

# 精细化工®

## FINE CHEMICALS

- ✔ 入选中国科技期刊卓越行动计划
- ✔ EI、CSCD、中文核心、北大核心等权威数据库收录
- ✔ 国内精细化工行业创刊最早的权威期刊
- ✔ 中国化工学会精细化工专业委员会会刊

### 知网首发

稿件一经录用，中国知网可查询，并由编辑部与知网共同出具网络首发证书。

### 报道范围

涵盖当代中国精细化工科学与工业的众多新兴领域。如：功能材料、能源化工、生物工程、中药现代化技术、环境保护、食品化学品、油田化学品、表面活性剂、医药与日化原料等。



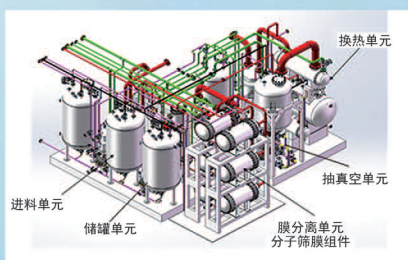
扫描二维码关注我们

## 《精细化工®》编辑部



浙江汇甬新材料有限公司

# 微波合成第二代脱水膜

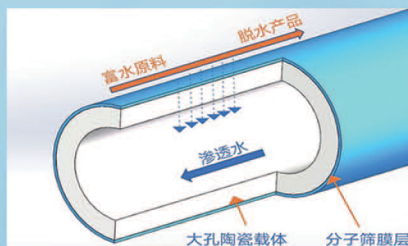


国家自然科学基金二等奖 成果转化

I ChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收

BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品

制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



固定电话：0574-87648996

电话：13396592011

网址：[www.hymater.com](http://www.hymater.com)

地址：浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

# 功能性 Janus 纳米颗粒的研究进展

鲍艳<sup>1,2</sup>, 项茹<sup>1,2</sup>

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

**摘要:** Janus 纳米颗粒是一类在空间或物化性质上各向异性的纳米材料, 因其独特的性质和在功能涂层、环境、催化、生物医学等领域的应用而受到广泛关注。不同纳米颗粒的侧边分布为定制具备丰富功能的 Janus 纳米颗粒提供了一个灵活的平台, 与传统均质纳米颗粒相比, 功能性 Janus 纳米颗粒凭借两种功能或多种功能的结合拓展了更多的新兴应用领域。该文重点讨论了磁响应性、光催化性、非对称浸润性及自驱动性等功能性 Janus 纳米颗粒的制备策略; 同时介绍了功能性 Janus 纳米颗粒的应用领域, 并对其存在的问题进行分析讨论; 最后, 对功能性 Janus 纳米颗粒合成和应用前景进行了展望。

**关键词:** 功能性 Janus 纳米颗粒; 磁响应; 催化; 非对称浸润性; 自驱动性

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 04-0697-10

## Research progress on functional Janus nanoparticles

BAO Yan<sup>1,2</sup>, XIANG Ru<sup>1,2</sup>

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

**Abstract:** Janus nanoparticles, a type of nanomaterials with anisotropic spatial or physio-chemical properties, have attracted wide attention due to their unique properties and applications in functional coatings, environment, catalysis, biomedicine and other fields. The side-by-side distribution of different nanoparticles provides a flexible platform for customizing Janus nanoparticles with rich functions. Compared with traditional homogeneous nanoparticles, functional Janus nanoparticles expand more emerging applications via combination of two or more functions. Herein, the preparation strategies for functional Janus nanoparticles such as magnetic responsiveness, catalysis, asymmetric infiltration and self-actuation, were specifically discussed. At the same time, a number of application fields of functional Janus nanoparticles were introduced with the existing problems analyzed. Finally, the future development directions for synthesis and applications of functional Janus nanoparticles were prospected.

**Key words:** functional Janus nanoparticles; magnetic responsiveness; catalysis; asymmetric infiltration; self-actuation

1991 年 DE GENNES<sup>[1]</sup>首次提出了“Janus 颗粒”的概念, 即一种组成或结构各向异性的固体颗粒。经过 30 多年的发展, Janus 颗粒的制备技术已较为成熟。功能性 Janus 纳米颗粒通过调控固体颗粒的侧边分布赋予其丰富的功能, 如磁性、光学活性、导电性等, 它既保留了与每种成分相关的性质, 又

受益于不同材料之间的物理、化学、电子和磁性相互作用, 且这些作用之间互不干扰<sup>[2-6]</sup>, 因此在一些新兴应用领域, 如环境<sup>[7-9]</sup>、功能涂层<sup>[10-12]</sup>、催化<sup>[13-15]</sup>、生物医学<sup>[16-18]</sup>等方面都展现出巨大的发展潜力。例如: 磁性/非磁性<sup>[19-21]</sup>Janus 纳米颗粒可以提高环境中油水分离的效率; 亲水/疏水<sup>[22-24]</sup>Janus 纳米颗粒

可以构筑耐磨超疏水表面，亲水端通过化学键牢固铆接在基材表面的同时保持疏水端的作用效能，这些是均质纳米颗粒所不能达到的。由于其优异的特性，目前为止已有多种不同的功能性 Janus 纳米颗粒被构建出来<sup>[25-27]</sup>。

本文综述了功能性 Janus 纳米颗粒的合成、性能及应用等方面的研究进展。首先简单介绍了磁响应性、光催化性、非对称浸润性及自驱动性等功能性 Janus 纳米颗粒的特性与结构组成，然后对不同的合成方法进行了归纳总结，并介绍了不同功能性 Janus 纳米颗粒的应用领域，最后对这类功能性纳米颗粒的合成和应用面临的挑战、机遇和未来发展方向进行了展望。

### 1 磁响应性 Janus 纳米颗粒的研究进展

将磁性成分如 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ni 等引入 Janus 纳米颗粒中，可以制备出通过磁场控制驱动的 Janus 纳米颗粒<sup>[28-29]</sup>。这种具有磁响应性的 Janus 纳米颗粒可实现对人体中不同部位治疗性药物的释放，在生物医学中具有巨大的发展潜能<sup>[30-32]</sup>。目前，磁响应性 Janus 纳米颗粒的制备策略主要包括微乳液法、Pickering 乳液法、成核生长法、直接沉积法和静电吸附法等。

微乳液法是指在表面活性剂的作用下，将两种互不相溶的溶剂形成乳液，纳米颗粒在水相或油相与另一组分发生相分离，从而产生 Janus 形态。KAIEWSANEHA 等<sup>[33]</sup>利用简单有效的微乳液/溶剂蒸发技术，在磁性纳米颗粒 (MNPs) 的存在下分散预制的聚苯乙烯 (PS)，成功制备了磁响应性 Janus 聚合物纳米颗粒 (如图 1 所示)。该制备策略基于微乳液法将 PS 和 MNPs 倒入苯乙烯 (St) 单体分散液中，混合后随着 St 蒸发，MNPs 表面的油酸和自由 PS 链之间的不相容性导致 MNPs 被 PS 链缔合排出，最终形成磁响应性 Janus 颗粒。该方法主要是基于配方而非化学的策略来形成 Janus 颗粒，具有操作简便的优势。但是，其原料组成的选择及匹配性是主要的影响因素，适用范围相对较窄。

直接沉积法是指在一种单分散的颗粒表面直接沉积另外一种组分，具有对设备要求低、过程简单，且不易引入杂质的优势。HWANG 等<sup>[34]</sup>将合成的二氧化硅-亚铁氰化铜 (S-CuFC) 纳米颗粒分散在一个具有湿度控制的聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 镀膜玻璃片上，通过直接沉积法在 S-CuFC 纳米颗粒顶部，即在未被 PVP 膜覆盖的部分依次沉积磁性 Ni 层和 Pt 层，最后将制备的 S-CuFC/Ni/Pt Janus 纳米颗粒从 PVP 膜中释放出来，获得磁响应性 Janus 纳米颗粒，其制备过程如图 2 所示。

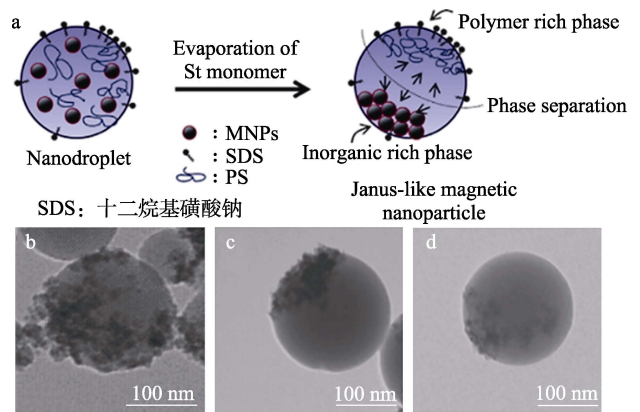


图 1 微乳液法制备磁响应性 Janus 聚合物纳米颗粒示意图 (a); MNPs 与 PS 质量比分别为 0.7 : 0.3、0.5 : 0.5 和 0.3 : 0.7 时磁性纳米颗粒的 TEM 图 (b~d)<sup>[33]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of magnetically responsive Janus polymer nanoparticles prepared by microemulsion method (a); TEM images of magnetic nanoparticles with mass ratios of MNPs and PS are 0.7 : 0.3, 0.5 : 0.5 and 0.3 : 0.7, respectively (b~d)<sup>[33]</sup>

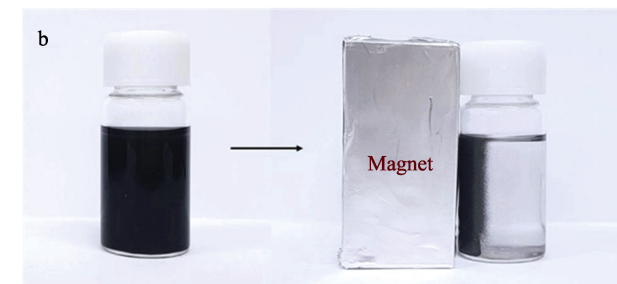
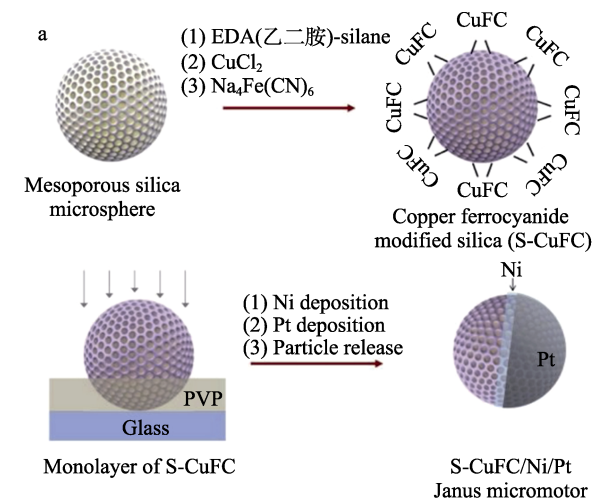


图 2 直接沉积法制备磁响应性 S-CuFC/Ni/Pt Janus 纳米颗粒的示意图 (a); 磁场作用下 S-CuFC/Ni/Pt Janus 纳米颗粒的快速收集示意图 (b)<sup>[34]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of magnetically responsive S-CuFC/Ni/Pt Janus nanoparticles prepared by direct deposition (a); Schematic diagram of rapid collection of S-CuFC/Ni/Pt Janus nanoparticles under magnetic field (b)<sup>[34]</sup>

这种磁响应性 S-CuFC/ Ni/Pt Janus 纳米颗粒可选择性去除污水中的放射性元素 Cs，且具有催化功能的 Pt 层可通过分解 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 产生比常规吸附剂高 8

倍的吸附效率, Ni 层的铁磁性则使 Janus 纳米颗粒具有远程控制能力, 在磁场作用下的推进速度比在无磁场作用下高出 11 倍。但是, 直接沉积法对主体粒子的单分散性要求很高。

Pickering 乳液法是指将无机纳米颗粒作为稳定剂分散在油水界面处, 然后通过在水相或油相中对无机纳米颗粒的一侧进行改性, 从而获得 Janus 纳米颗粒的方法。该方法可精确调控纳米颗粒的结构组成, 且所需反应条件温和, 实验设备简单, 具有良好的可操作性。LI 等<sup>[35]</sup>通过 Pickering 乳液法合成了两亲性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Janus 纳米颗粒 (如图 3 所示)。首先, 将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒引入体系中制备稳定均匀的 Pickering 乳液, 然后将疏水性甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 接枝到未被石蜡包裹的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  表面, 最后溶解石蜡得到两亲性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Janus 纳米颗粒。基于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的超顺磁性,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  Janus 纳米颗粒可被外部磁场调控, 磁性 Janus 颗粒的调控与回收效率明显提高, 且加强了其在油水净化等领域的发展潜力。Pickering 乳液法中由于无机纳米颗粒处于油水界面处, 因此存在产率较低的缺点。

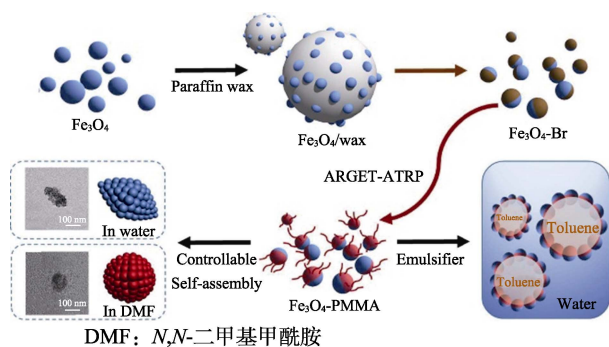


图 3 Pickering 乳液法制备磁性 Janus 纳米颗粒示意图<sup>[35]</sup>  
Fig. 3 Schematic diagram of magnetic Janus nanoparticles prepared by Pickering emulsion method<sup>[35]</sup>

静电吸附法主要是利用不同组分间的电荷作用来实现 Janus 纳米颗粒的制备, 具有可精确调控 Janus 纳米颗粒结构及化学组成的特点。LATTUADA 等<sup>[36]</sup>将带负电的聚丙烯酸修饰在  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒表面, 随后利用表面带正电的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒之间的静电吸附作用形成  $\text{SiO}_2@/\text{Fe}_3\text{O}_4$  胶体颗粒, 然后加入氨基功能化的聚合物链并使其与暴露在溶液中的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  颗粒上的羧基发生酰胺化反应, 最后调节体系 pH,  $\text{SiO}_2$  表面电荷发生逆转的同时产生斥力, 最后表面修饰有聚合物链的磁性 Janus 颗粒就被分离出来。静电吸附法由于利用了正负电荷间的相互作用, 虽然制备原理较为简单, 但其制备过程容易受到 pH 的影响, 产物稳定性相对较差, 且调控过程较为繁琐。

成核生长法是指在一种无机纳米颗粒的存在

下, 另一种无机纳米颗粒的前驱体在其表面成核生长, 从而形成 Janus 纳米颗粒的方法。该方法操作简便, 灵敏度较高。例如, YU 等<sup>[37]</sup>通过成核生长法制备了一种哑铃型的  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  Janus 纳米颗粒。首先,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  在 Au 纳米颗粒表面发生分解, 当  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  在 Au 纳米颗粒上成核时, Au 的自由电子必须补偿界面所产生的电荷, 但是由于 Au 纳米颗粒是一个非常有限的电子源, 所以 Au 纳米颗粒处于缺电子状态, 不能多重成核, 最终只能形成哑铃状的  $\text{Au-Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。GU 等<sup>[38]</sup>将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒溶解在有机溶剂中, 然后加入含有  $\text{AgNO}_3$  的水溶液, 通过超声乳化提供的能量使得有机相和水相混合, 纳米颗粒在微乳液的液-液界面自组装并保持稳定。随后, 纳米颗粒的不完全覆盖和不稳定性质允许少量的  $\text{Fe}^{2+}$  作为还原  $\text{Ag}^+$  和晶种纳米 Ag 颗粒的催化中心, 一旦形成 Ag 的成核点, 随后  $\text{Ag}^+$  的还原便只在预先存在的成核位点处发生, 最终获得  $\text{Ag-Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒。磁性纳米颗粒与 Au 或 Ag 纳米颗粒在结构上进行组合后, 利用  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  纳米颗粒的磁性和 Au 或 Ag 纳米颗粒的局部表面等离子体共振特性可实现 Janus 纳米颗粒在生物医学等应用领域的扩大。然而, 成核生长法中由于成核位点较难控制, 因此所制备 Janus 纳米颗粒的形貌也相对难以控制。

综上所述, 磁响应性 Janus 纳米颗粒的制备方法多种多样, 虽然各种方法均可实现磁响应性 Janus 纳米颗粒的成功制备, 但上述方法均存在着不同的优缺点, 具体比较如表 1 所示。因此研究者在获得磁响应性 Janus 纳米颗粒时应根据实际需求选择合适的制备策略。另外, 磁响应性 Janus 纳米颗粒由于具有磁场控制驱动作用, 因此在生物医学、污水处理、油水净化等领域具有良好的靶向性和回收性, 表现出广阔的应用前景。

表 1 磁响应性 Janus 纳米颗粒的制备策略比较  
Table 1 Comparison of preparation strategies of magnetically responsive Janus nanoparticles

制备方法	优点	缺点
微乳液法	基于配方而非化学的策略形成 Janus 颗粒, 操作简便	原料的选择及匹配性要求较高, 适用范围窄
直接沉积法	对设备要求不高、过程简单、且不易引入杂质	对主体粒子的单分散性要求很高
Pickering 乳液法	可精确调控纳米颗粒的结构组成, 且所需反应条件温和, 实验设备简单, 具有良好的可操作性	产率较低
静电吸附法	具有可精确调控 Janus 纳米颗粒结构及化学组成的特点	易受 pH 影响, 产物稳定性较差, 且调控过程较繁琐
成核生长法	操作简便, 灵敏度较高	形貌难以控制

## 2 光催化性 Janus 纳米颗粒的研究进展

光催化材料是一类重要的功能材料,具有良好的光催化活性和较强的紫外线屏蔽能力。具有光催化功能的 Janus 纳米颗粒不仅可以保持自身优良的光学性能,还可通过 Janus 结构实现不同组分间的协同作用。目前,光催化性 Janus 纳米颗粒的主体大多以  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$  等为主<sup>[39-40]</sup>,其主要制备方法包括表面溅射法、模板法、原位生长法、浸渍法等。

WU 等<sup>[41]</sup>通过表面溅射法制备了一种  $\text{TiO}_2$ -Au Janus 颗粒。首先,通过溶剂萃取/蒸发法制备  $\text{TiO}_2$  微球,然后通过退火反应获得锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  微球,随后将  $\text{TiO}_2$  微球的悬浮液滴在载玻片上获得单层  $\text{TiO}_2$  颗粒,最后经离子溅射处理后在其上表面覆盖一层 Au 颗粒,即可获得  $\text{TiO}_2$ -Au Janus 颗粒。由于表面溅射法构成的 Janus 颗粒的两种组分间没有相互作用,因此 Janus 结构的稳定性相对较差,两种组分间容易脱离。同时,为了获得结构规整的 Janus 颗粒,对表面溅射前的组分颗粒的排列规整性要求非常高,而这一点的实现相对较为困难。基于上述两方面原因,虽然表面溅射法操作简单,但是在构筑 Janus 颗粒的过程中使用较少。

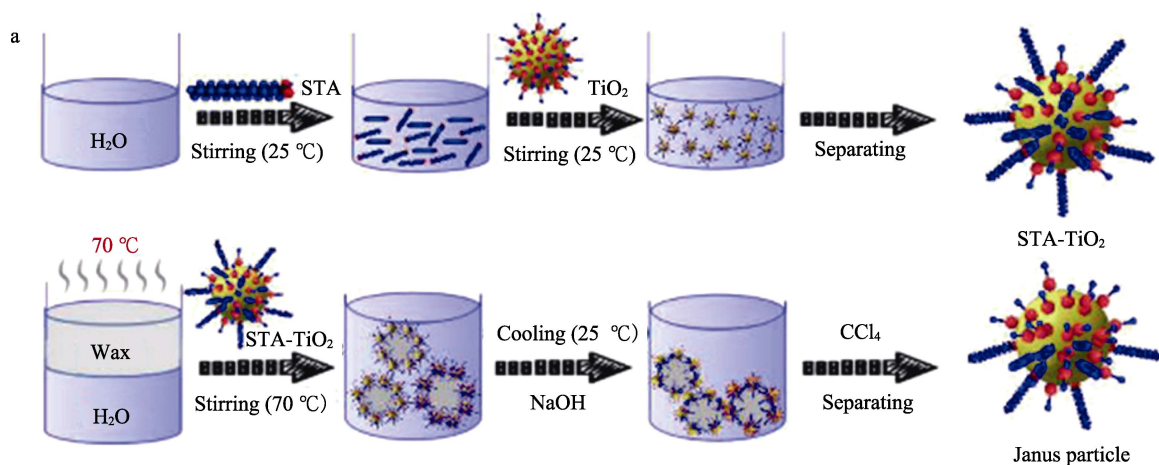
为了克服表面溅射法的缺陷,FU 等<sup>[42]</sup>通过模板法制备了 Au- $\text{TiO}_2$  Janus 纳米颗粒。首先,采用 PS-聚氧乙烯的嵌段共聚物和氯金酸在甲苯中形成胶束。其次,将负载 Au 的胶束溶液与  $\text{TiO}_2$  的溶胶-凝胶前体溶液混合,然后在硅基底上旋涂混合溶液制备单层膜。最后通过移除嵌段共聚物模板并诱导 Au 和  $\text{TiO}_2$  发生相分离,获得 Au- $\text{TiO}_2$  Janus 纳米颗粒阵列。由于 Au 与  $\text{TiO}_2$  在结构及功能上的协同作用,Au- $\text{TiO}_2$  Janus 纳米颗粒比单纯的  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒或 Au- $\text{TiO}_2$  复合纳米颗粒具有更高的光催化活性,这为推动 Janus 型光催化剂的发展奠定了基础。该方法中由于 Au 和  $\text{TiO}_2$  是同步生成的,因此两者间具有良好的相互作用,不会产生表面溅射法中两者

容易脱离的问题。另外,模板的存在使得 Janus 颗粒的形貌较为均匀,易于控制。

原位生长法具有操作简单、产率高、低温环保等优势。MENDOZA-MENDOZA 等<sup>[43]</sup>将  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  与适量的  $\text{LiOH}/\text{NaOH}$  混合,然后将  $\text{ZrO}_2$  用作研磨介质,在研磨机中处理 90 min 中后诱导复分解反应,通过反应物之间的原子/离子物种交换产生稳定的  $\text{ZnO}$ ,最后将  $\text{AgNO}_3$  添加到起始混合物中,室温下 Ag 在  $\text{ZnO}$  表面原位生长得到 Ag/ $\text{ZnO}$  Janus 纳米颗粒。与单纯的  $\text{ZnO}$  纳米颗粒相比,少量 Ag 纳米颗粒的掺入可有效提高对亚甲基蓝的降解催化效率,且 Ag 纳米粒子的浓度与催化效率呈正相关。

浸渍法与模板法相结合可精确调控 Janus 纳米颗粒的形貌,反应过程较为简单。SHI 等<sup>[44]</sup>采用浸渍法和模板法相结合制备了硬脂酸(STA)改性的  $\text{TiO}_2$  (STA- $\text{TiO}_2$ )颗粒(如图 4 所示),并将其用作制备  $\text{TiO}_2$  Janus 颗粒的前驱体。首先,将  $\text{TiO}_2$  混入含有 STA 的溶液中,真空干燥研磨得到改性的  $\text{TiO}_2$  粒子。然后,向体系中加入石蜡、水等形成 Pickering 乳液。最后,将半包裹石蜡的 STA- $\text{TiO}_2$  纳米颗粒浸渍在  $\text{NaOH}$  中进行刻蚀,加入  $\text{CCl}_4$  溶解石蜡得到 STA- $\text{TiO}_2$  Janus 纳米颗粒。这种具有光催化的 Janus 纳米颗粒在固液界面的电子转移阻力较低,可大大提高活性物质的产生和对污染物的降解效率。

相较单一纳米颗粒或复合纳米颗粒,光催化性 Janus 纳米颗粒表现出更加优异的光催化性能和适用性,在光催化降解有机废水方面具有较大优势。但在选择制备策略时,应注重操作的简单性与结构性最优化间的平衡。除此之外,也可尝试利用光催化性 Janus 纳米颗粒的优势开发自清洁涂层。除了光催化,近年来又衍生出具有在热、电以及 pH 等不同条件下能做出响应的 Janus 纳米颗粒,这类 Janus 纳米颗粒多以金属及其氧化物为原料,但是由于 Janus 结构的构建十分复杂,鲜少有相关研究。



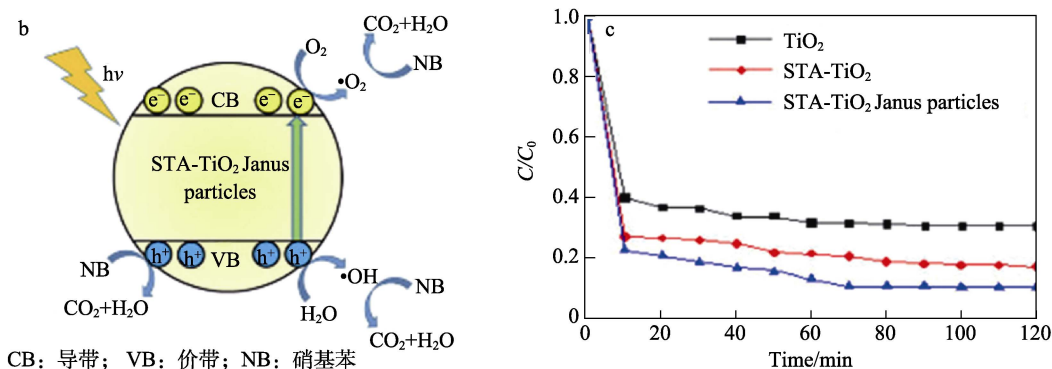


图 4 浸渍法与模板法相结合制备 STA-TiO<sub>2</sub> Janus 纳米颗粒的示意图 (a); STA-TiO<sub>2</sub> Janus 纳米颗粒对染料的降解机理图 (b); 染料浓度随紫外照射时间的变化曲线 (c) [44]

Fig. 4 Schematic diagram of preparation of STA-TiO<sub>2</sub> Janus nanoparticles by impregnation method and template method (a); Degradation mechanism diagram of dyes by STA-TiO<sub>2</sub> Janus nanoparticles (b); Curves of dye concentration with UV irradiation time (c) [44]

目前, CHEN 等 [45] 制备了一种碳载体负载 Ru/RuO<sub>2</sub> 纳米回旋棒的纳米材料 (RuO<sub>2</sub>NB/C), 随后在相对较低的温度 (300 °C) 下热处理, RuO<sub>2</sub> 部分还原为 Ru, 从而制备出 Ru/RuO<sub>2</sub>NB Janus 纳米结构。新型 Janus Ru/RuO<sub>2</sub>NB/C 可充当电催化剂, 且在整个 pH 范围内对水溶液中的析氢/析氧反应 (HER/OER) 表现出优异的双功能催化活性和稳定性。这种高效的 pH 通用的整体水分解电催化剂对于降低能耗和简化电池的设计具有重要意义。WEI 等 [46] 将聚多巴胺 (PDA) 层部分涂覆在四边形 BaTiO<sub>3</sub> (tBT) 纳米颗粒上制备 Janus tBT@PDA, 将 Au 纳米颗粒沉积在 PDA 帽上制备 Janus tBT@PDA-Au 纳米颗粒。然后利用近红外照射 tBT@PDA-Au 在纳米颗粒上建立原位热释电电位, 选择性影响肿瘤细胞而非正常细胞的膜电位, 增强肿瘤细胞内化并产生活性氧 (ROS), 用于热释电动力治疗 (PEDT), 极大地推动了肿瘤热释电动力学治疗的发展。

### 3 非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的研究进展

非对称浸润性 Janus 纳米颗粒是指纳米颗粒的两侧具有不同的润湿性, 即通常所讲的两亲性 Janus 纳米颗粒 [47-48]。由于其结构类似表面活性剂, 可在油水界面处产生乳化作用形成稳定的 Pickering 乳液, 同时发挥其固有的纳米效应; 另外, 作为一种非均相颗粒, 一方面其本身可以构筑微纳粗糙结构, 另一方面其疏水端可以提供低表面能物质, 亲水端可加强与基材间的黏合力, 因此非对称浸润性 Janus 纳米颗粒在超疏水涂层的构筑方面也表现出极大优势。目前, 非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的制备方法主要有点击化学法、种子乳液法、原位生长法、Pickering 乳液法、相分离法、嵌段共聚物自组装法等。

ZHOU 等 [49] 制备了一种由 SiO<sub>2</sub> 纳米棒和锐钛矿

TiO<sub>2</sub> 球组成的 Janus 颗粒 (如图 5 所示), 利用 SiO<sub>2</sub> 与 TiO<sub>2</sub> 润湿性的不同, 将其加入到以亚甲基蓝为水相、苏丹红为油相的体系中形成 Pickering 乳液。研究表明, 调节 SiO<sub>2</sub> 纳米棒的生长时间, SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Janus 颗粒的尺寸可从 400 nm 到 2000 nm 变化, 且这些 Janus 颗粒都可用于 Pickering 乳液的稳定, 说明该 Janus 颗粒具有较强的界面稳定性, 可利用不同无机组分的润湿性差异形成非对称浸润性 Janus 纳米颗粒。基于该理论, 为了扩大非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的类型, TU 等 [50] 以苯乙烯 (St) 和二乙烯基苯 (DVB) 为种子, 加入丙烯酸丁酯 (tBA) 使其溶胀, 然后进行分散聚合, 最后再将混合物中的 tBA 水解, 实现了利用不同有机组分的润湿性差异来形成非对称浸润性 Janus 颗粒的想法。研究发现, 通过改变 Janus 颗粒的表面性质可稳定不同类型的乳液, 并诱导乳液发生相转换。类似地, ZHANG 等 [51] 制备了具有不对称荧光特性的雪人状 Janus 颗粒, 首先将 Cd 修饰在 P(St-DVB-AA) 微球表面 (AA 代表丙烯酸), 然后将其分散在含有 SDS 的水溶液中, 同时加入 DVB、AIBN 以及 SDS 组成的预乳液, 最后聚合并发生相分离, 从而制备得到雪人状 Janus 颗粒, 这种颗粒可以很好地稳定水/St 溶液。为了简化非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的制备过程, XUE 等 [52] 通过 Pickering 乳液法对 SiO<sub>2</sub> 的一侧采用三甲氧基硅丙基二乙烯三胺进行修饰, 另一侧采用正辛基三甲氧基硅烷进行修饰得到 NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C8 Janus 颗粒, 该 Janus 颗粒表现出优异的界面活性和环境刺激响应性, 其不仅可以乳化不同的油相, 如甲苯、乙醚、二氯甲烷等, 且其浓度对乳液界面的组装行为会产生影响。此外, 改变体系 pH 还会影响该 Janus 颗粒的表面浸润性从而控制乳状液的类型, 酸性条件下倾向于形成 O/W 乳液, 碱性条件下则倾向于形成 W/O 乳液, 如图 6 所示。由此可知, 非对称浸润

性 Janus 纳米颗粒具有优异的界面稳定性，不仅可以作为固体稳定剂实现不同油相 Pickering 乳液的形成，

还可通过改变 Janus 颗粒的浓度、表面性质，影响乳液界面的组装行为，控制乳状液的类型。

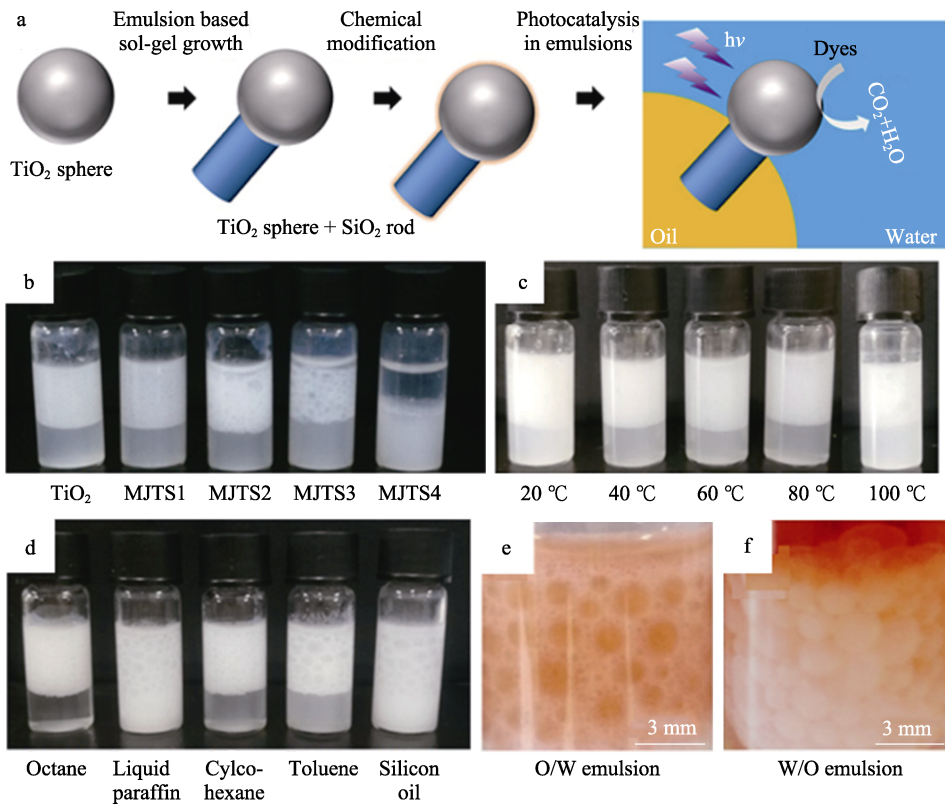


图 5 原位生长法制备 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Janus 颗粒示意图 (a); 不同尺寸、温度及油相中 SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Janus 颗粒稳定 Pickering 乳液的照片 (b~d); 苏丹红染油相的 O/W 及 W/O 乳状液的照片 (e、f) [49]

Fig. 5 Schematic diagram of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Janus particles prepared by *in-situ* growth method (a); Photographs of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Janus particles stabilized Pickering emulsion in different sizes, temperatures and oil phases (b~d); Photographs of O/W and W/O emulsions in Sudan red oil phase (e, f) [49]

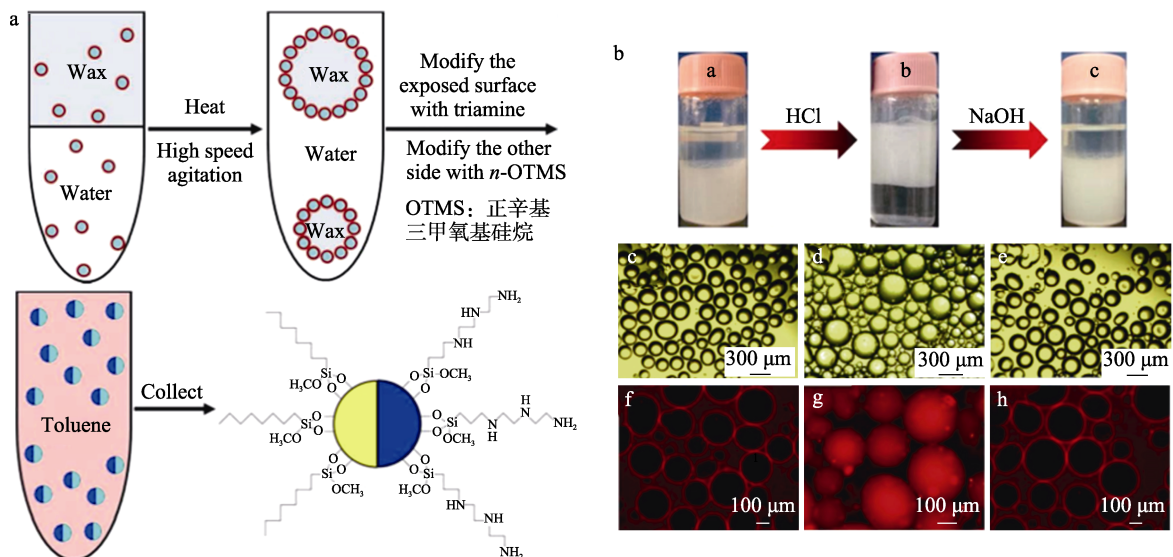


图 6 Pickering 乳液法制备 NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C8 Janus 颗粒的示意图 (a); 以正十二烷为油相、NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C8 Janus 颗粒为稳定剂的 Pickering 乳液在 pH 触发下的相转变 (b); Pickering 乳液在不同 pH 下的光学照片 (c~e); 尼罗红标记油相的 Pickering 乳液在不同 pH 下的激光共聚焦照片 (f~h) [52]

Fig. 6 Schematic diagram of NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C8 Janus particles prepared by Pickering emulsion method (a); Phase transition of Pickering emulsion with *n*-dodecane as oil phase and NH<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-C8 Janus particle as stabilizer under pH trigger (b); Optical photographs of Pickering emulsion at different pH (c~e); Laser confocal images of Pickering emulsion with Nile Red label oil phase at different pH (f~h) [52]

除作为固体稳定剂外, 非对称浸润性 Janus 纳米颗粒在超疏水涂层构筑方面的研究也层出不穷。如 LI 等<sup>[53]</sup>将非对称浸润性 Janus 纳米颗粒与具有强附着力的均质黏合剂颗粒混合, 通过独特的自分层过程形成坚固的疏水涂层, 其水接触角达到  $130^\circ$ , 且耐溶剂冲洗。研究发现, 自分层现象是由于 Janus 颗粒在水-空气界面上的强烈吸附作用导致的。这种策略由于 Janus 纳米颗粒与黏合剂间的相互作用较弱, 因此其耐磨性相对较差。另外, 虽然 Janus 颗粒与黏合剂间存在自分层现象, 但由于黏合剂强烈的黏接作用, Janus 颗粒并不能完全处于最上层, 因此其疏水效果一般, 还无法实现超疏水。为了解决这一问题, BAO 等<sup>[54]</sup>通过点击化学法制备了一种非对称浸润性 Janus 纳米颗粒, 制备过程如图 7 所示。首先, 采用硅烷偶联剂  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (KH570) 对  $\text{SiO}_2$  进行表面功能化改性; 随后, 使功能化的  $\text{SiO}_2$  颗粒位于乳液界面, 利用硫醇-烯点击化学反应依次在  $\text{SiO}_2$  颗粒的两个半球上分别接枝  $\beta$ -巯基乙胺和十二烷基硫醇, 从而获得一侧为疏水链段, 另一侧为含有可反应性官能团氨基的亲水链段的非对称浸润性 Janus 纳米颗粒。通过层层喷涂法, 利用该 Janus 纳米颗粒在皮革表面构筑出了具有良好耐磨性能的超疏水涂层, 其水接触角可达  $162.2^\circ$ 。该方法利用 Janus 纳米颗粒固有的颗粒效应形成表面粗糙度, 结合疏水侧的低表面能实现涂层的超疏水, 利用亲水侧的反应性基团使 Janus 纳米颗粒牢固铆接在涂层表面, 实现耐磨性。避免了常用超疏水涂层构筑方法中需要对基材进行严苛处理或涂层耐磨性差的缺陷。类似地, YANG 等<sup>[55]</sup>利用环氧丙氧丙基三乙氧基硅烷 (GPTES) 改性  $\text{SiO}_2$  的一侧, 然后在另一侧包覆聚二乙烯基苯 (PDVB), 再用  $N,N$ -二甲基甲酰胺 (DMF) 去除 PDVB 腹部的 PS, 形成雪人状 Janus 颗粒, 最后通过  $\text{SiO}_2$  表面被 GPTES 改性的部分与环氧树脂基体共价连接, 实现超疏水表面的构筑。该超疏水涂层具有良好的拒水性、自清洁性和化学稳定性, 且在不同水溶液和有机溶剂中长时间浸泡后仍能保持超疏水性能。总之, 非对称浸润性 Janus 纳米颗粒不仅可以利用亲疏水原理实现 Janus 纳米颗粒的定向排布, 形成超疏水表面。同时, 通过对非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的表面官能团进行设计, 可实现 Janus 纳米颗粒与基材的化学结合, 形成的超疏水涂层具有优异的耐磨性。

综上所述, 由于非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的结构可设计性强、表面性质易于调控, 其在 Pickering 乳液稳定及超疏水涂层的构筑方面表现出常规粒子所不具有的优势, 但是简化非对称浸润性

Janus 纳米颗粒的制备过程并提升产率是实现其规模化应用的关键。另外, 针对非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的性能特点扩展其应用领域也将是今后发展的重点。

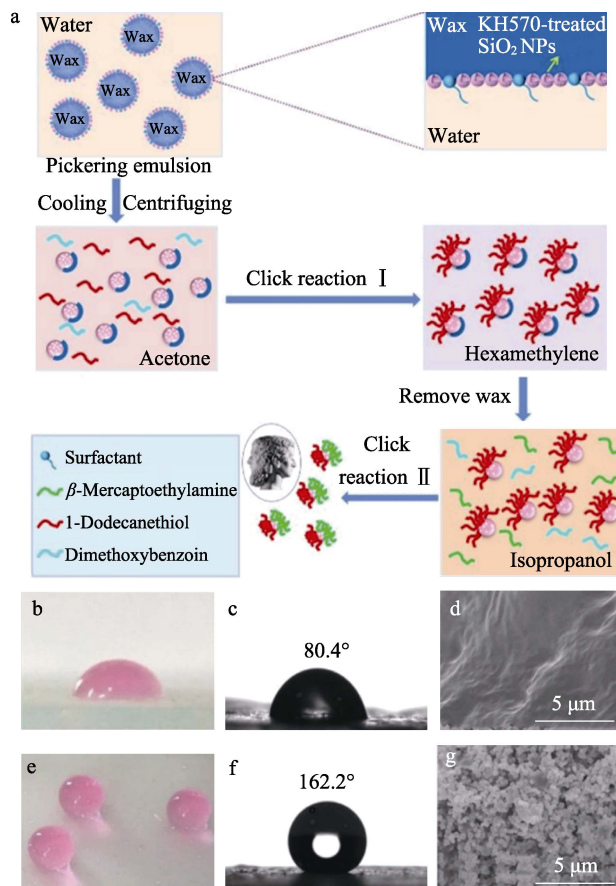


图 7 点击化学法制备非对称浸润性 Janus 纳米颗粒的示意图 (a); 水滴在聚氨酯涂层上的状态、水接触角和涂层的 SEM 图 (b~d); 水滴在耐磨超疏水涂层上的状态、水接触角和涂层的 SEM 图 (e~g)<sup>[54]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of asymmetric infiltrating Janus nanoparticles prepared by clicking chemical method (a); State of water droplets on polyurethane coating, water contact angle and SEM image of coating (b~d); State of water droplets on wear-resistant superhydrophobic coating, water contact angle and SEM image of the coating (e~g)<sup>[54]</sup>

#### 4 自驱动性 Janus 纳米颗粒的研究进展

近年来, 具有运动功能的微/纳米传感器在药物输送、传感、催化等领域的应用受到广泛关注<sup>[56-57]</sup>。由 Janus 纳米颗粒组成的微/纳米电机具有出色的能量转换效率, 同时转换能量使 Janus 材料在自推进运动发展中具有巨大的潜力<sup>[58-59]</sup>, 因此, 自驱动性 Janus 纳米颗粒的发展备受关注。目前, 自驱动性 Janus 纳米颗粒的制备方法主要包括种子溶液法、自组装法、水热法和化学沉积法等。

MA 等<sup>[60]</sup>通过两步种子溶液生长法制备了一种球形 Janus 纳米电机, Janus 纳米电机的不对称性是通过电子束沉积在介孔 SiO<sub>2</sub> 上的一层非常薄的 Pt 层实现的。化学驱动的 Janus 纳米电机在低燃烧浓度时表现出活跃的扩散性能, 其表观扩散系数比布朗运动提高了 100%, 同时该 Janus 纳米电机的介孔结构与微纳米尺寸赋予了其定向运输的功能。为了提高 Janus 纳米颗粒的运动能力, ZHANG 等<sup>[61]</sup>通过一步水热法和化学沉积法制备了 Au-WO<sub>3</sub>@C Janus 纳米微电机。首先, 制备了 WO<sub>3</sub>@C 纳米复合颗粒, 然后, 将其铺展在基材表面, 并将 Au 层沉积在 WO<sub>3</sub>@C 纳米颗粒顶部, 4 个循环后得到 Au-WO<sub>3</sub>@C Janus 纳米微电机。由于电泳扩散效应, 该 Janus 纳米微电机可以在没有任何外部燃料的情况下在纯水中被紫外线照射而发生运动, 并且在表面沉积 Ni 以后, 其运动方向也可以在磁场控制下发生改变。ZHOU 等<sup>[62]</sup>通过在二硫化钼 (MoS<sub>2</sub>) 胶体溶液中加入硝酸银胶体制备了 Ag-MoS<sub>2</sub> 雪人状 Janus 纳米颗粒, 制备过程如图 8 所示。

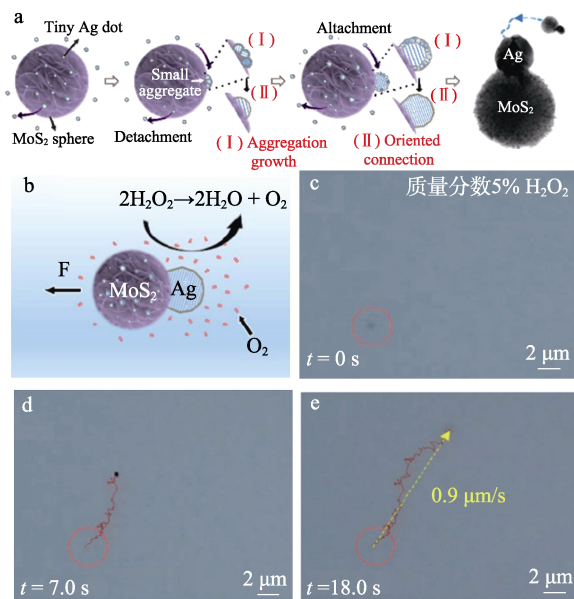


图 8 Ag-MoS<sub>2</sub> Janus 颗粒的聚合及定向连接增长示意图 (a); 局部 O<sub>2</sub> 浓度梯度推动 Ag-MoS<sub>2</sub> Janus 颗粒运动的机理图 (b); Janus 颗粒运动的延时截图和轨迹 (c~e)<sup>[62]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of Ag-MoS<sub>2</sub> Janus particle polymerization and directional connection growth (a); Mechanism diagram of the movement of Ag-MoS<sub>2</sub> Janus particles driven by local O<sub>2</sub> concentration gradient (b); Time-lapse screenshot and trajectory of Janus particle motion (c~e)<sup>[62]</sup>

这种不对称 Ag-MoS<sub>2</sub> 雪人状 Janus 纳米颗粒可以将 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 分解, 产生氧气, 从而使 Ag-MoS<sub>2</sub> 雪人状 Janus 纳米颗粒周围的氧气形成一定的浓度梯度, 驱动 Ag-MoS<sub>2</sub> Janus 纳米颗粒的运动。该类 Janus

纳米颗粒的运动不仅不需要外部燃料, 也不需要额外的紫外线照射, 实现了完全的自我驱动, 具有十分广阔的应用潜力。类似地, WANG 等<sup>[63]</sup>将 TiO<sub>2</sub> 微球分散在载玻片上形成颗粒层, 然后通过离子溅射法将 Fe 原子溅射到 TiO<sub>2</sub> 颗粒层的表面, 最后通过声波降解将 TiO<sub>2</sub>-Fe Janus 微球从载玻片上剥离。利用 Fe 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 之间的芬顿反应和 TiO<sub>2</sub> 的光催化协同作用使 TiO<sub>2</sub>-Fe Janus 微电机以一种动态形式降解有机污染物, 提升降解效率。

除了采用不同的无机粒子形成自驱动性 Janus 纳米颗粒外, 采用天然高分子也可形成自驱动性 Janus 纳米颗粒。如, SHAO 等<sup>[64]</sup>通过层层自组装技术与金属溅射涂层法制备了由肝素和壳聚糖组成的 Janus 聚合物电机 (JPMs, 如图 9 所示), 利用 Janus 胶囊的非对称性驱使 Janus 电机发生运动, 当使用 760 nm 的光源照射 Janus 电机并采用双聚焦扫描电镜记录 Janus 电机的运动轨迹时, 发现入射激光强度显著影响 Janus 聚合物电机的运动范围。因此, Janus 聚合物电机可应用于基于运动的治疗系统, 如近红外光作用下的光热治疗用于消融血栓, 且该类 Janus 电机具有主动运输、高效和生物相容性好的优点。

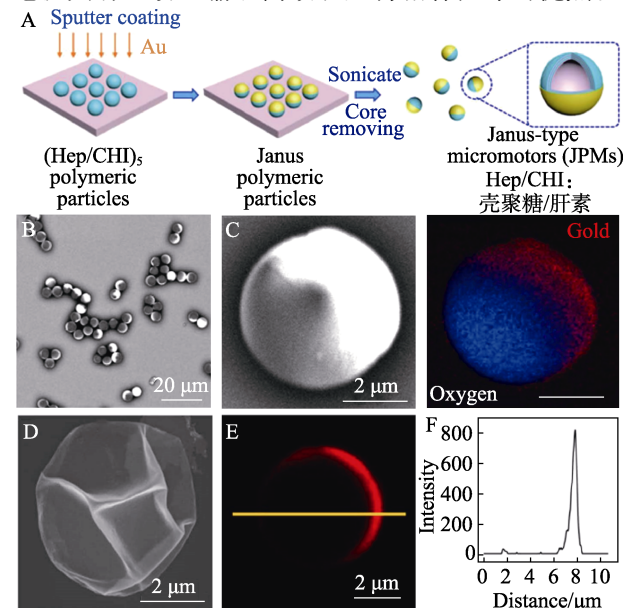


图 9 层层自组装技术与金属溅射涂层法制备 JPMs 的过程示意图 (A); 溶解模板前 JPMs 的 SEM 图 (B); 溶解模板前对金和氧进行的 EDS 分析 (C); 溶解模板后 JPMs 的 SEM 图 (D); JPMs 的激光共聚焦显微镜照片 (E); JPMs 的荧光强度分布 (F)<sup>[64]</sup>

Fig. 9 Schematic diagram of preparation of JPMs by layer self-assembly technology and metal sputtering coating method (A); SEM image of JPMs before dissolving template (B); EDS analysis of gold and oxygen before dissolving template (C); SEM image of JPMs after dissolving template (D); Laser confocal microscope photographs of JPMs (E); Fluorescence intensity distribution of JPMs (F)<sup>[64]</sup>

综上所述, 自驱动性 Janus 纳米颗粒的制备方法多样, 形成自驱动性 Janus 纳米颗粒的原料也较为多元化, 但无论如何, 在形成自驱动性 Janus 纳米颗粒的组成中一定有一类能够产生化学反应的物质, 该物质是使 Janus 纳米颗粒发生运动的根本。根据自驱动的原理进行划分, 自驱动性 Janus 纳米颗粒可分为外部燃料辅助、外部光源辅助及化学反应过程中的能量或产物驱动等几种类型。另外, 也可通过在自驱动性 Janus 纳米颗粒中引入磁性组分, 实现自驱动性 Janus 纳米颗粒的定向运动。

## 5 结束语及展望

本文通过对磁响应性、光催化性、非对称浸润性及自驱动性 Janus 纳米颗粒的研究进展进行总结, 可以发现功能性 Janus 纳米颗粒由于具有结构可设计性, 表现出优异的性能, 在生物医药、污水处理、油水稳定、功能涂层及微纳米电机等领域具有十分广阔的应用前景。但是, 功能性 Janus 纳米颗粒的研究依然存在一些问题有待解决:

(1) 现有功能性 Janus 纳米颗粒的开发不够充分, 探索更多的功能性特征及不同功能的组合, 使 Janus 纳米颗粒的应用领域得到拓展是一个关键问题, 如将自驱动 Janus 纳米颗粒与药物释放等相结合, 开发癌症治疗工具等, 这将是今后的一个重要方向。

(2) 目前功能性 Janus 纳米颗粒的制备仍处于实验室阶段, 且总体而言, 功能性 Janus 纳米颗粒的产量相对较小, 因此距离工业化生产和实际应用还有较长的路要走。如何提升功能性 Janus 纳米颗粒的产量, 寻找更加简单方便的制备策略也将是功能性 Janus 纳米颗粒今后一个重要的研究方向。

(3) 功能性 Janus 纳米颗粒的组成往往相对复杂, 例如其表面除了接枝偶联剂、高分子等有机组分外, 还可以将金、银、钯等过渡金属引入其表面以弥补其在生物医学方面的应用不足。此外, 功能性 Janus 纳米颗粒在生物医学领域中应用时, 现有工作缺乏对各种成分的代谢标准及相互干扰的研究。因此, 探究功能性 Janus 纳米颗粒的生物代谢, 为其在生物医学领域广泛应用提供可靠的评估机制也将成为今后研究的重点。

(4) 功能性 Janus 纳米颗粒虽然优势突出, 但其各种组分间是如何发挥作用的, 各种组分间是否存在相互影响, 组分与性能间的构效关系是怎样的, 目前开展的深入研究还相对较少。因此, 系统研究功能性 Janus 纳米颗粒的作用机理及构效关系将是今后的重点。

## 参考文献:

- [1] DE GENNES P G. Nobel prize laureate for physics(1991) [J]. *Liquid Crystals*, 2009, 36(10/11): 1017-1018.
- [2] DUAN Y, ZHAO X, SUN M, *et al.* Research advances in the synthesis, application, assembly, and calculation of Janus materials [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(3): 1071-1095.
- [3] YIN T H (尹太恒), LIU H B (刘汉斌), WEN X Y (问晓勇), *et al.* Progress in preparation of amphiphilic Janus nanosheets and their colloidal and interfacial properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 488-496.
- [4] ZHANG Y X (张元霞), BAO Y (鲍艳), MA J Z (马建中). Synthesis of Janus particles and their application progress in pickering emulsion [J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(2): 254-262.
- [5] WALTHER A, MÜLLER A H E. Janus particles: Synthesis, self-Assembly, physical properties, and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113(7): 5194-5261.
- [6] QIU J, NGUYEN Q N, LYU Z, *et al.* Bimetallic Janus nanocrystals: Syntheses and applications[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(1): 2102591.
- [7] PARK C W, KIM T, YANG H M, *et al.* Active and selective removal of Cs from contaminated water by self-propelled magnetic illite microspheres[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 416: 126226.
- [8] YANG J, LIU Y, LI J, *et al.*  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @Ag-mSiO<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> magnetic Janus micromotor for active water remediation[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 25: 101190.
- [9] ZHAO Z, SI T, KOZELSKAYA A I, *et al.* Biodegradable magnesium fuel-based Janus micromotors with surfactant induced motion direction reversal[J]. *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces*, 2022, 218: 112780.
- [10] CAO Z, BIAN Q, CHEN Y, *et al.* Light-responsive Janus-particle-based coatings for cell capture and release[J]. *ACS Macro Letters*, 2017, 6(10): 1124-1128.
- [11] SCHICK I, LORENZ S, GEHRIG D, *et al.* Multifunctional two-photon active silica-coated Au@MnO Janus particles for selective dual functionalization and imaging[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(6): 2473-2483.
- [12] SHANG B, WANG Y, PENG B, *et al.* Bioinspired polydopamine coating as a versatile platform for synthesizing asymmetric Janus particles at an air-water interface[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 509: 145360.
- [13] CHEN X, CHEN Z, MA L. Multi-stimuli-responsive bottlebrush-colloid Janus nanoparticles toward emulsion interfacial manipulation and catalysis[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, 13(7): 959-966.
- [14] KOZHEVNIKOVA N S, MELKOZEROVA M A, ENYASHIN A N, *et al.* Janus ZnS nanoparticles: Synthesis and photocatalytic properties [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2022, 161: 110459.
- [15] YANG M, YAN Z, LI T, *et al.* Role of microporous Janus silica nanosheets in the assembly of ultra-small Ag nanoparticles with high catalytic activity[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(1): 208-216.
- [16] SUN X T, GUO R, WANG D N, *et al.* Microfluidic preparation of polymer-lipid Janus microparticles with staged drug release property [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 553: 631-638.
- [17] ZHANG L, CHEN Y, LI Z, *et al.* Tailored synthesis of octopus-type Janus nanoparticles for synergistic actively-targeted and chemophotothermal therapy[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(6): 2118-2121.
- [18] ZHANG Y, HUANG K, LIN J, *et al.* Janus nanoparticles in cancer diagnosis, therapy and theranostics[J]. *Biomaterials Science*, 2019, 7(4): 1262-1275.
- [19] LEE K, YI Y, YU Y. Remote control of T cell activation using magnetic Janus particles[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(26): 7384-7387.
- [20] SONG Y, ZHOU J, FAN J B, *et al.* Hydrophilic/oleophilic magnetic Janus particles for the rapid and efficient oil-water separation[J].

- Advanced Functional Materials, 2018, 28(32): 1802493.
- [21] XIE Q, DAVIES G B, HARTING J. Direct assembly of magnetic Janus particles at a droplet interface[J]. ACS Nano, 2017, 11(11): 11232-11239.
- [22] PERCEBOM A M, MOREIRA C L H. Formation and assembly of amphiphilic Janus nanoparticles promoted by polymer interactions[J]. Advances In Colloid and Interface Science, 2019, 269: 256-269.
- [23] PANWAR K, JASSAL M, AGRAWAL A K. Atmospheric pressure plasma-assisted green synthesis of amphiphilic SiO<sub>2</sub> Janus particles [J]. Particuology, 2017, 33: 50-54.
- [24] BAO Y, CHANG J, ZHANG Y, *et al.* Robust superhydrophobic coating with hollow SiO<sub>2</sub>/PAA-*b*-PS Janus microspheres for self-cleaning and oil-water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 446: 136959.
- [25] HUANG K, LI C, LI H, *et al.* Photocatalytic applications of two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXenes: A review[J]. ACS Applied Nano Materials, 2020, 3(10): 9581-9603.
- [26] LIU P, LI X, YU H, *et al.* Functional Janus-SiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a novel “cut the gordian knot” method and their potential application for enhanced oil recovery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(21): 24201-24208.
- [27] ZHAO R, YU X, SUN D, *et al.* Functional Janus particles modified with ionic liquids for dye degradation[J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(4): 2127-2132.
- [28] GUIBBIERS G, KHANAL S, RUIZ-ZEPEDA F, *et al.* Cu-Ni nano-alloy: Mixed, core-shell or Janus nano-particle?[J]. Nanoscale, 2014, 6(24): 14630-14635.
- [29] WANG H, SAN K N E, FANG Y, *et al.* Self crosslinked admicelle-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Janus nanoparticle with high detachment energy to create low-energy emulsified and ultra-stable Pickering emulsion[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 368: 120778.
- [30] CAMPUZANO S, GAMELLA M, SERAFIN V, *et al.* Magnetic Janus particles for static and dynamic (bio)sensing[J]. Magnetochemistry, 2019, 5(3): 47.
- [31] JURADO-SANCHEZ B, CAMPUZANO S, PINGARRON J M, *et al.* Janus particles and motors: Unrivaled devices for mastering (bio)sensing[J]. Microchimica Acta, 2021, 188(12): 1-16.
- [32] YI Y, SANCHEZ L, GAO Y, *et al.* Janus particles for biological imaging and sensing[J]. Analyst, 2016, 141(12): 3526-3539.
- [33] KAEWSANEHA C, TANGBORIBOONRAT P, POLPANICH D, *et al.* Facile method for preparation of anisotropic submicron magnetic Janus particles using miniemulsion[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 409: 66-71.
- [34] HWANG J, YANG H M, LEE K W, *et al.* A remotely steerable Janus micromotor adsorbent for the active remediation of Cs-contaminated water[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369: 416-422.
- [35] LI W, CAI X, MA S, *et al.* Synthesis of amphiphilic superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Janus nanoparticles via a moderate strategy and their controllable self-assembly[J]. Rsc Advances, 2016, 6(46): 40450-40458.
- [36] LATTUADA M, HATTON T A. Preparation and controlled self-assembly of Janus magnetic nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(42): 12878-12889.
- [37] YU H, CHEN M, RICE P M, *et al.* Dumbbell-like bifunctional Au-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles[J]. Nano Letters, 2005, 5(2): 379-382.
- [38] GU H W, YANG Z M, GAO J H, *et al.* Heterodimers of nanoparticles: Formation at a liquid-liquid interface and particle-specific surface modification by functional molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(1): 34-35.
- [39] HU L, LI Y, ZHENG W, *et al.* Blue ordered/disordered Janus-type TiO<sub>2</sub> nanoparticles for enhanced photocatalytic hydrogen generation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(43): 22828-22839.
- [40] BAKINA O V, GLAZKOVA E A, PERVIKOV A V, *et al.* Electric explosion of wires as versatile method for antibacterial Janus-like ZnO-Ag nanoparticles preparation[J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2021, 32(8): 10623-10634.
- [41] WU Y, DONG R, ZHANG Q, *et al.* Dye-enhanced self-electrophoretic propulsion of light-driven TiO<sub>2</sub>-Au Janus micromotors[J]. Nano-Micro Letters, 2017, 9(3): 30.
- [42] FU X, LIU J, YANG H, *et al.* Arrays of Au-TiO<sub>2</sub> Janus-like nanoparticles fabricated by block copolymer templates and their photocatalytic activity in the degradation of methylene blue[J]. Materials Chemistry and Physics, 2011, 130(1/2): 334-339.
- [43] MENDOZA-MENDOZA E, NUNEZ-BRIONES A G, GARCIA-CERDA L A, *et al.* One-step synthesis of ZnO and Ag/ZnO heterostructures and their photocatalytic activity[J]. Ceramics International, 2018, 44(6): 6176-6180.
- [44] SHI Y, ZHANG Q, LIU Y, *et al.* Preparation of amphiphilic TiO<sub>2</sub> Janus particles with highly enhanced photocatalytic activity[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2019, 40(5): 786-794.
- [45] CHEN J L, FENG S Y, LU C J, *et al.* Janus Ru/RuO<sub>2</sub> Nano-boomerangs on carbon as pH-universal electrocatalysts with bifunctional activity toward the hydrogen/oxygen evolution reaction[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 468: 143761.
- [46] WEI J, LIU Y, LI Y, *et al.* Photothermal propelling and pyroelectric potential-promoted cell internalization of Janus nanoparticles and pyroelectrodynamical tumor therapy[J]. Advanced Healthcare Materials, 2023: 2300338.
- [47] MIHALI V, HONCIUC A. Self-assembly of strongly amphiphilic Janus nanoparticles into freestanding membranes[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 9(4): 2101713.
- [48] CHIRINOS-FLORES D, SANCHEZ R, DIAZ-LEYVA P, *et al.* Gelation of amphiphilic Janus particles in an apolar medium[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2021, 590: 12-18.
- [49] ZHOU Y, SHEN F, ZHANG S, *et al.* Synthesis of methyl-capped TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Janus Pickering emulsifiers for selective photodegradation of water-soluble dyes[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(26): 29876-29882.
- [50] TU F, LEE D. Shape-changing and amphiphilicity-reversing Janus particles with pH-responsive surfactant properties[J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(28): 9999-10006.
- [51] ZHANG Y, LIU H R, WANG F W. Facile fabrication of snowman-like Janus particles with asymmetric fluorescent properties via seeded emulsion polymerization[J]. Colloid and Polymer Science, 2013, 291(12): 2993-3003.
- [52] XUE W, YANG H, DU Z. Synthesis of pH-responsive inorganic Janus nanoparticles and experimental investigation of the stability of their Pickering emulsions[J]. Langmuir, 2017, 33(39): 10283-10290.
- [53] LI Y, LIU F, CHEN S, *et al.* Self-stratification of amphiphilic Janus particles at coating surfaces[J]. Materials Horizons, 2020, 7(8): 2047-2055.
- [54] BAO Y, ZHANG Y, MA J. Reactive amphiphilic hollow SiO<sub>2</sub> Janus nanoparticles for durable superhydrophobic coating[J]. Nanoscale, 2020, 12(31): 16443-16450.
- [55] YANG T, LI Y, GUI H, *et al.* Superhydrophobic coating derived from the spontaneous orientation of Janus particles[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(21): 25392-25399.
- [56] ZHUANG R, ZHOU D, CHANG X, *et al.* Alternating current electric field driven topologically defective micro/nanomotors[J]. Applied Materials Today, 2022, 26: 101314.
- [57] WANG Y, SHANG M, WANG Y, *et al.* Droplet-based microfluidic synthesis of (Au nanorod@Ag)-polyaniline Janus nanoparticles and their application as a surface-enhanced Raman scattering nanosensor for mercury detection[J]. Analytical Methods, 2019, 11(31): 3966-3973.
- [58] LIN X, ZHU H, ZHAO Z, *et al.* Hydrogel-based Janus micromotors capped with functional nanoparticles for environmental applications [J]. Advanced Materials Technologies, 2020, 5(8): 2000279.
- [59] SAHU D K, DHARA S. Electric field driven controllable motility of metal-dielectric Janus particles with boojum defects in thin films of a nematic liquid crystal[J]. Physics of Fluids, 2021, 33(8): 087106.