中国科学: 化学

SCIENTIA SINICA Chimica

评述 自驱动微马达专题

chemcn.scichina.com



自驱动微纳马达在水环境领域的研究进展

王雷磊1,崔海航1*,张静1,郑旭2

1. 西安建筑科技大学,西北水资源与环境生态教育部重点实验室,西安 710055 2. 中国科学院力学研究所,非线性力学国家重点实验室,北京 100190 *通讯作者, E-mail: cuihaihang@xauat.edu.cn

收稿日期: 2016-08-31; 接受日期: 2016-10-12; 网络版发表日期: 2016-12-21 国家自然科学基金(编号: 11272322, 11572335, 11602187)资助项目

摘要 可持续发展是当今世界面临的重大挑战,其中水环境问题尤为复杂和困难.微纳马达是具有截然 不同物理或化学性质的微纳功能材料,在不同的外部激励条件下可以建立起极大的梯度场并形成自驱动,这 一特性为特定的水环境问题提供了有效的解决方案,而水环境也被认为是这一新兴材料重要的应用场所之 一.本文重点综述了近年来利用微纳马达的自驱动性质进行水环境监测和水体修复等方面研究的进展.此 外,本文还给出了主动输运及膜过滤过程与微纳马达运动机理的关联,并对如何利用自驱动性质回收微纳马 达进行了讨论,以减少微纳马达自身对环境的影响.最后对这一领域未来的研究进行了展望.

关键词 微纳马达, 自驱动, 水环境检测, 水体修复, 回收利用

1 引言

近年来,环境问题已成为全球需要面对的巨大难题之一,由于在工业化进程中向环境排放了过量的有毒有害物质,水环境体系已严重破坏,对环境的可持续发展构成了严重威胁.世界范围内,目前约有6.63亿人缺乏洁净的饮用水源,每年超过34万儿童死于水污染所引起的疾病^[1].然而,现有的水质监测技术以及水处理技术对某些痕量污染物或新型的污染物仍无法进行高效处理和有效检测,如持久性有机污染物(POPS)^[2,3]、药物及个人护理品(PPCPS)^[4]以及生化战剂(CBWA)^[5]等.因此,迫切需要发展针对性、多功能和灵活高效的水质监测及水处理技术.

近年来微纳材料伴随着微纳技术的兴起而迅速 发展,微纳尺度效应带来了诸多新颖特性,如巨大的 比表面积、极大的梯度量、量子效应甚至材料的低 维化,其力学、热学、光学、电磁学性能与宏观大块 材料显著不同,这些特性为水质监测及特殊的水处理 问题提供了新的可能^[6-10].

微纳马达是具有自驱动特性的微纳米功能材料, 其典型代表是Janus颗粒和管式微马达.其中,Janus颗 粒是两端具有双重物理/化学特性的微纳尺度颗粒的 统称,Janus原意为古罗马宗教中具有不同面孔的双面 神,"Janus颗粒"由法国科学家Pierre-Gilles de Gennes 在1991年提出^[11].Janus颗粒的形态多种多样,包括球 形、哑铃状、雪人状、棒状和饼状等不同形态^[12,13]. 管式微马达则是通过卷曲方式形成的内外层具有不 同材料特性的中空管式微纳结构,是微纳马达发展 的重要方向.不同形态的自驱动微纳马达示意图^[14,15] 如图1所示.

引用格式: 王雷磊,崔海航,张静,郑旭. 自驱动微纳马达在水环境领域的研究进展. 中国科学: 化学, 2017, 47: 70-81 Wang L, Cui H, Zhang J, Zheng X. Research progress about the applications of self-propellant Janus particles in water environment. Sci Sin Chim, 2017, 47: 70-81, doi: 10.1360/N032016-00174

© 2016 《中国科学》杂志社

www.scichina.com



图1 不同形式的自驱动微纳马达^[14,15] (网络版彩图)

自驱动是指即使在外部环境均匀的情况下,微纳 马达仍可以利用自身非对称的物理结构或化学反应 进行自主运动.常见的自驱动机理有基于浓度梯度的

自扩散泳^[16]、基于温度梯度的自热泳^[17]、基于电场 梯度的自电泳[18,19]、基于压力梯度的自声泳[20]以及气 泡驱动^[21]等(图2). 关于微纳马达在不同驱动机理下的 自驱运动,王威等^[22]在其综述中进行了详细的分类和 介绍,并将不同驱动机理下的驱动效率进行了对比^[23]. 鉴于篇幅所限本文将不涉及详细的自驱运动机理介 绍. 自驱动具有3个特征: (1) 可以从外部环境溶液中 获得驱动力,而不需要额外施加能量或携带能源;(2) 具有高灵敏度的运动速度与反应条件间的依赖关系, 可作为指示剂对溶液中物质的含量、反应条件进行定 量监测;(3)作为一个移动的微反应器,可以与反应物 充分接触,具有更高的反应效率,目前,微纳马达的自 驱动外部环境主要为溶液环境,这使得在其水环境领 域有着较为广阔的应用前景^[8~10].本文将主要围绕自 驱动的3个特征综述其在水质监测、水体修复上的研 究工作,主要包括自动追踪、隔离和降解污染物或者 屏蔽有毒有害物质等问题,此外,还探讨了与其机理



图 2 微纳马达的自驱动原理示意图. 左下插图为浓度梯度作用下的自扩散泳驱动^[16], 左上插图为温度梯度下的自热泳驱动^[17], 右上插图为电场梯度作用下的自电泳驱动^[18,19], 右下插图为气泡驱动^[21] (网络版彩图)

相关的反常输运及膜过滤过程的关联.考虑到微纳马 达大规模应用后需要不断降低材料成本,并避免这一 特殊人工材料进入开放水体后对水环境带来的潜在 影响,还讨论了与微纳马达选择性回收相关的研究工 作.最后,给出了微纳马达在水质检测、水处理及材 料自身回收利用中的发展方向及愿景.

2 在水环境领域中的应用

2.1 在水环境监测中的应用

环境监测的目的是给出环境的实时状况,以了解 环境质量并预测可能产生的环境风险.实现准确及时 的环境监测面临的主要挑战之一是对低浓度有毒物 质建立高灵敏度的响应^[7].利用自驱动微纳马达作为 传感单元,将具有很高的灵敏度,有效减少样品的使 用量,并为监测设备的微型化与便携式提供可能,从 而实现原位的实时监测,消除实验室分析中待测样品 不连续带来的局限性^[24].

以自驱动Janus颗粒为例,当环境溶液存在一定 浓度梯度分布时,颗粒会表现出趋向性,定向朝向高 浓度的反应物溶液运动[25,26]. 而当有毒化学物质存在 时, Janus颗粒的运动状态还会发生相应的改变, 这一 变化可直观形象地用于描述有毒化学物质的浓度及 分布. 所以, 自驱动Janus颗粒对于宏观监测手段无 法到达的狭小空间或有毒场所具有潜在的应用价值. Kagan等^[27]基于纳米马达的自驱运动制备出Ag⁺的痕 量浓度感应器. 根据Au-Pt纳米马达在Ag⁺溶液中的运 动特性监测环境中痕量Ag⁺的浓度及分布,如图3所示. Au-Pt纳米马达在含有Ag⁺溶液中会加速自驱运动,这 是由于Ag⁺在Au-Pt微纳马达上具有欠电位沉积作用, 加速电催化反应产生更强的自电泳. 通过在显微镜下 观察并分析Au-Pt微纳马达运动速度的变化,可以间接 得出Ag⁺浓度的分布. 通过这种高选择性的定向运动 可以定量地分析目标物的浓度分布信息,为快速定量 检测环境中的重金属污染物提供了理论基础.

重金属等有毒物质对生物活性的影响也可以间接地通过微纳马达的运动来反映. Orozco等^[28]利用人工合成的聚乙烯二氧噻吩(PEDOT)-Au管式微马达充当"人工鱼"来代替活体鱼进行水质监测,如图4所示. 在管式微马达内侧负载的过氧化氢酶,可对环境中的H₂O₂进行生物分解,产生O₂气泡驱动马达运动. 当水



图 3 基于Au-Pt微纳马达的运动速度检测痕量Ag⁺^[27].图中显示了在11种金属离子溶液中微纳马达的运动速度,插图为微纳马达在含Ag⁺溶液中的运动轨迹图(网络版彩图)



图 4 "人工鱼"Janus管式微马达检测有毒物质示意图^[28].在 有毒物质作用下管式微马达自驱运动减弱(网络版彩图)

体中存在重金属、农药等有毒物质时,酶活性将降低, 导致马达驱动速度降低,此运动信息的改变可以间接 反映出水体中有毒物质的分布.这一研究为活体鱼水 质检测法^[29-31]提供了一种替代方案.

Gao等^[32]观测到Ir-SiO₂ Janus颗粒可以在极低浓 度(可低至1 ppb)的N₂H₄溶液中进行自扩散泳驱动, 如图5所示.他们观测到Ir-SiO₂ Janus颗粒的自驱动速 度与N₂H₄溶液的浓度有着良好的对应关系,为监测 N₂H₄浓度以及追踪N₂H₄提供了新的方法.类似地,利 用Pt-SiO₂型Janus颗粒,还可以对环境中痕量的H₂O₂进 行定性和定量检测^[33~35].由于Pt催化不同浓度的H₂O₂ 使得Janus颗粒自驱运动的速度不同.通过找出不同浓



图 5 利用Ir-SiO₂ Janus颗粒追踪并分解N₂H₄示意图^[32](网络版彩图)

度H₂O₂对应的特征驱动速度,可以准确地测定水体中H₂O₂的含量.

微纳马达还可以对污染物进行转化,利用转化产物产生的信号对污染物进行间接检测. Rojas等^[36]利用 Mg-Au Janus颗粒实现了持久性有机污染物(POPS)的 追踪与降解. 利用Mg-Au Janus颗粒Mg侧化学反应产 生的OH⁻对酞酸二苯酯(DPP,一种常见的增塑剂)进行 降解,将非电解质的酞酸二苯酯转化为可电离的苯酚, 再通过微分脉冲伏安法(DPV)^[37]将降解过程转化为电 流的变化信息,如图6所示. 这一方法还适用于卡巴呋 喃、甲基对硫磷等持久性有机污染物的检测,此类物 质的共同特点是自身不电离,但分解后产物易电离.

利用微纳马达负载荧光物质,通过观测光强的变化也可以进行特定污染物的监测. Singh等^[38]制备了 FLA-Pt Janus微马达,通过利用氨基荧光素(FLA)与氯 磷酸二乙酯(DCP,沙林和索曼的模拟替代物)反应产 生荧光的淬灭来检测水体中的沙林和索曼(神经毒剂), Janus微马达的Pt侧是自驱动的动力反应侧,荧光涂层 充当环境中神经毒素的指示剂,通过荧光显微镜观察 到荧光的显示(FLA没有反应)与淬灭(FLA与DCP反应) 来判断神经毒素存在与否,如图7所示.

水体中微生物的检测也是重要的研究内容之一. 原生生物(隐孢子虫、贾第虫、弓形虫等)、细菌(致 病大肠杆菌、沙门氏菌、志贺氏杆菌)、病毒(诺瓦克 病毒、轮状病毒、肝炎病毒)等是水质安全标准的重 要检测指标.基于微纳马达的表面改性,接枝不同的 生物探针,可实现对水体中不同微生物及其分泌物的 检测.2012年,Campuzano等^[39]利用自驱动微纳马达对 水体中的大肠杆菌等致病微生物进行了检测.他们将



图 6 (a) 利用Mg-Au Janus微马达同步检测和降解DPP示意 图. Mg反应产生的OH⁻将DPP降解为可电离的苯酚, 再利用 DPV法进行电流变化的检测. (b) 降解DPP的化学反应^[36] (网 络版彩图)



图 7 (a) Janus马达对神经毒剂的检测机理示意图; (b) Janus 马达表面FLA镀层与DCP反应机理图^[38] (网络版彩图)

管式微马达表面进行改性,接枝了伴刀豆凝集素A,如图8(a)所示,凝集素可以有效地识别细菌表面的糖 蛋白成分,从而可以有效地检测水体中的大肠杆菌等 有害菌体.

另外,改性后的微纳马达也可对微生物遗传物质 进行高灵敏度检测. Kagan等^[40]制备的功能性的自驱 动Janus颗粒可有选择性地将目标物的核酸快速地从 复杂的生物样品(血清、尿液、大肠杆菌粗裂解物、 唾液)中捕获并隔离,如图8(b)所示. 其原理为在微管的 外侧进行单链DNA修饰,利用内部的气泡自驱运动使 得管式微马达对目标物核酸进行快速捕捉并隔离. 此 外,吴洁等^[41]基于Janus纳米马达的自驱动速度与环境 中反应物浓度良好的线性关系实现了对DNA和rRNA



图 8 (a) 微纳马达追踪并隔离细菌^[39]; (b) 微纳马达捕获、隔离核酸作用机理示意图^[40]; (c) 基于微纳马达自驱运动的 DNA/rRNA^[41] (网络版彩图)

的高效灵敏检测,如图8(c)所示.此过程集成了光学、 电化学以及机械信号,最终反映出DNA或rRNA的杂 交信息,进而进行核酸的检测.

此外,通过制备生物相容性的中空介孔Janus颗粒, 通过酶分解底物来驱动Janus颗粒运动,可以检测环境 溶液中对应的酶催化底物的浓度. Ma等^[42]基于酶催 化的专一性以及高效性,制备了葡萄氧化酶-Janus颗 粒以及脲酶-Janus颗粒,对低浓度的葡萄糖以及尿素 产生超扩散反应,为Janus颗粒在生命科学中的应用探 索了新道路.

隔离和确定目标分析物对于环境监测极为重要^[43]. Janus颗粒的自驱运动特性为选择性地将目标分析物 从周围的环境中隔离提供了新方法^[44],这样可以节省 复杂的样品制备过程,极大地提高了环境监测效率. 哈尔滨工业大学的贺强等^[45]利用多层聚合物-Pt壳型 Janus马达实现了对带电有机物的高速分离.通过层 层自组装制备了(PAH₉/PSS₉)₁₀Pt壳结构Janus马达,该 Janus马达以气泡驱动为动力,在高pH条件下,利用聚 合高分子层与带电有机物的静电作用力可以迅速对 带电有机物(如带负电的染料分子)进行捕获,并在中 性pH条件下进行释放.

综上, 自驱动Janus马达作为一种新型的水质监测 手段, 可以将自身的自驱动信息转化为目标监测物的 分布信息, 从而进行水环境的高效检测. 由于其微型、 便于携带的特点, 这使得其在水环境监测领域有着较 大的应用前景. 此外, 该研究也为芯片实验室(lab on chip)设备的开发提供了理论基础.

2.2 在水体修复中的应用

自驱动微纳马达不仅可以用于水体环境检测,在 水体修复方面也表现出了良好的应用前景,常见的方 法主要有物理吸附法和化学氧化法.由于纳米材料本 身具有高的表面活性、高表面能和高的比表面积,使 得在纳米结构表面可以创建高活性吸附位点,具有较 高的吸附能力,所以纳米材料在制备高性能吸附方面 表现出巨大的潜力.就自驱动微纳马达而言,不仅继 承了纳米材料的优良特性,更因为其自驱动性能引入 了动态吸附机制,使得吸附效果较静态纳米颗粒有了 极大的提高.

作为自驱动微纳马达自身动力的化学反应也可 以用于实现快速降解污染物^[46,47]. 自驱动Janus颗粒的 持续运动可以将催化剂长距离快速地输运至整个污 染水体,此外Janus颗粒还可以通过自驱动带动整个水 体运动,为修复过程提供源源不断的搅拌^[48],而这些 能量的来源就是水环境中存在的污染物自身.可见, 微纳马达将自驱运动及新的几何维度带入水体修复 当中,可以形成原位及非原位的水体修复,作为一种 特殊的微纳结构与传统的纳米修复水体材料相比,具 有缩短修复时间降低修复成本等潜在优势.

2.2.1 物理吸附法

Guix等^[49]在使用人工合成的微管马达进行有效

的自驱动运动外,还同时进行了水中油污的捕获和分离.他们在微管马达上修饰超疏水外层,从而增加了微管马达对油污的亲和能力.其中,微管马达的超疏水外层由长链自组装的烷基硫醇构成,由于烷基硫醇的极性头部官能团的长链作用,增强了马达对油滴吸附能力和探测能力.与没有进行超疏水修饰的微管马达相比,镍-金-PEDOT-铂管式微马达表现出持续性驱动能力,并能够装载运输大量的油污,实现了基于管式马达的油污动态收集及运送的一种微型化的清除器件,如图9所示.

Jurado-Sánchez等^[50]制备的活性炭-Pt Janus颗粒, 结合了活性炭的吸附能力以及Janus颗粒强劲的气泡 自驱动推动能力,能在自驱运动的同时吸附水中的 污染物,其吸附速率是普通活性炭颗粒的18~90倍. Orozco等^[51]制备了基于石墨烯的(SiO₂@rGO-Pt) Janus 马达,并实现了对多溴联苯醚和三氯生等典型可持续 性有机污染物的快速动态吸附.与单纯的石墨烯-SiO₂ (SiO₂@rGO)颗粒相比,石墨烯Janus马达可利用Pt侧与 环境中H₂O₂的催化反应产生气泡自驱动,其自驱动带



图 9 自驱动Janus颗粒处理油滴.(A)超疏水SAM改性后的Au/Ni/PEDOT/Pt Janus微管.利用电子束蒸发技术将Au和Ni层分别镀在PEDOT/Pt Janus颗粒上,将其浸泡在十二硫醇溶液中在Au表面形成超疏水层;(B)经硫醇改性后的Janus颗粒用于油滴收集并自驱运输.图a、b、c分别为11、50和73 s后Janus颗粒的运动图像^[49](网络版彩图)

来的动态吸附效率较静态修复可提高约4倍.前文所述的贺强等^[45]制备的(PAH₉/PSS₉)₁₀Pt壳结构微纳马达也可以利用静电吸附力迅速对带电有机物(如带负电的染料分子)进行捕获,并在中性pH条件下进行释放.因此,自驱动产生的动态吸附为高效吸附提供了新方向.此外,吸附型自驱动Janus颗粒还能有效除去水中的重金属、硝基爆炸物、有机磷神经毒剂和偶氮染料化合物,对不同环境、紧急水污染事件以及公共健康有着较广泛的应用前景.

2.2.2 化学氧化法

自驱动Janus颗粒的自驱动特性可以加速流体的混 合以及增强反应剂的传输^[48],从而提高污染物的去除 效率而不需施加外部动力,如额外的机械搅拌.其中, 气泡驱动微纳马达在水体修复中已显示出产生自搅拌 从而促进混合提高反应效率的显著特点. Sanchez等^[52] 利用Pt-Fe微纳马达处理染料废水,如图10所示. Pt-Fe 微纳马达内外两侧分别发生不同反应,内部为Pt层,催 化H2O2产生O2,提供整个微纳马达的动力;外部为Fe 层,氧化后产生的Fe²⁺参与Fenton反应,从而产生羟基 自由基(HO·),可以无选择性地氧化有机污染物.实验 表明,由于气泡驱动微纳马达运动,可以将Fenton反应 氧化污染物的速率提高12倍. 类似的, Orozco等^[53]利 用聚合物-Pt管式微马达快速去除有机磷(OP)神经毒 剂. 通过模板电镀法制备了长8 um的聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT)-Pt型管式微马达,可充分利用气泡驱动的动 能并利用Pt催化反应产生OOH,实现对OP的快速降 解.由于气泡自驱动带来的物质输运作用,自驱动管式 微马达比静态降解速率有了极大的提高,如图11所示.



图 10 Fe-Pt管式微马达利用Fenton反应处理染料废水. Fe-Pt 管式微马达内侧为Pt层用于产生自驱动,外层为Fe层,在原 位生成Fe²⁺. Fe²⁺和H₂O₂反应产生HO·来降解有机物^[52](网络 版彩图)



图 11 PEDOT-Pt型管式微马达降解OP示意图^[53]. (A, B)将 微马达加入被污染水溶液中,同时加入H₂O₂ (作为氧化剂/燃料)和NaHCO₃ (作为活化剂),基于微马达的运动导致的 增强性流体运动可实现对污染水溶液的加速氧化降解;(C) 基于微马达的作用,可以在温和条件下对化学威胁物质进 行快速无毒化处理,其中涉及在原位生成OOH⁻亲核物质; (D)利用分光光度法,测量不同反应时间下,p-NP反应产物 在400 nm波长处的吸光度来估计净化效率

此外,光催化降解是一项新兴的颇有发展前途的 废水处理技术,是指污染物在光照下,通过催化剂实现 分解.常用的光催化剂有TiO₂、ZnO、CdS、SnO₂、 Fe₂O₃、ZnIn₂S₄等.纳米颗粒由于具有常规颗粒所不 具备的纳米效应,而具有更高的催化活性.自1976年 Carey等^[54]报道了在紫外光照射下,纳米TiO₂可使难降 解的有机化合物多氯联苯脱氯的光催化水处理技术 后,引起了各国众多研究者的普遍重视^[55,56].迄今为 止,已经发现有3000多种难降解的有机化合物可以在 紫外线的照射下通过纳米TiO₂或ZnO迅速降解,特别 是当水中有机污染物浓度很高或用其他方法很难降 解时,这项技术有着明显的优势.

纳米TiO₂经光催化产生的空穴和表面形成的活性 氧能与细菌或细胞内的组成成分发生生化反应,使细 菌或细胞死亡,并且可以将细菌或细胞死亡后产生的 内毒素分解.然而,二氧化钛光催化氧化的过程会随 着中间产物在催化剂表面的积累而逐渐被抑制^[57].Li 等^[58]通过制备TiO₂-Au-Mg Janus颗粒,利用Mg对环境 中水的分解进行自驱运动,并结合TiO₂的光催化特性 对化学和生物战剂进行分解.相比于均质TiO₂颗粒和 过氧化氢驱动型Janus颗粒,水分解驱动型TiO₂-Au-Mg Janus颗粒可快速彻底地氧化降解化学和生物战剂,而 无需加入额外的过氧化氢或去污剂,并且长期保持光 催化活性.由于其极具吸引力的自驱动性能,这种新 的"即时"光催化概念对高效、快速修复环境过程有 着潜在的影响(图12).苏州大学Ge等^[59]制备出的可利 用H₂O₂和水的双"燃料"驱动的Ag-Mg型Janus颗粒,可 高效杀菌(相比静态颗粒杀菌效率提高9倍).

综上所述, 微纳马达可以集传感、监测、修复为 一体, 对水环境进行监测和修复. 本文总结了微纳马 达在该领域的应用(表1), 但是目前微纳马达仅适用于 对水质较为简单的水体, 开发适用于复杂水体的多功 能微纳马达还有待科研人员进一步的研究. 总体来说, 微纳马达为水环境的高效监测和修复提供了新思路.

3 在水环境相关领域中的应用

在自然界中存在很多类似自驱动的现象,如细菌的趋化性(chemotaxis),即由于水体中化学物质浓度的差异所形成的刺激引起的趋向性.这种迁移具有方向性,顺浓度梯度(正趋化)或逆浓度梯度移动(负趋化). 细菌对许多化合物或光源都具有趋化性,这可能是细菌为了寻找碳源或光而进化产生的一种功能^[60].利用 细菌的趋化性可以使细菌有效地感应并向污染物移动,提高污染物的生物修复效果,克服了异位生物修 复中需要大量转移污染物的缺陷.这一过程的模型是 设计生物修复过程的关键环节.

由输运理论可知,物质被动输运过程的机理包括 由于热运动所引起的分子扩散,流体时均速度引起的 对流过程以及湍流作用引起的湍流扩散.其中热运动 所引起的物质扩散可以通过扩散系数进行描述,扩散



图 12 自驱动Janus颗粒结合光催化的示意图^[58] (网络版彩图)

	领域	具体应用	微纳马达类型	作用机理	
水质监测	重金属检测	Ag⁺检测	Au-Pt棒状纳米马达	Ag ⁺ 在微纳马达表面沉积造 成的自电泳加速运动	Kagan等 ^[27]
		重金属、农药等 有毒物质	PEDOT-Au (生物酶) 管式微马达	毒性物质导致的酶活性降低 从而降低微马达的驱动速度	Orozco等 ^[28]
	有机污染物监测	痕量N ₂ H ₄ 的检测	Ir-SiO ₂ Janus颗粒	浓度梯度下的自扩散泳驱 动,污染物浓度与Janus颗粒 速度有良好的对应关系	高伟等 ^[32]
		酞酸二苯酯等 的检测	Mg-Au Janus颗粒	利用Janus颗粒分解有机污 染物产生电流变化关系	Rojas等 ^[36]
		神经毒剂的检测	FLA-Pt Janus颗粒	利用Janus颗粒表面荧 光特性的变化进行有毒 污染物的监测	Singh等 ^[38]
	微生物(组织)、 核酸检测	大肠杆菌	伴刀豆凝集素A接枝 管式微马达	凝集素对细菌表面的糖 蛋白成分的识别	Campuzano等 ^[39]
			DNA修饰的管式微马达	DNA的杂交原理	Kagan等 ^[40]
		核酸检测	DNA修饰的棒状微马达	DNA的杂交原理及自驱动 速度与浓度的对应关系	吴洁等 ^[41]
	其他	各种酶反应底 物的检测	酶修饰的Janus颗粒	不同种类的酶对底物反应 的单一性以及Janus颗粒自 驱动速度与浓度的关系	Ma等 ^[42]
水体修复	吸附法	石油捕捉和分离	SAM改性Ni-Cu-PEDOT-Pt 管式微马达	疏水基团的吸附作用	Guix等 ^[49]
		有机污染物、 重金属	活性炭-Pt Janus颗粒	自驱动导致的增强性吸附	Jurado-Sánchez等 ^[50]
		去除有机污染物	SiO2@rGO-Pt Janus颗粒	自驱动导致的增强性吸附	Orozco等 ^[51]
		去除带电有机 污染物	(PAH ₉ /PSS ₉)10Pt微马达	自驱动导致的增强性 静电吸附	贺强等[45]
	氧化法	降解染料废水	Pt-Fe管式微马达	自驱动导致的增强性 Fenton反应	Sanchez 等 ^[52]
		降解神经毒剂	聚合物-Pt管式微马达	自驱动导致的增强性 氧化反应	Orozco等 ^[53]
		光催化	TiO2-Au-Mg Janus颗粒	自驱动导致的增强性 氧化反应	Li等 ^[58]
	其他	杀菌	Ag-Mg Janus 颗粒	自驱动导致的增强性杀菌	Ge等 ^[59]

表1 微纳马达在水环境领域的应用

系数取决于溶液的温度、黏度和颗粒的尺寸.可见,描述物质被动输运的扩散系数中并没有反映颗粒自驱动的速度、外界浓度等因素的影响,因此不能被用于描述具有自驱动能力的主动输运过程.然而,可以从传统输运理论的角度出发,将自驱动颗粒的输运视为一种反常扩散行为^[61],引进等效的扩散系数.例如,实验表明, Pt-SiO₂型Janus颗粒的有效扩散系数会随着H₂O₂

溶液浓度的增加而增大,10%溶液中的有效扩散系数 约为纯水中经典扩散系数的30~100倍,更小的Janus颗 粒具有更高的有效扩散系数.我们称这一过程为超扩 散过程.自驱动颗粒的研究为理解细菌等物质的超扩 散行为提供了清晰的简化人工模型,等效扩散系数的 引入使得经典输运模型继续适用.

此外,还要提及自驱动与膜的过滤过程的关联,特

别是正渗透过程^[62]. 比较二者的共同之处发现, 它们 均是由于溶液中存在物质梯度的作用而产生的,不同 之处在于Janus颗粒由于这一梯度的存在而运动,外部 溶液整体静止;正渗透过程则是膜本体静止,溶液通 过膜孔反向运动.因此两类问题是不同参照系下的同 一类输运问题. Jun等^[63]制备的自抽吸膜正是利用了 溶质电泳形成的渗透压,实现了对溶液的自输运.另 外, Zhou等^[64]对自扩散泳、自电泳等不同机理下形成 的自抽吸微泵进行了总结,其原型为微纳马达的自驱 运动. 膜技术是水处理领域的重要发展方向, 但由于 膜孔尺寸处于纳米级,因此无法进入孔的内部进行表 征和测量,难以对其中的流动及物质过滤机理开展研 究,目前大都采用基于宏观参数的唯象模型.而Janus 颗粒的自驱动属于可测的微观过程,对其中机理的深 入研究可间接应用于膜孔内的物质输运过程.例如, 在流动的机理上可以采用特殊的滑移边界条件来引 入浓度梯度引发的流动,已证明这一结果与膜领域的 Kedem-Katchalsk模型的预测一致,而且能够提供更为 详细的分布信息. 当Janus颗粒受到壁面或另一颗粒的 影响,壁面与颗粒及颗粒与颗粒之间的距离可以与膜 孔进行等效, Janus颗粒的行为可以被简单地理解为一 个运动的膜单元. 尽管如此, 我们仍需认识到, 二者会 存在一定程度的差异,如在纳米尺度下,壁面双电层 的特征尺度会存在不同,纳米孔内会存在双电层的重 叠, 膜孔的两端还存在浓差极化^[65]等现象的影响.

4 自驱动微纳马达的回收利用

鉴于微纳颗粒的成本较一般材料昂贵,同时要避 免这一特殊人工材料进入开放水体后对水环境带来 的潜在影响,因此Janus颗粒的回收利用是制约其广泛 应用的重要条件之一.相对于一般的微纳颗粒,微纳 马达的回收方法较为多样,主要有磁场回收法、电场 回收法、膜分离回收法、微流芯片回收法等.各种回 收方法均有其优缺点,对于不同的Janus颗粒,需要选 择合适的回收方法.

磁场回收方法,通常利用外加磁场下对磁性微纳 马达进行回收.磁性材料是指由过渡元素铁、钴、镍 及其合金等直接或间接产生磁性的物质.利用磁性材 料制备而成的磁性Janus颗粒,可在外加磁场的作用下 在较短时间内进行回收,但是循环次数的增加会导致 Janus颗粒磁性降低^[66],并引发团聚现象. 电场回收法与磁场回收法类似,利用介电电泳的 方法结合Janus颗粒的自驱动性能,不仅可以对Janus颗 粒进行定向运动的操控而且可以进行有效的回收.介 电电泳(dielectrophoresis, DEP)技术是指处于非均匀电 场中的不带电微粒由于电场极化作用而产生的平移运 动.介电电泳力的大小取决于悬浮微粒的大小、悬浮 微粒和所悬浮媒介的电特性(介电常数和电导率)、电 场强度和频率、悬浮媒介的黏度等参数.所以,与电泳 或其他常规分离方法相比较,介电电泳拥有更高的选 择性、容易控制及更高的分离提取效率.Chen等^[67]利 用非均匀的交流电场实现了对Janus颗粒的捕获与定 向操控.但是介电电泳的回收方法仅限于高频低压的 条件,对于较大水体适用性不强.

膜分离技术由于兼有分离、浓缩、纯化和精制 的功能,又有高效、节能、环保、分子级过滤及过滤 过程简单、易于控制等特征. 自驱动Janus颗粒的粒径 一般介于1 nm~100 μm,因此,利用膜分离技术可有对 Janus颗粒进行有效的回收利用. 但是回收后Janus颗 粒的单分散性能会受到影响,会产生不同程度的团聚 现象.并且,膜分离技术缺乏对颗粒的选择性,无法有 效甄别Janus颗粒与同一尺度的其他颗粒.

利用Janus颗粒的自驱动产生的与普通均质颗粒的扩散系数的差异性可以针对性地实现Janus颗粒的分离回收.利用微流控芯片回收Janus颗粒的最大优点是不改变Janus颗粒的特性,并且保持Janus颗粒的单分散.宫春亮^[68]设计出一种"三叉树"型的通道,通过此通道对Janus催化颗粒进行分离回收.在3个入口引入相同反应溶液,并在中间入口加入颗粒混合物,利用微通道内的层流特性约束颗粒混合物的流动.在不同类型颗粒间造成横向扩散输运的差异,在收集口得到自驱动Janus颗粒,中间出口处剩余的颗粒混合物原则上可以通过二次分离进一步降低Janus颗粒的浓度.

总体来说, 微纳马达在水环境及其相关领域的应 用仍处于探索阶段. 国外学者在此领域研究较多, 其 中加利福尼亚大学与Wang课题组研究成果最为丰富. 与国外相比, 国内对此领域的研究相对较慢, 但近年 来随着海外学子归国, 此领域的研究处于快速上升阶 段, 如哈尔滨工业大学王威课题组, 复旦大学梅永丰 课题组等展开了大量的工作. 总体上, 此领域的研究 学者大多集中在材料领域, 交叉学科有待进一步发展. 此外, 微纳马达在水环境及其相关领域的应用目前处

在实验室验证阶段,基于微纳马达的集成设备的研发 是未来该领域研究的新趋势.

5 总结与展望

综上所述,本文总结了近年来自驱动Janus马达在 水环境监测、水体修复等环境领域的应用进展以及讨 论了如何利用其自驱动性质来回收Janus微纳马达,以 提高其利用率,减少颗粒自身对环境的影响.该进展 表明,Janus马达的自驱动特性使得Janus马达不仅可以 对水体进行高灵敏度的检测,还可以进行高效的修复.

在应用领域,虽然自驱动Janus颗粒在环境领域的 应用已经在实验室得到证实,但是实际水环境中的规 模应用仍需开展大量研究工作:(1)在水环境监测方 面,开发针对复杂水体的检测器件,如可以同时检测 水体中的多种重金属、多种微生物等;(2)在水体修 复方面,开发对外部条件要求更简单的微纳马达,如 可见光催化马达、无需外加"有毒燃料"的马达等用 于污染物降解等;(3)如何将自驱动微纳马达集成为 便携式的实验室芯片(lab on chip)设备,使得自驱动信 息更直观的读取,使得基于微纳马达的水体检测、修 复信息更便捷;(4)为了提高检测的灵敏度,通过提高 微纳马达的数量进而提高待测信号的强度是最直接 的方式,因此需要考察大量自驱动微纳马达的群体行为,以及存在互相影响下的自驱动行为;(5)在现阶段 材料的批量制备及成本无法大幅下降的情况下,寻找 适宜的应用方向对于推动自驱动微纳马达的发展尤 为重要,原则上可以考虑重污染、难处理、小体量的 水体修复问题开展实际工作,如制药废水等.

在理论方面,需要考虑如下3方面问题:(1)尽管 已发展了部分环境友好型的自驱动Janus马达的研究, 但是各种马达在不同环境中的毒理性特征有待进一 步考证,以避免对环境的负面影响;(2)对于自驱动运 动机理研究,现有理论模型仅限于低雷诺数流动及微 观尺度,对于紊流状态下大尺度自驱动Janus颗粒的运 动仍需探索新的理论模型;(3)现有微纳马达运动速 度的测量大都基于显微镜下的观察,为离线方式,发 展在线的连续性测量手段对于提高测量通量具有重 要意义,可以考虑发展基于动态光散射的微纳马达速 度的连续测量方法.

总之,自驱动Janus马达在水环境中的应用必须与 环境健康与马达自身的环境安全研究齐头并进,为实 现水环境的可持续发展做出贡献.同时我们也相信自 驱动Janus马达会在其他相关领域展现出更多的应用 前景.

参考文献_

- 1 WHO/UNICEF. Progress on Sanitation and Drinking Water-2015 update and MDG assessment. JMP 2015 Report, 2015
- 2 Jones KC, de Voogt P. Environ Pollut, 1999, 100: 209-221
- 3 Taylor KW, Novak RF, Anderson HA, Birnbaum LS, Blystone C, Devito M, Jacobs D, Köhrle J, Lee DH, Rylander L, Rignell-Hydbom A, Tornero-Velez R, Turyk ME, Boyles AL, Thayer KA, Lind L. *Environ Health Perspect*, 2013, 121: 774–783
- 4 Boyd GR, Reemtsma H, Grimm DA, Mitra S. Sci Total Environ, 2003, 311: 135-149
- 5 Russell AJ, Berberich JA, Drevon GF, Koepsel RR. Annu Rev Biomed Eng, 2003, 5: 1-27
- 6 Karn B, Kuiken T, Otto M. Environ Health Perspect, 2009, 117: 1823-1831
- 7 Qu X, Brame J, Li Q, Alvarez PJJ. Acc Chem Res, 2013, 46: 834-843
- 8 Singh VV, Wang J. Nanoscale, 2015, 7: 19377-19389
- 9 Gao W, Wang J. ACS Nano, 2014, 8: 3170-3180
- 10 Soler L, Sánchez S. Nanoscale, 2014, 6: 7175-7182
- 11 de Gennes PG. Rev Mod Phys, 1992, 64: 645-648
- 12 Perro A, Reculusa S, Ravaine S, Bourgeat-Lami E, Duguet E. J Mater Chem, 2005, 15: 3745-3760
- 13 陈云华, 王朝阳, 李煜, 童真. 化学进展, 2009, 21: 615-621
- 14 Jiang S, Granick S, Schneider HJ. Janus Particle Synthesis, Self-assembly and Applications. Cambridge: RSC press, 2012
- 15 Walther A, Müller AHE. Chem Rev, 2013, 113: 5194–5261
- 16 Wu M, Zhang H, Zheng X, Cui H. AIP Adv, 2014, 4: 031326
- 17 Jiang HR, Yoshinaga N, Sano M. Phys Rev Lett, 2010, 105: 268302
- 18 Paxton WF, Kistler KC, Olmeda CC, Sen A, St. Angelo SK, Cao Y, Mallouk TE, Lammert PE, Crespi VH. J Am Chem Soc, 2004, 126:

13424-13431

- 19 Mirkovic T, Zacharia NS, Scholes GD, Ozin GA. Small, 2010, 6: 159-167
- 20 Wang W, Castro LA, Hoyos M, Mallouk TE. ACS Nano, 2012, 6: 6122-6132
- 21 Gibbs JG, Zhao YP. Appl Phys Lett, 2009, 94: 163104
- 22 Wang W, Duan W, Ahmed S, Mallouk TE, Sen A. Nano Today, 2013, 8: 531-554
- 23 Wang W, Chiang TY, Velegol D, Mallouk TE. J Am Chem Soc, 2013, 135: 10557-10565
- 24 Hanrahan G, Patil DG, Wang J. J Environ Monit, 2004, 6: 657-664
- 25 Sen A, Ibele M, Hong Y, Velegol D. Faraday Discuss, 2009, 143: 15-27
- 26 Solovev AA, Sanchez S, Schmidt OG. Nanoscale, 2013, 5: 1284–1293
- 27 Kagan D, Calvo-Marzal P, Balasubramanian S, Sattayasamitsathit S, Manesh KM, Flechsig GU, Wang J. JAm Chem Soc, 2009, 131: 12082–12083
- 28 Orozco J, García-Gradilla V, D'Agostino M, Gao W, Cortés A, Wang J. ACS Nano, 2013, 7: 818-824
- 29 Vieira LR, Gravato C, Soares AMVM, Morgado F, Guilhermino L. Chemosphere, 2009, 76: 1416–1427
- 30 Buikema AL Jr, Niederlehner BR, Cairns J Jr. Water Res, 1982, 16: 239-262
- 31 Sprague JB. Water Res, 1969, 3: 793-821
- 32 Gao W, Pei A, Dong R, Wang J. J Am Chem Soc, 2014, 136: 2276–2279
- 33 Zheng X, Ten Hagen B, Kaiser A, Wu M, Cui H, Silber-Li Z, Löwen H. Phys Rev E, 2013, 88: 032304
- 34 崔海航, 谭晓君, 张鸿雁. 纳米技术与精密工程, 2014, 12: 340-345
- 35 李斐, 张鸿雁, 武美玲, 郑旭, 崔海航. 应用数学和力学, 2014, 35: 663-673
- 36 Rojas D, Jurado-Sánchez B, Escarpa A. Anal Chem, 2016, 88: 4153-4160
- 37 Kröger S, Turner APF, Mosbach K, Haupt K. Anal Chem, 1999, 71: 3698–3702
- 38 Singh VV, Kaufmann K, Orozco J, Li J, Galarnyk M, Arya G, Wang J. Chem Commun, 2015, 51: 11190–11193
- 39 Campuzano S, Orozco J, Kagan D, Guix M, Gao W, Sattayasamitsathit S, Claussen JC, Merkoçi A, Wang J. Nano Lett, 2012, 12: 396-401
- 40 Kagan D, Campuzano S, Balasubramanian S, Kuralay F, Flechsig GU, Wang J. Nano Lett, 2011, 11: 2083–2087
- 41 Wu J, Balasubramanian S, Kagan D, Manesh KM, Campuzano S, Wang J. Nat Commun, 2010, 1: 150
- 42 Ma X, Jannasch A, Albrecht UR, Hahn K, Miguel-López A, Schäffer E, Sánchez S. Nano Lett, 2015, 15: 7043–7050
- 43 Farré M, Pérez S, Gonçalves C, Alpendurada MF, Barceló D. TrAC Trends Anal Chem, 2010, 29: 1347–1362
- 44 Campuzano S, Kagan D, Orozco J, Wang J. Analyst, 2011, 136: 4621-4630
- 45 Lin Z, Wu Z, Lin X, He Q. Chem Eur J, 2016, 22: 1587–1591
- 46 Zhang W. J Nanopart Res, 2003, 5: 323-332
- 47 Ariga K, Ishihara S, Abe H, Li M, Hill JP. J Mater Chem, 2012, 22: 2369–2377
- 48 Orozco J, Jurado-Sánchez B, Wagner G, Gao W, Vazquez-Duhalt R, Sattayasamitsathit S, Galarnyk M, Cortés A, Saintillan D, Wang J. Langmuir, 2014, 30: 5082–5087
- 49 Guix M, Orozco J, García M, Gao W, Sattayasamitsathit S, Merkoçi A, Escarpa A, Wang J. ACS Nano, 2012, 6: 4445–4451
- 50 Jurado-Sánchez B, Sattayasamitsathit S, Gao W, Santos L, Fedorak Y, Singh VV, Orozco J, Galarnyk M, Wang J. Small, 2015, 11: 499–506
- 51 Orozco J, Mercante LA, Pol R, Merkoçi A. J Mater Chem A, 2016, 4: 3371–3378
- 52 Soler L, Magdanz V, Fomin VM, Sanchez S, Schmidt OG. ACS Nano, 2013, 7: 9611–9620
- 53 Orozco J, Cheng G, Vilela D, Sattayasamitsathit S, Vazquez-Duhalt R, Valdés-Ramírez G, Pak OS, Escarpa A, Kan C, Wang J. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 13276–13279
- 54 Carey JH, Lawrence J, Tosine HM. Bull Environ Contam Toxicol, 1976, 16: 697-701
- 55 Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Chem Rev, 1995, 95: 69-96
- 56 Linsebigler AL, Lu G, Yates JT. Chem Rev, 1995, 95: 735-758
- 57 Trubitsyn DA, Vorontsov AV. J Phys Chem B, 2005, 109: 21884–21892
- 58 Li J, Singh VV, Sattayasamitsathit S, Orozco J, Kaufmann K, Dong R, Gao W, Jurado-Sanchez B, Fedorak Y, Wang J. ACS Nano, 2014, 8: 11118–11125
- 59 Ge Y, Liu M, Liu L, Sun Y, Zhang H, Dong B. Nano-Micro Lett, 2016, 8: 157-164
- 60 蒋建东,张瑞福,何健,张晓舟,崔中利,李顺鹏. 生态学报, 2005, 25: 1764-1771
- 61 武美玲,郑旭,崔海航,李战华.水动力学研究与进展A辑, 2014, 3:3
- 62 边丽霞, 方彦彦, 王晓琳. 化工学报, 2014, 7: 2813-2820
- 63 Jun IK, Hess H. Adv Mater, 2010, 22: 4823–4825
- 64 Zhou C, Zhang H, Li Z, Wang W. Lab Chip, 2016, 16: 1797–1811
- 80

- 65 李刚, 李雪梅, 柳越, 王铎, 何涛, 高从蜡. 化学进展, 2010, 22: 812-821
- 66 Parmar J, Vilela D, Pellicer E, Esqué-de los Ojos D, Sort J, Sánchez S. Adv Funct Mater, 2016, 26: 4152-4161
- 67 Chen J, Zhang H, Zheng X, Cui H. AIP Adv, 2014, 4: 031325
- 68 宫春亮. Janus颗粒自驱动实验及运动特性分析. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2013. 46-52

Research progress about the applications of self-propellant Janus particles in water environment

Leilei Wang¹, Haihang Cui^{1*}, Jing Zhang¹, Xu Zheng²

¹ Key Laboratory of Northwest Water Resources, Environment and Ecology, Ministry of Education; Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

² State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: cuihaihang@xauat.edu.cn)

Abstract: Today, environmental sustainability is one of the important challenges that we are facing, especially in the field of water environment. Self-propelled micro-/nano- motors have two distinct physical or chemical properties, so that the huge gradient fields can be established across micro-/nano- motors under different external stimulation sources, which induce the self-propulsion of motors. This feature of self-propulsion holds the considerable promise for water environmental application. In this paper, we reviewed the recent research progress of self-propelled micro-/nano- motors in water environmental monitoring and water remediation. Furthermore, the relationship between the active transport, the membrane filtration processes and micro-/nano- motors' motion mechanisms was also explored. In addition, the reclaiming methods of self-propelled Janus particles were discussed in order to seek a better way to improve their recycling rate and reduce the negative impact on the environment. Finally, we put forward some potential studies in this field.

Keywords: micro-/nano- motor, self-propulsion, water environmental monitoring, water remediation, reclamation

doi: 10.1360/N032016-00174