

# 超浸润油水分离膜及其研究进展

景境<sup>1</sup>, 刘战剑<sup>1</sup>, 张曦光<sup>1</sup>, 任丽娜<sup>1</sup>, 汪怀远<sup>1,2</sup>

(1.东北石油大学 化学化工学院, 黑龙江 大庆 163318; 2.天津大学 化工学院, 天津 300350)

**摘要:** 受到自然界中动植物表面超疏水/超亲水特性的启发, 仿生超浸润膜材料作为一种新兴的油水分离材料引起了科研人员的广泛关注。首先通过对影响膜材料表面润湿性的基础模型进行分析, 包括 Young 方程、Wenzel 模型和 Cassie 模型, 总结了制备超浸润膜材料需要调控的 2 个关键因素——表面张力和纳微多级结构。其次, 对比分析了不同类型超浸润膜的油水分离过程, 概述了超浸润油水分离膜的技术优势, 包括油水选择性好、分离效率高、操作简单、能耗低等。揭示了常见超浸润膜对稳定油水乳液的分离机理, 即基于膜孔径小于乳液尺寸的筛分效应; 通过膜材料对油水截然相反的浸润性实现界面破乳和选择性分离。在此基础上, 重点综述了近年来常见超浸润油水分离膜的研究进展, 其中包括超疏水/超亲油膜、超亲水/水下超疏油膜、Janus 膜、智能响应膜, 并对不同类型的超浸润膜材料在分离过程中存在的技术优势和问题进行了分析。最后, 提出了该领域研究存在的问题和面临的挑战, 并对未来超浸润膜材料的发展方向和应用前景进行了展望。

**关键词:** 超浸润性; 膜材料; 乳化油; 油水分离

**中图分类号:** TQ028.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0172-11

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.015

## Research Progress of Superwetting Oil-water Separation Membrane

JING Jing<sup>1</sup>, LIU Zhan-jian<sup>1</sup>, ZHANG Xi-guang<sup>1</sup>, REN Li-na<sup>1</sup>, WANG Huai-yuan<sup>1,2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Heilongjiang Daqing 163318, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**ABSTRACT:** Inspired by the superhydrophobic and superhydrophilic properties of the animal or plant surfaces in nature, biomimetic superwetting membranes as a new kind of oil-water separation material has attracted widespread attention from scientific researchers due to its tremendous development potential and broad application prospects in the field of oil-water separation. The basic theoretical models affecting the surface wettability of membrane materials were discussed by

收稿日期: 2021-12-09; 修订日期: 2022-03-14

**Received:** 2021-12-09; **Revised:** 2022-03-14

**基金项目:** 黑龙江省自然科学基金 (LH2020E011); 中国博士后基金 (2021M700756); 黑龙江省博士后基金 (LBH-Z20124); 东北石油大学科研启动基金 (2019KQ85)

**Fund:** National Natural Science Foundation of Heilongjiang Province of China (LH2020E011); China Postdoctoral Science Foundation (2021M700756); Heilongjiang Postdoctoral Science Foundation (LBH-Z20124); Scientific Research Foundation of Northeast Petroleum University (2019KQ85)

**作者简介:** 景境 (1998—), 女, 硕士生, 主要研究方向为油水分离。

**Biography:** JING Jing (1998-), Female, Postgraduate, Research focus: oil-water separation.

**通讯作者:** 刘战剑 (1991—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为仿生界面材料制备及应用。

**Corresponding author:** LIU Zhan-jian (1991-), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: preparation and application of biomimetic interface materials.

**引文格式:** 景境, 刘战剑, 张曦光, 等. 超浸润油水分离膜及其研究进展[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 172-182.

JING Jing, LIU Zhan-jian, ZHANG Xi-guang, et al. Research Progress of Superwetting Oil-water Separation Membrane[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 172-182.

analyzing the Young equation, Wenzel model and Cassie model. The two key factors affecting the preparation of the superwetting membranes were summarized as the surface tension and hierarchical micro/nanostructures. Therefore, the superwetting membranes are fabricated by two main ways: designing nano/micro-hierarchical structures on hydrophobic or hydrophilic surfaces and modifying rough surfaces with low or high surface energy materials. Up to now, various approaches have been reported for the preparation of superwetting membranes, including electrospinning, plasma etching, chemical vapor deposition, solution immersion method, electrochemical deposition, etc.

Through the comparative analysis on the oil-water separation process of various membranes with different superwettability, the technical advantages of superwetting oil-water separation membranes were summed up as the good oil-water selectivity, high separation efficiency, simple operation, low energy consumption, etc. The superwetting membranes could effectively separate multiple types of oil-water emulsions by the combination of physical filtration and interfacial selective adsorption. When the emulsified oil-water droplets were in contact with superwetting membranes, water could permeate through superhydrophilic membrane from the pore size and the emulsified oil droplets were blocked due to the physical filtration. Meanwhile, some of the water droplets could form a stable water film on the superhydrophilic membrane surface, which enhanced the demulsification effect and blocked the penetration of the emulsified oil droplets. On the other hand, when the superwetting membranes were used to separate water/oil emulsions, the water droplets emulsified in oil could be filtered by the smaller pores and the shield oil film formed by the selective separation of the superwetting membranes. Therefore, the separation mechanism of the superwetting oil-water separation membranes for the stable oil-water emulsions could be classified into two categories: the sieving effect based on the membrane pore size smaller than the emulsion size; the interfacial demulsification and selective separation achieved by the diametrically opposite wettability of membrane materials to oil and water.

On this basis, the research progress of common superwetting oil-water separation membranes in recent years was reviewed, such as superhydrophobic and superlipophilic membranes, superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes, Janus membranes and smart polymer membranes. The preparation methods, separation properties and mechanism of the above-mentioned superwetting membranes were summarized. Meanwhile, the advantages and disadvantages of the different types of superwetting membrane materials were analyzed in detail during the separation process. Finally, the existing problems and challenges of the superwetting oil-water separation membranes were put forward to prospect the development direction and application prospect of superwetting membranes. It is believed that this review of superwetting oil-water separation membranes will be beneficial to promoting their technical development and practical applications in the oil-water separation fields in the future.

**KEY WORDS:** superwettability; membrane materials; emulsified oil; oil-water separation

石油作为一种重要的战略资源,被人们称为“黑色黄金”,广泛应用于石油化工、交通运输、精细化学品加工等行业<sup>[1]</sup>。随着工业化进程的不断加快,人们对石油资源的需求量日益增加,然而在石油开采、运输、加工等过程中会产生大量的含油废水,如若这些排放物进入环境水体,会严重阻碍水中植物的光合作用,导致水中溶解氧减少,危害水生生物的生长,同时油污会堵塞土壤孔隙,抑制微生物的新陈代谢,导致农作物减产或死亡,造成一系列的生态环境问题<sup>[2]</sup>。由此,研究快速高效的油水分离材料已成为当前科研领域关注的焦点。

含油废水按油滴粒径可分为 4 种形态,分别是浮油 ( $>150\ \mu\text{m}$ )、分散油 ( $20\sim150\ \mu\text{m}$ )、乳化油 ( $<20\ \mu\text{m}$ ) 和溶解油 (小于几微米)。其中,乳化油和溶解油的分离是目前最具有挑战性的问题<sup>[3]</sup>。传统的油水分离方式主要包括重力分离、离心分离、气浮、

絮凝、电解等<sup>[4]</sup>。由于传统的分离方法仅对简单的浮油和分散油具有一定的分离效果,对于复杂的油水混合物仍存在分离效率低、成本高、易产生二次污染、回收利用率低等缺点。如何快速高效地实现复杂含油废水 (特别是含乳化油废水) 的分离成为当前油水分离领域的研究热点。膜分离技术具有选择性好、易操作、可循环使用等优点,成为当前油水分离领域新兴的技术手段<sup>[5-6]</sup>。目前,膜材料主要可以采用相分离<sup>[7]</sup>、静电纺丝<sup>[8]</sup>、喷涂<sup>[9]</sup>、溶胶凝胶<sup>[10]</sup>等方法制备,通过调节膜表面孔隙率和特殊润湿性可以实现乳化油的高效分离<sup>[11]</sup>。

近年来,随着表面科学的不断发展,受到自然界中超浸润现象的启发<sup>[12-14]</sup>,研究人员通过对膜表面的化学组成及微观结构进行调控,设计制备了不同类型的超浸润薄膜。例如, Yi 等<sup>[15]</sup>通过等离子刻蚀处理制备了超亲水-水下超疏油纳米纤维膜; Yin 等<sup>[16]</sup>

通过喷涂表面改性剂获得了超疏水-超亲油氢氧化铜膜。在油水分离过程中,由于超浸润膜表面亲水或亲油基团作用,乳液表面的水或油被迅速“拉扯”到膜孔道内,使油水乳液在超浸润表面发生了破乳现象,大大增强了膜表面的油水选择透过性,从而实现了油水乳液的高效连续分离。由此可见,具有稳定、高效油水分离性能的超浸润膜材料的设计制备具有重要的研究价值和广阔的应用前景。

文中综述了近几年超浸润膜材料在乳化油分离过程中的研究进展。简要介绍了润湿性的基本概念及自然界中的超浸润现象。总结归纳了超浸润膜的制备方法、分离原理及不同膜材料的优缺点,拟为未来油水分离膜的研究提供新的研究思路。

## 1 基础理论

### 1.1 接触角

润湿性指一种液体在固体表面铺展的能力或倾向性,固体的润湿性用接触角表示。接触角指在气、液、固三相交界处固液界面与气液界面切线的夹角 $\theta$ ,通常用接触角来表示液体在固体材料表面的扩散程度。如图1a所示,1805年Thomas Young首次提出了适用于均匀、光滑的不变形理想固体表面的三相界面张力与接触角 $\theta$ 之间的关系,见式(1)<sup>[17]</sup>。

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

式中: $\gamma_{sv}$ 、 $\gamma_{sl}$ 和 $\gamma_{lv}$ 分别为固-气、固-液和液-气界面的表面张力。通常将接触角小于 $90^\circ$ 的表面定义为亲水表面,表明液体容易润湿固体表面。将接触角大于 $90^\circ$ 的表面定义为疏水表面,此时固体表面不易被润湿。

Young's 模型适用于理想化的固体表面,现实中

的固体表面无法实现完全光滑。如图1b所示,Wenzel模型<sup>[18]</sup>在Young's模型的基础上引入粗糙度系数进行修正,见式(2)。

$$\cos \theta_w = \gamma \cdot \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = \gamma \cdot \cos \theta \quad (2)$$

式中: $\theta_w$ 为稳定平衡状态时对应的表观接触角; $r$ 为粗糙度系数,即实际的固体表面积与理想平滑的表面积之比, $r$ 越大,粗糙度越大。根据Wenzel模型,可以通过增加固体表面粗糙度使亲液的固体表面变得更加亲液,疏液的固体表面更加疏液。以水为例,随着粗糙度的引入,研究人员将接触角大于 $150^\circ$ 的表面定义为超疏水表面,将接触角小于 $5^\circ$ 的表面定义为超亲水表面。

当疏液的固体表面具有一定的粗糙结构时,液体与表面接触会在凹槽结构中截留部分气体,形成气液固三相复合界面(图1c)。针对这一情况,Cassie和Baxter引入了固液界面分数 $f_1$ 和气液界面分数 $f_2$ ,见式(3)<sup>[19]</sup>。

$$\cos \theta_c = r_c f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3)$$

由于 $f_1 + f_2 = 1$ ,且 $\cos \theta_2 = \cos 180^\circ = -1$ ,因此可以转变为式(4)。

$$\cos \theta_c = r_c f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \quad (4)$$

式中: $r_c$ 为固体表面润湿部分的粗糙度比,当有气体存在时 $r_c$ 总是低于 $r$ 。当体系产生的振动或压力过大时,气体被置换出来, $f_1 = 1$ 且 $r_c = r$ ,此时Cassie-Baxter模型便会转变为Wenzel模型。

此外,液体在粗糙的、化学组成非均匀的固体表面存在接触角滞后性,如图1d,液滴在倾斜的固体表面会发生形变。在倾斜角为 $\alpha$ 的坡面上,可以看到液体的前进角 $\theta_{adv}$ 和后退角 $\theta_{red}$ 。前进角与后退角之差( $\theta_{adv} - \theta_{red}$ )被定义为滑动角,用来反映液滴与固体表面之间的黏附性,滑动角越大,液滴对固体表面的附着能力越强。

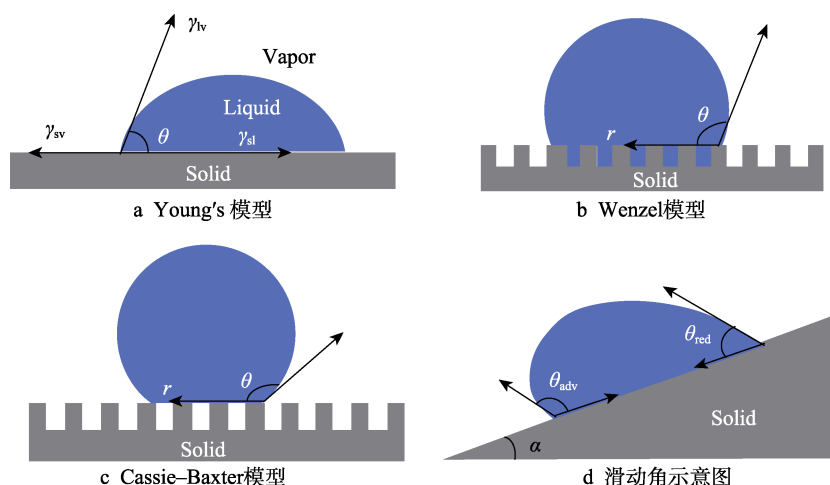


图1 液滴在空气中不同固体表面的润湿状态及对应的接触角模型

Fig.1 Wetting state of a liquid droplet on different solid surfaces in air and corresponding contact angle (CA) models: a) Young's model; b) Wenzel model; c) Cassie-Baxter model; d) schematic diagram of sliding angle

## 1.2 仿生超浸润材料

自然中荷叶表面“出淤泥而不染”的特性引起了人们的广泛关注, 为探索其内在原理, 20 世纪 70 年代, Barthlott 和 Neinhuis 用显微镜对荷叶表面进行了观察, 发现荷叶表面的超疏水性与表面低表面能的蜡质层和乳突状粗糙结构密切相关<sup>[20]</sup> (图 2a)。随着科研人员对自然界中特殊润湿表面研究的不断深入, 鱼类在含油废水中的自清洁性能同样引起了科研人员的广泛关注和深入研究。2009 年, Liu 等<sup>[21]</sup>对鱼鳞的表面结构进行了探索, 发现鱼鳞的超亲水效应由磷酸钙、蛋白质和一层亲水性薄黏液组成, 鱼鳞表面结构的电镜图呈放射状排列的微乳突结构 (图 2b), 使液体极易在其表面铺展, 因而鱼类具有超亲水/水下超疏油性能。通过研究自然界中的超浸润表面发现, 制备超浸润材料可以通过以下 2 种方法实现: 引入微/纳米粒子, 增大表面粗糙度; 调整化学组成, 改变其表面能。

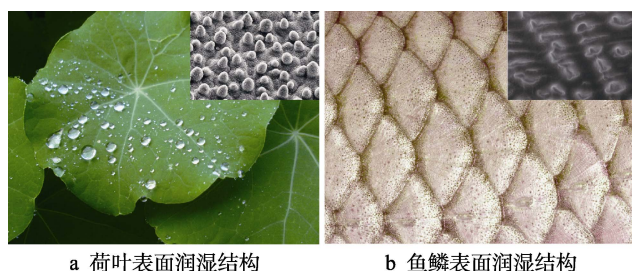


图 2 自然界中的润湿表面<sup>[20-21]</sup>

Fig.2 Wetting surfaces in nature<sup>[20-21]</sup>: a) wetting structure of lotus leaf surface; b) wetting structure of fish scale surface

目前, 固体表面在空气中有 4 种润湿状态: 亲水性、疏水性、亲油性和疏油性。在引入微米或纳米粗糙度后, 可获得超亲水、超疏水、超亲油和超疏油的特殊润湿性。这几种特殊润湿性与空气、水和油组合后, 约有 64 种不同的润湿状态<sup>[22]</sup>。近年来, 具有特殊润湿性的表面在防腐、防冰、防雾、自清洁、减阻等方面得到了广泛的应用<sup>[23]</sup>。通过改变膜表面的粗糙结构和化学组成, 制备具有仿生超浸润特性的油水分离材料, 有利于增强油水分离过程中膜表面的选择透过性, 实现对油水乳液的高效分离。下面进一步揭示超浸润材料的油水分离原理。

## 1.3 超浸润膜油水分离机理

含油废水按油水组成的形态分为油水混合物和油水乳液 2 种类型<sup>[24]</sup>, 前者经过一定时间静置后, 出现了明显的两相分离现象, 即“分层油”, 分层油可以通过传统的油水处理装置进行处理再利用; 后者不会出现明显的油水界面, 即“乳化油”。由于稳定的乳化油中存在大量的表面活性剂, 因此可以均匀地分散

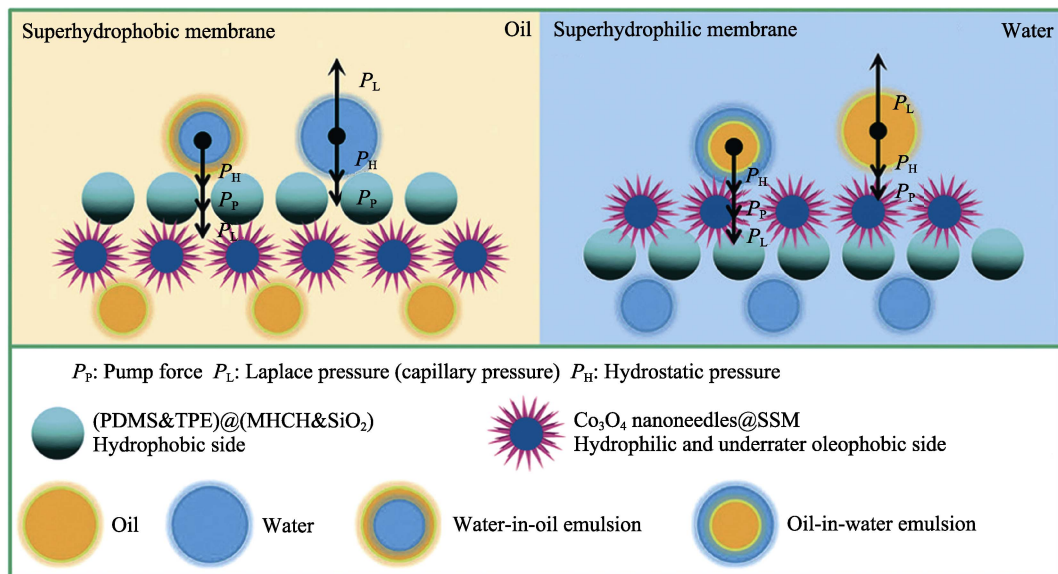
在连续相中。同时, 由于油水乳液的稳定性受到油相的密度、黏度、乳液粒径、表面活性剂浓度、界面张力及操作条件等一系列因素的影响<sup>[25-26]</sup>, 如高黏度和高密度的油水乳液比低黏度和低密度的油水乳液对膜孔径的要求更高, 因此油水乳液的分离难度更高, 且分离过程更加复杂<sup>[27]</sup>。

目前, 采用超浸润膜材料分离乳化油时主要通过 2 个方面的作用实现乳液分离: 一方面调控膜表面孔径, 使其小于乳液尺寸, 利用膜孔径的筛分效应实现乳液的分离; 另一方面通过调控膜材料表面的润湿性, 使其对油水表现出截然相反的浸润性, 进而使油水乳液在膜表面发生破乳现象, 通过膜对油水的选择性不同, 最终实现油水乳液的高效分离。在油水乳液的破乳过程中, 由于油包水型乳液表面包裹着乳化剂形成的稳定薄膜<sup>[28]</sup>, 使得油滴难以聚集, 因此增大了油水分离的难度。超疏水/超亲油膜材料表面可以迅速捕获油滴, 并在表面铺展, 形成一层油膜, 从而阻隔水滴的渗透。如图 3a 所示, 油包水乳液在毛细管力、大气压力和液体静压力的协同作用下, 油滴被挤压进入超浸润材料的微孔, 经过材料表面乳突结构的摩擦、挤压、碰撞作用, 使油滴外部乳化剂脱离, 并聚集形成大的油滴, 渗透膜孔。内部的水滴在超疏水膜表面的强毛细管阻力作用下被截留, 达到破乳的效果, 从而实现了油包水型乳液的分离<sup>[29]</sup>。与之相反, 当水包油型乳液与超亲水/水下超疏油膜接触时, 由于膜材料的孔隙和纤维对水具有超强的亲和力, 在其表面迅速形成一层水膜作为屏蔽层, 从而阻碍了油的扩散和渗透, 在重力的驱动下表现出优异的油水选择性和较高的分离率 (图 3b)。通过对分离乳化油机理的研究不难看出, 膜表面的超浸润稳定性与孔隙率是设计制备超浸润油水分离膜的关键因素, 因此研究制备工艺简单、分离效果好、可循环使用且具有自洁能力的超浸润膜是当前的研究热点<sup>[30]</sup>。

## 2 超浸润膜的类型

通过研究自然界中动植物表面特殊的润湿性, 所制备的超浸润膜材料被广泛应用于油水分离领域。根据表面润湿性的不同, 将超浸润膜分为超疏水-超亲油膜、超亲水-水下超疏油膜、Janus 膜和 Smart 膜等 4 类。其中, 超疏水-超亲油膜主要用于油包水乳液的分离; 超亲水-水下超疏油膜主要用于水包油乳液的分离; Janus 膜和 Smart 膜可以根据分离对象和分离条件的变化调控表面润湿性, 最终实现油水分离。下面将根据超浸润材料表面不同的润湿性具体介绍超浸润膜在油水分离中的应用。



图 3 超浸润膜对油水乳液的分离机理<sup>[29]</sup>Fig.3 Separation mechanism of superwetting membranes to oil-water emulsion<sup>[29]</sup>

## 2.1 超疏水-超亲油分离膜

由于油的表面张力小于水的表面张力,因此超疏水/超亲油膜的表面张力需要介于油水之间,使其在油水分离过程中可以从油包水乳液中选择性地吸收和过滤油类,从而达到油水分离的目的。目前,超疏水/超亲油膜的制备主要通过水热法<sup>[31]</sup>、原位沉积<sup>[32]</sup>、静电纺丝<sup>[33]</sup>、相分离<sup>[34]</sup>、喷涂<sup>[35]</sup>等技术在有机膜、无机膜或金属膜材料表面进行修饰。例如,Gong等<sup>[31]</sup>利用水热法和煅烧法在不锈钢网上制备二氧化钛纳米线,并引入硅烷偶联剂,形成致密的氟烷基链有机层,基于Ti—O—Si共价键的交联作用,整体形成了超疏水的网状结构。二氧化钛可催化降解废水中的油脂和有机污染物,改性后的超疏水网在经过50次循环分离油包水乳液后依然保持超疏水性。此外,经24 h强酸碱或有机溶剂浸泡后,薄膜对乳液油的分离效率依然高达99%,具有优异的耐久性和稳定性。Wang等<sup>[32]</sup>在聚丙烯腈纳米纤维膜上利用纳米二氧化锰的催化作用使过氧化氢在其表面原位分解,生成了氧气微气泡,通过微气泡对油的排斥作用,有效地抑制了油滴在膜表面的沉积,在经过65 min的连续水包油乳液分离后,保持了高达14 755 L/(m<sup>2</sup>·h)的通量,表现出优异的抗污性能。Cheng等<sup>[33]</sup>利用同轴静电纺丝技术以聚偏氟乙烯(PVDF)溶液为腔内溶液,将活性含硅单体作为外部溶液,制备了超疏水纳米纤维膜(图4a)。由于聚合物溶质的黏度与助溶剂的蒸发速率存在差异,所制备的超疏水膜具有纳微米级微球结构,可以选择性地分层(图4b),可有效地去除150 nm以上的水滴。对于水/甲苯乳液的渗透系数为35 751 L/(m<sup>2</sup>·h),具有优异的渗透性,分离效率高达99.6%(图4c)。通过调整滚筒接收器的大小,可制备面积高达770 cm<sup>2</sup>的超疏水膜,对工业上的油

水乳液分离具有深远的意义。

## 2.2 超亲水-水下超疏油膜

与超疏水-超亲油膜相比,超亲水-水下超疏油膜的表面含有大量的亲水基团,如羟基、羧基、磺酸盐、氨基等,使其表面张力高于水的表面张力,从而表现出对水的高吸附性和延展性,在水包油乳液中可以选择性地吸收和过滤水,并排斥油,进而达到分离水包油型乳液的目的。

Liu等<sup>[36]</sup>通过水热法诱导聚乙烯醇(PVA)自交联制备了超亲水气凝胶膜。在水热合成过程中,水蒸气在PVA溶液与空气界面发生交换,产生分离层,抑制了PVA的自交联,使膜表面产生了大量的羟基,增加了膜的亲水性。随后,通过加入碳纳米管调控膜孔结构,增强膜的机械强度,最终该气凝胶膜的孔隙率高达95%,孔径小于85 nm,对油的去除率高达99%,在重力下对油水乳液的分离膜通量为1 355 L/(m<sup>2</sup>·h)。Jia等<sup>[37]</sup>采用非溶剂诱导相分离法制备了聚磷酸酯基膜,将亲水性的海藻酸盐水凝胶沉积在聚酮(PK)膜表面,改性后的PK膜对高黏度大豆油/水乳液的分离效果高达99%。Zhang等<sup>[38]</sup>采用一步共沉积策略,在多孔PK膜上原位生长聚(2-甲基丙烯酰氧乙基磷酸胆碱-co-2-氨基甲基丙烯酸乙酯盐酸盐)(MPC-co-AEMA)两性电解质层,利用MPC-co-AEMA共聚物的阳离子和阴离子能够分别与多巴胺的儿茶酚 $\pi$ 环和羟基相结合的特性,制备了力学性能稳定的超薄超亲水/水下超疏油膜,它对正己烷、十六烷、大豆油和氯仿的水下油接触角均高于150°,分离效率高达99%以上。Cheng等<sup>[39]</sup>通过静电纺丝技术设计了一种超亲水分级水解聚丙烯腈纳米纤维膜,具有原位杂交的多功能亲水网络结构和独立的选择性亲水层(图5a)。在重力下,对油水乳液的

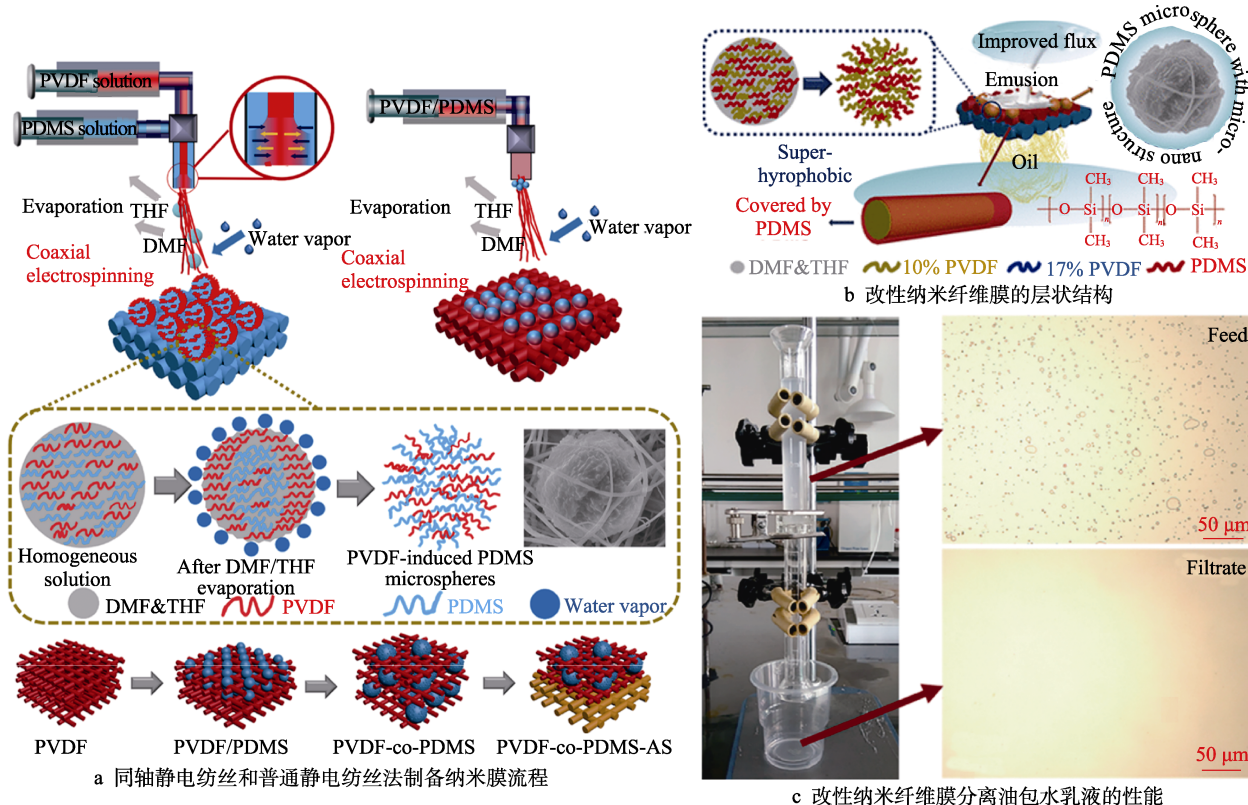
图 4 超疏水纳米纤维膜制备流程和性能<sup>[33]</sup>

Fig.4 Process and performance of superhydrophobic nanofiber membrane<sup>[33]</sup>: a) fabrication of nanofiber membranes by the coaxial electrospinning process and common electrospinning, respectively; b) layered structures of nanofiber membranes; c) performance of modified nanofiber membrane in separating water-in-oil emulsion

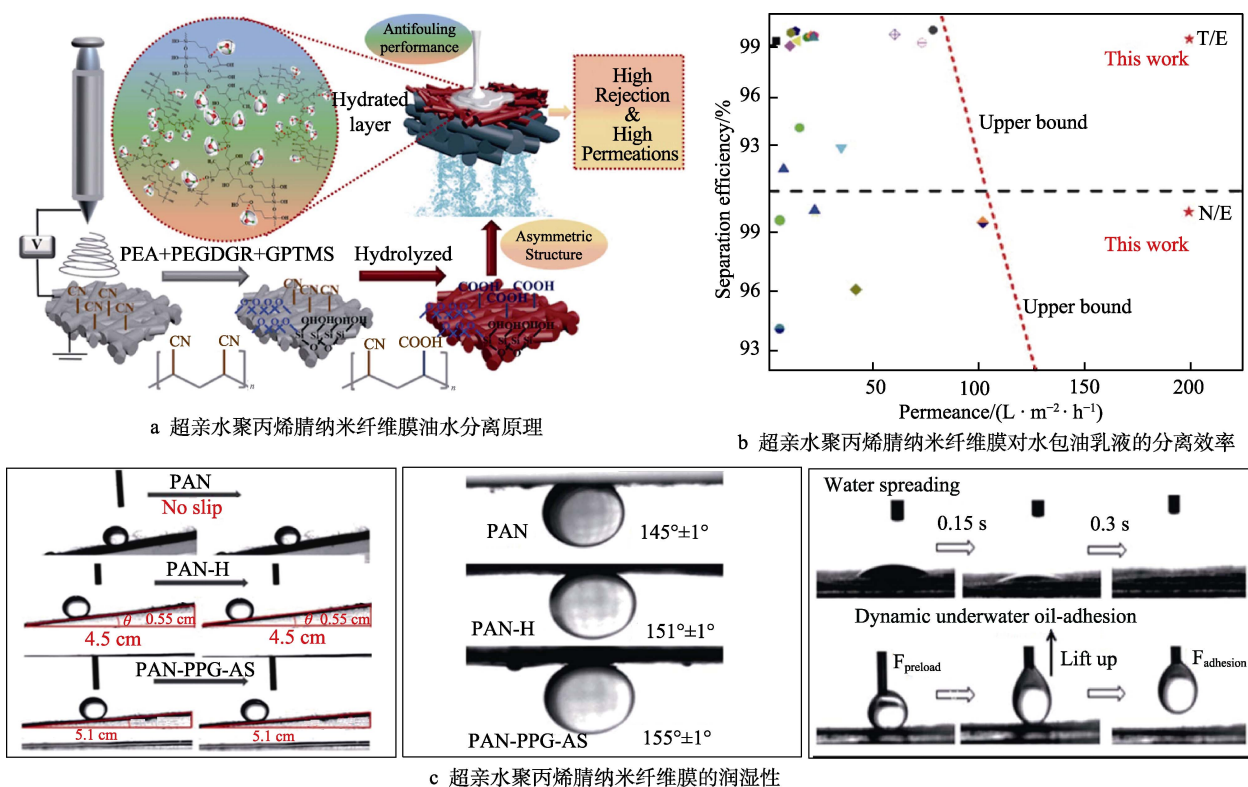
图 5 超亲水聚丙烯腈纳米纤维膜流程和性能<sup>[39]</sup>

Fig.5 Process and performance of PAN supported hydrophilic composite membrane<sup>[39]</sup>: a) principle of the superhydrophilic PAN composite membrane for oil/water emulsion separation; b) separation efficiency of superhydrophilic PAN composite membrane for n-octane-in-H<sub>2</sub>O emulsion and toluene in-H<sub>2</sub>O emulsion; c) wettability of the superhydrophilic PAN composite membrane



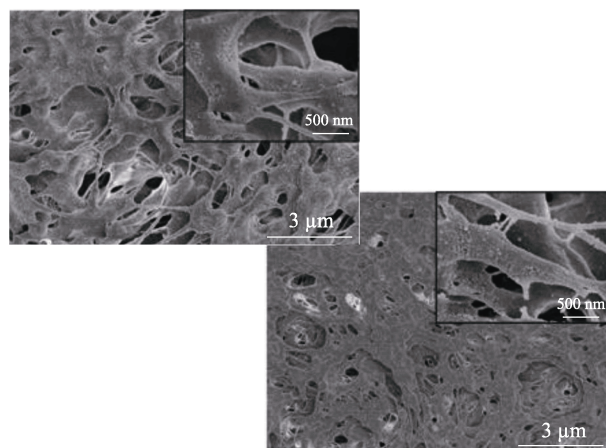
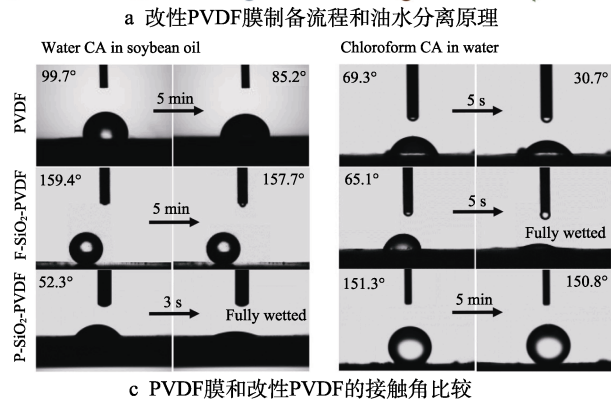
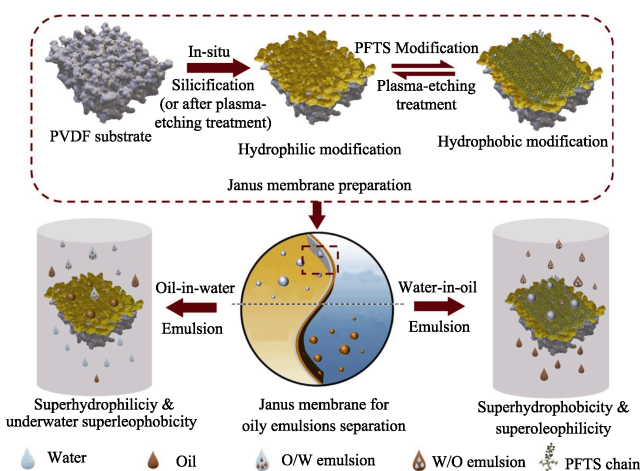
分离膜通量达到  $222.06 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$  以上, 对正辛烷/水和甲烷/水乳液的分离效率高达 99.2% (图 5b)。由于膜表面引入的多个亲水官能团 ( $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$ 、 $\text{Si—OH}$ 、 $\text{—COOH}$ ) 和醚氧键与水分子氢键的相互作用, 形成了稳固的水化层, 在水中浸泡 1 周后, 依然展现出优越的抗油性 (图 5c)。虽然超疏水-超亲油分离膜或超亲水-水下超疏油膜能够高效地分离油水混合乳液, 但是研究发现, 单一的超亲水或超疏水膜只能局限性地分离水包油或油包水乳液, 而在实际生产生活中往往会面对更为复杂的油水混合体系。为了提升膜在实际生产生活中的应用, 研究人员在单面超浸润油水分离膜的基础上引入了非对称润湿性双面膜这一概念。

## 2.3 Janus 分离膜

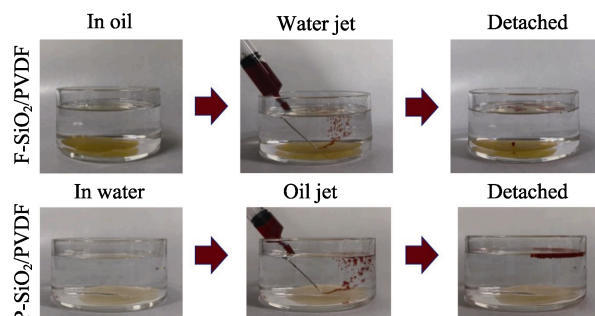
Janus 膜指表面具有相反润湿性的不对称膜<sup>[40]</sup>, 可以通过不对称制备和不对称表面修饰 2 种形式来制备。目前, Janus 膜的制备方法有: 在疏水膜上单面沉积亲水层<sup>[41]</sup>; 在基底的两面进行不对称润湿性修饰<sup>[42]</sup>; 对基底进行亲疏水改性后, 用胶带进行单面剥离<sup>[43]</sup>; 利用溶液的梯度浓度在基底进行扩散改性<sup>[44]</sup>; 对基底材料进行均匀改性后, 进行单面光降解处理<sup>[45]</sup>;

在均匀改性的基底上进行单面光交联和去除非交联涂层<sup>[46]</sup>。由于 Janus 膜表面活性的各向异性, 使其在油水分离、液体定向输送、气液接触器和曝气器等领域有着广泛的应用前景。

Zuo 等<sup>[47]</sup>采用热诱导相分离法制备了 PVDF 膜, 在表面分别喷涂聚多巴胺/聚乙烯亚胺制备了亲水层, 采用二苯基二氯硅烷改性的二氧化硅粒制备了疏水层, 在重力下分离水和甲苯组成的水包油和油包水乳液, 其膜通量均高于  $1\,769 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ , 分离效率高达 99.5%, 具有良好的渗透性和分离效率。Zhao 等<sup>[48]</sup>通过植物源多酚涂层和电解质层组装, 在疏水 PVDF 膜上交替沉积邻苯二酚/壳聚糖和聚乙烯亚胺, 制备了 Janus 膜。膜的分层结构和超亲水性能在表面形成了一个强大的水化层, 防止表面活性剂和油滴的吸附, 具有优异的抗污染和抗润湿性能。同时, 膜表面的质子化氨基与阳离子表面活性剂分子之间的静电斥力使得在处理含阳离子表面活性剂的盐水时具有良好的稳定性。此外, Lin 等<sup>[49]</sup>利用溶胶凝胶将二氧化硅粒子 ( $\text{SiO}_2$ ) 生长在商业化 PVDF 膜表面, 并通过全氟烷基三氯硅烷 (PFTS) 对其表面进行修饰, 获得了  $\text{F—SiO}_2/\text{PVDF}$  超疏水表面。随后, 利用单侧等离子体蚀刻技术, 获得了  $\text{P—SiO}_2/\text{PVDF}$  Janus 膜 (图 6a)。



b 改性PVDF膜的微观结构



d 改性PVDF膜的自清洁性能

图6 以PVDF为基底的Janus膜制作流程和功能效果<sup>[49]</sup>

Fig.6 Preparation process and function of Janus membrane based on PVDF<sup>[49]</sup>; a) preparation process and oil-water separation principle of modified PVDF membrane; b) microstructure of modified PVDF membrane; c) comparison between contact angles of PVDF membrane and modified PVDF membrane; d) self-cleaning performance of modified PVDF

在不改变原有 PVDF 膜的孔隙率下经过硅化处理, 其表面呈现出的凹陷微观形貌结构有利于实现乳化油的高效分离 (图 6b), 在 10 MPa 的真空压力下其膜通量为  $6\,800\text{ L}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$  以上, 分离效率约为 99%。如图 6c 所示, 经过氟化改性后的 PVDF 多孔膜由于  $-\text{CF}_3$  基团的作用, 降低了其表面能, 水接触角 (WCA) 高达  $157.7^\circ$ , 表现出超疏水性能。经过等离子刻蚀后, 氧基团进入表面, 使微孔内可以吸收更多的水分子, 从而形成具有绝对拒油性能的水化层, 表现出超亲水/水下超疏油的特性。如图 6d 所示, 将水/油滴分别喷射到油下  $\text{F-SiO}_2/\text{PVDF}$  表面和油下  $\text{P-SiO}_2/\text{PVDF}$  膜时, 表面并没有附着任何物质, 表明 Janus 膜具有优异的自清洁性能和防污性能。尽管 Janus 膜实现了对油包水和水包油 2 种油水乳液的分离, 但是在实际生产生活中, Janus 膜需要进行两面翻转才能选择性地分离油水乳液, 这会给操作带来一定的不便。

## 2.4 Smart 分离膜

随着超浸润材料的发展, 具有外部刺激响应的智能响应型超浸润材料得到广泛关注, 它可以根据外部条件的变化来转变其自身的浸润性, 在生物传感器<sup>[50]</sup>、

受控药物递送<sup>[51]</sup>、可逆细胞捕获、油水分离、微流体装置等领域得到广泛应用。目前研究的智能响应材料的外部刺激条件包括光响应<sup>[52]</sup>、电响应<sup>[53]</sup>、pH 响应<sup>[54]</sup>、温度响应<sup>[55]</sup>、 $\text{CO}_2$  响应<sup>[56]</sup>等, 根据条件多样性可分为单因素响应、双重因素响应及多重因素响应。

在复杂的废水处理中, 将 pH 响应材料应用于油水分离膜的制备中, 既可以实现油水的分离, 又可以降解有机污染物。例如, 2015 年 Li 等<sup>[57]</sup>在不锈钢网上静电纺丝 pH 响应共聚物聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段聚 4-乙基吡啶 (PMMA-*b*-P4VP), 制备了智能纤维膜, 该膜的初始状态为超疏水/超亲油, 水接触角 (WCA) 为  $152^\circ$ , 当膜与水溶液接触时, 弱碱 P4VP 被质子化, 亲水性增强, 高拒油性的水分子被困在纤维膜的多孔结构中, 形成了油/水/固体复合界面, 最终形成了水下超疏油性表面 (图 7a)。当用大量中性水 (pH=7) 冲洗膜时, P4VP 被去质子化, 回到坍塌状态, 纤维膜恢复初始润湿性。值得注意的是, 虽然去质子化的 P4VP 链处于坍塌状态, 但其具有弱亲水性, 不能完全排斥纤维多孔结构中的水。由于亲油的 PMMA 与油滴之间的强相互作用, 使得油在疏油表面的黏附性很高, 只能实现分层油的分离, 无法实现乳化油的分离。随着研究的深入, Cai 等<sup>[58]</sup>利用对酸

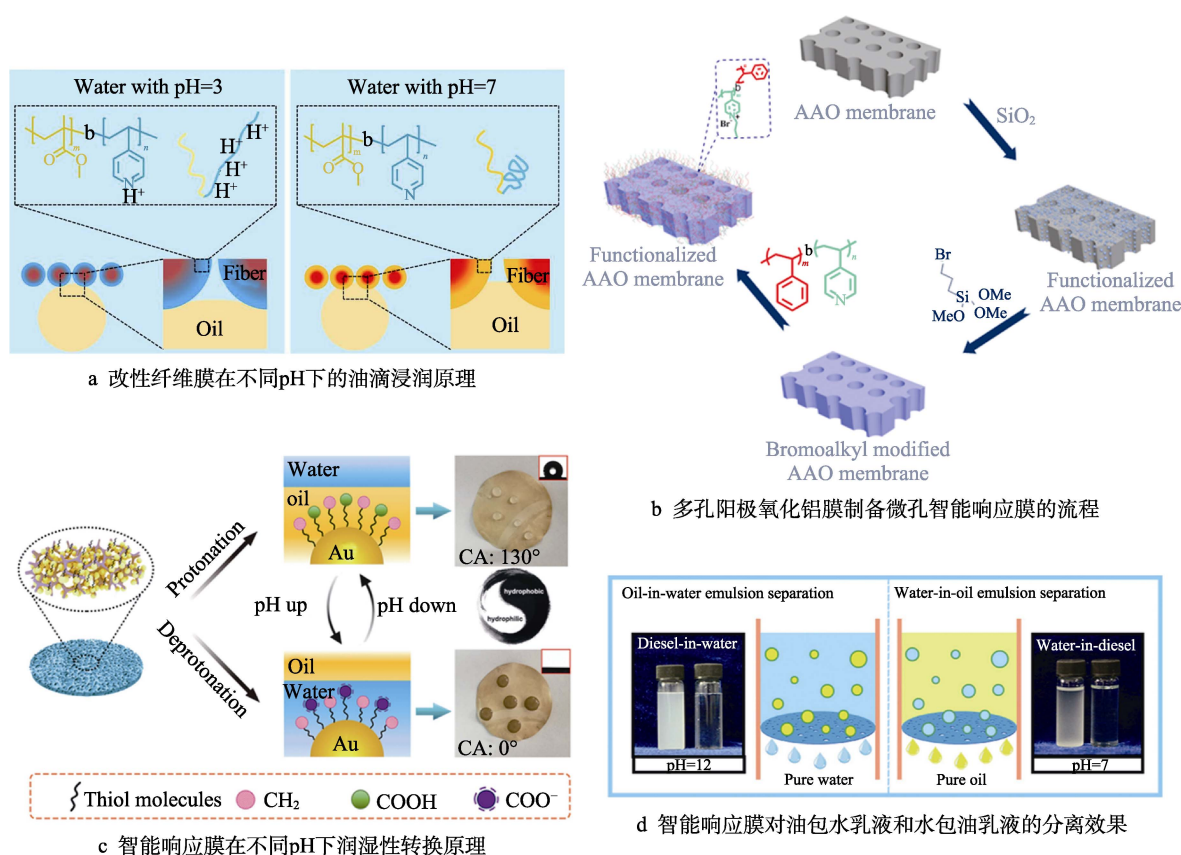


图 7 智能响应膜制备及分离机理<sup>[57-59]</sup>

Fig. 7 Preparation and separation mechanism of smart membrane<sup>[57-59]</sup>: a) principle of modified fiber membrane in wetting oil droplet under different pH; b) preparation process of microporous smart membrane prepared from porous anodic alumina membrane; c) wettability conversion principle of smart membrane under different pH; d) separation effect of smart membrane on water-in-oil emulsion and oil-in-water emulsion



碱度敏感的 P4VP 和具有疏水性的聚苯乙烯嵌段共聚物 (PS-*b*-P4VP) 修饰多孔阳极氧化铝膜, 制备了微孔智能响应膜 (图 7b)。通过调节水介质的酸碱度可以实现膜表面润湿性的转化, 在酸性条件下 ( $\text{pH}=3$ ) 呈超亲水状态, 在中性条件下 ( $\text{pH}=7$ ) 呈超疏水/水下超疏油状态。同时, 由于膜孔径小于  $1\ \mu\text{m}$ , 能够有效分离油水乳液, 最终形成的油水分离膜具有优异的防污性, 可以在循环 10 次左右后仍保持 99.95% 的分离效率。Li 等<sup>[59]</sup>以尼龙膜为衬底, 将基于贻贝激发的邻苯二酚和自组装硫醇分子结合, 构建了 pH 响应表面。该尼龙膜在酸性条件下, 羧基以质子化为主, 膜外主要为巯基分子的烷基链, 表现出超疏水性。当 pH 值升高, 使体系呈碱性时, 羧基去质子化, 并带有负电荷, 构成具有亲水性的羧酸, 在表面形成水合物层, 尼龙膜表面转化为超亲水性 (图 7c)。在分离油水乳液中, 轻油和重油的分离效率均在 99.60% 以上 (图 7d), 且在循环 20 次后依然保持较高的油水分离效率。Zhang 等<sup>[60]</sup>采用水热法制备了热响应型聚 N-异丙基丙烯酰胺改性尼龙膜, 当温度为  $25\ ^\circ\text{C}$  时, 尼龙膜表现为超亲水/水下超疏油性, 能够实现阳离子型、非离子型和阴离子型水包油乳液的分离, 分离效率均高于 98%; 当温度达到  $45\ ^\circ\text{C}$  时, 则表现为超疏水性, 可以分离 16 种不同类型的稳定油水乳液, 并且在切换温度 10 次后依然表现出优异的分性能。

在实际的生产生活中, 外部的刺激条件相对复杂, 对单一因素做出反应的智能响应材料往往具有局限性, 因此双重因素响应甚至多重因素响应的智能响应材料的开发显得尤为重要。2020 年, Wang 等<sup>[61]</sup>首次制备了 UV & pH 双重因素刺激智能响应润湿性的无纺布 (DSR-CZPP), 将由甲基丙烯酸甲酯 (HEMA)、甲基丙烯酸二甲胺乙酯 (DMAEMA) 和甲基丙烯酰胺偶氮苯单体 (MAAAB) 经可逆加成-断裂链转移聚合法 (RAFT) 制备的三嵌段聚合物 PDMAEMA-*b*-PHEMA-*b*-PMAAAB 沉积在纤维素纳米晶体/氧化锌膜上, 实现了油水分离和有毒有机可溶性污染物的降解。紫外光刺激诱导甲基丙烯酰胺偶氮苯单体 (MAAAB) 分子构象的转变, pH 刺激影响 PDMAEMA 的质子化和去质子化, 在 pH 和紫外光双重刺激下 DSR-CZPP 膜的润湿性实现了由疏水到亲水及亲油到疏油的转变。同时, DSR-CZPP 膜中的纤维素纳米晶体/氧化锌通过光催化特性降解有机染料, 对其他污染物, 如金属离子 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) 和有毒有机溶剂 (硅油、丙酮和氯仿), 均具有较高的去除率。由此可见, 负载三嵌段聚合物的无纺布薄膜有利于有机化合物的过滤分离, 在处理复杂组分废水方面具有巨大的潜力。

### 3 结语

针对超浸润膜的研究, 极大地改善了传统膜材料

分离效率低、油水选择性差、能耗高、易污染等问题。文中综述了超润湿材料在油水分离膜制备过程中的研究现状和油水分离的原理, 从超浸润膜的分类、定义、设计原理、特性和应用等方面对超浸润材料在油水分离中应用的优势和缺点进行了分析, 为优化膜表面的油水分离性能提供了新的研究思路。尽管超浸润膜材料的性能相对于传统膜材料具有很大的优势, 但是依然存在一些挑战和亟待解决的问题: 制备工艺复杂, 目前大多数超浸润膜材料表面的制备通常采用 2 种以上的技术方法相结合, 例如化学改性与等离子刻蚀, 相分离与喷涂等, 无法实现超浸润材料的大规模生产; 膜表面的机械稳定性、化学稳定性较差, 在酸碱腐蚀或水流冲击等苛刻环境下会导致超浸润膜表面结构的破坏和腐蚀, 从而使分离通量和效率存在不可逆的降低; 抗污性较差, 在分离油水乳液过程中, 外部压力导致高黏度油渗透进入超浸润膜孔道中, 发生了难以处理的膜污染, 严重影响了含油废水的连续分离。由此可见, 表面纳微结构和化学组成是影响超浸润材料机械稳定性、化学稳定性、分离效率和抗污性的关键因素, 如何增强表面纳微结构和化学组成的稳定性是设计、制备高效率、低能耗、抗污染超浸润膜材料的关键。基于国内外研究现状, 未来关于超浸润油水分离膜的研究趋势有以下几点。

1) 目前, 大多数超浸润膜的分离过程需要外界提供动力, 有待于开发重力条件下的低成本、环保、力学性能稳定和抗污性强的超浸润油水分离膜。

2) 由于实际含油废水的组成较复杂, 因此需要结合工业含油废水的实际工况, 开发可多次循环使用、通量大、分离效率高的超浸润膜, 提高超浸润膜的可控性和环境适应性。

3) 从超浸润膜材料的微观结构和化学组成调控出发, 加强对其油水分离机理的研究, 为今后的研究提供理论支撑。

4) 寻找更多具有超浸润特性的生物实例, 探索超浸润膜材料的仿生原理, 丰富超浸润膜材料的种类, 例如光敏超浸润膜、自修复超浸润膜及多重响应型智能膜等。

综上所述, 超浸润膜在含油废水分离领域具有广泛的应用前景, 未来的研究应该更多地关注开发环保安全、分离效率高、可重复使用性强的超浸润膜材料。同时, 应深入探究超浸润膜的油水分离机理, 从而快速推进超浸润膜材料的工业化发展。

### 参考文献:

- [1] SAWARKAR A N, PANDIT A B, SAMANT S D, et al. Petroleum Residue Upgrading via Delayed Coking: A Review[J]. Wiley, 2007, 85(1): 1-24.
- [2] POLLO B J, ALEXANDRINO G L, AUGUSTO F, et al.

- The Impact of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography on Oil & Gas Analysis: Recent Advances and Applications in Petroleum Industry[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 105: 202-217.
- [3] ZHENG Wei-wei, HUANG Jian-ying, LI Shu-hui, et al. Advanced Materials with Special Wettability Toward Intelligent Oily Wastewater Remediation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(1): 67-87.
- [4] 殷永泉, 邓兴彦, 刘瑞辉, 等. 石油化工废水处理技术研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2006, 28(5): 356-360.  
YIN Yong-quan, DENG Xing-yan, LIU Rui-hui, et al. Technologies for Treatment of Petrochemical Wastewaters[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2006, 28(5): 356-360.
- [5] TAKHT RAVANCHI M, KAGHAZCHI T, KARGARI A. Application of Membrane Separation Processes in Petrochemical Industry: A Review[J]. *Desalination*, 2009, 235(1-3): 199-244.
- [6] 王长青, 张西华, 宁朋歌, 等. 含油废水处理工艺研究进展及展望[J]. *化工进展*, 2021, 40(1): 451-462.  
WANG Chang-qing, ZHANG Xi-hua, NING Peng-ge, et al. Research Advances and Perspective on Treatment Processes for Oily Wastewater[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(1): 451-462.
- [7] SHI Yu-tao, WANG Bo, YE Shi-hang, et al. Magnetic, Superelastic and Superhydrophobic Porous Thermoplastic Polyurethane Monolith with Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Coating for Highly Selective and Easy-Recycling Oil/Water Separation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 535: 147690.
- [8] GUO Jian-wei, WANG C F, CHEN S H, et al. Highly Efficient Self-Cleaning of Heavy Polyelectrolyte Coated Electrospun Polyacrylonitrile Nanofibrous Membrane for Separation of Oil/Water Emulsions with Intermittent Pressure[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116106.
- [9] LIN Jiu-yang, LIN Fang, LIU Ri-ri, et al. Scalable Fabrication of Robust Superhydrophobic Membranes by One-Step Spray-Coating for Gravitational Water-in-Oil Emulsion Separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 231: 115898.
- [10] YOU Hui, SONG Ge, LIU Qi-fan, et al. A Facile Route for the Fabrication of a Superhydrophilic and Underwater Superoleophobic Phosphorylated PVA-Coated Mesh for both Oil/Water Immiscible Mixture and Emulsion Separation[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 537: 147986.
- [11] 孟凡宁, 宋菁, 张新妙, 等. 超润湿性油水分离膜的研究进展[J]. *化工环保*, 2019, 39(4): 373-380.  
MENG Fan-ning, SONG Jing, ZHANG Xin-miao, et al. Research Progress of Membranes with Super Wettability for Oil-Water Separation[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2019, 39(4): 373-380.
- [12] SATO O, KUBO S, GU Zhong-ze. Structural Color Films with Lotus Effects, Superhydrophilicity, and Tunable Stop-Bands[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2009, 42(1): 1-10.
- [13] GUO Zhi-guang, LIU Wei-min. Biomimic from the Superhydrophobic Plant Leaves in Nature: Binary Structure and Unitary Structure[J]. *Plant Science*, 2007, 172(6): 1103-1112.
- [14] LIU Ke-song, JIANG Lei. Multifunctional Integration: From Biological to Bio-Inspired Materials[J]. *ACS Nano*, 2011, 5(9): 6786-6790.
- [15] YI Yang, TU Hu, ZHOU Xue, et al. Acrylic Acid-Grafted Pre-Plasma Nanofibers for Efficient Removal of Oil Pollution from Aquatic Environment[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 371: 165-174.
- [16] YIN Xing-xing, WANG Zhan-hui, SHEN Yong-qian, et al. Facile Fabrication of Superhydrophobic Copper Hydroxide Coated Mesh for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115856.
- [17] THOMAS Young. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1805, 95: 65-87.
- [18] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1936, 28(8): 988-994.
- [19] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1944, 40: 546-551.
- [20] NEINHUIS C, BARTHOLOTT W. Characterization and Distribution of Water-Repellent, Self-Cleaning Plant Surfaces[J]. *Annals of Botany*, 1997, 79(6): 667-677.
- [21] LIU Ming-jie, WANG Shu-tao, WEI Zhi-xiang, et al. Bioinspired Design of a Superoleophobic and Low Adhesive Water/Solid Interface[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21(6): 665-669.
- [22] LIU Ming-jie, WANG Shu-tao, JIANG Lei. Nature-Inspired Superwettability Systems[J]. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2: 17036.
- [23] SETHI S K, MANIK G. Recent Progress in Super Hydrophobic/Hydrophilic Self-Cleaning Surfaces for Various Industrial Applications: A Review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2018, 57(18): 1932-1952.
- [24] CHU Zong-lin, FENG Yu-jun, SEEGER S. Oil/Water Separation with Selective Superantiwetting/Superwetting Surface Materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(8): 2328-2338.
- [25] ROODBARI N H, BADIEI A, SOLEIMANI E, et al. Tweens Demulsification Effects on Heavy Crude Oil/Water Emulsion[J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016, 9: S806-S811.
- [26] ALI N, BILAL M, KHAN A, et al. Design, Engineering and Analytical Perspectives of Membrane Materials with Smart Surfaces for Efficient Oil/Water Separation[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2020, 127: 115902.
- [27] FARAHBAKHS A, TAGHIZADEH M, YAKHCHALI B, et al. Stabilization of Heavy Oil-Water Emulsions Using a Bio/Chemical Emulsifier Mixture[J]. *Chemical*

- Engineering & Technology, 2011, 34(11): 1807-1812.
- [28] YANG Ji-bin, WANG Hui-cai, TAO Zhong-an, et al. 3D Superhydrophobic Sponge with a Novel Compression Strategy for Effective Water-in-Oil Emulsion Separation and Its Separation Mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 149-158.
- [29] CHEN Xiu-ping, YANG Yu-shuang, LI Yi-ming, et al. Integrated Asymmetric Superwetting Janus Membrane for the Efficient Separation of Various Surfactant-Stabilized Oil-Water Emulsions[J]. Environmental Science: Nano, 2021, 8(8): 2235-2248.
- [30] LI Fei-ran, BHUSHAN B, PAN Yun-lu, et al. Bioinspired Superoleophobic/Superhydrophilic Functionalized Cotton for Efficient Separation of Immiscible Oil-Water Mixtures and Oil-Water Emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 548: 123-130.
- [31] GONG Zi-qiang, YANG Na, CHEN Zhen-xing, et al. Fabrication of Meshes with Inverse Wettability Based on the TiO<sub>2</sub> Nanowires for Continuous Oil/Water Separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 380: 122524.
- [32] WANG Yang, WANG Jian-qiang, DING Ya-jie, et al. In Situ Generated Micro-Bubbles Enhanced Membrane Anti-fouling for Separation of Oil-in-Water Emulsion[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 621: 119005.
- [33] CHENG Xi quan, JIAO Yang, SUN Ze-kun, et al. Constructing Scalable Superhydrophobic Membranes for Ultrafast Water-Oil Separation[J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 3500-3508.
- [34] YU Yu-cong, SHI Xiao-long, LIU Lin, et al. Highly Compressible and Durable Superhydrophobic Cellulose Aerogels for Oil/Water Emulsion Separation with High Flux[J]. Journal of Materials Science, 2021, 56(3): 2763-2776.
- [35] DENG Wan-shun, LONG Meng-ying, ZHOU Qian-nan, et al. One-Step Preparation of Superhydrophobic Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer Coating for Ultrafast Separation of Water-in-Oil Emulsions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2018, 511: 21-26.
- [36] LIU Ya-nan, SU Yan-lei, GUAN Jing-yuan, et al. Asymmetric Aerogel Membranes with Ultrafast Water Permeation for the Separation of Oil-in-Water Emulsion[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, 10(31): 26546-26554.
- [37] JIA Yuan-dong, GUAN Ke-cheng, ZHANG Lei, et al. Enabling Polyketone Membrane with Underwater Superoleophobicity via a Hydrogel-Based Modification for High-Efficiency Oil-in-Water Emulsion Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118705.
- [38] ZHANG Lei, TAKAGI R, WANG Sheng-yao, et al. In Situ Formation of Ultrathin Polyampholyte Layer on Porous Polyketone Membrane via a One-Step Dopamine Co-Deposition Strategy for Oil/Water Separation with Ultralow Fouling[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 619: 118789.
- [39] CHENG Xi-quan, SUN Ze-kun, YANG Xiao-bin, et al. Construction of Superhydrophilic Hierarchical Polyacrylonitrile Nanofiber Membranes by *in Situ* Asymmetry Engineering for Unprecedentedly Ultrafast Oil-Water Emulsion Separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(33): 16933-16942.
- [40] JIANG Yun-shan, HOU Jing-wei, XU Jia, et al. Switchable Oil/Water Separation with Efficient and Robust Janus Nanofiber Membranes[J]. Carbon, 2017, 115: 477-485.
- [41] YANG Hao-cheng, HOU Jing-wei, WAN Ling-shu, et al. Janus Membranes with Asymmetric Wettability for Fine Bubble Aeration[J]. Advanced Materials Interfaces, 2016, 3(9): 1500774.
- [42] XIE A-tian, CUI Jiu-yun, LIU Yin, et al. Preparation of Janus Membrane Based on Biomimetic Polydopamine Interface Regulation and Superhydrophobic Attapulgitte Spraying for On-Demand Oil-Water Emulsion Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 627: 119242.
- [43] WANG Zhen-xing, YANG Xiao-bin, CHENG Zhong-jun, et al. Simply Realizing  $\text{H}_2\text{O}$  Diode Janus Membranes for Multifunctional Smart Applications[J]. Materials Horizons, 2017, 4(4): 701-708.
- [44] TIAN Xue-lin, JIN Hua, SAINIO J, et al. Droplet and Fluid Gating by Biomimetic Janus Membranes[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(38): 6023-6028.
- [45] WANG Hong-xia, ZHOU Hua, YANG Wei-dong, 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.
- [46] CHEN Jing-wei, LIU Yi-ming, GUO Da-wei, et al. Under-Water Unidirectional Air Penetration via a Janus Mesh[J]. Chemical Communications (Cambridge, England), 2015, 51(59): 11872-11875.
- [47] ZUO Ji-hao, GU Yi-hang, WEI Chao, et al. Janus Polyvinylidene Fluoride Membranes Fabricated with Thermally Induced Phase Separation and Spray-Coating Technique for the Separations of both W/O and O/W Emulsions[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 595: 117475.
- [48] ZHAO Shan-shan, TAO Zhu, HAN Mu-qiao, et al. Hierarchical Janus Membrane with Superior Fouling and Wetting Resistance for Efficient Water Recovery from Challenging Wastewater via Membrane Distillation[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 618: 118676.
- [49] LIN Yu-qing, SALEM M S, ZHANG Lei, et al. Development of Janus Membrane with Controllable Asymmetric Wettability for Highly-Efficient Oil/Water Emulsions Separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 606: 118141.
- [50] AB HAMID N H, SMART S, WANG D K, et al. Economic, Energy and Carbon Footprint Assessment of Integrated Forward Osmosis Membrane Bioreactor (FOMBR) Process in Urban Wastewater Treatment[J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2020, 6(1): 153-165.