

# 燃烧合成疏水 BN 粉体和超疏水涂层的制备及其性能表征

孟 晴<sup>1,2</sup>, 李江涛<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院 理化技术研究所 低温工程重点实验室, 北京 100190; 2. 中国科学院大学 材料科学与光电技术学院, 北京 100049)

**摘 要:** 具有分级结构的 BN 纳米薄膜展现出优异的超疏水性, 但由于该薄膜的制备过程复杂、成本昂贵, 不适宜大规模的生产应用。与之相比, 基于疏水 BN 粉体的超疏水涂层的应用会更为便捷。本研究采用镁热还原氮化燃烧合成法结合酸洗工艺制备了疏水的单相 BN 粉体, 水接触角为 $(144.6\pm 2.4)^\circ$ , 疏水性可以归因于 BN 粉体颗粒具有的微纳分级结构。在此基础上, 以这种燃烧合成的疏水 BN 粉体为填料制备的 BN/氟硅树脂复合涂层进一步表现出超疏水性, 其中质量分数 30% BN/FSi 树脂涂层的水接触角为 $(151.2\pm 0.7)^\circ$ , 滚动角约为  $8^\circ$ 。该涂层与文献报道的通过 CVD 方法制备的 BN 纳米薄膜的性能相当, 但工艺更加简单。这是一种利用陶瓷粉体的疏水性来制备超疏水有机无机复合涂层的简便易行的新方法, 有望获得广泛的工程应用。

**关 键 词:** 燃烧合成; BN; 疏水; 超疏水涂层

中图分类号: TB34 文献标志码: A

## Hydrophobic BN Powders by Combustion Synthesis and Its Super-hydrophobic Coatings: Preparation and Property

MENG Qing<sup>1,2</sup>, LI Jiangtao<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** BN nanofilms with hierarchical structure exhibit super-hydrophobicity, but they are not suitable for the large-scale production and application due to their complicated preparation process and expensive cost. Compared with common BN nanofilms, the application of super-hydrophobic coatings based on hydrophobic BN powders is more convenient. Herein, the hydrophobic single-phase BN powders were prepared by combustion synthesis method through magnesiothermic reduction reaction and acid washing, showing the water contact angle at  $(144.6\pm 2.4)^\circ$ . Their hydrophobic character lies in the micro-nano hierarchical structure of BN particles. The super-hydrophobic BN/fluorosilicone resin coatings were prepared using the combustion-synthesized hydrophobic BN powders as fillers. The water contact angle and sliding angle for 30% BN/fluorosilicone resin coatings (in mass) are  $(151.2\pm 0.7)^\circ$  and  $8^\circ$ , respectively, which are comparable to that of BN nanofilms fabricated by CVD method reported in the literature. This method is a convenient way to prepare super-hydrophobic organic-inorganic composite coatings by utilizing the

收稿日期: 2022-04-15; 收到修改稿日期: 2022-05-07; 网络出版日期: 2022-05-27

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(52072381, U1904217)

National Natural Science Foundation of China (52072381, U1904217)

作者简介: 孟 晴(1994-), 女, 博士研究生. E-mail: mengqing17@mails.ucas.ac.cn

MENG Qing (1994-), female, PhD candidate. E-mail: mengqing17@mails.ucas.ac.cn

通信作者: 李江涛, 研究员. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn

LI Jiangtao, professor. E-mail: lijiaogtao@mail.ipc.ac.cn

hydrophobicity of ceramic powders. Therefore, hydrophobic BN powders and super-hydrophobic BN/fluorosilicone resin coatings are expected to have wide application.

**Key words:** combustion synthesis; BN; hydrophobicity; super-hydrophobic coating

超疏水表面是一种极难被水润湿的固体表面,水滴在超疏水表面上的接触角大于  $150^\circ$ , 滚动角小于  $10^\circ$ <sup>[1-4]</sup>。超疏水表面以其独特的界面浸润特性,在自清洁、油水分离和金属防腐等领域具有广阔的应用前景<sup>[5-8]</sup>。例如,超疏水表面能够应用于建筑物外墙和玻璃等的防水、防雪和防污,可大大降低建筑物的清洁维护成本<sup>[9]</sup>。众所周知,表面化学组成和表面微结构是影响材料超疏水性能的两个主要因素,其中,表面微结构就是在材料表面构建合适的微纳尺度的粗糙结构。目前科学工作者已经采用化学气相沉积<sup>[10-11]</sup>、模板法<sup>[12-13]</sup>、自组装<sup>[14]</sup>等多种方法通过构筑微纳分级结构来提高材料的疏水性能。

BN 陶瓷具有高热导率、优异的化学稳定性和耐腐蚀性等特性<sup>[15]</sup>,若能通过表面微结构调控获得超疏水性能,必将进一步拓展其应用领域。Pakdel 等<sup>[16]</sup>采用化学气相沉积技术,在 Si/SiO<sub>2</sub> 衬底上制备了超疏水 BN 纳米薄膜,接触角高达  $159^\circ$ ; Yu 等<sup>[17]</sup>采用微波等离子体化学气相沉积法在 Si 衬底表面生长了垂直排列的 BN 纳米片,该结构的接触角约为  $155^\circ$ 。以上两种 BN 薄膜的超疏水性均归因于 BN 纳米片在衬底表面的垂直排布。但需要指出的是,虽然上述 BN 纳米薄膜展现出优异的超疏水性,但其制备过程复杂,工艺条件苛刻,并且制备成本昂贵,走向工程应用尚有距离。相较于化学气相沉积制备 BN 纳米薄膜而言,若能发展基于 BN 粉体的超疏水涂层,必将大大简化其制备技术。

本工作采用以近零能耗为特征的燃烧合成工艺,以 Mg、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉体和高压氮气为主要原料制备具有核壳结构的 MgO-BN 复相陶瓷粉体,通过酸洗过程除去 MgO 获得了具有微纳分级结构的疏水 BN 粉体,然后以其为填料,研制出一种以氟硅树脂为黏结剂的超疏水 BN/氟硅树脂有机无机复合涂层新材料。

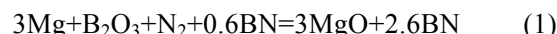
## 1 实验方法

### 1.1 材料制备

#### 1.1.1 燃烧合成 BN 粉体

以 Mg(99.9%,  $D_{50}=75 \mu\text{m}$ , 中诺新材科技有限

公司)、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(99.9%,  $D_{50}=75 \mu\text{m}$ , 国药集团化学试剂有限公司)、BN(分析纯,  $D_{50}=1\sim 2 \mu\text{m}$ , 上海麦克林生化科技有限公司)、NH<sub>4</sub>Cl(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)粉体为原料,在高压氮气中,采用燃烧合成法制备 BN 粉体,反应式如式(1)所示。添加 BN 稀释剂是为了防止 Mg 粉在燃烧反应产生的高温下熔融团聚,从而确保 N<sub>2</sub> 的渗透性<sup>[18]</sup>。



具体制备步骤如下:按照反应式(1)中原料的化学计量比进行称重,总质量为 200 g,利用滚筒研磨将称好的原料粉体混合均匀;再置于尺寸为  $20 \text{ cm} \times 10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$  的石墨坩埚中,并将碳毡覆盖在石墨坩埚顶部;然后将石墨坩埚放置在立式燃烧合成釜内,向燃烧合成釜中充入 0.5 MPa 的高纯氮气(99.9999%),在室温下采用螺旋状钨丝线圈通电发热引燃反应剂粉末,并诱发燃烧合成反应;待反应结束后,去除产物表面杂质即得到合成产物。合成产物经破碎和研磨处理后,使用 1 mol/L 的盐酸酸洗除去 MgO,再过滤,干燥 24 h,获得单相的 BN 粉体。

#### 1.1.2 BN/氟硅树脂涂层的制备过程

首先,将经燃烧合成及酸洗获得的 BN 粉体( $\leq 40\%$ , 质量分数)添加到质量比为 1:1 的乙酸丁酯和乙酸乙酯的混合溶剂中,超声分散 20 min,得到溶液 A;然后向溶液 A 中加入氟硅树脂(FSi)和相应的固化剂(N3390 BA/SN),室温下磁力搅拌 30 min,得到均匀溶液 B;之后采用刮涂的方式,将溶液 B 涂覆在玻璃基体上,形成 BN/FSi 树脂基涂层,最后在  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中固化涂层样品 24 h。

### 1.2 表征

采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 focus, Bruker, 德国)分析粉体产物的物相组成;通过扫描电子显微镜(SEM, S-4800, Hitachi, 日本)观察粉体产物以及涂层表面的微观形貌;采用透射电子显微镜(TEM, JEM-2100F, JEOL, 日本)表征粉体产物的微观结构;采用 OCA20 接触角系统(Data Physics, 德国)测量粉体及其涂层的静态接触角(CA)和滚动角(SA),CA 和 SA 分别是 3 和  $10 \mu\text{L}$  去离子水滴在样品的不同位置十次以上测量结果的平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BN 粉体表征

图 1(a, b)分别为燃烧合成产物酸洗前后的 XRD 图谱。由图 1(a)可知, 酸洗前燃烧合成产物中仅含 MgO 和 BN 两相的 XRD 衍射峰, 说明该产物为 MgO-BN 复相陶瓷粉体。MgO-BN 复相陶瓷粉体经盐酸酸洗后, 可得到单相 BN 粉体, 如图 1(b)所示, 图谱中  $2\theta=26.7^\circ$ 、 $41.6^\circ$ 、 $43.9^\circ$ 、 $50.2^\circ$ 、 $55.1^\circ$ 、 $71.4^\circ$ 、 $75.9^\circ$  处的特征峰分别对应六方氮化硼的(002)、(100)、(101)、(102)、(004)以及(110)晶面(JCPDS 73-2095), 未出现其它衍射峰, 表明酸洗后产物为单相 BN 粉体。

为了进一步分析产物的形貌和精细结构, 利用 SEM 和 TEM 对燃烧合成 MgO-BN 复相陶瓷粉体和

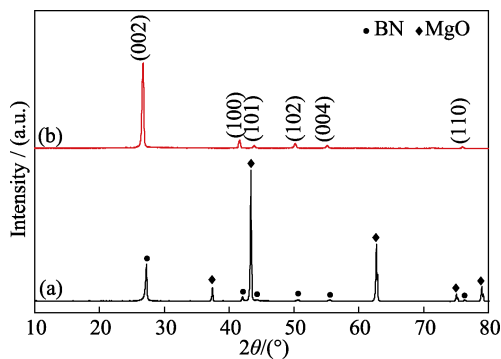


图 1 燃烧合成粉体盐酸酸洗前(a)酸洗后(b)的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of combustion synthesized powders before (a) and after (b) acid washing

酸洗后的 BN 粉体进行表征, 表征结果如图 2 所示。图 2(a)中 MgO-BN 复相粉体颗粒呈现直径为 2~5  $\mu\text{m}$  的近球形形貌, 球形颗粒表面粗糙; 从图 2(b)可以看到, 该球形颗粒具有明显的核壳结构; 由图 2(c)的 EDS 能谱分析可知, 该核壳结构为 BN 包覆 MgO 的特殊结构。盐酸酸洗后, MgO 被完全去除, 留下了蛋壳状 BN 球形颗粒, 如图 2(d)所示。对该球形颗粒的 TEM 分析结果如图 2(e-g)所示, 图 2(e)中标注的 A 和 B 区域分别对应蛋壳状球形 BN 颗粒结构中不同取向的片层形貌, 图 2(e)插图为 B 点的选区电子衍射(SAED)花样, 衍射斑点呈规则的对称六边形, 且仅有一套衍射花样, 说明 BN 片层为单晶, 该衍射花样对应于 h-BN 的{100}晶面族。图 2(g)为边缘直立 BN 片层的 HRTEM 照片, 由图可知 BN 片层厚度为 9~16 nm, 相邻原子层间距离为 0.34 nm, 与 h-BN(002)晶面的晶面间距一致。由上可知, 该蛋壳状颗粒具有典型的微纳分级结构, 包括微米尺度的蛋壳状 BN 团聚体以及纳米尺度的 BN 纳米片。

### 2.2 BN 粉体的水接触角

采用座滴法测量 BN 粉体的润湿性。将水滴滴在压平的粉体表面, 直接观察可见, 水滴可以在压平的粉体表面保持近乎完整的球形形状, 几乎不向下渗透, 图 3(a)展示了水滴在 BN 粉体表面润湿情况, 由图 3(b)可测出其与水的接触角为  $(144.6\pm 2.4)^\circ$ , 表明该材料具有很好的疏水性。图 3(c)展示了 BN 粉体漂浮在水面的现象, 可以看到 BN 粉体几乎不

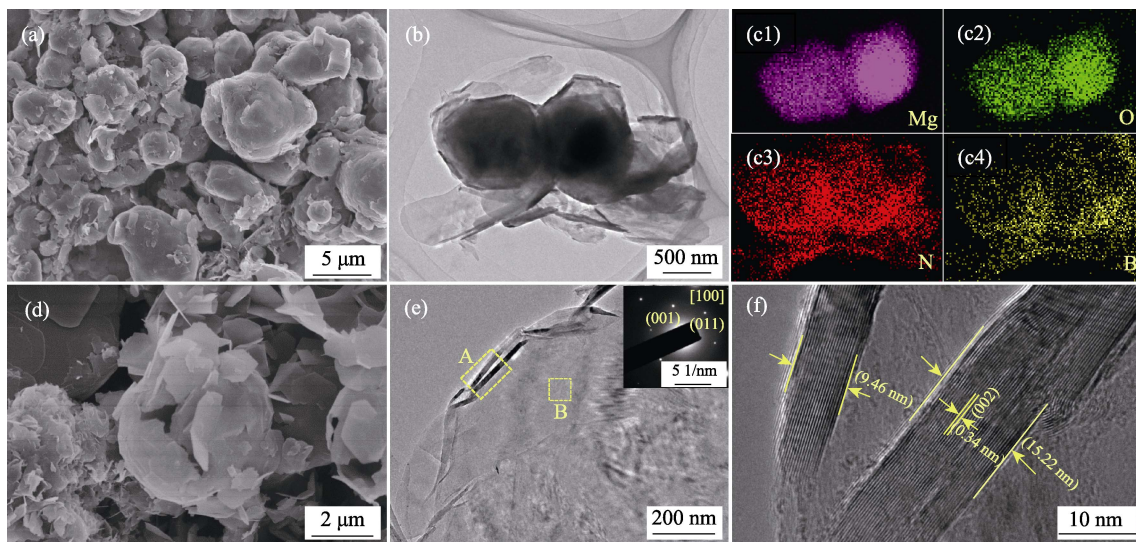


图 2 MgO-BN 复相陶瓷粉体和 BN 粉体的表征

Fig. 2 Characterization of MgO-BN powders and BN powders

(a) SEM image, (b) TEM image and (c) EDS element mappings of MgO-BN powders; (d) SEM image, (e) TEM image (inset is SAED pattern of B region), and (f) HRTEM image of A region in Fig. (e) of BN powders

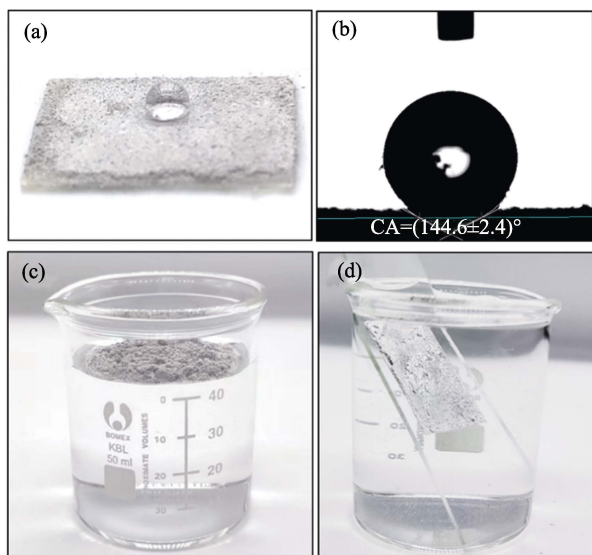


图3 水滴在BN粉体表面的(a)形貌照片和(b)接触角, (c)BN粉体漂浮在水面的效果照片, (d)将粘附BN粉体的玻璃板浸入水中后表面附着了大量气泡的照片

Fig. 3 (a) Photo and (b) contact angle of water droplet on the surface of BN powders, photos of (c) BN powders floated on water without any submersion and (d) a large number of bubbles attached to the surface of BN powders adhering to the glass slide

发生任何沉降, 这是疏水粉体的典型特征, 也是对本工作燃烧合成BN粉体疏水性的直观反映。

材料表面的化学组成和微观结构是影响其润湿性的主要因素。根据Li等<sup>[19]</sup>的分子动力学模拟可知, 单层BN表现出本征弱疏水性, 水接触角约为 $87^\circ$ , 而本实验合成的BN片状颗粒表面与水的接触角为 $(144.6\pm 2.4)^\circ$ , 两者的主要区别在于: 模拟计算时未考虑单层BN的微观结构, 而实验合成的BN粉体颗粒具有微纳分级结构, 因此, 可以推断微纳分级结构是使BN粉体具有疏水性的原因。

当使用双面胶将疏水BN粉体粘附在玻璃基板上, 并将粘有BN粉体的玻璃基板直接浸入水中, 如图3(d)所示, BN粉体与水之间出现大量气泡, 表明BN粉体与水之间除了存在液-固界面之外, 还存在大面积的液-气界面, 该液-气界面的面积可通过Cassie-Baxter公式计算得到<sup>[20-21]</sup>。

$$\cos\theta_r = (1-f) \cdot (\cos\theta_s + 1) - 1 \quad (2)$$

式中,  $\theta_r$ 为粗糙表面的水接触角,  $\theta_s$ 为平坦表面的接触角,  $f$ 为液-气界面的面积分数。

在计算过程中 $\theta_r$ 为 $144.6^\circ$ ,  $\theta_s$ 为 $87^\circ$ , 根据公式(2)计算可得到 $f=0.83$ , 这表明BN粉体与水之间的“液-气界面”在整个“气-液-固复合界面”中的占比高达83%。

从微观尺度来看, 具有粗糙结构的粉体可提供

大量可容纳空气的微尺度间隙。在大量间隙的共同作用下, 宏观上形成了阻隔水与粉体表面接触的空气层。当粘附有BN粉体的载玻片浸入水中时, 呈现出明显的气泡层的现象也被Wang等<sup>[21]</sup>报导过, 并称之为“类银镜现象”。

### 2.3 BN/FSi树脂涂层的性能表征

将不同固含量的疏水BN粉体与FSi树脂复合制备成涂料, 再通过刮涂方法, 在玻璃表面制备成BN/FSi树脂涂层。图4(a)显示了BN/FSi树脂涂层的水接触角与BN粉体添加量之间的关系, 可以发现, 纯FSi树脂涂层的水接触角为 $(108.9\pm 0.4)^\circ$ ; 随着BN粉体添加量的增加, BN/FSi树脂涂层的水接触角先快速增大再略有减小, 当BN粉体添加量为30%(质量分数)时, 水接触角为 $(151.2\pm 0.7)^\circ$ , 30%BN/FSi树脂涂层的滚动角约为 $8^\circ$ (如图4(c)所示), 该涂层达到了超疏水效果。由图4(b)可见, BN/FSi树脂涂层的表面同样具有典型的微纳分级结构特征, 大量BN纳米片垂直于颗粒表面, 如图4(b)中黄色箭头所示, 表现出对BN粉体颗粒分级结构特征明显的遗传性。

根据接触角测试结果, BN粉体和氟硅树脂均具有疏水性, 两者复合后的BN/FSi树脂涂层表现出超疏水性, 原因在于BN粉体和FSi树脂交互作用。通过Owens二液法, 以水和二碘甲烷为模型液体, 分别测试并按照公式(3)计算了BN粉体、FSi涂层和BN/FSi涂层的表面张力<sup>[22]</sup>。

$$\gamma_1 \frac{1 + \cos\theta}{2} = \sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_1^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_1^p} \quad (3)$$

其中,  $\theta$ 是实验测量的模型液滴与研究的固体表面之间的接触角;  $\gamma_1$ 和 $\gamma_s$ 分别是被测液体和被研究材料的总表面张力;  $\gamma_1^p$ 和 $\gamma_1^d$ 是被测液体的极性和色散表面张力;  $\gamma_s^p$ 和 $\gamma_s^d$ 是研究材料的极性和色散表面张力。再由表面张力 $\gamma_s$ 和液滴半径 $R$ , 采用公式(4)计算出表面自由能。

$$E = 4\pi R^2 \gamma_s \quad (4)$$

计算得到BN粉体、FSi涂层和30%BN/FSi涂层的表面能分别为 $4 \times 10^{-5}$ 、 $1.31 \times 10^{-5}$ 和 $0.7 \times 10^{-5}$  J, 可见BN/FSi涂层的表面能明显低于BN粉体和FSi涂层的表面能, 这从热力学上合理解释了为什么BN/FSi树脂涂层具有超疏水性。

关于自清洁效果的演示实验结果如图4(d)所示: 亚甲基蓝水溶液(选用亚甲基蓝溶液只是为了显色)可以很容易地清除30%BN/FSi涂层表面作为“模拟灰尘”的炭黑粉末, 表明这种超疏水涂层具有良好的自清洁效果。



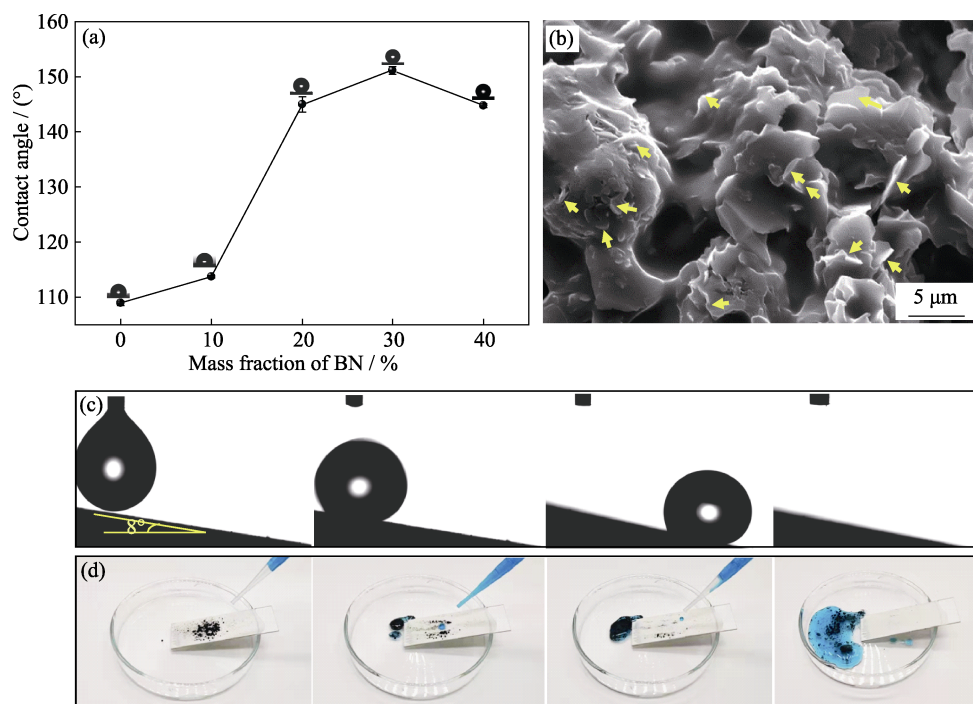


图 4 (a) BN/FSi 树脂涂层表面的水接触角与 BN 固含量的关系曲线, (b) 30% BN/FSi 树脂涂层表面的 SEM 照片(黄色箭头标注直立的 BN 纳米片), (c) 10  $\mu\text{L}$  水滴在 30% BN/FSi 树脂涂层表面的滚动角, (d) 30% BN/FSi 树脂涂层表面的自清洁效果  
 Fig. 4 (a) Relationship between water contact angle of BN/FSi coating surface and BN solid content, (b) SEM image of 30% BN/FSi resin coating surface (yellow arrows pointing to the upright BN nanosheets), (c) sliding angle of 10  $\mu\text{L}$  water droplet on 30% BN/FSi resin coating surface, and (d) self-cleaning effect of 30% BN/FSi coating

综上所述,就超疏水性能和自清洁效果而言,本研究通过刮涂法制备的 BN/FSi 树脂涂层与文献报道的通过 CVD 法制备的 BN 纳米薄膜基本相当<sup>[17]</sup>,但制备工艺更简单,更具实用价值。

### 3 结论

以 Mg、 $\text{B}_2\text{O}_3$  粉体和高压氮气为反应剂,采用镁热燃烧合成法及酸洗工艺,成功制备了无需任何表面修饰即具有疏水性的 BN 粉体,水接触角约为  $(144.6 \pm 2.4)^\circ$ 。BN 粉体具有疏水性主要因为 BN 粉体颗粒具有微纳分级结构。以这种疏水 BN 粉体为填料制备的 BN/氟硅树脂涂层,进一步表现出超疏水性,其中 30% BN/FSi 树脂涂层与水接触角为  $(151.2 \pm 0.7)^\circ$ ,滚动角为  $8^\circ$ ,表面能的计算结果表明,30% BN/FSi 复合涂层的表面能约为  $0.7 \times 10^{-5} \text{ J}$ ,小于 BN 粉体和纯 FSi。这种通过简单的刮涂工艺、利用陶瓷粉体的疏水性来制备超疏水涂层材料的方法,比制备 BN 疏水薄膜的 CVD 方法,在制备工艺上大幅度简化且更具实用价值,有望获得广泛的工程应用。

### 参考文献:

[1] LIN X X, ZHANG Y, ZHANG D S, *et al.* Study on the superhy-

drophobicity of graphene and its composites. *Applied Chemical Industry*, 2021, **50(9)**: 2567–2571.

- [2] ZENG Q H, ZHOU H, HUANG J X, *et al.* Review on the recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications. *Nanoscale*, 2021, **13(27)**: 11734–11764.
- [3] TONG W, XIONG D S. Bioinspired superhydrophobic materials: progress and functional application. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(11)**: 1133–1144.
- [4] DARMANIN T, GUITTARD F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials Today*, 2015 **18(5)**: 273–285.
- [5] PARVATE S, DIXIT P, CHATTOPADHYAY S. Superhydrophobic surfaces: insights from theory and experiment. *Journal of Physical Chemistry B*, 2020, **124(8)**: 1323–1360.
- [6] SU B, TIAN Y, JIANG L. Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138(6)**: 1727–1748.
- [7] ZENG Q H, ZHOU H, HUAANG J X, *et al.* Review on the recent development of durable superhydrophobic materials for practical applications. *Nanoscale*, 2021, **13(27)**: 11734–11764.
- [8] ZHAO N, LU X Y, ZHANG X Y, *et al.* Progress in superhydrophobic surfaces. *Progress in Chemistry*, 2007, **19(6)**: 860–870.
- [9] CHEN J, WANG Z H, WANG W, *et al.* Preparation and application of superhydrophobic surfaces. *Materials China*, 2013, **32(7)**: 399–441.
- [10] JOURNET C, MOULINET S, YBERT C, *et al.* Contact angle measurements on superhydrophobic carbon nanotube forests: effect of fluid pressure. *Europhysics Letters*, 2005, **71(1)**: 104–109.
- [11] BORRAS A, BARRANCO A, GONZALEZ-ELIPE A R. Reversible superhydrophobic to super-hydrophilic conversion of  $\text{Ag@TiO}_2$  composite nanofiber surfaces. *Langmuir*, 2008, **24(15)**: 8021–8026.
- [12] BORMASHENKO E, STEIN T, WHYMAN G, *et al.* Wetting properties of the multiscaled nanostructured polymer and metallic

- superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 2006, **22(24)**: 9982–9855.
- [13] PENG P P, KE Q Q, ZHANG G, *et al.* Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, **395**: 326–328.
- [14] XU W, LEELADHAR R, TSAI Y T, *et al.* Evaporative self-assembly of nanowires on superhydrophobic surfaces of nanotip latching structures. *Applied Physics Letters*, 2011, **98(7)**: 073101.
- [15] WENG Q H, WANG X B, WANG X, *et al.* Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45(14)**: 3989–4012.
- [16] PAKDEL A, ZHI C Y, BANDO Y, *et al.* Boron nitride nanosheet coatings with controllable water repellency. *ACS Nano*, 2011, **5(8)**: 6507–6515.
- [17] YU J, QIN L, HAO Y F, *et al.* Vertically aligned boron nitride nanosheets: chemical vapor synthesis, ultraviolet light emission, and superhydrophobicity. *ACS Nano*, 2010, **4(1)**: 414–422.
- [18] WU X M, HE G, WANG L, *et al.* Combustion synthesis of hexagonal boron nitride nanoplates with high aspect ratio. *Ceramics International*, 2020, **46(13)**: 20717–20723.
- [19] LI H, ZENG X C. Wetting and interfacial properties of water nanodroplets in contact with graphene and monolayer boron nitride sheets. *ACS Nano*, 2012, **6(3)**: 2401–2409.
- [20] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of porous surfaces. -, 1944, **40**: 546–551.
- [21] WANG M K, ZHANG Z Z, LI Y, *et al.* An eco-friendly one-step method to fabricate superhydrophobic nanoparticles with hierarchical architectures. *Chemical Engineering Journal*, 2017, **327**: 530–538.
- [22] THANGASAMY P, PARTHEEBAN T, SUDANTHIRAMOORTHY S, *et al.* Enhanced superhydrophobic performance of BN-MoS<sub>2</sub> heterostructure prepared via a rapid, one-pot supercritical fluid processing. *Langmuir*, 2017, **33(24)**: 6159–6166.