

仿生材料在集水领域应用的研究现状

Research and application status on biomimetic materials in the water harvesting area

陈 振¹,张增志^{1,2},杜红梅¹,王 晗¹,王立宁¹,丛中卉¹,吴浩平¹

(1 中国矿业大学(北京) 机电与信息工程学院,北京 100083;

2 中国矿业大学(北京) 生态功能材料研究所,北京 100083)

CHEN Zhen¹,ZHANG Zeng-zhi^{1,2},DU Hong-mei¹,WANG Han¹,

WANG Li-ning¹,CONG Zhong-hui¹,WU Hao-ping¹

(1 School of Mechanical Electronic & Information Engineering,China University of Mining and Technology(Beijing),Beijing 100083,China;

2 Research Institute of Ecological and Functional Material,China University of Mining and Technology(Beijing),Beijing 100083,China)

摘要:目前,淡水资源紧缺已经成为一个全球性的难题,特别是在一些干旱和欠发达地区,问题更加严峻。在自然界中,许多生物能够从雾气中获得水分,这为开发新颖的功能性集水材料提供了灵感。最近,在实际应用和基础研究方面,仿生集水材料作为一个热门的课题越来越受到人们关注。本文总结了纳米布沙漠甲虫、仙人掌和蜘蛛丝的集水机理,并叙述了仿生材料的合成、功能和集水效率,以及最近几年仿生材料新的发展。最后,对仿生集水材料在制备和应用过程中存在的主要问题总结并对未来发展趋势进行展望。

关键词: 沙漠甲虫;仙人掌;蜘蛛丝;仿生材料;集水效率

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2018.001432

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)03-0010-09

Abstract: Nowadays, water shortage has become a severe issue all over the world, especially in some arid and undeveloped areas. In nature, many creatures can collect water from fog which can provide a source of inspiration to develop novel and functional water-collecting materials. Recently, as an increasingly hot research topic, bioinspired materials with water collection have captured vast scientific attentions into both practical applications and fundamental researches. In this paper, the mechanism of water collection of Namib desert beetle, cactus and spider silk was summarized, and the synthesis, function and water collection efficiency of corresponding biomimetic materials were described, as well as new developments in recent years. Finally, conclusions and outlook concerning the main problems and development trends of bionic water-collecting materials in the process of preparation and application were presented.

Key words: desert beetle; cactus; spider silk; biomimetic material; water collection efficiency

世界上所有生物的生存都需要水。因此,水资源在我们的日常生活中扮演着重要的角色^[1]。随着人类社会的发展和水平的提高,世界用水量正以每年 5% 的速度递增,若不采取有力措施,在 2025 年前,地球上将有 1/2 以上的人口面临淡水资源危机,1/3 以上的人口得不到清洁的饮用水。淡水资源短缺已成为当今全球性的社会和经济发展的主要制约因素^[2-3]。水是自然环境中储量最丰富的资源,但其中海水资源占到了地球上所有水资源的 96.54%,淡水资源仅占

了 2.53%,而且只有 0.36% 的淡水资源能够被人类直接利用。超过 2/3 的淡水被冻结在冰川和极地冰帽里,未被冻结的则成为地下水,只有很小一部分淡水资源存在于地表或者空气里^[4-5]。水对于包括人类在内的所有地球上的生物来说都至关重要,因此,如何获取更多的可利用淡水资源是一个亟待解决的问题^[6]。

淡水是人类生存和发展不可或缺的自然资源,在各国国计民生之中占有极为重要的地位^[7]。目前,海水淡化是解决淡水短缺问题的常用方法。但是,这种

方法对能源的依赖显著提高了其成本,限制了它的应用。自然界中,几乎所有生物都拥有应对恶劣环境的独特特性,展现出功能与结构的协调统一^[8]。从自然界获得的理论依据对新型材料的研发具有很好的启发作用^[9]。经过长期的自然选择,一些生物已经进化出了智能优化结构^[10-11],能够从雾气中获得水分供自身生存,这为淡水收集系统中功能仿生材料的设计和制造提供了灵感^[12]。FogQuest 最先在中南美洲使用大面积网状材料从雾气中收集水分,这种方法还成功运用在了世界许多地方。雾气中因为包含大量的小液滴而越来越受到更多的关注^[13],由自然界生物带来灵感的仿生材料,也为解决淡水资源紧缺问题找到了新的方法。

迄今为止,已经开发出了大量的仿生集水材料。本研究首先介绍了纳米布沙漠甲虫的集水机理、相应仿生材料的制备过程和集水效率。其次,叙述了仙人掌的集水机理以及仿生仙人掌刺的多种制备方法。然后,叙述了蜘蛛丝的表面集雾机理和大规模制备仿生纤维的策略。最后,对仿生集水材料进行总结,并对仿生集水材料在未来的发展趋势进行了展望。

1 纳米布沙漠甲虫和仿生材料

1.1 纳米布沙漠甲虫的集水机理

纳米布沙漠形成于 8000 万年以前,是世界上最古老和干旱的沙漠之一,位于非洲最大的公园纳米布-诺克卢福公园里^[14]。这里的年降雨量少于 13 mm,只有

晚上从大西洋吹来的雾气能够带来一些水分,常年干旱的环境迫使当地的动植物进化出特殊的生理结构和形态。生活在这里的纳米布沙漠甲虫因其出色的集水能力而著称。

2001 年 Parker 的研究小组对沙漠甲虫利用背部表面收集水分的过程进行了记录^[10]。图 1 为沙漠甲虫背部形貌结构图。宏观尺度上,甲虫的鞘翅上不规则的分布着许多直径在 0.5~1.5 mm 的凸起,相邻凸起之间的间距约为 0.5 mm(图 1(a)),每个凸起的顶端是没有蜡层覆盖的亲水性区域(图 1(b)),其他部分是涂有蜡层类似于荷叶表面的疏水性区域(图 1(c))。雾气中的小液滴接触到凸起顶端的亲水区域后被吸附,接触到疏水区域的小液滴也会部分被吹到或者反弹到亲水区域,使亲水区域的小液滴迅速长大。逐渐地,水滴会覆盖甲虫背部凸起上的整个亲水区域。在集水过程中,液滴与风的接触面积的增加速率远远小于液滴体积的增加速率,由欧拉第一定律:

$$v \approx \sqrt{\left[\left(\frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{air}}} \right) \left(\frac{4}{3} \right) R g \sin \theta \right]} \quad (1)$$

式中: R 是液滴的半径; g 是重力加速度(9.8 m/s^2); θ 为倾斜角度; ρ 是介质的密度($\rho_{\text{air}} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{\text{water}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$)。可知,液滴如果要从倾斜角度为 45° ,风速为 5 m/s (在纳米比亚测得)的斜面滚下,球形液滴的直径必须超过 5 mm ,这与实际测得的数据相吻合。在这之后,液滴质量与亲水区面积的比值迅速增大,直到水滴的黏附力被克服(黏附力大小取决于亲水区域的面积),水滴从凸起顶端滚下,被甲虫所吸取。

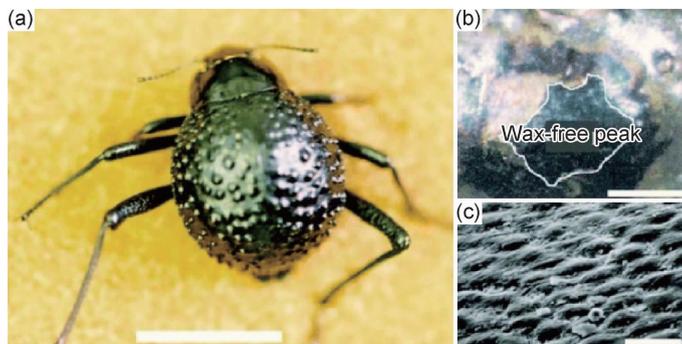


图 1 沙漠甲虫背部形貌结构图 (a)甲虫背部明显的凹凸形状图;(b)凸起顶端的无蜡区域;(c)凹面区域扫描电镜图^[10]

Fig. 1 Desert beetle back topography (a)peaks and troughs on the surface of the elytra;(b)wax-free peak of the bumps;

(c)scanning electron micrograph of the textured surface of the depressed areas^[10]

1.2 纳米布甲虫仿生材料的制备

1.2.1 退湿润法

纳米布沙漠甲虫的这种集水方法为仿生材料带来了灵感,相应的亲疏水表面材料也被生产出来。Thickett 等^[15]利用退湿润技术制造出亲疏水相间的

凹凸表面,具有很好的集水效果。退湿润是指不稳定液体薄膜($\approx 100 \text{ nm}$)在两种材料的界面处,受到不平衡分子间作用力,自发地分裂成多个薄膜部分的过程^[16-17]。被分成多个部分的薄膜随着时间的推移,最终形成一系列孤立的液滴。在不稳定薄膜的玻璃化温

度之上,经过退湿润进行形态转换,当温度降低之后,液滴被“冻结”在材料表面,可形成凹凸表面。为了得到基底和凸起具有不同润湿性的表面,通过高分子双层膜去湿润的方法得到微结构表面^[15]。采用连续旋涂工艺在清洁光滑的硅基板上制备聚苯乙烯(PS)在下,聚4-乙烯基吡啶(P4VP)在上的高分子双层膜,双层均为光滑膜,用原子力学显微镜测得的均方根粗糙度值小于0.5 nm。在160 ℃以上进行退火处理,由此得到液滴状P4VP镶嵌在PS基板上的表面形貌。

液体润湿固体表面的能力被描述为扩散系数,可表示为下式:

$$S = \gamma_{\text{solid}} - (\gamma_{\text{liq}} + \gamma_{\text{solid/liq}}) \quad (2)$$

式中: γ_{solid} 和 γ_{liq} 分别是固体和液体的表面张力; $\gamma_{\text{solid/liq}}$ 是固体和液体交界面的界面张力。如果扩散系数 $S < 0$,液体将自发地在固体表面发生去湿润现象。PS和P4VP具有相似的结构,但却有非常不同的疏水性,接触角分别为 $91.3^\circ \pm 1.8^\circ$ 和 $36.0^\circ \pm 2.7^\circ$,P4VP的亲水性是由P4VP单体的氮原子上的水和孤电子对之间形成的氢键造成的^[18]。因为在两种材料的玻璃化转变温度之上, S 为负值^[19]。所以,P4VP很容易在PS表面发生退湿润现象。在雾水收集系统里,具有微结构的聚苯乙烯-聚4-乙烯基吡啶(PS-P4VP)表面表现出比平面PS或P4VP更好的集水效果。更重要的是,凸起的高度和密集度可以通过对双层膜的预退火处理来控制,从而获得具有更高集水效率的表面。这种表面可以很容易地大规模制造,并与现有的建筑基础设施相结合,以满足全球人口日益增长的用水需求。

1.2.2 不同润湿性材料复合法

通过简单的工艺处理,可以将两种具有不同润湿性的材料复合在一起。为了进一步简化沙漠甲虫仿生材料的制作过程,提高其集水效率,Wang等^[20]通过将两种具有不同湿润性的材料复合形成亲疏水表面,制作出具有高集水效率的亲疏水仿生材料,制备流程如下:首先,准备具有不同目数的铜网,清洗干净,然后将它们置于400 ℃环境中加热3 h,使它们的表面被氧化铜覆盖,之后放在体积比为1%的全氟癸基硫醇(PFDT)乙醇溶液中处理20 min,将铜网表面的浸润性由亲水性变为疏水性。把一块2.5 cm×2.5 cm的超疏水铜网放在同等大小的PS基体上,并施加固定的力使二者结合,与此同时,把复合试样放入具有不同温度的烤箱中加热3 h,采用热压制工艺完成制备。在集水效率测试系统中,测试不同复合材料表面的集水性能。铜网的目数和烤箱的加热温度是影响其集水能力的重要参数,当铜网目数为50目,加热温度为

130 ℃时,该仿生材料具有较高的集水效率。这种集水表面的制作方法巧妙,集水效率相对较高,而且PS材料和铜网材料价格低廉,使用广泛,该方法有得到大范围推广的潜能。

Wang等^[21]利用相邻的过渡金属铁(Fe)和钴(Co),通过表面改性在商业织物上进行涂层。以正十八硫醇为改性剂,通过对铁钴纳米粒子的选择改性,获得超亲水-超疏水复合织物,因为它具有超疏水特性,并具有许多超亲水斑点,可实现空气中水的收集。这种方法成本低廉并且是环境友好型,但如何提高其集水效率并减小水滴滑落临界体积是下一步的研究重点。

1.2.3 喷墨打印法

喷墨打印属于直接书写技术范畴,这里,直接书写包括可将功能材料和/或结构材料按规定的位置和模式沉积在基体上的所有工艺^[22]。喷墨打印技术非常的简单灵巧,能够将复杂的图案印刷到材料表面。Zhang等^[23]采用喷墨打印方法,使用优化的溶剂体系直接沉积多巴胺溶液微滴,在超疏水表面形成超亲水微图案,制备出具有亲水图案的超疏水集水性表面。与均匀的超亲水性和超疏水性表面相比,具有更高的集水效率。该方法可用于超疏水表面的快速大规模制作,具有较高的精度和良好的模式稳定性。为集水表面的应用开辟了新的实际应用领域。Hao等^[24]以沙漠甲虫和蜘蛛丝的集水原理为灵感,设计出了一种具有星型润湿性印花图案的新型表面。通过整合表面能量梯度和拉普拉斯压力梯度,星型润湿性图案的表面可迅速地将从小雾中捕获的小液滴驱动到更可湿润的区域,避免在风中蒸发。这种类型的表面在集水方面比均匀的超亲水或均匀的超疏水表面更有效。另外,Sun的团队利用喷墨打印技术生产的一系列超亲水-超疏水图案表面,在未来对集水表面的研究中也会有很大的帮助^[25]。

被纳米布沙漠甲虫利用亲疏水交替的凹凸背面的集水方式激发灵感,通过运用不同的材料复合技术,相继制造出了大量具有集水特性的仿生材料。在集水过程中,复合材料的表面结构、润湿性和外部条件的变化对集水效率都有一定的影响。此外,具有响应性润湿能力的智能材料是构建这种特殊润湿材料的优秀候选材料,它能够很容易地在一个表面整合两种润湿性材料,在未来的仿生集水材料中会受到更多的关注。

2 仙人掌和仿生材料

2.1 仙人掌的集水机理

仙人掌被称为“沙漠英雄花”,主要分布在南美洲、

非洲、中国南部、东南亚等热带、亚热带干旱地区^[26]。正如江雷团队报告中所述,仙人掌能够在干旱的沙漠中生存,得益于它高效的雾水收集系统。仙人掌的表面被规则分布的刺和毛簇体覆盖,每根刺主要分成三个部分:带有定向倒钩的尖端部分,倒钩角度为 2β ;拥有梯度沟槽的中间部分和带毛状体的根部。在雾水收集过程中,每一部分发挥不同的作用,雾水收集的能力源于仙人掌的多重生物结构,拉普拉斯压力梯度和表面自由能梯度的共同作用,使液滴在仙人掌刺表面定向移动^[24,27]。

图 2 为仙人掌集水机理示意图。如图 2(a) 所示,一根仙人掌刺可以看成是一个表面有线形沟槽的锥体,这种锥体形状使得液滴的两端所在位置的局部半径不同(见图 2(b)),产生拉普拉斯压力差($\Delta P_{\text{curvature}}$)^[28],表达式如下:

$$\Delta P_{\text{curvature}} = - \int_{R_1}^{R_2} \frac{2\gamma}{(R+R_0)^2} \sin \alpha dz \quad (3)$$

式中: R 为尖刺的局部半径(R_1 和 R_2 为尖刺上液滴两端的局部半径); R_0 为液滴半径($R_0 = (3V/4\pi)^{1/3}$, V 是液滴体积); γ 为水的表面张力; α 为圆锥形尖刺的半锥角; dz 为尖刺的半径增量。靠近尖刺顶端部位(小半径 R_1) 的拉普拉斯压力比靠近底端(大半径 R_2) 的大。除了拉普拉斯压力梯度外,表面自由能梯度是液滴在刺表面定向移动的另一驱动力。仙人掌刺表面的微沟槽具有宽度梯度,靠近刺底部的沟槽比尖端的更稀疏和粗糙(见图 2(c)),粗糙度可用温泽尔方程^[29]描述:

$$\cos \theta_w = r \cdot \cos \theta \quad (4)$$

式中: r 是粗糙度系数,定义为一个粗糙表面的实际面积与几何投影面积之比; θ 和 θ_w 分别为固有接触角和表观接触角。由于仙人掌刺的表面被木蜡所覆盖,尖端更粗糙疏水,也就是说刺的尖端具有比根部更低的表面自由能,这种表面自由能梯度产生了一个驱动力 F ,使尖端收集到的水滴往根部移动^[30]。

$$F = \int_{l_{\text{tip}}}^{l_{\text{base}}} \gamma (\cos \theta_A - \cos \theta_R) dl \quad (5)$$

式中: θ_A 和 θ_R 分别为处于刺中部的液滴的前接触角和后接触角; dl 为沿着刺中轴线从顶部到底部的积分变量。仙人掌刺在拉普拉斯压力梯度、表面粗糙度梯度和毛簇体的毛管力共同作用下,完成水分的冷凝、定向运输和吸取^[31](见图 2(d))。

2.2 仙人掌仿生材料的制备

对仙人掌集水系统中的结构和功能进行研究,有助于研制高效的新型集水材料和装置。迄今为止,化学或电化学腐蚀、模板复制成型和电纺三种主

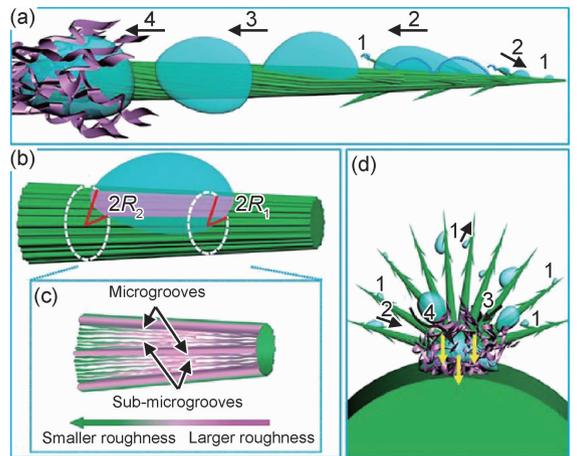


图 2 仙人掌的集水机理 (a) 高效雾气收集系统概观; (b) 拉普拉斯压力差驱动力; (c) 表面自由能梯度驱动力; (d) 仙人掌棘与毛刺之间的协作^[31]

Fig. 2 Mechanism of the fog collection on the cactus (a) an overview of the efficient fog collection system; (b) the driving forces arising from the gradient of the Laplace pressure; (c) gradient of the surface-free energy; (d) cooperation among cactus spines and the trichomes^[31]

要方法在仙人掌类棘状微结构的制造中得到了广泛应用。

2.2.1 化学或电化学腐蚀法

被仙人掌的集水方式所启发, Heng 等运用气相技术在基底上生长氧化锌微米棒, 然后通过控制固态源与基底的相对位置, 在氧化锌微米棒上生长氧化锌 (ZnO) 纳米线, 实现了人工仙人掌结构。这种结构包括一根大的氧化锌金属丝主干和一组小的氧化锌金属丝分支, 主干长度约为 1 mm, 分支长度约为 100 μm , 所有这些金属丝都是锥形的, 其直径从尖端到根部逐渐增大。因此每根金属丝顶端凝结的水滴被直径梯度引起的力驱动到根部。在相对湿度为 100% 的蒸汽流条件下, 进行了两组实验, 比较了人工仙人掌结构和天然仙人掌结构的集水能力, 结果表明, 由于人工仙人掌分支结构的表面积大(有的分支线长度是仙人掌的 8.0 倍, 而且茎丝上分支的分布更加密集), 所以吸水效率高, 人工仙人掌结构的蓄水量是天然结构的 1.4~5.0 倍。此外, 该研究小组还发现收集的水量与蒸汽流的方向有关, 而且这种结构能够实现持续性集水^[32]。

2.2.2 机械穿孔和模板复制法

Ju 等^[33]受仙人掌表面密集锥形刺棘的启发, 开发了一种制备聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 圆锥体阵列的简单方法。为了制备 PDMS 锥阵列表面, 首先将一根不锈钢针固定在可编程打孔系统上, 并在低密度聚乙烯薄片上打孔, 然后用 PDMS 复制这些结构。从低密度

聚乙烯模板上剥离后,就得到 PDMS 锥阵列。他们进一步测试不同表面的雾气收集情况,随后,证明了六边形排列的锥表面比其他排列更有效^[34]。为了解决静态雾收集的问题,Peng 等同样利用机械穿孔和模板复制法制作了具有磁性响应的柔性锥形阵列,在外加磁场和拉普拉斯压力差的作用下,柔性锥形阵列能够周期性振动,可在无风的情况下进行雾气收集。这种雾气收集技术可应用在一些无风的干旱地区。

2.2.3 电纺法

静电纺丝是一种利用强电场将聚合物流体抽成细丝的过程。基本的纺丝装置由喷嘴、高压电源、聚合物流体容器和电极组成^[35]。虽然静电纺丝技术的第一项专利公布于 1934 年,但直到 20 世纪末该技术才很好地发展起来^[36]。Guo 等采用静电纺丝的方式制造出一种仿仙人掌刺结构。使用细银针作为基底,用静电纺丝技术将聚合物纤维“缠绕”其上,制备出人造仙人掌刺。将制备好的人造仙人掌刺均匀地插在海绵球上,随后置于雾气环境下收集水。人造仙人掌刺表面的多级沟槽结构使得固液气三相接触线被多重划分,造成水珠的整体拉普拉斯力显著增加。在含有小液滴的雾气中,小液滴在针尖处被捕获、富集并向针的底端迁移。在 15 min 内收集到 1.3 mL 的液体水^[37]。

综上所述,化学或电化学腐蚀法、机械穿孔和模板复制法以及静电纺丝法是目前仿生仙人掌结构的主要工艺路线。微观结构的尺寸和形状等内部因素,对集水效率无疑起着至关重要的作用,外部条件中,如风速、磁场等也会影响冷凝过程的连续性和自发性,以及传输过程的方向性等。另外,人工仿生结构往往还具有易损坏的特性,如何保持其力学性能和化学耐久性也是值得我们关注的问题。

3 蜘蛛丝的集水机理和仿生材料

3.1 蜘蛛丝集水机理

在自然界中,蜘蛛有各种各样的种类,生活在地球上除南极外的各个地区^[38-39]。蜘蛛丝是一维材料,蜘蛛丝纤维的直径范围从微米级到毫米级,不同蜘蛛丝之间的差异很难用肉眼分辨^[40]。蜘蛛丝纤维具有许多优异的特性,包括韧性大、强度高、弹性好、耐高温、耐紫外线性能、易于生物降解等。它被称为“生物钢”,应用于外科手术缝线、防弹衣及降落伞材料等^[41]。

在 2010 年,Zheng 等^[11]研究了蜘蛛丝的定向集水功能,发现干燥条件下的蜘蛛丝结构与雾气条件下的蜘蛛丝结构有所不同。蜘蛛丝的集水能力归因于一

种独特的纤维结构,该结构由周期性纺锤节和关节构成,其中,纺锤节由随机杂乱的纳米纤维组成,关节则由排列整齐的纳米纤维组成。在潮湿的环境中,蜘蛛丝上首先重建出纺锤节结构,水滴在重建后的蜘蛛丝上凝结,紧接着,微小的水滴在驱动力作用下向纺锤节方向运动,实现集水。

图 3 为蜘蛛丝定向集水机理示意图。由图 3(a)可以看出,一段蜘蛛丝纤维是由纺锤节和关节组成的微结构,驱动蜘蛛丝纤维表面小液滴运动的力是由表面自由能梯度和拉普拉斯压力差产生的,表面能量梯度可由表面化学成分^[42]或表面粗糙度^[43]的差异引起,该梯度驱使小液滴向具有更高表面能的可湿润区域移动。

在具有亲水性的蜘蛛丝表面,其化学成分不发生变化。但与纺锤节相比,关节处的轴向粗糙度更小,接触角更大。也就是说,蜘蛛丝上的纺锤节比关节处更亲水,具有更高的表面能。不同的粗糙度产生表面能梯度,表面能梯度产生驱动力 F ,可表示为^[44]:

$$F = \int_{l_j}^{l_k} \gamma (\cos\theta_A - \cos\theta_R) dl \quad (6)$$

式中: γ 为水的表面张力; θ_A 和 θ_R 分别是水滴在蜘蛛丝表面的前进角和后退角, dl 是从关节 l_j 到纺锤节 l_k 的长度积分变量。由不同的表面粗糙度产生的表面能梯度,会驱使小液滴朝着纺锤节运动。驱使蜘蛛丝表面水滴定向运动的另一个驱动力,来源于纺锤节的几何形状所产生的拉普拉斯压力差。纺锤节可看成是由两个相对的圆锥体连接而成(图 3(b)插图),这样的圆锥形状会在液滴的两端产生拉普拉斯压力差^[28](ΔP):

$$\Delta P = - \int_{r_1}^{r_2} \frac{2\gamma}{(r + R_0)^2} \sin\beta dz \quad (7)$$

式中: r 为局部半径; β 为纺锤节圆角的一半; z 为沿纺锤节直径的积分变量。 r_1 和 r_2 分别是液滴两端所对应的纺锤节局部半径,因为 r_1 小于 r_2 ,产生的拉普拉斯压力差与表面能梯度共同作用,驱使小液滴定向运动到纺锤节,实现集水。

3.2 蜘蛛丝仿生纤维的制备

蜘蛛丝具有独特的形态和表面微观结构,具有高效的集水性能。受蜘蛛丝的启发下,世界各地的研究人员都试图模仿蜘蛛丝,以达到从雾气或潮湿空气中收集水分的效果。因此,人们发展了许多技术来制造各种各样的蜘蛛丝仿生纤维。接下来,我们将介绍目前主要的仿生纤维的制备技术。

3.2.1 瑞利不稳定性法

在用瑞利不稳定性法制备人造仿生蜘蛛丝的常用技

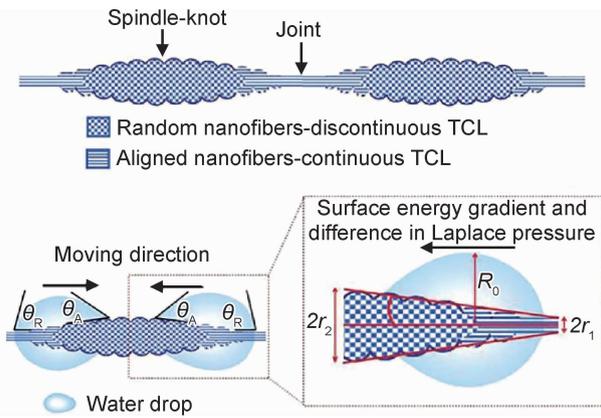


图 3 湿润重建后的蜘蛛丝定向集水机理

(a) 纺锤体由高度随机的纳米纤维组成, 而关节则由排列整齐的纳米纤维组成; (b) 在拉普拉斯压力差和表面自由能梯度的共同作用下, 驱使液滴移动^[11]

Fig. 3 Mechanism of directional water collection on wet-rebuilt spider silk (a) spindle-knots are interweaved by highly random nanofibers, while joints are composed of relatively aligned nanofibers; (b) the cooperation of surface energy gradient and difference in Laplace pressure drives water drops from joint to spindle-knot^[11]

术中, 浸渍提拉技术被广泛应用^[45-46]。一般制备流程如下: 首先, 将纤维浸入高分子溶液中, 然后用浸渍涂膜机拉出, 高分子溶液在纤维表面形成均匀的薄膜, 该层膜会在瑞利不稳定的作用下自发地断裂成高分子液滴^[47], 最后, 形成类似于纺锤节结构。江雷等^[48]利用浸渍提拉法, 控制浸渍涂膜机拉出速率为 3 mm/s, 高分子溶液为 10% 的聚甲基丙烯酸甲酯/N, N-二甲基酰胺 (PMMA/DMF) 溶液, 在纤维表面获得均匀分布的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 纺锤节结构, 纺锤节最大直径约 47 μm , 间距约 400 μm , 形成仿蜘蛛丝结构。与此同时, 他们还在实验中发现, 当高分子溶液浓度为 7%, 抽出速率大于 175 mm/min 小于 200 mm/min 时, 纤维的抽出速率与纺锤节大小呈现负相关的关系, 与经典纤维包覆法理论结果有所不同。为了进一步探究纺锤节的尺寸与集水效率之间的关系, Bai 等^[49]通过调节溶液浓度, 溶液表面张力和纤维拉出速率, 成功制备了具有不同纺锤节尺寸的仿蜘蛛丝纤维。通过对比平均纺锤节大小为 0, 0.03, 0.08 nL 和 0.12 nL 的 4 组仿生纤维集水能力实验发现, 纺锤节平均大小为 0.12 nL 的纤维能够在 12 s 里集水约 34 nL, 为最多, 并从各组集水曲线看出, 相比于具有小尺寸纺锤节的仿蜘蛛丝纤维, 具有较大纺锤节结构的仿蜘蛛丝纤维拥有更好的雾水收集能力。

另外, 液膜技术也属于瑞利不稳定性法中的一种^[50]。Bai 等将该技术应用于仿生纤维的大规模制

造。在制备中, 为避免重力诱导的液体流动, 将纤维水平固定在聚合物溶液储罐中, 两根毛细管作为导向器, 使纤维从中穿过, 并在一端与滚轴电机相连。当纤维被电机以一定的速度从高分子溶液中拉出时, 纤维表面被覆盖一层聚合物膜, 该膜在瑞利不稳定的作用下破碎成液滴状, 液滴凝固在纤维表面形成周期性纺锤节。随后, 该种材料的定向集水能力也得到了验证。这种方法对大规模制备具有集水能力的仿生纤维具有重要意义。

3.2.2 电纺学方法

3.2.2.1 同轴静电纺丝

同轴静电纺丝技术^[51]是一种非常可靠的人工仿生纤维制造方法。在电气化同轴射流中, 将电纺技术与电喷涂技术相结合, 可实现蜘蛛丝特殊结构的制备。Tian 的团队利用该方法, 采用低黏度的可喷涂外流体和高黏度的可纺内流体进行同轴喷射, 将亲水性聚乙二醇成功穿在疏水性聚苯乙烯纺丝上, 制备出仿蜘蛛丝结构纤维。与此同时, Zhao 的团队以聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和四氯化钛 (TiCl_4) 为原料, 采用电纺丝与电喷涂相结合的方法, 制备出具有纺锤节结构的仿蜘蛛丝纤维, 同样表现出良好的集水功能^[52]。这种制备仿生纤维的方法简单易操作, 能够连续快速的生产。但其对纤维的形态可控性差, 并且因为工作电压高, 所以功耗大、风险大。

3.2.2.2 湿组装静电纺丝

湿组装电纺技术^[53]是静电纺丝技术的改进。其生产装置和原纤维的制备工艺与静电纺丝法相同。与电纺丝不同的是, 湿法组装电纺丝产生的纤维表面被纳米碎片或纳米颗粒随机覆盖。然后, 将纤维放置在雾化气流中, 在给定的相对湿度下保持较长的湿润期。随后, 小水滴凝结表面的纳米颗粒或纳米碎片并相互接触, 凝聚成更大的水滴。在环境干燥后, 制备出一种“串珠”微纤维。通过控制湿度和湿润时间, 可以很容易地控制串珠纤维的体积和周期。

3.2.3 微流控法

3.2.3.1 基于乳状液的微流控

基于乳状液的微流控法^[54]是生产具有纺锤节结构纤维的通用方法, 因为这种方法生产过程简单易操作。微流控系统一般采用水包油乳液或水包气乳液。在一个典型的毛细管微流控装置中, 两个圆柱形毛细管通过微移液管拉出器逐渐变细, 形成注射和聚焦孔。毛细管尖端用细砂纸打磨到所需的直径。毛细管微流控装置是将玻璃载玻片、两根注射器针头和两根圆柱形玻璃毛细管共轴对准, 用 AB 胶粘接在正方形玻璃毛细管中制成的。该方法中, 微流控系统以液相为

连续相,气/油为分散相。所有流体通过注射器泵入毛细管微流控装置,所有气体通过气体控制器注入系统。分散相在连续相的剪切作用下形成液滴或气泡。液滴或气泡可以被连续相包裹。包裹液滴或气泡的连续相通过纺丝孔挤压成固化溶液,形成纺锤结微纤维。类似地,通过改变内相和外相的流量/气体压力,可以很容易地调整纤维直径、纺锤节结大小和两个结之间的距离。

3.2.3.2 气动阀微流控纺丝法

气动阀微流控纺丝法^[55]是一种模拟蜘蛛纺丝的工艺。实验装置由微流控芯片和数字控制器组成。微流控过程采用单独可控制的输入端来执行类似于蜘蛛丝剥落的过程。在每个进口通道中,一个阀门用于控制注入该通道的流体的体积。在气动阀的作用下,可以制备出一种具有调节直径和纺锤结尺寸的蜘蛛丝样微纤维。将高流速的海藻酸盐溶液注入一个简单的通道,然后将盐浸出,也可以制备出具有均匀间距的具有纳米孔纺锤结的微纤维。该方法的优点之一是可以制备成分可调、形貌和结构可控的微纤维。

4 结束语

目前,由于水污染和淡水资源缺乏等问题,水资源危机越来越受到广泛关注。可利用清洁水资源的分布不均匀,造成全世界超过二十亿人口生活在水资源紧张区域。生产淡水将是解决危机的第一步。虽然海水淡化和废水处理技术是一种有效的方法,但由于技术的适用性、简便性和成本效益等问题,使得一些地方无法使用这种成熟的技术。因此,从大自然获取灵感的仿生集水技术,是一种有效的、低成本的潜在替代方法。在这篇文章中,我们分别介绍了纳米布沙漠甲虫、仙人掌和蜘蛛丝三种生物的集水机理、微液滴在生物表面的运移规律以及相应仿生材料的制备过程。这些集水生物受到越来越多的关注,相应的仿生集水材料也在水资源短缺领域表现出巨大潜力,这对一些偏远和欠发达地区的淡水供应问题具有重要意义。

从大自然中获得创造灵感,我们生产制造了许多具有集水能力的功能材料。但需要指出的是,这些材料的制备和实验过程还都处于初级阶段,大部分材料的集水能力测试实验是在湿度大于60%的条件下进行的,而实际的干旱地区的湿度都在20%以下。所以,在未来的研究中,如何使材料能够在低湿度环境中实现集水应该被重点考虑。另外,除了解决低湿度问题,外部条件如风速、风向、温度以及磁场与集水效率之间的关系也需要进行理论论证。同时,仿生材料还

存在表面结构的易损坏失效、不稳固长久以及高成本问题。最后,现有的集水材料主要集中在二维和三维表面,未来应更多地关注三维材料。总的来说,仿生集水材料在解决干旱和偏远地区的缺水问题上,开辟了新的有效途径,在将来也会有更好的发展前景。

参考文献

- [1] HOEKSTRA A Y, WIEDMANN T O. Humanity's unsustainable environmental footprint [J]. *Science*, 2014, 344 (6188): 1114-1117.
- [2] HYBEL A M, GODSKESEN B, RYGAARD M. Selection of spatial scale for assessing impacts of groundwater-based water supply on freshwater resources [J]. *Journal of Environmental Management*, 2015, 160: 90-97.
- [3] CHATURVEDI N D, BANDYOPADHYAY S. Optimization of multiple freshwater resources in a flexible-schedule batch water network [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 125(14): 245-252.
- [4] GOHARI A, ESLAMIAN S, MIRCHI A, et al. Water transfer as a solution to water shortage: a fix that can backfire [J]. *Journal of Hydrology*, 2013, 491(1): 23-39.
- [5] GORJIAN S, GHOBADIAN B, HASHJIN T T, et al. Experimental performance evaluation of a stand-alone point-focus parabolic solar still [J]. *Desalination*, 2014, 352: 1-17.
- [6] 陶金. 世界水资源态势 [J]. *决策与信息*, 2012(10): 6-9.
TAO J. World water situation [J]. *Decision & Information*, 2012(10): 6-9.
- [7] 贾平, 罗凤歧. 世界淡水资源供求矛盾日益加剧 [J]. *当代世界*, 2009(4): 62-64.
JIA P, LUO F Q. The contradiction between supply and demand of fresh water resources in the world is becoming increasingly serious [J]. *Contemporary World*, 2009(4): 62-64.
- [8] MEYERS M A, CHEN P, LIN A Y, et al. Biological materials: structure and mechanical properties [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(1): 1-206.
- [9] 江雷. 从自然到仿生的超疏水纳米界面材料 [J]. *化工进展*, 2003, 22(12): 1258-1264.
JIANG L. Super-hydrophobic nanoscale interface materials: from natural to artificial [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2003, 22(12): 1258-1264.
- [10] PARKER A R, LAWRENCE C R. Water capture by a desert beetle [J]. *Nature*, 2001, 414(6859): 33-34.
- [11] ZHENG Y M, BAI H, HUANG Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk [J]. *Nature*, 2010, 463(7281): 640-643.
- [12] LOU S, GUO X, FAN T, et al. Butterflies: inspiration for solar cells and sunlight water-splitting catalysts [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9195-9216.
- [13] KLEMM O, SCHEMENAUER R S, LUMMERICH A, et al. Fog as a fresh-water resource: overview and perspectives [J]. *Ambio*, 2012, 41(3): 221-234.
- [14] GEYH M A, HEINE K. Several distinct wet periods since 420ka

- in the Namib desert inferred from U-series dates of speleothems [J]. *Quaternary Research*, 2014, 81(2): 381-391.
- [15] THICKETT S C, CHIARA N, HARRIS A T. Biomimetic surface coatings for atmospheric water capture prepared by dewetting of polymer films [J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(32): 3718-3722.
- [16] GÜNTER R, MOUSTAFA H, PASCAL D, et al. Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(10): 754-758.
- [17] NETO C, JACOBS K. Dynamics of hole growth in dewetting polystyrene films [J]. *Physica a Statistical Mechanics & Its Applications*, 2004, 339(1): 66-71.
- [18] HARNISH B, ROBINSON J T, PEI Z, et al. UV-cross-linked poly(vinylpyridine) thin films as reversibly responsive surfaces [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(16): 4092-4096.
- [19] THICKETT S C, ANDREW H, CHIARA N. Interplay between dewetting and layer inversion in poly(4-vinylpyridine)/polystyrene bilayers [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2010, 26(20): 15989-15999.
- [20] WANG Y C, ZHANG L B, WU J B, et al. A facile strategy for the fabrication of a bioinspired hydrophilic-superhydrophobic patterned surface for highly efficient fog-harvesting [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 18963-18969.
- [21] WANG B, ZHANG Y, LIANG W, et al. A simple route to transform normal hydrophilic cloth into a superhydrophobic-superhydrophilic hybrid surface [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 7845-7852.
- [22] HON K B, LI L, HUTCHINGS I M. Direct writing technology—advances and developments [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2008, 57(2): 601-620.
- [23] ZHANG L, WU J, HEDHILI M N, et al. Inkjet printing for direct micropatterning of superhydrophobic surface: toward biomimetic fog harvesting surfaces [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2844-2852.
- [24] HAO B, LIN W, JIE J, et al. Efficient water collection on integrative bioinspired surfaces with star-shaped wettability patterns [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(29): 5025-5030.
- [25] SUN J Z, BAO B, JIANG J K, et al. Facile fabrication of superhydrophilic-superhydrophobic patterned surface by inkjet printing sacrificial layer on superhydrophilic surface [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(37): 31470-31475.
- [26] ZHU H, GUO Z, LIU W. Biomimetic water-collecting materials inspired by nature [J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(20): 3863-3879.
- [27] JIE J, ZHENG Y, JIANG L. Bioinspired one-dimensional materials for directional liquid transport [J]. *Acc Chem Res*, 2014, 47(8): 2342-2352.
- [28] LORENCEAU É, QUÉRÉ D. Drops on a conical wire [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2004, 510: 29-45.
- [29] WENZEL R N. Resistance of solid surfaces to wetting by water [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [30] CHAUDHURY M K, WHITESIDES G M. How to make water run uphill [J]. *Science*, 1992, 256(5063): 1539-1541.
- [31] JU J, BAI H, ZHENG Y M, et al. A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus [J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1247-1247.
- [32] HENG X, XIANG M M, LU Z H, et al. Branched ZnO wire structures for water collection inspired by cacti [J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2014, 6(11): 8032-8041.
- [33] LI K, JU J, XUE Z X, et al. Structured cone arrays for continuous and effective collection of micron-sized oil droplets from water [J]. *Nature Communications*, 2013, 4(4): 2276-2282.
- [34] JU J, YAO X, YANG S, et al. Cactus stem inspired cone-arrayed surfaces for efficient fog collection [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 24(44): 6933-6938.
- [35] SUBBIAH T, BHAT G S, TOCK R W, et al. Electrospinning of nanofibers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 96(2): 557-569.
- [36] TAN S, HUANG X, WU B. Some fascinating phenomena in electrospinning processes and applications of electrospun nanofibers [J]. *Polymer International*, 2007, 56(11): 1330-1339.
- [37] BAI F, WU J T, GONG G M, et al. Biomimetic “cactus spine” with hierarchical groove structure for efficient fog collection [J]. *Advanced Science*, 2015, 2(7): 1500047.
- [38] MARTIN H, THOMAS S. Nanomaterial building blocks based on spider silk-oligonucleotide conjugates [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(2): 1342-1349.
- [39] COPELAND C G, BELL B E, CHRISTENSEN C D, et al. Development of a process for the spinning of synthetic spider silk [J]. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2015, 1(7): 577-584.
- [40] DOBLHOFER E, HEIDEBRECHT A, SCHEIBEL T. To spin or not to spin: spider silk fibers and more [J]. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2015, 99(22): 9361-9380.
- [41] 王曙东, 尹桂波, 张幼珠, 等. 静电纺 PLA 管状支架的结构及其生物力学性能 [J]. *材料工程*, 2008(10): 316-320.
- WANG S D, YIN G B, ZHANG Y Z, et al. Structure and biomechanical properties of electrospun PLA tubular scaffold [J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(10): 316-320.
- [42] DANIEL S, CHAUDHURY M K, CHEN J C. Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface [J]. *Science*, 2001, 291(5504): 633-636.
- [43] YANG J T, YANG Z H, CHEN C Y, et al. Conversion of surface energy and manipulation of a single droplet across micropatterned surfaces [J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2008, 24(17): 9889-9897.
- [44] WHITESIDES G M, CHAUDHURY M K. How to make water run uphill [J]. *Science*, 1992, 256(5063): 1539-1541.
- [45] CHEN Y, LI D, WANG T, et al. Orientation-induced effects of water harvesting on humps-on-strings of bioinspired fibers [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19978-19984.
- [46] SONG Y, LIU Y, JIANG H, et al. Bioinspired fabrication of one dimensional graphene fiber with collection of droplets application [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 12056-12065.
- [47] IL'ICHEV A T, TSYPKIN G G. Rayleigh-taylor instability of an interface in a nonwetable porous medium [J]. *Fluid Dynam-*

- ics, 2007, 42(1): 83-90.
- [48] TIAN X L, CHEN Y, ZHENG Y M, et al. Controlling water capture of bioinspired fibers with hump structures[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(46): 5459-5459.
- [49] BAI H, JU J, SUN R Z, et al. Controlled fabrication and water collection ability of bioinspired artificial spider silks[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(32): 3708-3711.
- [50] BAI H, SUN R, JU J, et al. Bioinspired fibers: large-scale fabrication of bioinspired fibers for directional water collection[J]. *Small*, 2011, 7(24): 3428.
- [51] DONG H, WANG N, WANG L, et al. Bioinspired electrospun knotted microfibers for fog harvesting[J]. *Chem Phys Chem*, 2012, 13(5): 1153-1156.
- [52] ZHAO L, SONG C, ZHANG M X, et al. Bioinspired hetero-structured bead-on-string fibers *via* controlling the wet-assembly of nanoparticles[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(73): 10651-10654.
- [53] SONG C, ZHAO L, ZHOU W B, et al. Bioinspired wet-assembly fibers: from nanofragments to microhumps on string in mist[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(25): 9465-9468.
- [54] HE X H, WANG W, LIU Y M, et al. Microfluidic fabrication of bio-inspired microfibers with controllable magnetic spindle-knots for 3d assembly and water collection[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(31): 17471-17481.
- [55] PENG Q F, SHAO H L, HU X C, et al. The development of fibers that mimic the core-sheath and spindle-knot morphology of artificial silk using microfluidic devices[J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2017, 302(10): 1700102.
-
- 基金项目:**国家自然科学基金资助项目(50772131); 国家“863”计划项目(2011AA322100); 教育部重点项目(106086); 中央高校基本科研业务费专项资助项目(2010YJ05)
- 收稿日期:**2018-12-15; **修订日期:**2019-06-21
- 通讯作者:**张增志(1965—), 男, 教授, 博士, 主要从事生态功能材料的研究与开发, 联系地址: 北京市海淀区学院路丁 11 号中国矿业大学(北京)生态功能材料研究所(100083), E-mail: z. zengzhi@163. com

(本文责编: 杨 雪)