

Janus 膜的制备及其应用研究进展

Research progress in preparation and application of Janus membranes

任宝娜^{1,2}, 皮浩弘^{1,2}, 谷英姝^{1,2}, 王 锐^{1,2}, 张秀芹^{1,2}, 吴 晶^{1,2}

(1 北京服装学院 材料科学与工程学院 北京市纺织纳米纤维
工程技术研究中心, 北京 100029; 2 北京服装学院 材料
科学与工程学院 服装材料研究开发与评价北京市
重点实验室, 北京 100029)

REN Bao-na^{1,2}, PI Hao-hong^{1,2}, GU Ying-shu^{1,2}, WANG Rui^{1,2},
ZHANG Xiu-qin^{1,2}, WU Jing^{1,2}

(1 Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, School
of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion
Technology, Beijing 100029, China; 2 Beijing Key Laboratory of
Clothing Materials R & D and Assessment, School of Materials
Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion
Technology, Beijing 100029, China)

摘要: 膜材料是现代分离技术和能源开发及利用的基础材料。其中, Janus(罗马双面神)膜由于其两侧的形貌结构或化学组成具有不对称性, 因此赋予 Janus 膜材料某些优于均相膜材料的独特性能。近年来, 随着人们对 Janus 膜认识、研究的深入以及应用领域的拓展和需求的提升, Janus 膜的设计、构筑及其在多领域中的应用研究受到材料科学家的广泛关注。基于此, 本文对 Janus 膜的常见类型及制备方法进行综述, 归纳并总结其在液体单向透过、油水分离及海水淡化等领域中的应用研究进展, 最后, 指出 Janus 膜在制备方法方面所面临的挑战, 如不同应用领域所需要的膜厚不同, 如何实现膜厚度的精确控制等, 并对 Janus 膜在油水分离、空气中雾水手机等应用中的发展趋势进行展望。

关键词: Janus 膜; 浸润性差异; 单向透过; 分离

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000530

中图分类号: O647; TB32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)07-0072-09

Abstract: Membrane is the basic material in the area of numerous modern separation and energy generation processes. Among various kinds of membranes, Janus membrane, the name of which comes from the ancient Roman mythology that the god exhibits two faces, exhibits superior properties to homogenous membranes by reason of its asymmetric morphology or chemical composition on its two sides. In recent years, with the further exploration and development of Janus membranes, the design, fabrication of Janus membranes and their application in many fields have attracted widespread attention. Herein, the common categories and fabrication of Janus membranes were reviewed. The progress of Janus membranes in unidirectional liquid penetration, oil-water separation and desalination was summarized. Finally, the current challenges in the preparation strategies of Janus membrane were pointed out, such as the different membrane thicknesses required in different application fields, how to achieve the accurate control of the thickness. Meanwhile, the development trend of Janus membrane in oil-water separation, fog collection was prospected.

Key words: Janus membrane; asymmetric wettability; unidirectional penetration; separation

Janus 膜是近年来膜研究领域一个新兴的概念, 它一般是指膜两侧具有形貌结构或化学组成不对称性

的膜材料, 即膜两侧呈形貌结构或化学组成的各向异性。这种非对称各向异性赋予 Janus 膜优于传统均相

膜的某些优异的物理、化学、生物等性能。基于其展现出的优异性能,科研工作者研究发现 Janus 膜在液体操纵^[1-3]、高效油水分离^[4-6]、界面传质^[7-8]等方面具有极大的应用潜力。近 5 年来,随着探索和研究的不断深入,使得 Janus 膜材料从制备方法、性质探究到应用拓展取得了较为迅速的发展。起初,对 Janus 膜的研究主要集中在其独特的驱动液体单向透过性能。近些年,相关研究逐渐过渡到如油水分离、空气中雾水收集、鼓风机、膜蒸馏^[9-13]等基础研究及实际应用领域。基于此,本文主要对近几年来关于 Janus 膜材料的设计、常见 Janus 膜材料的类型、构筑的研究进展进行综述,归纳总结 Janus 膜在液体单向透过、油水分离及海水淡化等领域中应用的研究进展,最后对其未来的应用及发展方向进行展望。

1 Janus 膜概述

1.1 Janus 膜的起源及发展

“Janus”一词最早来源于古希腊罗马神话中的两面神-Janus,此神具有朝向相对的两张脸,分别寓意回忆过去和展望未来。在材料科学领域,1985 年 Cho 等^[14]第一次报道了通过种子乳液聚合法制备的具有结构和组成不对称的聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯 Janus 粒子;1991 年 Gennes 在诺贝尔演讲中首次使用 Janus 来指代含有两种不同化学组成或性能的非对称结构^[15];此后 Janus 材料的设计、制备和性能的研究受到越来越多的关注。近 5 年来,随着科学家对 Janus 材料研发的不断深入,使得 Janus 材料所涵盖的范畴不断扩大。通常认为,材料表面的形貌结构或化学组成呈非中心对称的材料称之为 Janus 材料。迄今为止,已开发的 Janus 材料包括 Janus 粒子^[16-18]、Janus 薄片^[19-20]和 Janus 膜^[21-24]等。这其中,Janus 膜因其非对称结构或化学组成而赋予膜材料的某些独特和优异性能而受到广泛关注,成为膜材料和膜研究领域的新方向。

1.2 Janus 膜的结构

通过对现有研究报道的调研、总结和归纳^[25-28],可将 Janus 膜的结构表示为图 1。把性质各异(形貌结构差异或化学组成差异)的两层分别命名为 A 层和 B 层。根据 A 层和 B 层膜厚的不同,将 Janus 膜结构大体分为 3 类。当 A 层厚度比 B 层薄很多时称为 A-on-B Janus 膜(或 B 层比 A 层薄很多时称为 B-on-A Janus 膜)(图 1(a));当两层厚度相似时称为 A-B Janus 膜(图 1(b));当 Janus 膜逐渐从 A 层过渡到 B 层,即在整个膜厚度方向呈梯度过渡时称为 A-to-B Janus 膜(图 1(c))。

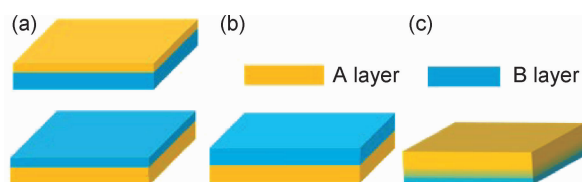


图 1 Janus 膜的 3 种类型

(a) A-on-B Janus 膜(或 B-on-A Janus 膜);

(b) A-B Janus 膜;(c) A-to-B Janus 膜

Fig. 1 Three categories of Janus membranes

(a) A-on-B Janus membrane(or B-on-A Janus membrane);

(b) A-B Janus membrane;(c) A-to-B Janus membrane

1.3 常见 Janus 膜的类型

目前,常见的 Janus 膜材料主要可分为两大类:一类是浸润性差异 Janus 膜^[2, 25];另一类是正电-负电 Janus 膜^[29]。

1.3.1 浸润性差异 Janus 膜

浸润性是固体表面的重要性质,是液体润湿材料表面能力的体现。材料表面浸润性由材料的微观结构和表面化学组成共同决定^[30]。通常情况下采用接触角(θ)的大小来衡量液体润湿材料表面的能力。当接触角 $\theta < 90^\circ$ 时,材料是亲液的;当接触角 $\theta > 90^\circ$ 时,材料是疏液的;当接触角 $\theta < 5^\circ$ 时,材料表现出超亲液性;当接触角 $150^\circ < \theta < 180^\circ$ 时,材料展现出超疏液性^[31-32]。浸润性差异 Janus 膜即在膜的两侧表现出非对称润湿性的一种膜。如图 2(a)所示,膜的其中一侧为超亲/亲液态,而另一侧为超疏/疏液态。自然界中生物体所展现出的独特现象一直以来都是科学家灵感的来源。观察自然界动、植物某种独特的现象,研究人员发现:水滴在荷叶表面呈椭球形状态,而且在任何方向上水滴均可自由滚动。因此,荷叶上的灰尘和污垢会很容易被露珠和雨水带走,最终实现荷叶表面的自清洁^[25];沙漠甲虫(Namib desert beetles)由于其背部具有图案化疏水、亲水区域,空气中微小水/雾滴在遇到甲虫背部突起时,会因突起的强亲水性被吸附在甲虫的背部,并逐渐与邻近的小水珠聚合,逐渐凝集为大水珠。随后大水珠从甲虫背部脱落,最终流入甲虫口中^[26]。这种奇特的背部结构使得沙漠甲虫能在干旱环境中维持生命体征。受自然界中生物体所表现出的奇特现象的启发,例如仿生荷叶及沙漠甲虫图案化等浸润性差异表面的构筑引起了科研工作者的广泛关注。Jiang 等^[33]以聚苯乙烯(PS)为原料制备了具有不同结构的 PS 纳米纤维膜,并研究了其浸润性;Wei 等^[34]以玻璃无纺布为基底对其进行预处理,由此赋予其超亲油性。随后利用静电喷雾技术来施加疏油层,最终实现了厚度方向上的不对称浸润性;Ge 等^[35]以

亲水改性后的聚丙烯腈(PAN)为原料结合静电纺丝和静电喷雾技术,成功在 PAN 纳米纤维膜表面构筑了仿荷叶表面的微米/纳米复合结构。

1.3.2 正电-负电 Janus 膜

除了浸润性差异 Janus 膜以外,膜两侧具有相反表面电荷的正电-负电 Janus 膜是另一类重要的 Janus 膜材料(图 2(b))。动、植物体内细胞膜是自然界中最典型的胞质带负电、胞外带正电的 Janus 膜结构,这种特殊结构能够促使细胞膜上的离子进行单向转运^[36]。受自然界中细胞膜离子运输现象的启发,越来越多的

电荷不对称 Janus 膜被研发出来并得到应用。其中,最早的电荷不对称 Janus 膜是由阴离子和阳离子交换膜组成的双极复合膜,每层只能选择性透过阴离子或阳离子^[37-39]。基于离子选择性运输的特性,Zhu 等^[29]通过将两种离子型聚合物巧妙组合,成功制备了孔隙率和表面电荷密度可调控的 3D Janus 多孔膜。该 Janus 膜在高盐的环境下呈现出阴离子选择性和离子电流整流的特性,在模拟海水/淡水盐差的条件下功率可达 2.66 W/m^2 ,在 500 倍浓度梯度下功率高达 5.1 W/m^2 。

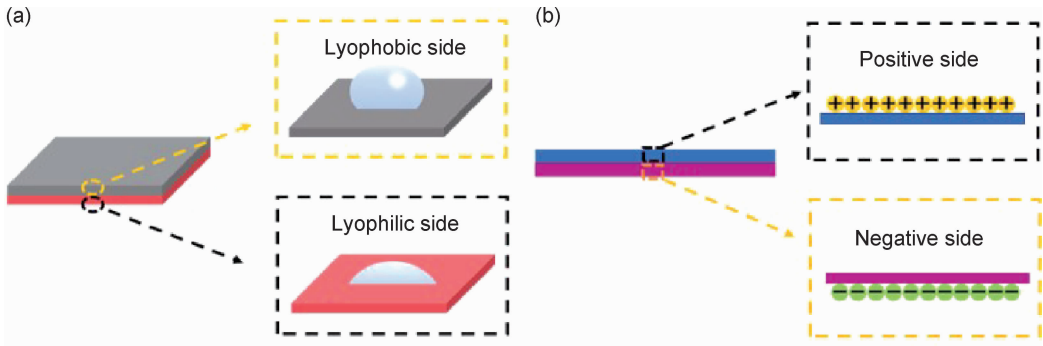


图 2 常见的两大类 Janus 膜示意图 (a)浸润性差异 Janus 膜;(b)正电-负电 Janus 膜

Fig. 2 Schematic diagram of two categories of Janus membranes

(a)Janus membranes with asymmetric wettability;(b)Janus membranes with asymmetric surface charges

2 Janus 膜的制备方法

通过对近几年来研究工作的总结与归纳,发现 Janus 膜的制备方法大体可分为两类:(1)“层-层”制

备法;(2)化学不对称修饰法。图 3(a),(b)分别对应上述两种分类,其中“层-层”制备法是指 Janus 膜的不对称结构是在膜的形成过程中得到的(图 3(a)),化学不对称修饰法则是通过对膜的两侧进行后修饰来实现

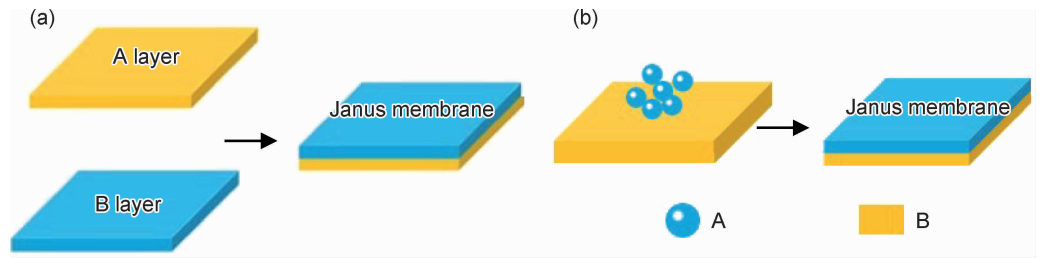


图 3 Janus 膜的制备 (a)“层-层”制备法;(b)化学不对称修饰法

Fig. 3 Fabrication of Janus membranes

(a)layer-by-layer;(b)chemical asymmetric modification

Janus 膜的构筑(图 3(b))。

2.1 “层-层”制备法

“层-层”制备法是获得 Janus 膜材料最简单的方法之一,它可以简要地概括为分别制备每一层膜,然后将两层膜进行组合,或是直接利用相分离法得到 Janus 膜的一种方法。Wu 等^[25]通过静电纺丝法先电纺亲水性聚乙烯醇(PVA)并对其进行化学交联(c-

PVA),之后再在其上电纺疏水性聚氨酯(PU),最终获得了法向非均匀润湿性的 Janus 膜。同样地,利用真空抽滤的方法先抽滤一层膜,随后再在其上抽滤一层浸润性相反的材料,最终将其剥离也可以得到 Janus 复合膜^[40]。需要注意的是,制备过程中应充分考虑两层膜的界面相容性,以保证所获 Janus 膜的稳定性。除此以外,通过在铸膜液中加入两种性质不同

的组分,在成膜过程中也可得到 Janus 膜结构。这主要是由于膜制备过程中不混溶组分的迁移或相分离所造成的。例如 Zhang 等^[41]利用相分离法制备了具有浸润性差异的 Janus 膜。他们以均苯三甲醛、亲水聚乙二醇-二胺和疏水烷烃-二胺为原料,利用氨基与羰基的可逆化学反应将三者连接在一起,形成一种动态溶液组分。之后将溶液浇铸到聚四氟乙烯模板表面。在动态分离过程中,亲水基团(蓝色部分)自发地向底层迁移,疏水基团(红色部分)则自发地向表层迁移,最终实现了浸润性差异 Janus 膜的构筑。通过相似的方法,Essalhi 等^[12]将疏水性表面修饰大分子(SMM)混合到聚醚酰亚胺溶液中,随后使用电动涂膜机将溶液浇铸至玻璃板上。在溶剂蒸发过程中,SMM 自发地迁移至聚合物/空气界面处,由此获得了厚度方向上具有浸润性差异的 Janus 膜。

2.2 化学不对称修饰法

化学不对称修饰法,即将膜以某种方式固定在两相界面或者一相的表面处,随后对其进行单面或双面的选择性修饰。化学不对称修饰法是获得 Janus 膜的另一类常用方法,因其能够实现 Janus 膜的可控制备而备受科研工作者的青睐。常用的化学不对称修饰法包括光化学改性法、单面沉积法等。

2.2.1 光化学改性法

光化学改性法即利用紫外光对材料表面进行改性从而赋予材料表面某些新的性能,如亲/疏水性、生物相容性、抗静电性等。下面将针对其在改性材料浸润性方面的研究进展进行综述,归纳并总结几种利用此法获得浸润性差异 Janus 膜的研究。

光强沿不透明薄膜逐渐衰弱的现象促使其能够在膜厚度方向上进行非均匀的光反应,利用此特性对膜进行单侧辐照可实现膜的不对称修饰。2010 年 Wang 等^[2]采用两步法制备了沿横截面方向具有浸润性差异的 Janus 膜,首先以十六烷基三甲氧基硅烷和 3-(三甲氧基硅基)-1-丙硫醇为原料合成了 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 杂化涂层,并将其浸涂在平纹聚酯织物(PET,厚度 520 mm)上,浸渍 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 涂层后聚酯织物表现出超疏水性。随后用紫外光(UV)照射织物,织物被辐照侧变为亲水性,未辐照侧保持超疏水态,最终在厚度方向形成从亲水到超疏水的浸润性梯度变化,且膜的润湿厚度可通过控制 UV 的照射时间来进行调控。进一步,该研究小组在 2015 年报道了一种新型 Janus 织物。他们将棉织物浸泡在氢氧化锌氨溶液中,成功在棉织物表面形成了 ZnO 棒。再利用浸涂法将氟化癸基多面体低聚硅倍半氧烷(FD-POSS)溶液涂于 ZnO 涂层织物上,通过 UV 照射 ZnO 和 FD-POSS/

FAS 涂层织物一侧(后文称为“前表面”)。实验发现,紫外照射后织物“前表面”的润湿性由疏油性转化为亲油性,另一侧仍保持疏油性,由此获得了亲油/疏油 Janus 膜^[42]。Wang 等^[43]利用光交联法制备了 Janus 膜。他们将棉织物膜浸入由疏水性嵌段(PDMS,聚二甲基硅氧烷)和交联性嵌段(PCEA,聚 2-肉桂氧酰基乙基丙烯酸酯)组成的沉积溶液中,随后将织物暴露在紫外光照射下进行交联,用溶剂将未反应的共聚物清洗干净。再将亲水性 PDMAEMA(N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯)接枝到无共聚物侧,实现棉织物的不对称润湿性修饰从而得到 Janus 膜。与紫外光照射法相似,利用等离子体处理法^[27]也能得到浸润性差异 Janus 膜,且该方法是疏水织物单侧亲水改性的有效方法之一。

然而,在湿法改性过程中毛细管效应往往会导致改性液渗透至膜孔,使膜被完全改性,难以实现膜的单侧改性。为了解决此问题,Liu 等^[43]用叶片涂布机将高黏度含氟聚合物泡沫涂在织物表面。由于含氟聚合物的高黏性(1800~2200 mPa·s),含氟聚合物只能附着在织物表面而不会渗透到孔洞内。当其干燥固化后,在棉织物内部便会形成具有浸润性梯度的棉纤维,而棉织物底面则保持了原有的亲水性,最终获得双面具有相反浸润性(疏水/亲水)的 Janus 膜。

2.2.2 单侧沉积法

单侧沉积法即利用化合物能够在材料表面发生沉淀反应的特性,反应发生后在材料表面会形成一层或多层“包膜”或“包覆”,以达到改善材料表面性质的方法。因此通过该方法可以实现膜的化学不对称修饰,得到具有浸润性差异的 Janus 膜。

海洋生物贻贝能够黏附在各种材料的表面主要依赖于其分泌的具有超强黏附性能的蛋白质。受这一现象的启发,研究人员发现聚多巴胺(PDA)具有类似于贻贝黏附蛋白的结构和超强的黏附性能。因此 PDA 在材料表面改性方面具有极大的应用前景。Yang 等^[10]利用单侧沉积法成功制备了 Janus 膜,他们选取聚丙烯(PP)作为疏水基质,将其漂浮在多巴胺/聚乙烯亚胺(DA/PEI)溶液中。由于自身的疏水性,PP 会稳定地漂浮在空气/水界面处,DA/PEI 则沉积在与其相接触的 PP 侧,实现 PP 表面的单侧亲水改性,从而获得了纤维膜厚度方向具有浸润性差异的微/纳米 Janus 膜。此外,利用金属化合物的沉积来实现材料表面修饰方面也有相关报道。例如 Waldman 等^[44]首次通过原子层沉积技术(将物质以单原子膜的形式一层一层镀在基底表面的技术)将亲水金属氧化物单侧沉积在疏水聚丙烯聚合物膜上,最终获得具有浸润性差异的 Janus 膜。

2.3 其他制备方法

Gu 等^[45]报道了一种 Janus 聚合物/碳纳米管 (CNTs)复合膜。他们通过自引发的光接枝技术首先将疏水聚苯乙烯(PS)接枝到 CNTs 膜的一侧,随后将亲水聚 N, N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酯 (PDMAEMA)接枝到 CNTs 的另一侧,由此成功制备了两面具有相反浸润性的 Janus 膜。Zhang 等^[46]采用扩散控制化学沉淀法制备了羟基磷灰石 (HAP)矿化聚偏氟乙烯 (PVDF)Janus 膜。他们先利用氨诱导相转化法制备了具有微球结构的原始超疏水 PVDF 膜(厚度为 100 μm ,孔径为 100 nm),之后将超疏水 PVDF 膜夹在装有 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液(上玻璃管)和 Na_3PO_4 水溶液(下玻璃管)的两个玻璃管之间,将整个实验装置置于 70 $^\circ\text{C}$ 的热水浴中。在化学沉淀过程中, Ca^{2+} 沿 PVDF 膜向下扩散, PO_4^{3-} 沿 PVDF 膜向上扩散。当两种离子接触后,针状 HAP 纳米晶便选择性聚集在超疏水 PVDF 膜的底部,实现厚度方向浸润性梯度的构筑,从而得到了亲/疏水 Janus 膜。Yin 等^[47]采用飞秒激光单面直写技术制备了 Janus 泡沫铜。具体实验过程是用飞秒激光处理泡沫铜,经激光处理后的铜表面会产生大面积的微/纳米复合结构。此结构使铜表面由疏水转变为超亲水,而未处理的部分则保持原有的疏水性,从而制备出两侧呈现浸润性差异的 Janus 泡沫铜。Zhu 等^[29]将聚芳醚酮离子聚合物与含吡啶侧基聚醚砜离子聚合物巧妙结合,利用旋

涂、相分离等手段制备了可精确调控表面电荷密度和孔隙率的 3D Janus 多孔膜。

综上所述,Janus 膜的制备方法多种多样。在上述两类制备方法中,利用静电纺丝技术“层-层”制备(或“逐层”制备)Janus 膜的方法具有便捷、高效的优势,但所得 Janus 膜两层膜之间的界面结合性是亟须解决的问题;另一类方法,化学不对称修饰法已经发展较为成熟,在近几年被广泛应用于 Janus 膜的制备。同时此类方法也在不断地改进与创新,以获得高产量、高稳定性以及多功能化的 Janus 膜材料。

3 Janus 膜的应用

起初,科学家对 Janus 膜的研究主要集中在其独特的驱动液体单向透过性能方面^[2,25]。近年来,随着研究的不断深入,Janus 膜的应用领域已逐渐扩展到液体操纵、油水分离以及雾收集^[1-3]等领域。本文主要针对其在液体单向透过、油水分离及海水淡化等方面的研究进展进行综述。

3.1 液体单向透过

受自然界中细胞膜液体单向运输^[48]的启发,科研工作者发现在材料表面构筑微观结构^[49-51]或改变材料表面的化学组成^[52-54]能够使材料对液体产生浸润性差异,这种浸润性差异导致液体单向透过现象的发生,如图 4 所示^[2,55]。2010 年 Wang 等^[2]首次发现纤维膜厚

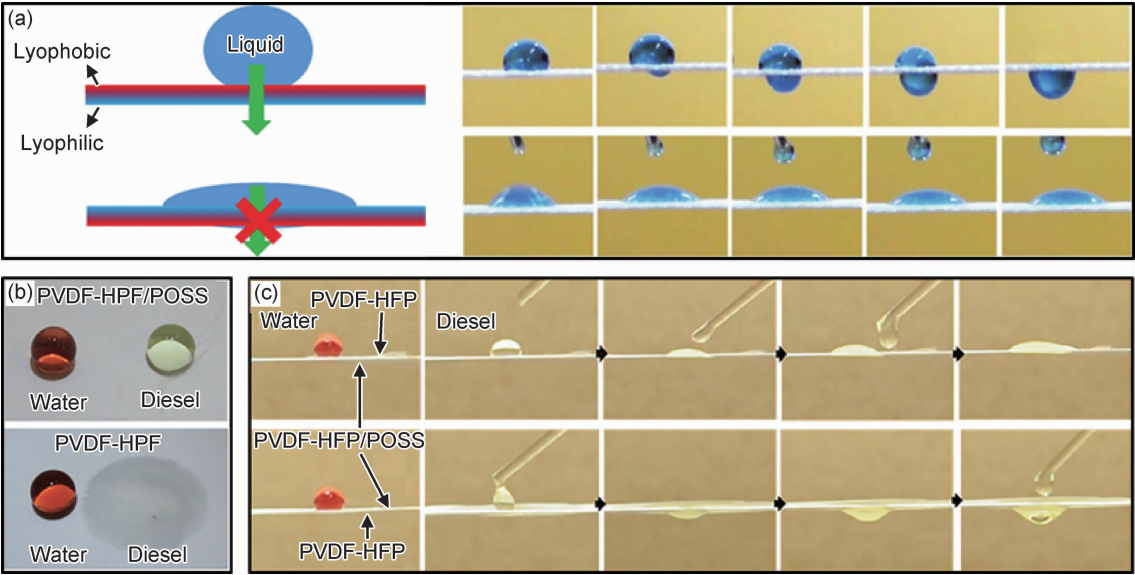


图 4 液体单向透过 (a)水滴在 Janus 膜上定向从疏水侧转移到亲水侧^[2];(b)水和柴油在单层电纺膜上的浸润性行为^[55];
(c)水滴在双面膜上的浸润性行为 and 柴油滴通过双面膜的定向运输过程^[55]

Fig. 4 Unidirectional liquid transport (a)water droplets transfer directionally from the hydrophobic side to the hydrophilic side on the Janus membrane^[2];(b)wetting behavior of water and diesel oil on a single electrospun membrane^[55];(c)wetting behavior of water droplets on the double-side membrane and the directional transport of diesel droplets through the double-sided membrane^[55]

度方向浸润性梯度的变化导致了水的单向透过。他们利用单侧紫外光(UV)照射法制备了厚度方向上具有浸润性差异的 Janus 织物。如图 4(a)所示,当水滴滴到经 UV 照射的亲水侧时,水滴会迅速扩散,但不能穿透整个膜;而当水滴滴在未经 UV 照射的超疏水侧时,水滴会快速地从超疏水侧渗透到亲水侧,实现了水的单向输运。进一步,在纤维膜定向输水的基础之上,Wang 等^[55]发现纤维膜对油也具有类似的输运能力,他们制备了疏水-疏油(PVDF-HFP/POSS)/疏水-亲油(PVDF-HFP)双层纳米纤维膜。当在 PVDF-HFP/POSS 单层纤维膜上滴加水滴和柴油时,两种液体都以球形状态稳定存在;在 PVDF-HFP 纤维膜上滴加水滴和柴油时,水滴能稳定存在,而柴油则迅速扩散到纤维层基质中(图 4(b))。在双层膜两侧分别滴加水滴和柴油时,水滴在两侧都稳定保持球形状态;柴油在 PVDF-HFP 侧仅扩散到表层不会穿透膜,而在 PVDF-HFP/POSS 侧则快速透过双层膜,如图 4(c)所示。因此,疏水-疏油/疏水-亲油纤维膜对油具有相似的定向运输行为。

3.2 油水分离

日益增长的环境污染问题使油水分离得到越来越多的关注。受自然界中动、植物体超浸润现象的启发,具有超润湿性能的材料已成为油水分离的良好候选者^[56]。油水分离主要可分为不混溶油水混合物的分离和乳化油/水混合物的分离两大类^[57]。

针对第一种类型的油水混合物分离,Wang 等^[55]通过电纺聚偏二氟乙烯-六氟丙烯(PVDF-HFP)、氟化烷基硅烷(FAS)和含有良好分散性的氟化葵基多面体低聚硅倍半氧烷(FD-POSS),制备出了具有单向透油的疏油/亲油双层纳米纤维膜。其中 PVDF-HFP 层为超疏水/亲油,而 PVDF-HFP/POSS 层为超疏水/超疏油。将油水混合物滴加在 PVDF-HFP/POSS 侧时,油会快速透过双层膜,水则被超疏水屏障阻止而未能透过膜,最终达到油水分离目的。Yao 等^[6]利用润湿性不同的经纱和纬纱,设计并制备了一种 Janus 织物。此织物的其中一侧具有超疏水性,另一侧具有超亲水性。当正庚烷/水的混合物缓慢倒入夹有 Janus 膜(膜的超亲水性表面朝上)的试管中时,水在接触织物后会快速透过织物,而水膜的存在则阻止了正庚烷透过 Janus 双层织物,由此实现了油/水混合物的有效分离。

与不混溶油水混合物的分离相比,水包油乳液或油包水乳液的分离相对困难。Gu 等^[45]报道了一种具有良好油/水选择性的 PS-CNTs-PDMAEMA 复合 Janus 膜。其中 PS 侧是疏水的,PDMAEMA 侧是亲

水的。对于水包油乳液,将亲水侧暴露于进料液,水能够透过 Janus 膜而油被阻挡;将膜翻转后能够实现油包水乳液的分离。Wang 等^[4]以亲水聚胺和超疏水聚二甲硅氧烷为原料,制备了浸润性差异 Janus 膜。当水包油乳液滴加到 Janus 膜的亲水侧时,聚胺亲水层会使水包油乳液破乳,促进油滴透过整个膜。而由于超疏水屏障的存在,水可以润湿亲水表面但不能渗透到整个膜中,最终实现了水包油乳液的分离。

此外,Janus 膜也可用于油下水混合物的分离。Tian 等^[27]在亲水棉膜上制备了疏水薄层。当疏水侧暴露在混合溶液中时,水滴能透过薄膜,而油滴不能透过,由此达到了油水分离的目的。Yang 等^[10]利用 PDA 和 $C_{18}NH_2$ 单侧疏水改性亲水棉织物获得的 Janus 织物也实现了相同的效果,这为油水分离提供了一个全新的思路。

3.3 海水淡化

水资源匮乏以及水污染问题是人类社会可持续发展的重要阻碍之一。因而,开发一种高效、便捷的水处理技术一直是一个热门的研究课题。膜分离技术因其低污染、低能耗等优势被广泛应用于水的净化以及海水淡化等领域中。Zhou 等^[58]通过静电纺丝法在超亲水醋酸纤维膜表面构筑了疏水聚偏氟乙烯纳米纤维层,获得了浸润性差异 Janus 微孔膜。在渗透压的作用下,原料液中的水分子定向地从 Janus 膜亲水侧运动到疏水侧,而汲取液中的盐离子则被有效阻隔;当 Janus 膜的朝向相反时,原料液中的水分子的运动受到限制。同时,实验发现疏水层厚度影响水渗透通量和反向盐通量。降低 PVDF 疏水层厚度,水渗透通量和反向盐通量均相应提高。当运行 2 h 后,Janus 膜的疏水空气层被浸润破坏,水通量会迅速下降而反向盐通量则急剧上升。将 Janus 膜干燥后,水渗透通量和反向盐通量基本得到完全恢复,因此该 Janus 具有多次循环稳定性。在此基础上,Zhou 等^[59]采用相转化法制备了超亲水 PVDF 微孔膜,并在其上负载了超疏水氟化二氧化硅纳米粒子,成功获得了 Janus 膜(PVDF/F-SiO₂)。此 Janus 多孔膜同样可实现水分子的单向传输,且展现出了前所未有的水渗透性能(渗透系数达为 $2.2 \times 10^{-5} \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ hPa})$)和反向盐排斥(比盐通量为 0.007 g/L),远远超过现有的薄膜复合膜(TFC)。这一发现表明 Janus 膜在生物流体控制、废水处理以及海水淡化等领域具有极大的应用前景。

3.4 其他应用

空气中雾水收集是沙漠地区产生淡水的一项新兴技术,它可通过操纵表面润湿性(例如疏水性/亲水性图案)或构建特殊微结构(例如受蜘蛛丝启发的纤维和

仙人掌启发的锥体)来实现。Cao等^[13]通过在亲水性棉上制备疏水性铜网,构建了一种有效的雾收集系统。结果表明,复合系统的性能优于亲水性棉和疏水性棉,Janus系统出水量约为亲水棉的2.2倍,为疏水棉的1.3倍。

随着界面太阳能蒸汽发电技术的发展,太阳能直接脱盐技术因其成本低、环境友好的优势被认为是一种很有潜力的技术。Xu等^[60]通过顺序静电纺丝法制备了一种具有相反化学性质和功能的Janus结构,首次证明Janus吸收器可实现太阳能脱盐。此外,仿生离子通道是Janus膜的另一个重要应用。Zhang等^[61]开发了一系列两端电荷相反的非对称通道,他们在通道两端分别接枝了聚乙烯吡啶(PVP)和聚丙烯酸(PAA)。当pH值低于5.2(开放态)时,PVP链呈现出膨胀、亲水、带正电荷的状态;当pH值高于5.2(关闭态)时,PVP链体现为折叠、疏水、中性的状态。同样,PAA链在其 pK_a 为4.7(开放态)以上时呈膨胀、亲水、负电荷的状态,在 pK_a 为4.7(开放态)以下时呈质子化状态(关闭态)。因此,通过改变通道两端的pH值,可以得到开-开、开-闭、闭-开、闭-闭4种不同的状态,这种通道在电场的作用下可实现离子的单向输运。同时,研究者对Janus膜在反重力输水^[62]和多用途分离^[63]等方面的应用也进行了探索与研究。

近几年,Janus膜的应用得到了迅速的发展。但截至目前,在液体分离方面的应用研究仍存在着未解决的难题。如将Janus膜应用于油水分离过程中时,疏水侧朝向进料液,疏水膜的表面容易被污染;而亲水侧朝向进料液,液体透过膜的跨膜压力相对较高。这可能会导致液体分离效率的降低,难以实现低成本、高效率的液体分离。此外,亲水层和疏水层的厚度比也是影响液体分离效率的一个重要因素。Janus膜的应用研究引起了国内外学者的广泛关注,实现液体的高效分离将是我国乃至世界的发展目标。

4 结束语

由于对Janus膜材料的研究在近五年才兴起,现有的相关研究和应用依然处于初级探索阶段,理论研究、膜材料的制备及实际应用等方面仍然面临一系列挑战。对Janus膜的研究可以从以下几个方面进行探索与研究:首先,在制备过程中膜的厚度难以得到精确的控制,而膜的厚度对分离效率具有十分重要的作用,不同领域所需要的膜厚度有所不同。如去乳化过程中,为了减小乳液流经膜时的阻力需要具有薄亲水层的亲/疏水Janus膜;而雾收集过程中,则需要具

有厚亲水层的亲/疏水Janus膜以提高雾的收集效率。故如何实现膜厚度的精确控制需要科研工作者们进一步探究。其次,目前现有的Janus膜的制备方法主要有两大类:一是将具有两种不同性质的膜结合在一起;二是对已有的膜材料进行修饰。但这两种方法都难以实现Janus膜结构、润湿性、表面电荷以及孔隙度等的可控调节,因此需要探索并开发出一种制备Janus膜的新策略。最后,虽然近5年Janus膜材料在诸如油水分离、水收集等方面的应用取得了一定的突破,但依然存在大量亟待解决的问题,后续仍需进行不断探索以开发新的应用。经过科学家的共同努力,相信在不久的将来,Janus膜材料将会得到更加广阔的应用和前景,为膜材料科学开辟一个全新的思路。

参考文献

- [1] WANG Z X, YANG X B, CHENG Z J, et al. Simply realizing "water diode" Janus membranes for multifunctional smart applications[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(4):701-708.
- [2] WANG H X, DING J, DAI L M, et al. Directional water-transfer through fabrics induced by asymmetric wettability[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(37):7938-7940.
- [3] LI T T, FU L, SHAO F Z, et al. Janus PVDF membrane with extremely opposite wetting surfaces *via* one single step unidirectional segregation strategy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(29):24947-24954.
- [4] WANG Z J, WANG Y, LIU G J. Rapid and efficient separation of oil from oil-in-water emulsions using a Janus cotton fabric[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(4):1313-1316.
- [5] YANG X B, SUN H G, PAI A, et al. Biomimetic silicification on membrane surface for highly-efficient treatments of both oil-in-water emulsion and protein wastewater[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(35):29982-29991.
- [6] YAO C J, LUO M Y, WANG H L, et al. Asymmetric wetting Janus fabrics with double-woven structure for oil/water separation[J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(7):5942-5951.
- [7] HOU J W, JI C, DONG G X, et al. Biocatalytic Janus membranes for CO₂ removal utilizing carbonic anhydrase[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2015, 3(33):17032-17041.
- [8] LI Y J, ZHANG H C, XU T H, et al. Under-water superaerophobic pine-shaped Pt nanoarray electrode for ultrahigh-performance hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(11):1737-1744.
- [9] NEINHUIS W B. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces[J]. *Planta*, 1997, 202(1):1-8.
- [10] YANG H C, HOU J W, WAN L S, et al. Janus membranes with asymmetric wettability for fine bubble aeration[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2016, 3(9):1500774-1500778.
- [11] PARKER A R, LAWRENCE C R. Water capture by a desert beetle[J]. *Nature*, 2001, 414(6859):33-34.
- [12] ESSALHI M, KHAYET M. Surface segregation of fluorinated

- modifying macromolecule for hydrophobic/hydrophilic membrane preparation and application in air gap and direct contact membrane distillation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 417/418(11):163-173.
- [13] CAO M Y, XIAO J S, YU C M, et al. Hydrophobic/hydrophilic cooperative Janus system for enhancement of fog collection[J]. *Small*, 2015, 11(34):4379-4384.
- [14] CHO I, LEE K. Morphology of latex particles formed by poly(methyl methacrylate)-seeded emulsion polymerization of styrene[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1985, 30(5):1903-1926.
- [15] GENNES P G D. Soft matter (Nobel lecture) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1992, 31(7):842-845.
- [16] MIHALI V, HONCIUC A. Semiconductive materials with tunable electrical resistance and surface polarity obtained by asymmetric functionalization of Janus nanoparticles[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2017, 4(23):1700914-1700924.
- [17] XIE Q G, DAVIES G B, HARTING J, et al. Direct assembly of magnetic Janus particles at a droplet interface[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(11):11232-11239.
- [18] WU D L, BINKS B P, HONCIUC A, et al. Modeling the interfacial energy of surfactant-free amphiphilic Janus nanoparticles from phase inversion in pickering emulsions[J]. *Langmuir*, 2018, 34(3):1225-1233.
- [19] LUO D, WANG F, VU B, et al. Synthesis of graphene-based amphiphilic Janus nanosheets *via* manipulation of hydrogen bonding[J]. *Carbon*, 2018, 126:105-110.
- [20] MENG Q B, YANG P, FENG T Y, et al. Phosphomolybdic acid-responsive pickering emulsions stabilized by ionic liquid functionalized Janus nanosheets[J]. *Journal of Colloid Interface Science*, 2017, 507:74-82.
- [21] REN F F, LI G Q, ZHANG Z, et al. A single-layer Janus membrane with dual gradient conical micropore arrays for self-driving fog collection[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2017, 5(35):18403-18408.
- [22] HUANG Y X, WANG Z X, JIN J, et al. Novel Janus membrane for membrane distillation with simultaneous fouling and wetting resistance[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(22):13304-13310.
- [23] WU M B, YANG H C, WANG J J, et al. Janus membranes with opposing surface wettability enabling oil-to-water and water-to-oil emulsification[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6):5062-5066.
- [24] YANG H C, HOU J W, CHEN V, et al. Janus Membranes: exploring duality for advanced separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(43):13398-13407.
- [25] WU J, WANG N, WANG L, et al. Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning[J]. *Soft Matter*, 2012, 8(22):5996-5999.
- [26] ZHANG J C, YANG Y, ZHANG Z C, et al. Biomimetic multifunctional nanochannels based on the asymmetric wettability of heterogeneous nanowire membranes[J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(7):1071-1075.
- [27] TIAN X L, JIN H, SAINIO J, et al. Droplet and fluid gating by biomimetic Janus membranes[J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(38):6023-6028.
- [28] HAN D, XIAO P, GU J C, et al. Polymer brush functionalized Janus graphene oxide/chitosan hybrid membranes[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(43):22759-22762.
- [29] ZHU X B, HAO J R, BAO B, et al. Unique ion rectification in hypersaline environment: a high-performance and sustainable power generator system[J]. *Science Advances*, 2018, 4(10):1665.
- [30] 钱斯文, 吴文健, 王建方, 等. 仿生超疏水表面研究进展[J]. *材料工程*, 2006 (增刊 1):482-484.
- QIAN S W, WU W J, WANG J F, et al. Research advanced of bioinspired superhydrophobic surface[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006 (Suppl 1):482-484.
- [31] 杜晨光, 夏帆, 王树涛, 等. 仿生智能浸润性表面研究的新进展[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(3):421-431.
- DU C G, XIA F, WANG S T, et al. Advances in bioinspired smart surfaces with special wettability[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(3):421-431.
- [32] 吴晶, 李从举. 润湿性梯度材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2016(6):52-54.
- WU J, LI C J. Process in wettability gradient material[J]. *New Chemical Materials*, 2016(6):52-54.
- [33] JIANG L, ZHAO Y, ZHAI J. A lotus-leaf-like superhydrophobic surface: a porous microsphere/nanofiber composite film prepared by electrohydrodynamics[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(33):4338-4341.
- [34] WEI X, ZHOU H, CHEN F, et al. High-efficiency low-resistance oil-mist coalescence filtration using fibrous filters with thickness-direction asymmetric wettability[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(1):1806302-1806309.
- [35] GE J L, ZONG D D, JIN Q, et al. Biomimetic and superwetttable nanofibrous skins for highly efficient separation of oil-in-water emulsions[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(10):1705051-1705060.
- [36] YEUNG T, GILBERT G E, SHI J L, et al. Membrane phosphatidylserine regulates surface charge and protein localization[J]. *Science*, 2008, 319(5860):210-213.
- [37] SHEN C, WYCISK R, PINTAURO P N. High performance electrospun bipolar membrane with a 3D junction[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(6):1435-1442.
- [38] STRATHMANN H, KROL J J, RAPP H J, et al. Limiting current density and water dissociation in bipolar membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1997, 125(1):123-142.
- [39] HARNISCH F, SCHRÖDER U, SCHOLZ F. The suitability of monopolar and bipolar ion exchange membranes as separators for biological fuel cells[J]. *Environment Science & Technology*, 2008, 42(5):1740-1746.
- [40] HU L, GAO S J, ZHU Y Z, et al. An ultrathin bilayer membrane with asymmetric wettability for pressure responsive oil/water emulsion separation[J]. *Journal of Materials Chemistry: A*, 2015, 3(46):23477-23482.

- [41] ZHANG Y, BARBOIUN M. Dynameric asymmetric membranes for directional water transport[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(88):15925-15927.
- [42] WANG H X, ZHOU H, YANG W D, et al. Selective, spontaneous one-way oil-transport fabrics and their novel use for gauging liquid surface tension[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(41):22874-22880.
- [43] LIU Y Y, XIN J H, CHOI C H. Cotton fabrics with single-faced superhydrophobicity[J]. *Langmuir*, 2012, 28(50):17426-17434.
- [44] WALDMAN R Z, YANG H C, MANDIA D J, et al. Janus membranes *via* diffusion-controlled atomic layer deposition[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2018, 5(15):1800658-1800668.
- [45] GU J C, XIAO P, CHEN J, et al. Janus polymer/carbon nanotube hybrid membranes for oil/water separation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(18):16204-16209.
- [46] ZHANG W B, HU L, CHEN H M, et al. Mineralized growth of Janus membrane with asymmetric wetting property for fast separation of a trace of blood[J]. *Journal of Materials Chemistry, B*, 2017, 5(25):4876-4882.
- [47] YIN K, YANG S, DONG X R, et al. Ultrafast achievement of a superhydrophilic/hydrophobic Janus foam by femtosecond laser ablation for directional water transport and efficient fog harvesting[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(37):31433-31440.
- [48] GROOT B L D, GRUBMÜLLER H. Water permeation across biological membranes: mechanism and dynamics of aquaporin-1 and GlpF[J]. *Science*, 2001, 294(5550):2353-2357.
- [49] ZHENG Y M, BAI H, HUANG Z B, et al. Directional water collection on wetted spider silk[J]. *Nature*, 2010, 463(7281):640-643.
- [50] YU Z W, YUN F F, WANG Y Q, et al. Desert beetle-inspired superwetable patterned surfaces for water harvesting [J]. *Small*, 2017, 13(36):1701403-1701408.
- [51] HOU Y M, YU M, CHEN X M, et al. Recurrent filmwise and dropwise condensation on a beetle mimetic surface [J]. *ACS Nano*, 2015, 9(1):71-81.
- [52] FUKUSHIMA H, SEKI S, NISHIKAWA T, et al. Microstructure, wettability, and thermal stability of semifluorinated self-assembled monolayers (SAMs) on gold[J]. *The Journal of Physical Chemistry, B*, 2000, 104(31):7417-7423.
- [53] HUI M H, BLUNT M J. Effects of wettability on three-phase flow in porous media[J]. *Journal of Physical Chemistry, B*, 2000, 104(104):3833-3845.
- [54] DOUKKALI M, GAUTHIER E, PATEL R B, et al. Modifying the wettability of nitramine explosives using anionic, cationic and nonionic surfactants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(10):1185-1190.
- [55] WANG H X, ZHOU H, NIU H, et al. Dual-layer superamphiphobic/superhydrophobic-oleophilic nanofibrous membranes with unidirectional oil-transport ability and strengthened oil-water separation performance[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2015, 2(4):1400506-1400512.
- [56] XUE Z X, CAO Y Z, LIU N, et al. Special wettable materials for oil/water separation[J]. *Journal of Materials Chemistry, A*, 2014, 2(8):2445-2460.
- [57] 罗晓民,魏梦媛,曹敏. 耐腐蚀超疏水铜网的制备及其在油水分离中的应用[J]. *材料工程*, 2018, 46(5):92-98.
LUO X M, WEI M Y, CAO M. Preparation of superhydrophobic Cu mesh with corrosion resistance and applications in oil-water separation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2018, 46(5):92-98.
- [58] ZHOU S H, LIU F, WANG J Q, et al. Janus membrane with unparalleled forward osmosis performance[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2019, 6(2):79-85.
- [59] ZHOU S H, XIONG Z, LIU F, et al. Novel Janus membrane with unprecedented osmosis transport performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(2):632-638.
- [60] XU W C, HU X Z, ZHUANG S D, et al. Flexible and salt resistant Janus absorbers by electrospinning for stable and efficient solar desalination [J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14):1702884-1702890.
- [61] ZHANG H C, HOU X, ZENG L, et al. Bioinspired artificial single ion pump[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(43):16102-16110.
- [62] CAO M Y, LI K, DONG Z C, et al. Superhydrophobic “pump”: continuous and spontaneous antigravity water delivery [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(26):4114-4119.
- [63] GAO C R, SUN Z X, LI K, et al. Integrated oil separation and water purification by a double-layer TiO₂-based mesh[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(4):1147-1151.

基金项目:国家自然科学基金青年项目(21503005);北京市“青年拔尖人才”项目(CIT&TCD201904058);北京市长城学者培育计划(CIT&TCD20180321);北京服装学院高水平教师队伍建设“青年拔尖人才培养”项目(BIFTBJ201806)

收稿日期:2019-06-03;**修订日期:**2019-09-15

通讯作者:吴晶(1984—),女,副研究员,博士,主要从事特殊浸润性功能化纳米纤维膜的研究及应用,联系地址:北京市朝阳区樱花东街甲2号北京服装学院材料科学与工程学院(100029),E-mail: a. wujing@163.com

(本文责编:解 宏)