超亲水表面恢复为疏水表面。最后,通过测量静态接触角检验亲疏水转化的稳定性;借助高速摄像机记录水滴在石墨烯双面膜的动态铺展过程。结果表明:等离子体处理疏水石墨烯膜10 s,可将其变成超亲水状态,在20 V直流电压下石墨烯膜在8 s内可由亲水恢复至疏水;经历10次可重复亲疏水转化后,仍保持亲水状态接触角为0°而疏水状态接触角为152°;水滴在亲水表面仅需20 ms即可完全铺展。利用X射线光电子能谱法(XPS)表征材料表面化学官能团;采用扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)分析微观结构形貌。材料在等离子体和焦耳热处理过程中保持壳壁连通的碗状微球结构恒定是亲疏水可逆循环转化的关键,纯石墨烯成分是这两种处理手段得以实现的保证。

关键词: 石墨烯;疏水;超亲水;双面神材料

中图分类号: TB321 **文献标志码:** A **文章编号:** 0367-6234(2022)05-0074-07

Preparation and wetting properties of graphene-based super-wettable Janus membrane

CHEN Yaxi¹, WANG Siyong², DING Guomin²

(1. School of Material Science and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou 239000, Anhui, China;
2. Center for Composite Materials and Structure, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In recent years, Janus membrane, whose one side is hydrophilic and the other is hydrophobic, has attracted much attention due to its special properties. Janus membrane is generally composited by hydrophobic material and hydrophilic material, while it has the defects of low interfacial bonding strength and irreversible conversion. In this study, a graphene-based Janus membrane with different wettability properties on both sides was prepared, whose hydrophobic surface could be reversibly transformed into super-hydrophilic surface. First, the graphene oxide (GO)/diphenyl ether system was treated with high-speed shear to prepare stabilized Pickering emulsion, and the emulsion was lyophilized and reduced with hydrogen iodide (HI) to fabricate graphene-based hydrophobic material with bowl-shaped and thin-walled spherical shell structure. Then, oxygen functional groups, such as COOH, C=O and C—O, were attached to one side of the membrane by means of plasma treatment, so the hydrophobic graphene-based membrane was transformed into the super-wettable Janus membrane with different wettability properties on both sides, and the super-hydrophilic surface could be restored to hydrophobic surface by electric Joule heat treatment. Finally, the stability of the hydrophilic-hydrophobic conversion was tested by static contact angle, and the dynamic spreading process of water droplet on the graphene-based Janus membrane was recorded via a high-speed video camera. Results show that it cost 10 s to change the hydrophobic graphene-based membrane into the super-hydrophilic under plasma treatment, and the hydrophilic-hydrophobic conversion was completed in 8 s under DC voltage (20 V). After 10 cycles of hydrophilic-hydrophobic conversion, the hydrophilicity contact angle remained 0° and the hydrophobicity contact angle was 152°. It only took 20 ms for the water droplet to complete the spreading process on the hydrophilic surface of the graphene-based membrane. The chemical functional groups of the material were analyzed by XPS, and the microstructure was characterized by SEM and TEM. The structure of bowl-shaped spherical micro shell connected by the holes in the wall was the key to fulfill the hydrophilic-hydrophobic conversion of the material under plasma treatment and electric Joule heat treatment, and the pure graphene component was the base of the two treatments.

Keywords: graphene; hydrophobic; super-hydrophilic; Janus material

收稿日期: 2021-07-28

基金项目: 安徽省教育厅项目(KJ2018B13)

作者简介: 陈亚西(1979—),女,博士,讲师

通信作者: 陈亚西,shimlyhs@126.com

近年,一侧亲水、一侧疏水的双面神材料倍受关注^[1],其名称取自古希腊罗马神话中的双面神Janus^[2],因其两侧不同的浸润性使得它优于传统单

一浸润材料,在微液滴运输、海水淡化、油水分离等领域^[3-8]具有巨大应用潜力。浸润性差异灵感来自自然界,水在荷叶表面滚动而在玫瑰花瓣表面黏滞等现象^[9-10]屡被提及;类似地,沙漠甲虫依靠背壳在干旱沙漠环境中收集露水,其背部甲壳沟壑具有亲水的凸起部分和疏水的凹陷部分,令水汽在亲水表面凝结而后通过疏水沟槽被收集起来供甲虫饮用^[11];此外,蝴蝶口器、仙人掌等生物也有亲水/疏水一体的液滴运输系统^[12-13]。

国内外学者针对具有浸润性差异的双面神材料开展了一系列研究,制备方法主要有化学处理、紫外光处理、静电纺丝等。Kosak 等^[14]采用化学方法在商用滤纸和预制吸水棉布上固定了超疏水的聚二甲基硅氧烷(PDMS)和无机粒子涂层,制备出一面亲水一面超疏水的材料;Wang 等^[15]利用紫外光单侧照射织物制备出一侧超疏水一侧亲水的 Janus 织物,水在这种织物表面只能单向透过,实现了单向运输的功能;Zhou 等^[16]采用静电纺丝技术制备了由亲水醋酸纤维素和疏水的聚四氟乙烯复合而成的多孔单向渗透 Janus 膜,此材料中疏水层的气隙可以有效阻隔盐的反向扩散。目前报道中,大多数双面神材料都是由亲水和疏水两种材料复合而成、或是在亲水表面涂覆疏水涂层,两种表面性质截然相反的材料复合其界面结合强度较低。此外,基于紫外光照射改变浸润性的材料虽然为单一结构,但并不能实现亲疏水的可逆转化。

针对目前双面神材料存在的缺陷,本文提出了一种基于石墨烯的双面神膜,通过自组装法实现超疏水结构的可控制备,使用空气等离子体处理技术将超疏水表面转化为超亲水表面,从而制备出两侧具有浸润性差异的石墨烯基双面神材料。此方法制备的石墨烯膜优势在于亲疏水两面是同一种物理结构,在改变浸润性时无需涂覆化学试剂。

1 实验方法与过程

本文首先以 Hummers 法制备氧化石墨烯(GO)溶液^[17],然后制备 GO/二苯醚皮克林乳液并抽滤,干燥后得到 GO 膜,用碘化氢(HI)蒸汽还原滤饼,得到疏水石墨烯膜。采用等离子体处理法,将疏水的石墨烯膜一侧表面转化为亲水表面,制备出一面疏水、另一面超亲水的石墨烯双面神超浸润膜。而后,利用电焦耳热处理实现超亲水至疏水的快速恢复。重复进行 10 次等离子体和电焦耳热处理,采用动态接触角测量仪测量接触角,检验亲疏水浸润性转化的稳定性;利用红外热像仪记录材料电焦耳热亲疏水转换过程的温度分布,采用高速摄像机记录

水滴石墨烯双面膜的动态铺展过程。利用 X 射线衍射(XRD)、红外光谱法(FTIR)、X 射线光电子能谱法(XPS)、扫描电子显微镜成像(SEM)和透射电子显微镜成像(TEM)等手段,进行结构表征、形貌分析及亲疏水转化前后石墨烯膜的表面化学成分分析。

1.1 GO 溶液的制备

Hummers 法制备 GO 溶液^[17]具体步骤:取浓硫酸(质量浓度 98%)46 mL 放入烧杯中,在冰水混合环境下磁力搅拌 5 min;加入粒径为 50 μm 的石墨粉 2 g,搅拌 0.5 h;加入 12 g 的 KMnO_4 ,搅拌 3 h。将装有混合溶液的烧杯放置在 40 $^{\circ}\text{C}$ 水浴锅,搅拌 20 min;水温调到 80 $^{\circ}\text{C}$,继续机械搅拌 15 min 至糊状,加入 120 mL 去离子水稀释;再加入 H_2O_2 (质量浓度 5%)720 g 后获得金黄色溶液;离心取得沉淀物,洗涤至少 6 次(pH 值在 5~6 左右);超声处理溶液,得到棕红色的澄清 GO 溶液。

1.2 GO 皮克林乳液的制备

配置指定浓度的 GO 溶液,将溶液稀释到 5 mg/g,取 20 g,向该试样中加入 6 g 二苯醚(熔点 28 $^{\circ}\text{C}$),摇晃。将油-水两相混合物用均质器进行高速剪切处理,剪切时间为 30 min,剪切速度为 20 000 r/min,得到 GO/二苯醚“水包油”皮克林乳液,该乳液微观结构见图 1(使用 RX50M 金相显微镜)。二苯醚油相微球均匀分布在水中,微球直径 < 30 μm ,部分微球直径 < 1 μm 。

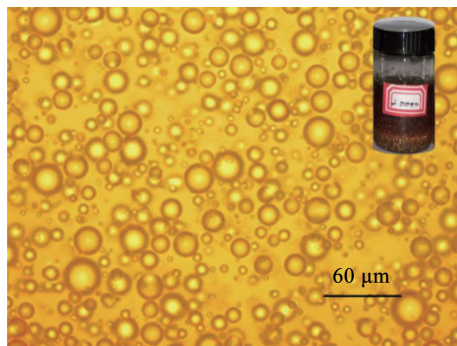


图1 皮克林乳液微观结构

Fig. 1 Microstructure of Pickering emulsion

1.3 GO 膜的制备及还原

GO 膜制备过程:取 GO/二苯醚皮克林乳液 6 mL 置于砂质漏斗中抽滤,抽滤充分后,立即冷冻 12 h,定型后将滤饼取下,冷冻保存 10 h 以上,在气压 10 Pa 下将滤饼充分进行真空冷冻干燥,得到 GO 膜。将干燥完全的 GO 采用 HI 蒸汽还原法进行处理,具体过程:将完全干燥的 GO 与装在小玻璃瓶中的 HI 溶液一起置于干燥皿内,60 $^{\circ}\text{C}$ 加热处理 2 h;

取出装有 HI 溶液的玻璃瓶,干燥皿真空 80 ℃ 加热处理 12 h,充分去除干燥器内 HI 蒸汽,最终获得还原石墨烯膜。还原前后 GO 膜滤饼见图 2。通过对比发现:经 HI 蒸汽还原后滤饼颜色由棕黄变为黑色,说明石墨烯从氧化状态被还原。

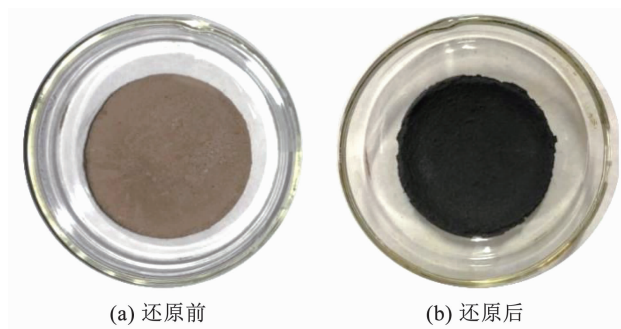


图 2 还原前后的滤饼

Fig. 2 Filter cake before and after reduction

1.4 超浸润性的转化与恢复

疏水表面转化为超亲水表面过程:使用 PDC-36 等离子机处理石墨烯膜,将试样背面朝上放在等离子处理器舱内;打开真空泵和真空阀,调节舱内气压至 1 Pa,打开处理按钮,进行等离子处理;结束后关掉真空阀和真空泵,打开进气阀,调节舱内气压至常压,取出试样。此时,石墨烯膜的正面未受等离子体辐照仍为疏水性,背面在空气等离子体处理后呈现超亲水性。对石墨烯膜施加一定直流电压,利用电焦耳热处理将超亲水表面恢复为疏水表面。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯及石墨烯的结构表征

材料的物理和化学结构是其性能的物质基础,因此需对 GO 膜进行相关表征。使用日立 Hitachi H7650 透射电子显微镜拍摄的 GO 膜透射微观结构见图 3,图中深红色液体为 GO 在水与二苯醚形成的溶液(质量浓度 5%)。从图中可看出,制备的 GO 为二维层状结构,表面含有褶皱,说明制备的薄纳米结构具有一定柔性。对 GO 使用 Philips X'pert MPd 型 X 射线衍射仪进行结构表征,其 XRD 衍射峰见图 4,制备的 GO 材料其衍射峰位于 2θ 角为 11.37° 处。根据布拉格衍射方程:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (1)$$

式中: d 为 GO 层间距; θ 为 X 射线与 GO 表面夹角; n 为晶格常数,取 1; λ 为 X 射线波长,0.154 nm;计算出制备的 GO 层间距为 0.77 nm。对比已报道的采用相似方法制备的 GO^[18],本文的测试结果与之一致。

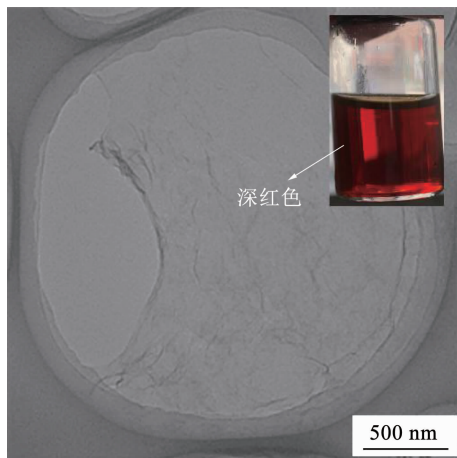


图 3 GO 膜的 TEM 微观结构

Fig. 3 TEM of microstructure of GO membrane

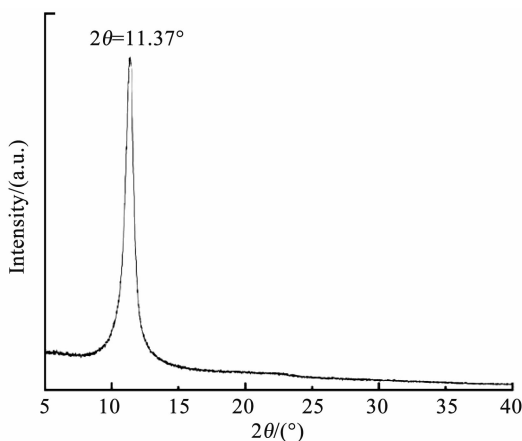


图 4 GO 的 XRD 衍射峰

Fig. 4 XRD peak of GO

GO 及 HI 还原后的石墨烯红外光谱 (FTIR) 结果见图 5(使用 Perkin Elmer Spectrum One 傅里叶红外光谱仪)。在图 5(a) 中, 3420 cm^{-1} 处有一个吸收峰,为羟基的伸缩振动,对应了 GO 中大量的羟基;在 1731 cm^{-1} 和 1400 cm^{-1} 出现了碳氧双键和碳氧单键的吸收峰,代表 GO 中的羧基; 1620 cm^{-1} 处的振动吸收峰对应了碳六元环中碳碳双键,证明 GO 中含有部分未氧化的碳环。图 5(b) 为 HI 还原后的石墨烯红外光谱,与图 5(a) 对比发现,含氧官能团吸收峰基本消失,而 $\text{C}=\text{C}$ 键对应的吸收峰变强,说明结构中含碳碳双键的芳香族碳环,是典型石墨烯结构。

使用 PHI 5400 X ESCA System 射线光电子能谱仪分析还原前后石墨烯的化学结构,其 XPS C1s 测试结果见图 6。还原后, O/C 从 0.45 减小到 0.13,结构中氧原子比例大幅减少,说明 GO 被成功还原。此外, C1s 图谱中的 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 COOH 的结合能峰均变弱,说明 HI 还原反应过程中具体消失的含氧官能团为 $\text{C}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 COOH 。

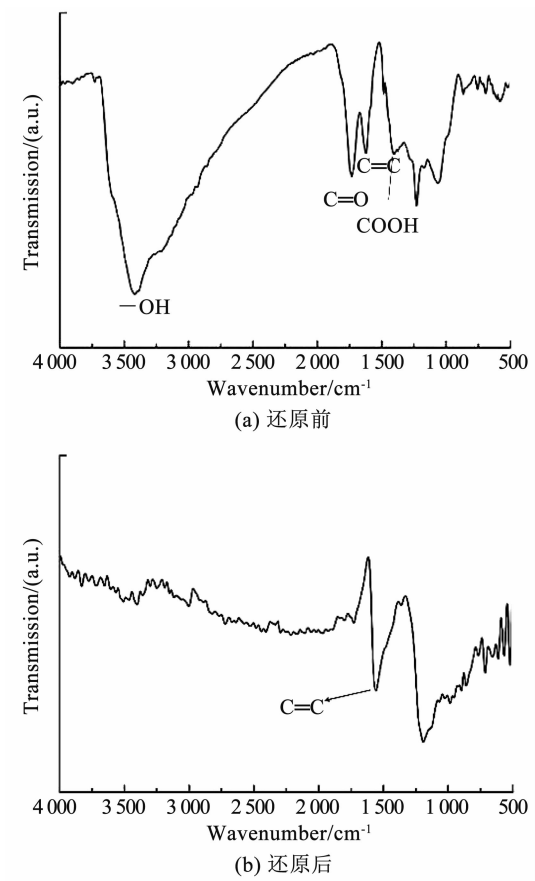


图5 GO还原前后的红外光谱

Fig. 5 FTIR of GO before and after reduction

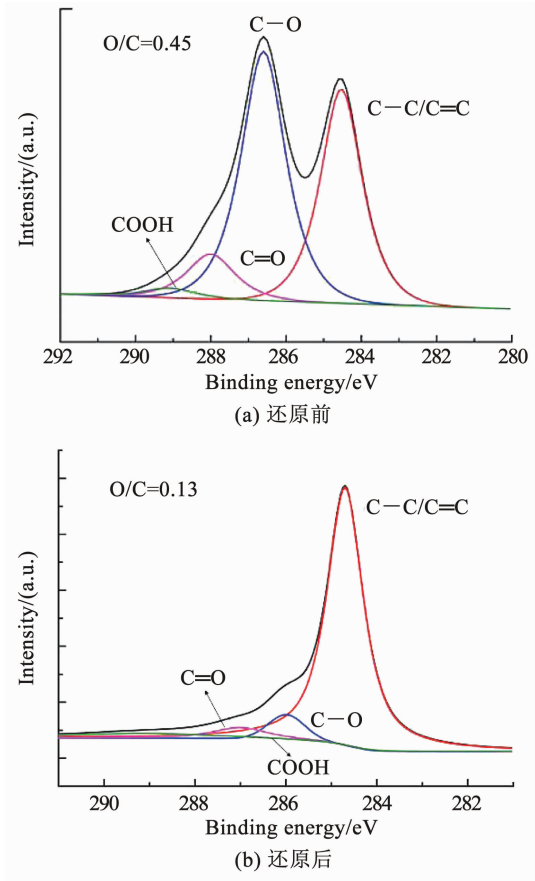


图6 GO还原前后的XPS C1s结果

Fig. 6 XPS C1s results of GO before and after reduction

2.2 石墨烯膜的微观形貌分析及形成机理

微观结构形貌是石墨烯膜浸润性的物质基础,因此采用美国FEI公司生产的Helios NanoLab 600i型号扫描电子显微镜(SEM)观察其表面形貌,其结果见图7。图7中,石墨烯膜呈现碗状薄壁球壳结构,球壳直径<20 μm,球壳壁厚为纳米尺度,壳壁存在微纳米尺寸的孔洞,右侧放大部分是图中一个直径约10 μm的单元球壳。氧化石墨烯具有双亲性,可同时与水和二苯醚吸附,因而在水油界面处聚集形成球壳,该乳液在冷冻干燥后,水和油均被蒸发,只剩下固态的GO球壳,石墨烯膜这种微米球壳结构是GO在皮克林乳液中自组装而成。仔细观察图7中球壳壁面形貌,发现多数单元球壳壁存在纳米褶皱(与图3相符)。

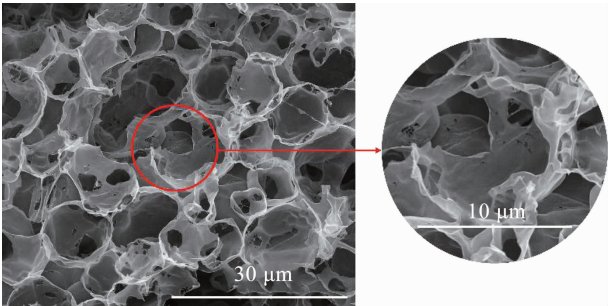


图7 石墨烯膜的表面形貌

Fig. 7 Surface topography of GO membrane

由于二苯醚凝固点为28℃(远高于水),所以在皮克林乳液冷冻过程中油相二苯醚会首先凝固收缩,此时处于外层的GO球壳层呈现切向压应变,最终形成单元球壳的表面并不光滑,而是含有褶皱,皮克林乳液中二苯醚在冷冻过程的收缩是褶皱产生的原因。为验证这种说法,需测量二苯醚冷冻前后体积变化,经实验测量发现其收缩比为4%。同时,图7中最大球壳直径尺寸小于图1中二苯醚油相最大微球尺寸,也证明了二苯醚冷冻前后体积收缩现象。

2.3 石墨烯的焦耳热性能与亲疏水状态 XPS 表征

石墨烯膜亲疏水的转化与恢复过程分别使用了等离子体处理与电焦耳热处理。等离子体处理过程,大量高能氧离子轰击石墨烯表面碳原子,这些高活性氧离子与碳原子发生化学反应生成亲水含氧官能团,实验结果表明疏水表面仅处理几秒即可变为超亲水状态即接触角为0°,进一步延长材料表面依然呈现超亲水状态,为了确保实验效果,本文等离子体处理时间选择10 s。石墨烯膜亲疏水恢复采用电焦耳热处理,等离子体处理后的亲水石墨烯膜在不同电压下的焦耳热性能是影响恢复效果的关键因素。图8为不同电压下等离子体处理前后石墨烯膜焦耳热曲线,结果表明:石墨烯膜具有非常优异的电热

性能,在不到 10 s 内即可达到稳定温度,远高于目前其他电热碳材料在相同电压下所需时间^[19-20],这主要由于石墨烯膜 37 S/m 的高电导率及联通的导电路线。但是,在 5 V 与 10 V 直流电压下等离子处理前与等离子处理后石墨烯膜材料的焦耳热曲线并不重合,说明在 5 V 与 10 V 低电压下无法完成亲疏水的完全恢复。当电压为 15 V、稳定温度约 140 ℃ 条件下,两者曲线较接近但并没有重合。当电压升至 20 V、时间累积超过 8 s 后,曲线几乎完全重合,说明在 20 V 电压下石墨烯膜亲水表面可完全恢复至疏水状态。因此,焦耳热处理石墨烯膜时使用的直流电压应为 20 V,处理时间为 8 s,图 9 为石墨烯膜在 20 V 电压下焦耳热处理的红外热像图温度分布(VCi580SL 红外热成像仪),红外热像显示的温度(约 190 ℃)与图 8 相符。

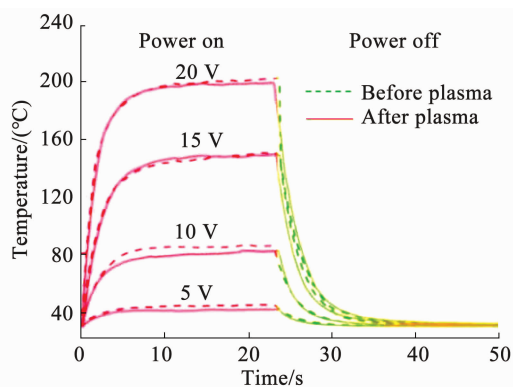


图 8 不同电压下等离子处理前后石墨烯膜的焦耳热曲线

Fig. 8 Joule heating curves of graphene-based membrane before and after plasma treatment under different voltages

为了研究石墨烯膜亲水状态与疏水状态的化学结构变化,需使用 XPS 进行化学结构表征,其亲疏水转化与恢复的全谱见图 10,其 XPS C1s 结果见图 11。等离子体处理后, O/C 从 0.16 增加到 0.32 (图 10), COOH、C=O 和 C—O 的结合峰变强, C—

C 和 C=C 的结合峰保持不变(图 11(a)、(b)),说明等离子体处理在材料中引入了大量含氧原子的基团,但作为基体的石墨烯片层仍存在。

焦耳热处理后, O/C 从 0.32 减小到 0.18 (图 10), COOH、C=O 和 C—O 的结合峰减弱, C—C 和 C=C 的结合峰仍保持不变(图 11(b)、(c)),证明含氧基团在电热作用下基本被完全去除,表面化学结构恢复到等离子处理前。

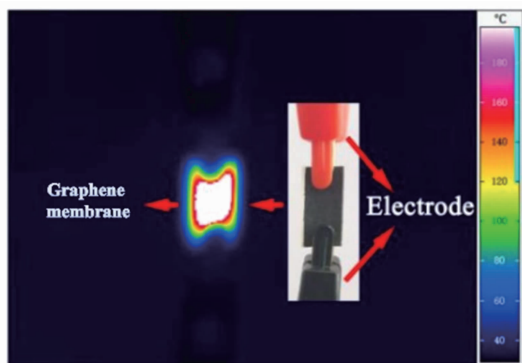


图 9 电压 20 V 下石墨烯膜的红外热像图

Fig. 9 Infrared thermal image of graphene-based membrane under 20 V voltage

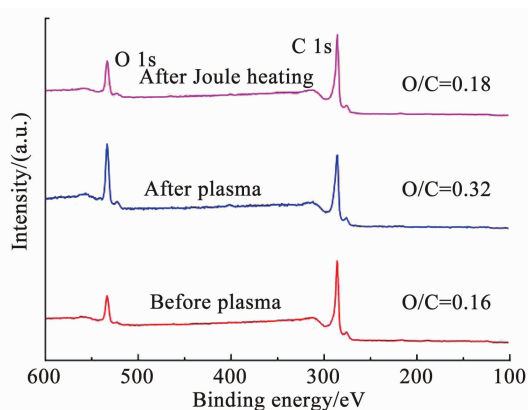


图 10 石墨烯亲疏水转化与恢复的 XPS 全谱

Fig. 10 XPS spectrum of hydrophilic-hydrophobic transformation and recovery of graphene-based membrane

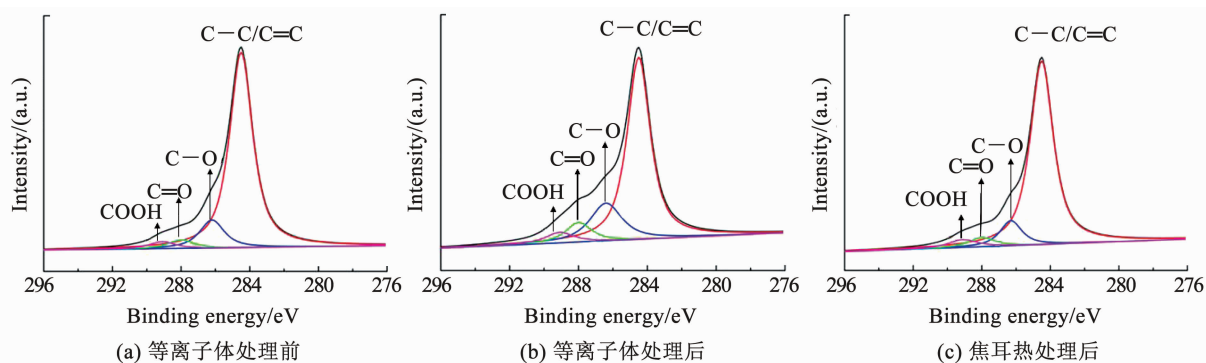


图 11 亲疏水转化与恢复的 XPS C1s 结果

Fig. 11 XPS C1s results of hydrophilic-hydrophobic transformation and recovery

2.4 石墨烯膜亲疏水转换的稳定性及机理分析

使用 OCA20 设备测量水在石墨烯膜表面静态接触角,使用的水滴体积约 4 μL ,其结果见图 12。经测量发现,石墨烯膜的表面呈现疏水状态时接触角可达 152° (图 12(a));等离子体处理 10 s 的石墨烯表面与水的接触角变为 0° ,属于超亲水材料(图 12(b));焦耳热处理后,石墨烯膜表面的接触角重新回到 152° 。10 次可重复亲疏水转化过程中,静态接触角的变化见图 13(同一试样 5 个不同位置接触角的平均值),结果表明:经历 10 次转化后,疏水状态时的接触角与亲水状态时的接触角仍各自保持稳定。

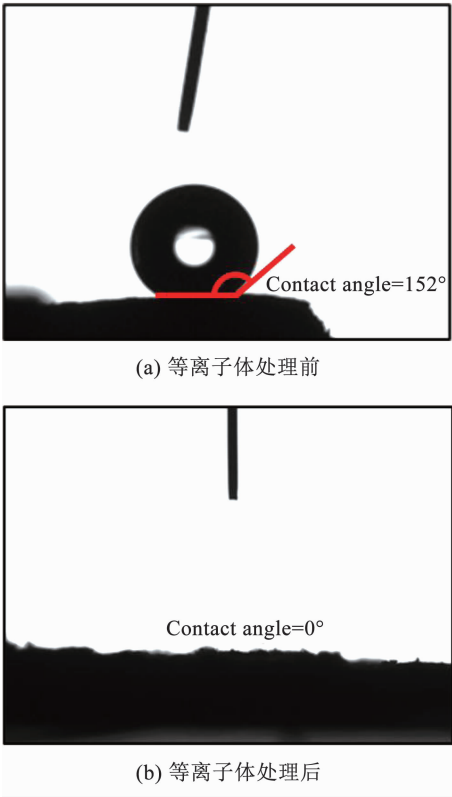


图 12 等离子体处理前后的接触角

Fig. 12 Contact angle before and after plasma treatment

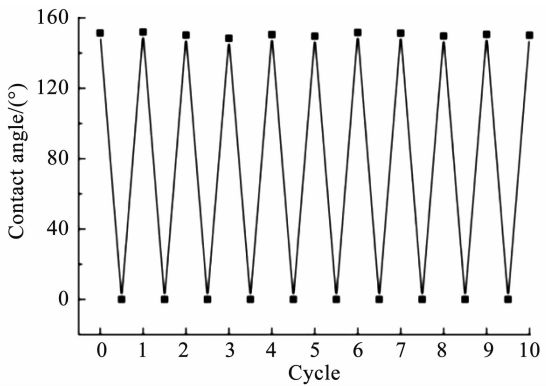


图 13 石墨烯膜表面亲疏水 10 次可逆转化过程中接触角

Fig. 13 Contact angle of graphene-based membrane during 10 cycles of hydrophilic-hydrophobic conversion

水滴在亲水表面铺展速度是影响其后续应用非常关键的因素之一,因此本文采用 v210 高速摄像机记录水在石墨烯亲疏水表面铺展动态过程,其结果见图 14。水滴在石墨烯疏水表面呈球形,其接触角随时间基本保持不变;水在亲水表面仅需 20 ms 就可完全铺展。

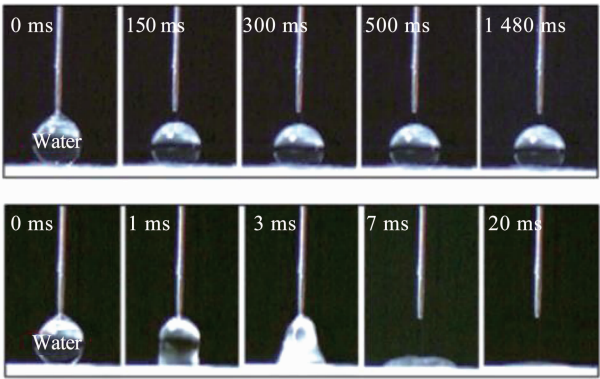


图 14 水滴在石墨烯亲疏水表面动态铺展过程

Fig. 14 Dynamic spreading process of water droplet on hydrophilic and hydrophobic surfaces of graphene-based membrane

浸润理论认为,实现超浸润需要结合两条途径:表面结构和材料本身的化学性质^[21]。在以往文献中报道过石墨烯具有一定疏水性^[22],从上文的 SEM 与 TEM 图可知,本文制备的石墨烯为薄壁碗状球壳结构,这种碗状微米结构与水接触时球壳薄壁如同荷叶表面的微米级凸起托住水滴,实现了疏水状态时表观接触角 $>150^\circ$ 。等离子处理后,亲水官能团 COOH 、 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 等被枝节在石墨烯膜表面,使原本疏水的表面转换为亲水表面,水分子之间的吸引力小于水分子与石墨烯间吸引力,因而水可以在其表面铺展。本文制备的石墨烯膜壳壁上存在一些微纳米孔洞(图 7),这些孔洞将碗状球壳结构连接成多孔互通三维网络结构,加速了液固界面取代气固界面过程中吸附在膜表面气体分子的排出速度,促使水滴仅在 20 ms 内就可完成铺展。

一侧亲水、一侧疏水的石墨烯基双面神膜由电导率为 37 S/m 的纯石墨烯构成,因而施加直流电时可产生焦耳电热效应。同时,三维联通的高导热石墨烯结构促使热量快速传递,确保整个膜层温度均匀,其表面枝节的含氧官能团能在电热效应下同时快速分解去除,从亲水恢复到疏水状态。此外,电焦耳热处理并没有改变原有石墨烯膜的碗状球壳结构。材料在等离子体处理和焦耳热处理过程中保持壁壳连通的碗状球壳结构恒定为亲疏水可逆循环转化的关键,而构成此结构的纯石墨烯成分是这两种处理手段得以实现的保证。

3 结 论

本文采用 Hummers 法制取 GO 溶液,将 GO 溶液与二苯醚混合,对该混合溶液进行 20 000 r/min 高速剪切得到 GO/二苯醚“水包油”皮克林乳液,利用 GO 可同时与水和二苯醚吸附的双亲性,在水油界面处聚集形成石墨烯球壳,该乳液冷冻干燥后经 HI 还原得到微米碗状球壳结构的石墨烯膜。等离子体处理 10 s 后,在该石墨烯膜一侧引入 COOH、C=O 和 C—O 等含氧官能团,将两侧疏水石墨烯膜转换成一侧疏水、一侧超亲水的石墨烯双面神膜。纯石墨烯通电时产生电焦耳热可快速分解表面含氧官能团,完成超亲水至疏水的恢复,且恢复过程在 8 s 内迅速完成。经历 10 次可重复亲疏水转化后,仍保持亲水状态接触角为 0°而疏水状态接触角为 152°;水滴在石墨烯亲水表面仅需 20 ms 就可完全铺展。壳壁上存在微纳米孔洞的碗状石墨烯球壳是亲疏水可逆转换的基础。此超浸润膜亲疏水状态均基于石墨烯微纳米结构,改变浸润性时无需化学试剂,亲疏水转化迅速、可逆且稳定。该石墨烯膜在实际应用中可随着应用场景改变随时快速地切换表面的亲疏水性质,这种随意切换的特性在微液滴运输领域具有很强竞争力。

参考文献

- [1] CASAGRANDE C, FABRE P, RAPHAEL E, et al. “Janus beads”: realization and behaviour at water/oil interfaces [J]. *Europhysics Letters*, 1989, 9(3): 251. DOI: 10.1209/0295-5075/9/3/011
- [2] PIERRE-GIUES D G. Soft matter (Nobel lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1992, 31(7): 842. DOI: 10.1002/anie.199208421
- [3] 任宝娜, 皮浩弘, 谷英妹, 等. Janus 膜的制备及其应用研究进展[J]. *材料工程*, 2020, 48(7): 72
REN Baona, PI Haohong, GU Yingshu, et al. Research progress in preparation and application of Janus membranes [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2020, 48(7): 72. DOI:10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000530
- [4] SOZ C K, TROSIEN S, BIESALSKI M. Janus interface materials: A critical review and comparative study[J]. *ACS Materials Letters*, 2020, 2(4): 336. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00489
- [5] CAO Moyuan, XIAO Jiansheng, YU Cunming, et al. Hydrophobic/hydrophilic cooperative Janus system for enhancement of fog collection[J]. *Small*, 2015, 11(34): 4379. DOI: 10.1002/smll.201500647
- [6] PENG Yun, HE Yaxu, YANG Shuai, et al. Magnetically induced fog harvesting via flexible conical arrays[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(37): 5967. DOI: 10.1002/adfm.201502745
- [7] JURADO-SANCHEZ B, SATTAYASAMITSATHIT S, GAO W, et al. Self-propelled activated carbon Janus micromotors for efficient water purification[J]. *Small*, 2015, 11(4): 499. DOI:10.1002/smll.201402215

- [8] GU Jincui, XIAO Peng, CHEN Jing, et al. Janus polymer/carbon nanotube hybrid membranes for oil/water separation [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18): 16204. DOI: 10.1021/am504326m
- [9] JIANG Lei, ZHAO Yong, ZHAI Jin. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: A porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie*, 2004, 116(33): 4438. DOI: 10.1002/anie.200460333
- [10] BHUSHAN B, HER E K. Fabrication of superhydrophobic surfaces with high and low adhesion inspired from rose petal[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 8207. DOI:10.1021/la904585j
- [11] ZHAI Lei, BREG M C, CEBECI F C, et al. Patterned superhydrophobic surfaces: Toward a synthetic mimic of the Namib Desert beetle[J]. *Nano Letters*, 2006, 6(6): 1213. DOI: 10.1021/nl060644q
- [12] ZHANG Chengqi, BEARD C E, ADLER P H, et al. Effect of curvature on wetting and dewetting of proboscises of butterflies and moths[J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(1): 171241. DOI: 10.1098/rsos.171241
- [13] KIM K, KIM H, HO P S, et al. Hydraulic strategy of cactus trichome for absorption and storage of water under arid environment [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2017(8): 1777. DOI: 10.3389/fpls.2017.01777
- [14] KOSAK S C, TROSIEN S, BIESALSKI M. Superhydrophobic hybrid paper sheets with Janus-type wettability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(43): 37478. DOI: 10.1021/acsami.8b12116
- [15] WANG Hongxia, DING Jie, DAI Liming, et al. Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37): 7938. DOI: 10.1039/C0JM02364G
- [16] ZHOU Shenghua, LIU Fu, WANG Jianqiang, et al. Janus membrane with unparalleled forward osmosis performance [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2): 79. DOI: 10.1021/acs.estlett.8b00630
- [17] NIU Yue, WANG Rongguo, JIAO Weicheng, et al. MoS₂ graphene fiber based gas sensing devices[J]. *Carbon*, 2015, 95: 34. DOI: 10.1016/j.carbon.2015.08.002
- [18] GUSAIN R, MUNGESE H P, KUMAR N, et al. Covalently attached graphene-ionic liquid hybrid nanomaterials: synthesis, characterization and tribological application [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(3): 926. DOI: 10.1039/C5TA08640J
- [19] HANJ T, KIM B K, WOO J S, et al. Bioinspired multifunctional superhydrophobic surfaces with carbon-nanotube-based conducting pastes by facile and scalable printing[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(8): 7780. DOI: 10.1021/acsami.6b15292
- [20] BO Zheng, TIAN Yilei, HAN Zhaojun, et al. Tuneable fluidics within graphene nanogaps for water purification and energy storage [J]. *Nanoscale Horizons*, 2017, 2(2): 89. DOI: 10.1039/C6NH00167J
- [21] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988. DOI: 10.1021/ie50320a024
- [22] DING Guomin, JIAO Weicheng, CHEN Liuyang, et al. A self-sensing, superhydrophobic, heterogeneous graphene network with controllable adhesion behavior[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16992. DOI: 10.1039/C8TA06303F