

Janus-Membranen: Erforschung ihrer Dualität für hochentwickelte Stofftrennungen

Hao-Cheng Yang⁺, Jingwei Hou⁺, Vicki Chen^{*} und Zhi-Kang Xu^{*}

Hydrophober Effekt · Grenzflächen · Materialwissenschaften · Membranen · Oberflächenchemie

Janus-Membranen sind eine neue Materialklasse mit „gegensätzlichen“ Seiten, die selektive und oftmals neuartige Transportcharakteristiken zeigen. In diesem Kurzaufsatz schlagen wird eine Definition der Janus-Membran vor, die über die Definition der Asymmetrie hinausgeht, und diskutieren gängige Herstellungsmethoden. Wir beschreiben aktuelle und potenzielle Anwendungen im gerichteten Stofftransport und in der schaltbaren Permeation und geben Hinweise zur Membranoptimierung mit detaillierten Mechanismen.

1. Was ist eine Janus-Membran?

Janus-Partikel werden seit rund dreißig Jahren erforscht, seitdem Cho und Lee 1985 über das erste Janus-Partikel aus Polystyrol und Poly(methylmethacrylat) berichteten^[1] und de Gennes sie in seiner Nobelpreisvorlesung erwähnte.^[2] Genau wie der doppelgesichtige römische Gott Janus besitzt ein Janus-Partikel zwei Seiten mit unterschiedlichen Eigenschaften. Viele Forschungsarbeiten zur Herstellung, Charakterisierung und Anwendungen von Janus-Partikeln,^[3] wie Mizellen,^[4] Stäbchen^[5] und Blättern,^[6] liegen heute vor.^[7] Ein aufstrebendes Konzept der letzten Jahre sind Janus-Grenzflächenmaterialien.^[8] Es sind zweidimensionale, asymmetrische Materialien, die auf ihren zwei Seiten unterschiedliche Komponenten und/oder Strukturen aufweisen. Solche Materialien sind in der Natur weit verbreitet. Ein Beispiel ist das Lotusblatt, dessen eine Seite superhydrophob und die andere Seite hydrophil/superoleophob ist. Dadurch ist das Blatt an der Luft selbstreinigend und in Wasser ölabweisend.^[8b]

Janus-Membranen sind besondere Arten von Janus-Grenzflächenmaterialien. Im Unterschied zu den undurch-

lässigen Janus-Filmen können in einer Janus-Membran die gegensätzlichen Eigenschaften der Grenzflächen zusammenwirken und zu einzigartigen

Transporteigenschaften innerhalb der Membran führen. Janus-Membranen sind aufgrund dieser Wechselbeziehung zwischen beiden Seiten für zahlreiche Anwendungen interessant, z.B. für die unidirektionale Öl/Wasser-Trennung,^[9] den schaltbaren Ionentransport^[10] und den Grenzflächenstofftransport.^[11] Die verkoppelte poröse Struktur bedingt jedoch komplexe Herstellungs- und Regulierungsprozesse, da die Kapillarwirkung eine Diffusion von Modifikatoren von einer Seite zur anderen bewirken kann.

1.1. Asymmetrie/Janus-Eigenschaften

Im breiteren Sinne definiert sich eine Janus-Membran durch unterschiedliche Eigenschaften der zwei Membranseiten. Dies können chemische oder physikalische Eigenschaften sein, z.B. chemische Komponenten, Morphologie, Benetzbareit, Oberflächenladung usw. Mit dieser allgemeinen Definition werden auch herkömmliche asymmetrische Membranen und Kompositmembranen als Janus-Membranen klassifiziert. Beispiele für solche Membranen sind Ultrafiltrationsmembranen und Dünnschichtkompositmembranen für die Nanofiltration oder Umkehrsmose. Wir wollen die Definition einer Janus-Membran jedoch enger fassen und verstehen darunter eine Membran mit nicht nur asymmetrischen, sondern gegensätzlichen Eigenschaften auf jeder Seite. Beispiele für Gegensätzlichkeit sind Charakteristika wie Hydrophilie/Hydrophobie oder positive/negative Ladungen, die entweder mithilfe chemischer oder physikalischer Methoden erreicht werden können. Anders ausgedrückt sind Janus-Membranen eher durch ihre Oberflächeneigenschaften als durch ihre Komponenten oder Morphologien spezifisch definiert. In diesem Kurzaufsatz betrachten wir ausschließlich

[*] H.-C. Yang,^[+] Prof. Dr. Z.-K. Xu

MOE Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou (China)
E-Mail: xuzk@zju.edu.cn

Dr. J. Hou,^[+] Prof. Dr. V. Chen
UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, School of Chemical Engineering, The University of New South Wales Sydney (Australien)
E-Mail: v.chen@unsw.edu.au

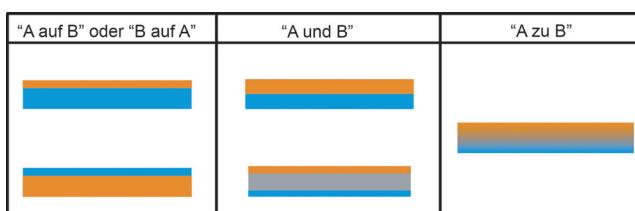
[†] Die Autoren haben gleichermaßen zu dieser Arbeit beigetragen.

Die ORCID Identifikationsnummern der Autoren dieses Artikels sind angegeben unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201601589>.

Janus-Membranen, die auf dieser speziellen Definition beruhen.

1.2. Bauweise von Janus-Membranen

Um die Bauweise einer Janus-Membran besser darzustellen, benennen wir die beiden Schichten als A-Schicht und B-Schicht. Entsprechend der Membranstruktur können Janus-Membranen in drei Arten eingeteilt werden: A-auf-B, A-und-B und A-zu-B, wie in Schema 1 gezeigt. Bei der A-auf-B-



Schema 1. Drei vorgeschlagene Konfigurationen von Janus-Membranen: A-auf-B, A-und-B und A-zu-B.

Membran ist die A-Schicht dünner als die B-Schicht, beeinflusst die Eigenschaften der Membranoberfläche aber dennoch signifikant. Haben die A- und B-Schichten ähnliche Dicken, bezeichnen wir sie als A-und-B-Membran. Man beachte, dass auch die dreischichtige Membran in Schema 1, Mitte als A-und-B-Membran aufgefasst werden kann. Die A-zu-B-Membran besitzt einen Gradienten entlang des Membranquerschnitts, der im Allgemeinen durch einen Lichtdurchlässigkeit- oder Flüssigkeitsdiffusionsgradienten realisiert wird.



Hao-Cheng Yang erlangte den Bachelor-Abschluss in Polymer Materials & Engineering an der Zhejiang University. Gegenwärtig ist er dort Doktorand bei Prof. Zhi-Kang Xu. Seine Forschungen konzentrieren sich auf bioinspirierte Membranen für nichtkonventionelle Anwendungen.



Jingwei Hou promovierte 2015 an der University of New South Wales und war anschließend wissenschaftlicher Mitarbeiter am UNESCO Centre for Membrane Science and Technology an der University of New South Wales. Zu seinen Forschungsinteressen gehören biokatalytische Membranreaktoren, Gastrennmembranen und antimikrobielle Membranen.

2. Wie man Janus-Membranen herstellt

Im Allgemeinen kann eine Janus-Membran durch zwei Ansätze hergestellt werden, nämlich asymmetrische Fertigung und asymmetrische Modifizierung. Im ersten Fall bildet sich die Janus-Struktur während der Entstehung der Membran aus, im zweiten Fall findet eine nachträgliche Modifizierung statt.

2.1. Asymmetrische Fertigung: Doppelschichtkomposite

Die einfachste Methode zur Herstellung einer Janus-Membran besteht darin, beide Seiten der Membran getrennt herzustellen und sie dann miteinander zu verbinden. Zum Beispiel wurde eine nanofasrige Membran aus hydrophobem Polyurethan (PU) und hydrophilem quervernetztem Poly(vinylalkohol) (c-PVA) durch sequenzielles Elektrospinnen hergestellt (Abbildung 1a).^[12] Bei einer anderen Methode werden die hydrophilen und hydrophoben Nanoröhren^[13] oder Nanodrähte nacheinander auf ein poröses Substrat filtriert und die Membran hinerher abgelöst (Abbildung 1b).^[14] Die Schichtdicken können mit beiden Verfahren exakt und bequem eingestellt werden. Mit Blick auf die Stabilität der so hergestellten Membranen ist allerdings die Grenzflächenkompatibilität zwischen den zwei Schichten zu berücksichtigen.

Bei einem weiteren Verfahren werden die Komponenten der Membran in der Gießlösung gemischt, und die Janus-Struktur bildet sich durch Migration oder Phasentrennung der nicht-mischbaren Komponenten während der Membranbildung heraus (Abbildung 1c). Auf diese Weise stellten z. B. Zhang et al. eine dynamische Polymermembran mit asymmetrischer Benetzbarkeit her.^[15] Trialdehyd-Bausteine, hy-



Vicki Chen ist Professorin und Direktorin der School of Chemical Engineering an der University of New South Wales. Sie erlangte den Bachelor am MIT und promovierte an der University of Minnesota in Chemical Engineering. Ihre Forschungsinteressen gelten Membranfouling, Moduldesign sowie Nanokompositmembranen zur Gastrennung.



Zhi-Kang Xu ist Professor und Dekan des Department of Polymer Science & Engineering an der Zhejiang University. Er promovierte 1991 in Polymerphysik und -chemie am Chemistry Department in Zhejiang. Schwerpunkte seiner Forschungen sind die bioinspirierte Modifizierung von Polymermembranen, organisch-anorganische Kompositmembranen und hochleistungsfähige Nanofiltrationsmembranen.

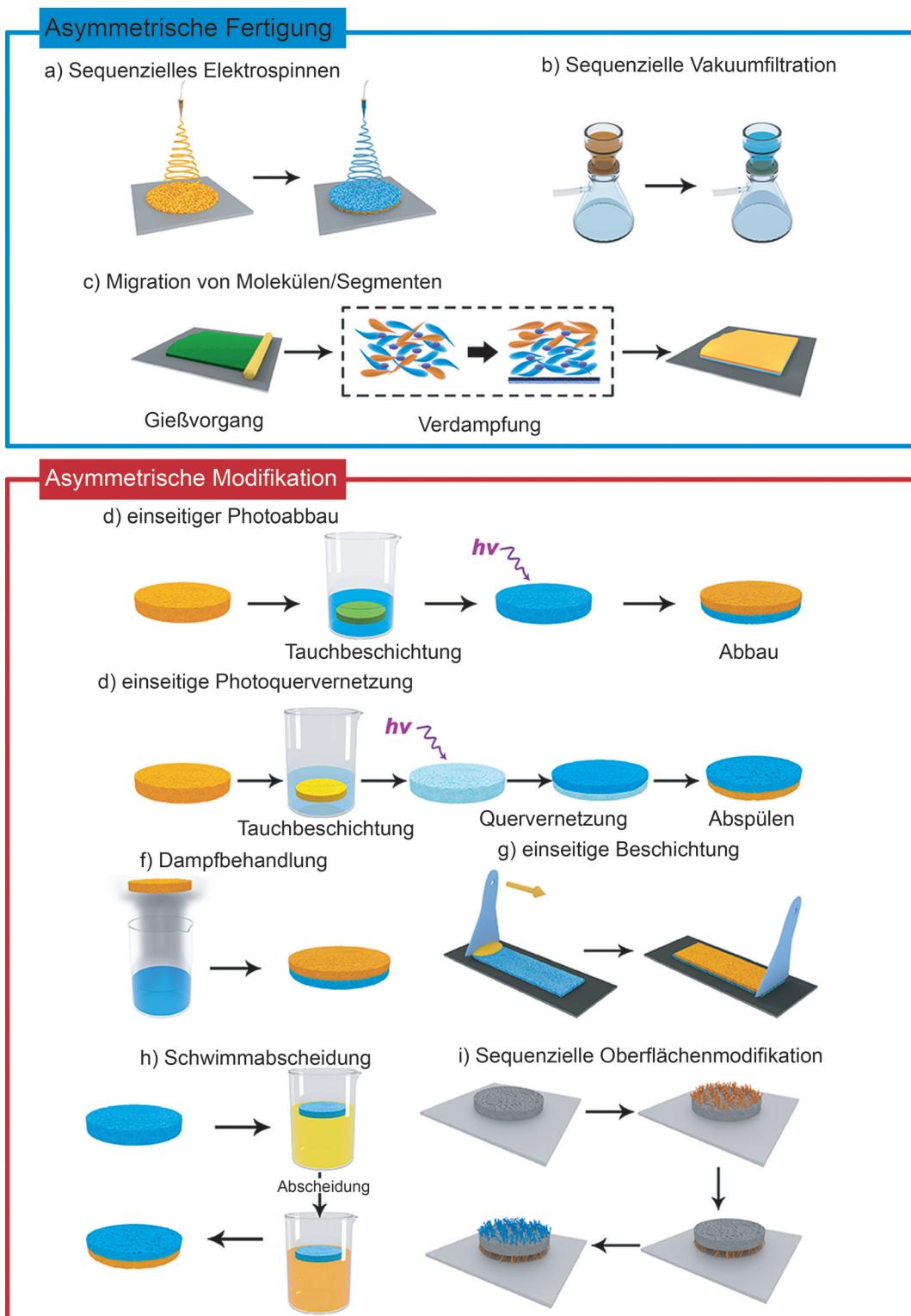


Abbildung 1. Herstellungsverfahren von Janus-Membranen.

drophile PEG-Diamine und hydrophobe Alkandiamin-Segmente wurden in der Gießlösung gemischt und über reversible Aminocarbonyl/Imin-Bindungen vernetzt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels wanderten die hydrophilen Segmente in die obere und die hydrophoben Segmente in die untere Schicht. Durch die Verwendung von Lösungsmitteln

mit unterschiedlicher Polarität und Dampfdruck lässt sich die Verteilung der Komponenten in der Membran beeinflussen. Ein ähnlicher Vorgang wurde realisiert, indem superhydrophobe Makromoleküle als Oberflächenmodifikatoren der Gießlösung beigegeben wurden. Die Modifikatoren wandern während der Verdampfung an die Membranoberfläche, um

die Oberflächenenergie herabzusetzen.^[16] Für Janus-Hohlfasermembranen wurde ferner die Cospinning-Technik angewendet, um eine hydrophile/hydrophobe Doppelschichtmembran aufzubauen.^[17]

2.2. Asymmetrische Modifizierung

Eine andere populäre Methode zur Herstellung von Janus-Membranen ist die Modifikation einer der Flächen. Die Photochemie bietet gute Optionen für derartige Modifikationen, da die Lichtstärke durch die intransparenten Membranen abgeschwächt wird. Zum Beispiel entwickelten Lin und Mitarbeiter eine ZnO-beschichtete, mit superlyophobicem POSS (polyedrisches oligomeres Silsesquioxan) modifizierte Gewebemembran und führte dann einen einseitigen Photoabbau zur Wiederherstellung der Hydrophilie durch (Abbildung 1d).^[18] Ähnliche Verfahren wurden mithilfe des photokatalytischen TiO₂ ausgeführt.^[19] Auch Photovernetzung eignet sich zur Herstellung von Janus-Membranen. Wang et al. tauchten eine Baumwollmembran in eine Abscheidelösung, die ein Blockcopolymer aus einem hydrophoben PDMS-Block und einem vernetzbaren PCEA-Block enthielt.^[9] Zur Vernetzung wurde eine Seite des Gewebes UV-Strahlung ausgesetzt, nicht umgesetztes Copolymer wurde abgewaschen (Abbildung 1e). Zum Schluss wurde hydrophiles PDMAEMA an die Copolymer-freie Seite gebunden, um asymmetrische Benetzungbarkeit zu realisieren.

Eine weitere Möglichkeit zur einseitigen Modifikation ist Gasphasenabscheidung (Abbildung 1f). Tian et al. stellten ein Janus-Baumwollgewebe her, indem sie eine der Seiten Perfluoroctyltrichlorsilan-Dampf aussetzten, der mit den Hydroxygruppen auf der Cellulose reagiert.^[20] Die Dicke der hydrophoben Schicht ist durch die Abscheidungszeit einstellbar. Mit einer dazu ähnlichen Sprühpolymerisationstechnik wurde ebenfalls Janus-Strukturen erzeugt.^[21]

Die Herstellung von Janus-Membran durch Nassverfahren stellt eine Herausforderung dar. Ist die Membranoberfläche benetzbar, durchdringt die Modifikatorlösung aufgrund der Kapillarwirkung die Membranporen, sodass letztlich beide Seiten modifiziert werden. Ist die Membranoberfläche nicht benetzbar, entfeuchtet die Lösung und eine uneinheitliche Modifikation resultiert. Um diese Probleme zu lösen, entwickelten Liu et al. ein Schaumbearbeitungsverfahren für die einseitige Hydrophobisierung durch Fluorpolymerschaum mit hoher Viskosität (Abbildung 1g).^[22] Der viskose Schaum ist an einer Diffusion durch die Membranporen gehindert, sodass letztlich ein superhydrophobes-hydrophiles Gewebe entsteht.

Wie oben erwähnt, ist Benetzungbarkeit die Grundvoraussetzung der meisten Nassmodifikationsverfahren, während die Kapillarwirkung eine gezielte Modifizierung nur einer Seite erschwert. Können wir eine Janus-Membran durch einseitige Abscheidung aus einer Lösung erhalten? Das muschelinspirierte Polydopamin lieferte uns kürzlich eine mögliche Methode, um eine hydrophobe Oberfläche in wässriger Lösung zu hydrophilisieren.^[23] Es kann an der hydrophoben Oberfläche durch hydrophobe Wechselwirkungen anhaften und nach Oxidation ein vernetztes Gewebe bilden. Daraus

folgt, dass wir eine Janus-Membran einfach dadurch erzeugen können, dass wir eine hydrophobe Membran auf der Oberfläche der Dopaminlösung aufschwimmen lassen.^[24] Um die Oberflächenhydrophilie und Beschichtungsstabilität weiter zu verbessern, entwickelten wir ein modifiziertes Coabscheidungsverfahren durch die Zugabe von niedermolekularem Polyethylenimin zur Dopaminlösung.^[25] Dabei ist die Tiefe der Hydrophilisierung anhand der Abscheidungsbedingungen einstellbar. Eine hydrophil-auf-hydrophob-Membran resultiert beispielsweise, wenn die getrocknete Membran einfach auf der Lösung schwimmt, während eine hydrophobe-auf-hydrophile Membran durch eine Vorbenetzung der Membran mit Ethanol vor der Abscheidung entsteht (Abscheidung 1 h).

Eine Janus-Membran kann auch durch aufeinanderfolgende einseitige Modifikationen auf beiden Seiten hergestellt werden. Hierzu wird die Membran fest auf ein inertes Substrat geklebt und dann an der freiliegenden Seite modifiziert. Anschließend wird die Membran umgedreht und die andere Seite einem ähnlichen Modifikationsverfahren unterworfen (Abbildung 1 i). Zum Beispiel nutzten Chen und Mitarbeiter ein Photografting-Verfahren für die asymmetrische Initiierungs- und Grafting-Reaktion und verankerten dadurch hydrophiles Poly(*N,N*-dimethylaminoethylmethacrylat) und hydrophobes Polystyrol auf entgegengesetzten Seiten von Kohlenstoffnanoröhren(CNT)/Polymer-Membranen und Graphen/Polymer-Membranen.^[26]

3. Wie Janus-Membranen funktionieren

Die heterogene Struktur des Aquaporins, das den Wassertransport durch die Zellmembran ermöglicht,^[27] diente uns als Vorbild für vergleichbare Strukturen zum Wassertransport in künstlichen Membranen. Die asymmetrischen Strukturen und Eigenschaften verleihen einer Janus-Membran besondere Transporteigenschaften sowie zusätzliche Funktionen. Es gibt zwei Hauptfunktionsweisen von Janus-Membranen: die synergistische und die individuelle Funktionsweise. Im ersten Fall arbeiten die obere und untere Schicht zusammen, und die Membran wäre ohne eine der Schichten funktionsunfähig. Ein gerichteter Flüssigkeitstransport, wie er im Folgenden diskutiert wird, kann z. B. nur auf einer Janus-Membran mit asymmetrischer Benetzungbarkeit realisiert werden. Im zweiten Fall arbeitet jede Schicht individuell, um letztlich die Gesamtleistung zu verbessern. Die Membran ist in Abwesenheit einer der Schichten noch wirksam. Ein Beispiel sind hydrophile/hydrophobe Membranen in der Membrandestillation, die einen verbesserten Fluss sowie hohe Salzrückhaltung zeigen; die hydrophobe Membran allein ist jedoch auch funktionsfähig.^[28]

3.1. Gerichteter Transport

In der Natur sammeln Wüstenläuse Wasser aus der Atmosphäre mithilfe von hydrophilen Höckern auf ihrem hydrophoben Panzer.^[29] Forscher entdeckten auch einen gerichteten Wassertransport in einer hydrophilen/hydrophoben

CNT.^[30] Von diesen Phänomenen inspiriert, galten die ersten Forschungen über Janus-Membranen hauptsächlich den gerichteten Flüssigkeitstransport.^[12, 19b, 31] Im Fall der hydrophilen/hydrophoben Janus-Membran dringt ein Wassertropfen mit einem großen Kontaktwinkel von der hydrophoben Seite in die Membran ein, während er sich auf der hydrophilen Seite ohne jegliches Eindringen ausbreitet (Abbildung 2a). Der Mechanismus ist in Abbildung 2b dargestellt:^[12] Der Wassertropfen liegt mit einem großen Kontaktwinkel auf der hydrophoben Seite der Janus-Membran, wird jedoch von der hydrophilen Schicht nach unten gezogen, falls die hydrophobe Schicht dünn genug ist und der Wassertropfen unter dem Einfluss der Schwerkraft an die hydrophile Schicht heranreichen kann. Trifft der Wassertropfen dagegen auf die hydrophile Seite, breitet er sich auf der Oberfläche aus, kann aber nicht die Membran durchdringen. Daher ist der Transmembrandruck auf der hydrophoben Seite viel geringer als auf der hydrophilen Seite. Wie Forscher herausfanden, gibt es eine kritische Dicke der hydrophoben und hydrophilen Schichten, um eine spontane Wasserpermeation zu erzielen. Diese ist zudem stark abhängig von den Porenparametern und der intrinsischen Benetzbarkeit. Wu et al. erforschten den Einfluss der Dicke von hydrophober und hydrophiler Schicht auf den Transmembrandruck bei Nanofasermembranen.^[12] Der Transmembrandruck stieg mit einer größeren Dicke der hydrophoben Schicht beträchtlich; um einen spontanen gerichteten Wassertransport zu ermöglichen, sollte

die hydrophobe Schicht weniger als 10 µm betragen. Demgegenüber verringert sich der Transmembrandruck mit zunehmender Dicke der hydrophilen Schicht, da sowohl Kapillarwirkung wie auch Transmembranwiderstand steigen. Tian et al. berechneten die Parameter des direktonalen Transports anhand eines Mikrozylindermembranmodells mit Benetzungsrätselgradienten.^[32] Die Ergebnisse zeigen, dass der Transmembrandruck an den Seiten jeweils recht unterschiedlich ist und von den Porenstrukturen stark beeinflusst wird.

Öle und Gase weisen ähnliche direktionale Transporteigenschaften an Janus-Membranen auf. Die in der Literatur beschriebenen Janus-Membranen für die gerichtete Ölpermeation sind im Allgemeinen eher oleophob/oleophil als hydrophob/hydrophil, da die hydrophile Oberfläche auch an der Luft oleophil ist.^[18, 31b,c] In den meisten Fällen wird sie unter Wasser jedoch oleophob,^[33] sodass die hydrophile/hydrophobe Janus-Membran unter Wasser einen direktonalen Öltransport durchführen kann. Der Mechanismus des gerichteten Gastransports gleicht der Situation des Öltransports in Wasser. Chen et al. fanden heraus, dass ein hydrophiles/superhydrophobes Gewebe ein Eindringen von Luft unter Wasser bewirkte, da die superhydrophobe Seite aerophil ist, während die hydrophile Seite in der wässrigen Umgebung aerophob wird.

Derartige Membranen wurden zur Öl/Wasser-Trennung eingesetzt. Der gerichtete Flüssigkeitstransport ist prinzipiell nicht zur Öl/Wasser-Trennung geeignet, da die hydrophobe Oberfläche durch das Öl leicht verschmutzt wird, wenn sie der Öl-in-Wasser-Emulsion ausgesetzt ist, und der Transmembrandruck relativ hoch ist, wenn die hydrophile Seite die Feed-Seite ist. Daher stellten Wissenschaftler anstelle der hydrophoben/hydrophilen eine superoleophobe/oleophile Membran her, um den Ölpermeatdurchfluss in der Öl/Wasser-Trennung zu verbessern (Abbildung 3a).^[31c] Das Öl kann die Janus-Membran schneller durchdringen als eine oleophile Membran, die eine ähnliche Struktur besitzt. An dieser Arbeit ist besonders hervorzuheben, dass die superoleophobe Oberfläche auch superhydrophob ist und auf diese Weise eine unerwünschte Adhäsion und Blockierung durch Wasser vermeidet. Anders ist die Situation bei hydrophilen/hydrophoben Membranen, die in Abschnitt 3.2 diskutiert werden.

Eine weitere maßgebliche Arbeit legten Wang et al. vor,^[9] die eine Janus-Membran einsetzen, um Öl aus einer Öl-in-Wasser-Emulsion durch Emulsionsspaltung abzutrennen (Abbildung 3b). Die Membran war aus hydrophilen (Polyamin) und superhydrophoben (PDMS) Oberflächen zusammengesetzt, wobei die hydrophile Seite der Emulsion ausgesetzt war. Bei diesem Vorgang konnte das Wasser die hydrophile Oberfläche beneten, jedoch nicht die gesamte Membran durchdringen, da die superhydrophobe Barriere dies verhinderte. Dagegen destabilisierte die Polyaminschicht die Emulsion durch elektrostatische Wechselwirkungen und begünstigte die Koaleszenz von Öltropfen. Danach füllte das Öl die superhydrophoben Poren, verhinderte eine weitere Wasserpermeation und förderte den Öltransport. In dieser Studie bewirkte die Janus-Membran eine Öl-Emulsionsspaltung und Öl/Wasser-Trennung aufgrund des unidirektonalen Transports von Öl und Wasser.

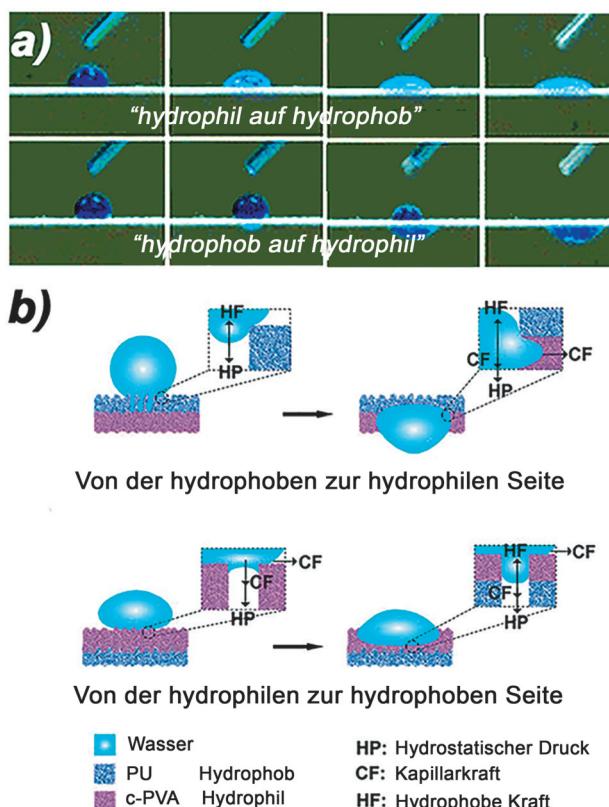


Abbildung 2. a) Gerichteter Wassertransport: hydrophob-zu-hydrophil (oben) und hydrophil-zu-hydrophob (unten).^[19b] b) Mechanismus des gerichteten Wassertransports auf einer PU/c-PVA-Janus-Membran.^[12] Mit Genehmigung aus Lit. [12] und [19b].

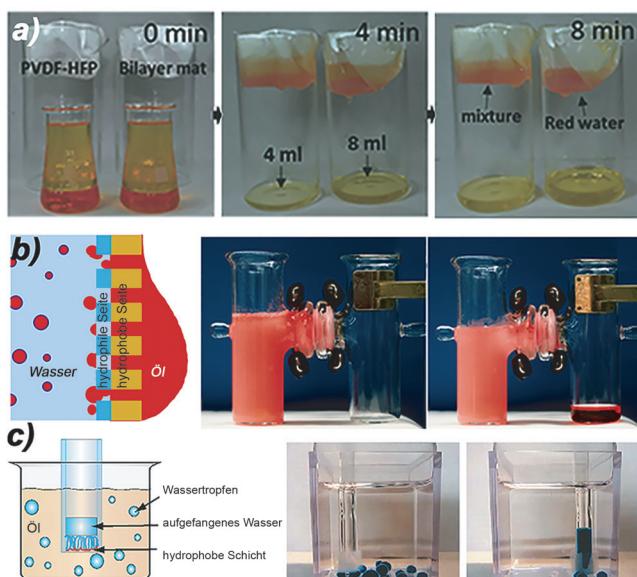


Abbildung 3. a) Öl/Wasser-Trennung durch oleophobe (links) und oleophobe/oleophile Membranen (rechts).^[31c] b) Trennung der Öl-in-Wasser-Emulsion mit einer Janus-Membran durch Emulsionsspaltung.^[9] c) Wassersammlung aus Öl durch ein mit einer Janus-Membran ausgestattetes Instrument.^[20] Mit Genehmigung aus Lit. [9, 20] und [31c].

Andererseits ist eine solche Membran ebenso in einer Wasserauffangvorrichtung unter Öl einsetzbar. Zum Beispiel erzeugten Tian et al. eine dünne hydrophobe Schicht auf einer Baumwollmembran und brachten die hydrophobe Seite mit den in Öl dispergierten Wassertropfen in Kontakt.^[20] Die Wassertropfen durchdrangen die Membran, das Öl jedoch nicht (Abbildung 3c).

3.2. Schaltbare Permeation

Aufgrund der gegensätzlichen Eigenschaften der zwei Seiten können Janus-Membranen als schaltbare Barrieren fungieren. Ist die Oberflächenbenetzbartkeit in der Öl/Wasser-Trennung beispielsweise auf jeder Seite individuell, wird die Membran umschaltbar, indem einfach die dem Zulauf ausgesetzte Seite getauscht wird. Gu et al. synthetisierten eine Polymer/CNT-Janus-Membran durch sequenzielles Verankern von hydrophilen (PDMAEMA) und hydrophoben (PS) Polymeren an beiden Seiten (Abbildung 4a).^[26b] Die Janus-Membran wurde verwendet, um sowohl Öl-in-Wasser- als auch Wasser-in-Öl-Emulsionen zu trennen. Für die Öl-in-Wasser-Emulsion wurde die hydrophile/oleophobe Seite dem Zulauf ausgesetzt,

während die Membran zur Trennung der Wasser-in-Öl-Emulsion umgedreht wurde. Allerdings ist der Permeationsfluss dieser Janus-Membran aufgrund des erhöhten Transmembranwiderstands allgemein niedriger als bei herkömmlichen superhydrophilen oder superhydrophoben Membranen. Beim Filtern der Öl-in-Wasser-Emulsion ist beispielsweise die Permeation von der hydrophilen zur hydrophoben Seite ungünstig, da sie dem spontanen direktonalen Transport entgegengerichtet ist.

Die Funktion von Janus-Membranen lässt sich auch durch Anpassen der Prozessbedingungen umschalten. Jin und Mitarbeiter demonstrierten die duale Funktion einer hydrophilen/hydrophoben CNT-Membran anhand der Vakuumfiltration (Abbildung 4b).^[13] Eine solche Membran zeigt eine druckresponsive Trennung von Öl-in-Wasser und Wasser-in-Öl-Emulsionen. Dazu erzeugten sie eine dünne hydrophobe CNT-Schicht auf einer dicken hydrophilen Polydopamin-modifizierten CNT-Schicht. Im Fall der Wasser-in-Öl-Emulsion konnte das Öl die Membran problemlos benetzen, und bei geringem Anwendungsdruck stieß die dünne hydrophobe Schicht die Mikrowassertropfen ab. Bei der Wasser-in-Öl-Emulsion war das Wasser aufgrund des direktonalen Transporteffekts in der Lage, in die Membran einzudringen, während das Öl durch die untere hydrophile Schicht zurückgehalten wurde. Anders als bei dem zweiten Beispiel in Abschnitt 3.1 trennte die Janus-Membran die Öl-in-Wasser-Emulsion durch Abstoßung statt durch Emulsionsspaltung. Zwar kann die Janus-Struktur den Wassertransport während des Filtrierens der Öl-in-Wasser-Emulsion begünstigen, jedoch wird die dem Zulauf zugewandte hydrophobe Oberfläche leicht durch Öltröpfchen verschmutzt.

Ein asymmetrischer Nanokanal kann als ein selektiver, durch pH-Änderung gesteuerter Ionenkanal fungieren.^[34] Durch Abstimmung der Spül- und Trocknungsbedingungen konnte eine CaWO₄/MnO₂-Nanodrahtmembran in die Zustände hydrophil/hydrophil, hydrophob/hydrophil und hydrophob/superhydrophob versetzt werden (Abbildung 5).^[14] Waren beide Seiten hydrophil, bildete sie wegen der negativ geladenen Membranporen einen passiven Kanal. Wurde die CaWO₄-Schicht als Reaktion auf den pH hydrophob, öffnete

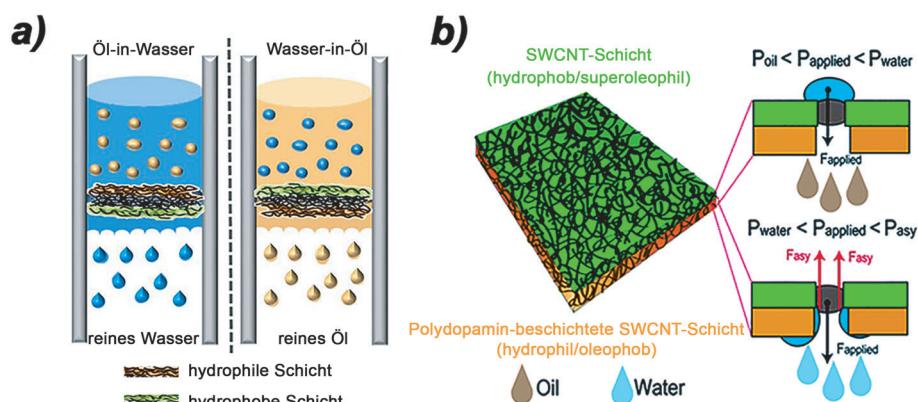


Abbildung 4. a) Trennung von Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen durch eine Janus-Membran.^[26b] b) Mechanismus der druckresponsiven Öl/Wasser-Trennung durch eine Janus-Membran.^[13] Mit Genehmigung aus Lit. [13] und [28b].

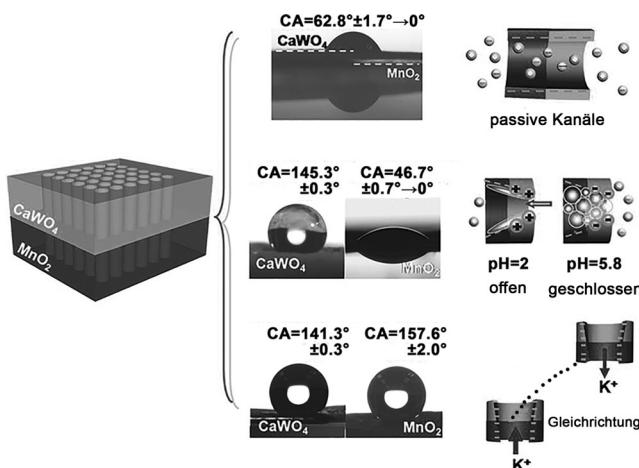


Abbildung 5. $\text{CaWO}_4/\text{MnO}_2$ -Janus-Membran als schaltbarer Ionenkanal. Im hydrophilen/hydrophilen Zustand liegt ein passiver Kanal vor. Im hydrophoben/hydrophilen Zustand wird der Kanal über den pH-Wert schaltbar. Im hydrophoben/superhydrophoben Zustand lässt sich Ionengleichrichtung realisieren.^[14] Mit Genehmigung aus Lit. [14].

sich der Kanal nur im aziden und schloss sich im neutralen wie auch im alkalischen Milieu. Sind beide Seiten hydrophob geworden, resultiert Ionengleichrichtung.

3.3. Verfahrensoptimierung mit Janus-Membranen

Janus-Membranen können die Leistung bestehender Membranverfahren verbessern. Zum Beispiel stellten wir eine hydrophile/hydrophobe Janus-Membran durch einseitige Abscheidung von Polydopamin/Polyethylenimin zur feinblasigen Belüftung her.^[24] Bekanntermaßen ist Belüftung ein wichtiger Vorgang der industriellen Produktion. Feinblasen können infolge der erhöhten Berührungsfläche und Retentionszeit den Gas/Flüssigkeits-Stofftransfer unterstützen. Weil die hydrophile Oberfläche unter Wasser üblicherweise aerophob ist,^[35] kann sie die Blasenfreisetzung an der Oberfläche erleichtern und dadurch kleinere Blasengrößen ermöglichen (Abbildung 6a). Allerdings kann eine hydrophile Membran auch den Gasintrusionsdruck und die Flüssigkeitspenetration während des Betriebs erhöhen. Die Janus-Membran bietet eine Lösung der oben genannten Probleme, indem sie Gase in die Membranporen einschließt und die Blasengröße bei relativ niedrigem Intrusionsdruck reduziert. Verglichen mit der hydrophoben Membran sank die Blasengröße von 4 auf 0.5 mm bei gleicher Membranporengroße. Der Betriebsdruck reduzierte sich von 0.4 auf 0.22 MPa im Vergleich zur hydrophilen Membran. Ferner zeigte ein mit einer Janus-Membran ausgerüsteter Blasenreaktor eine etwa 150 % höhere CO_2 -Hydratationsleistung als ein Reaktor mit einer hydrophoben Membran.

Eine weitere potenzielle Anwendung für Janus-Membranen sind Gas-gekoppelte biokatalytische Membranreaktoren. Das in der Lösung gelöste Gas (z. B. O_2 oder CO_2) ist wichtig für viele Gas-gekoppelte Biokatalyseverfahren, wie oxidativer Abbau und CO_2 -Fixierung. Die biokatalytischen Enzyme sind jedoch üblicherweise auf der hydrophilen Oberfläche

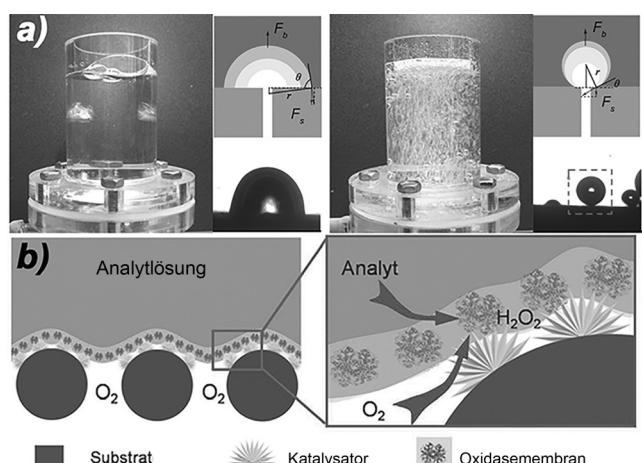


Abbildung 6. a) Janus-Membran zur feinblasigen Belüftung: Blasenbildung aus der hydrophoben Membran (links) und hydrophilen/hydrophoben Membran (rechts).^[24] b) Schema einer enzymhaltigen Schicht auf einem superhydrophoben Substrat.^[36] Mit Genehmigung aus Lit. [24] und [36].

immobilisiert, um ihre Konfiguration für eine hohe Aktivität zu bewahren. Die meisten biokatalytischen Membranen sind daher getauchte Membranen mit schlechtem Gas/Flüssigkeits-Stofftransfer und benötigen einen zusätzlichen Blasenbildungsprozess. Zur Herstellung eines Enzymsensors brachten Lei et al. vor kurzem eine hydrophile Oxidase/Chitosan-Folie auf einem superhydrophoben Substrat auf (Abbildung 6b).^[36] Die superhydrophobe Oberfläche kann Gase in die Poren einschließen und Gas/Flüssigkeits-Grenzflächen nahe der enzymhaltigen Folie bilden. Im Vergleich zum konventionellen Biosensor zeigt das Komposit eine verbesserte Leistung, da die Sauerstoffkonzentration an den Gas/Flüssigkeits-Grenzflächen sehr viel höher ist als im Hauptteil der Lösung. Die linearen oberen Nachweisgrenzen sind 8- bis 10-mal höher als bei normalen Biosensoren. Durch die Kopplung der Gas/Flüssigkeits-Kontaktfläche mit dem biokatalytischen Membranreaktor ist die Janus-Membran ein geeigneter Kandidat für biokatalytische Gas/Flüssigkeits-Membranen. Die hydrophile Seite kann die Enzymaktivität effektiv erhalten, während die hydrophobe Seite die Aufrechterhaltung der Gas/Flüssigkeits-Grenzfläche für die Sauerstoffdiffusion sicherstellt. Wir veröffentlichten daneben eine CNT-PVDF-Janus-Membran zur Immobilisierung von Carboanhydrase und anschließender CO_2 -Fixierung.^[11] Diese Janus-Konfiguration gewährleistete, dass die immobilisierte Carboanhydrase hydratisiert blieb und minimierte die CO_2 -Diffusionslänge im Lösungsmittel. Somit zeigte der Janus-Membranreaktor eine bedeutend verbesserte Leistung in der CO_2 -Hydratation.

Die Membrandestillation ist ein Entsalzungsverfahren, das Membrantrennung und Destillation koppelt. Im Allgemeinen ist eine in der Membrandestillation verwendete Membran hydrophob, um das Eindringen des Zustroms zu verhindern. Eine dicke Barriere ist aufgrund des hohen Permeationswiderstands nachteilig für den Permeatfluss, eine dünne Membran erleichtert die Wärmeübertragung zwischen Zustrom und Permeatflüssigkeiten – beide Faktoren sind für

das Verfahren der Direktkontakt-Membrandestillation ungünstig. An dieser Stelle ist jedoch zu bedenken, dass Dampf durch die Poren übergeht, während Wärme durch die Membran geleitet wird. Es wurden daher hydrophile/hydrophobe Membranen entwickelt, um den Transmembranwiderstand herabzusetzen sowie die Anforderungen des Wärmewiderstands bei der Membrandestillation zu erfüllen. Wie festgestellt wurde, nahm der Durchfluss zu, während der Salzrückhalt gegenüber der hydrophoben Membran relativ unverändert blieb.^[16, 17] Beispielsweise stellten Prince et al. eine nano-faserbasierte Janus-Membran zur Direktkontakt-Membrandestillation vor. Im Vergleich zu einer herkömmlichen hydrophoben Membran von gleicher Dicke nimmt der Permeatdurchfluss um etwa 600% bei 80°C zu.^[37] Anzumerken ist, dass die hydrophobe Schicht dick genug sein muss, um den Wasser-eintritt zu verhindern, und sie sich stark von der in Abschnitt 3.1 angeführten Janus-Membran unterscheidet.

3.4. Weitere potenzielle Anwendungen

Abgesehen von den oben genannten Anwendungen verfügen Janus-Systeme auch in vielen anderen Bereichen über ein großes Potenzial. So sind Nebelkollektoren eine aufstrebende Technologie, um Frischwasser in Wüstenregionen zu gewinnen. Realisierbar sind diese entweder durch eine Beeinflussung der Oberflächenbenetzbarkeit (z.B. hydrophobe/hydrophile Muster) oder den Aufbau spezieller geometrischer Strukturen (z.B. Spinnenseide-inspirierte Fasern und Kaktus-inspirierte Zapfen).^[38] Aus Sicht der Oberflächenbenetzbarkeit sollte ein leistungsfähiger Nebelkollektor eine relativ hydrophobe Oberfläche haben, die kontinuierlich erzeugt werden kann, sowie den schnellen Transport bei jedoch langsamer Verdunstung von Wasser gewährleisten. Nach diesen Prinzipien demonstrierten Cao et al. ein Janus-System für eine effektive Nebelsammlung (Abbildung 7a).^[39] Sie brachten ein hydrophobes Kupfernetz auf hydrophile Baumwolle auf und erzielten mit diesem Kompositsystem eine bessere Leistung als mit der hydrophilen Baumwolle oder dem hydrophoben Gitternetz allein. Das hydrophobe Gitternetz kann die Benetzung der Oberfläche durch Wasser verhindern (was aufgrund der unerwünschten Verdunstung nachteilig für die Nebelsammlung wäre),^[40] während die hydrophile Baumwolle in der Lage ist, die erzeugten Wassertropfen schnell zu absorbieren und die hydrophobe Oberfläche

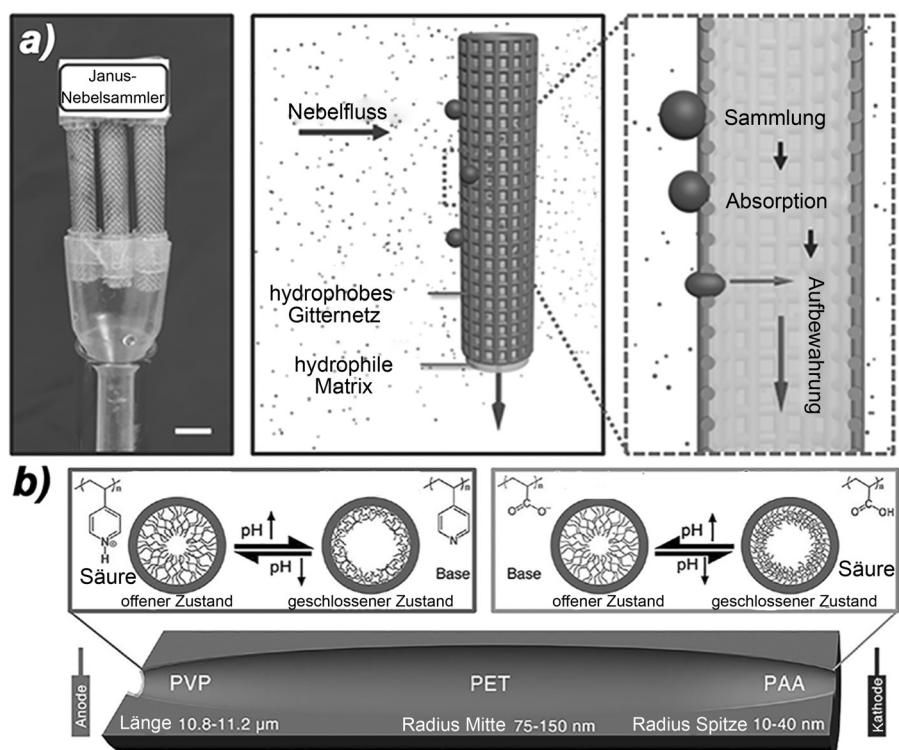


Abbildung 7. a) Superhydrophobes/hydrophiles System zur Nebelsammlung.^[38] b) Janus-Kanal als schaltbarer gerichteter Ionendurchgang.^[44] Der jeweils linke, offene Kanal liegt im gequollen, geladenen, hydrophilen Zustand vor. Der jeweils rechts, geschlossene Kanal liegt im kollabierten, neutralen, hydrophoben Zustand vor. Mit Genehmigung aus Lit. [38] und [44].

zur weiteren Nebelkondensation wiederherzustellen. Die Wasserausbeute des Janus-Systems ist 1.3-mal höher als die des hydrophoben Gitternetzes und 2.2-mal höher als die der hydrophilen Baumwolle.

In letzter Zeit wurden photothermische Materialien für Anwendungen der Licht-zu-Wärme-Konversion wie beispielsweise der solaren Destillation zur Süßwassererzeugung umfassend erforscht.^[41] Die meisten der photothermischen Materialien sind kohlenstoffbasierte Substanzen mit ausgedehnten konjugierten Strukturen. Generell sind defektfreie konjugierte Strukturen wegen ihrer hohen Effizienz der Licht-zu-Wärme-Umwandlung bevorzugt. Solche Strukturen sind allerdings immer hydrophob und nehmen nur unzureichenden Kontakt mit Wasser auf, sodass der Wärmetransfer zwischen Material und Wasser beeinträchtigt ist. Zur Lösung dieses Problems stellten Ghasemi et al. ein kohlenstoffbasiertes Doppelschichtmaterial für die Licht-zu-Wärme-Umwandlung her, das aus hydrophilem exfoliertem Graphit und Kohlenstoffschwammbesteht. Durch den Kapillareffekt kann die hydrophile Schicht den Wasserfluss erleichtern und den Wärmetransfer vom photothermischen Material zum Wasser verbessern.^[42] In einer anderen Studie wurde ein superhydrophobes photothermisches Gitternetz beschrieben, das in einer praktischen Funktionseinheit Salz- und Süßwasser trennen kann.^[43] Zukünftig sind hydrophile/hydrophobe Janus-Membranen daher geeignete Kandidaten für die solare Membrandestillation.^[44]

Eine weitere bedeutende Anwendung von Janus-Membranen sind biomimetische Ionenkanäle. Fast alle der oben diskutierten Beispiele basieren auf gegensätzlichen Benetzungsbereiten, ein anderes Konzept sind aber Janus-Membranen mit gegensätzlichen Ladungen. Jiang und Mitarbeiter entwickelten eine Reihe asymmetrischer Kanäle, die an ihren Enden entgegengesetzt geladen sind. Zum Beispiel banden sie Polyvinylpyridin (PVP) und Poly(acrylsäure) (PAA) jeweils an die beiden Enden eines Kanals (Abbildung 7b).^[45] Die PVP-Ketten sind gequollen, hydrophil und positiv geladen bei einem pH unter 5.2 (geöffneter Zustand), sie fallen zusammen und sind hydrophob und neutral bei einem pH über 5.2 (geschlossener Zustand). Entsprechend sind die PAA-Ketten gequollen, hydrophil und negativ geladen oberhalb ihres pK_a von 4.7 (geöffneter Zustand) und protoniert darunter (geschlossener Zustand). Durch die Veränderung des pH-Wertes an den beiden Enden können sie daher die Zustände offen–offen, offen–geschlossen, geschlossen–offen und geschlossen–geschlossen einnehmen. In einem elektrischen Feld ermöglicht ein solcher Kanal daher einen unidirektionalen Ionentransport. Ein ähnlicher Mechanismus ist bei Membranen zur Energiesammlung^[46] und zum Ionen-Gating verwendbar.^[10] Andere Systeme mit ähnlichen asymmetrischen Strukturen bieten weitere Anregungen zur Verwendung von Janus-Membranen, beispielsweise in der antigravitationsbasierten Wasserförderung^[47] und der Mehrzweckstofftrennung.^[48]

4. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kurzaufsatzen haben wir die neuesten Fortschritte bei der Erforschung von Janus-Membranen skizziert. Wir haben einen Vorschlag für die Definition einer Janus-Membran vorgestellt und die üblichen Herstellungsmethoden zusammengefasst. Es folgte eine Beschreibung von Anwendungen von Janus-Membranen im gerichteten Transport, in der schaltbaren Permeation und zur Optimierung von Trennverfahren.

Auf diesem Gebiet gibt es noch eine Reihe von ungelösten Problemen. Obwohl beispielsweise der gerichtete Transport den Wasserfluss während einer Filtration verbessern kann, neigt die Membranoberfläche zur Verschmutzung, wenn die hydrophobe Seite zum Zulauf gerichtet ist, und der gerichtete Transport vergrößert den Membranwiderstand, wenn die hydrophile Seite auf den Zulauf ausgerichtet ist. Eine Strategie, dieses Problem aufzugreifen, ist die Herstellung hydrophiler/superhydrophiler Membranen.

Für die künftige Forschung schlagen wir drei mögliche Schwerpunkte vor. 1) Die Tatsache, dass die meisten Janus-Membranen auf der asymmetrischen Benetzungsbereitheit basieren, beschränkt ihre Anwendung bei anderen Membranverfahren. Daher sollten andere Arten von Janus-Membranen mit gegensätzlichen Eigenschaften entwickelt werden. 2) Obwohl wir die Konfiguration von Janus-Membranen in drei Klassen unterteilt haben (A-auf-B, A-und-B und A-zu-B), sind die Einflüsse der Membrankonfiguration auf das Membranverhalten noch unzureichend verstanden. 3) Die bisherigen Forschungen zu Janus-Membranen fokussierten sich über-

wiegend auf das Phänomen des gerichteten Flüssigkeitstransports. Weitere Arten von Anwendungen sollten untersucht werden, um Janus-Membranen von einem wissenschaftlichen Konzept zu nützlichen Materialien weiterzuentwickeln.

Zusammengefasst sind Janus-Membranen ein noch aufstrebender Forschungsbereich, der große Beachtung findet. Um die Leistungsfähigkeit der gegenwärtigen Membranen zu verbessern, ist der Aufbau heterogener Strukturen ein vielversprechendes Verfahren, das neue Wege für die Membranwissenschaft eröffnen wird.

Danksagung

Wir danken der National Natural Science Foundation of China (21534009) und dem Discovery Projects Funding Scheme (DP1095930, DP130104048) des Australian Research Council für finanzielle Unterstützung. H.-C.Y. dankt dem Program of International Cooperative Research and Communication for Doctoral Graduate an der Zhejiang Universität für finanzielle Unterstützung.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13398–13407
Angew. Chem. **2016**, *128*, 13596–13605

- [1] I. Cho, K.-W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 1903–1926.
- [2] P.-G. de Gennes, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842–845; *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 856–859.
- [3] a) K.-H. Roh, D. C. Martin, J. Lahann, *Nat. Mater.* **2005**, *4*, 759–763; b) A. Perro, S. Reculusa, S. Ravaine, E. Bourgeat-Lami, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3745–3760; c) A. Walther, A. H. E. Müller, *Soft Matter* **2008**, *4*, 663–668; d) A. Walther, A. H. E. Müller, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194–5261; e) S. Jiang, Q. Chen, M. Tripathy, E. Luijten, K. S. Schweizer, S. Granick, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1060–1071.
- [4] R. Erhardt, A. Böker, H. Zettl, H. Kaya, W. Pyckhout-Hintzen, G. Krausch, V. Abetz, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1069–1075.
- [5] a) J. Yan, K. Chaudhary, S. C. Bae, J. A. Lewis, S. Granick, *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 1516; b) M. Tripathy, K. S. Schweizer, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 373–384.
- [6] a) L. Gao, K. Zhang, Y. Chen, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1143–1145; b) F. Liang, K. Shen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang, J. Li, J. Liu, Z. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2379–2382; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2427–2430; c) A. Walther, X. André, M. Drechsler, V. Abetz, A. H. E. Müller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6187–6198; d) Z. Zheng, C. T. Nottbohm, A. Turchanin, H. Muzik, A. Beyer, M. Heilemann, M. Sauer, A. Götzhäuser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8493–8497; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8671–8675.
- [7] a) F. Wurm, A. F. M. Kilbinger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8412–8421; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8564–8574; b) X. Pang, C. Wan, M. Wang, Z. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5524–5538; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5630–5644; c) J. Du, R. K. O'Reilly, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2402–2416.
- [8] a) S. Fujii, M. Kappl, H.-J. Butt, T. Sugimoto, Y. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9809–9813; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9947–9951; b) Q. Cheng, M. Li, Y. Zheng, B. Su, S. Wang, L. Jiang, *Soft Matter* **2011**, *7*, 5948–5951; c) J.-T. Zhang, X. Chao, S. A. Asher, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11397–11401; d) H.-C. Yang, W. Xu, Y. Du, J. Wu, Z.-K. Xu, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 45415–45418.

- [9] Z. Wang, Y. Wang, G. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 1291–1294; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 1313–1316.
- [10] Z. Zhang, X.-Y. Kong, K. Xiao, G. Xie, Q. Liu, Y. Tian, H. Zhang, J. Ma, L. Wen, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 144–150.
- [11] J. Hou, C. Ji, G. Dong, B. Xiao, Y. Ye, V. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 17032–17041.
- [12] J. Wu, N. Wang, L. Wang, H. Dong, Y. Zhao, L. Jiang, *Soft Matter* **2012**, *8*, 5996–5999.
- [13] L. Hu, S. Gao, Y. Zhu, F. Zhang, L. Jiang, J. Jin, *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23477–23482.
- [14] J. Zhang, Y. Yang, Z. Zhang, P. Wang, X. Wang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1071–1075.
- [15] Y. Zhang, M. Barboiu, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15925–15927.
- [16] M. Essalhi, M. Khayet, *J. Membr. Sci.* **2012**, *417*, 163–173.
- [17] S. Bonyadi, T. S. Chung, *J. Membr. Sci.* **2007**, *306*, 134–146.
- [18] H. Wang, H. Zhou, W. Yang, Y. Zhao, J. Fang, T. Lin, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 22874–22880.
- [19] a) J. Chen, Y. Liu, D. Guo, M. Cao, L. Jiang, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11872–11875; b) H. Wang, J. Ding, L. Dai, X. Wang, T. Lin, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7938–7940.
- [20] X. Tian, H. Jin, J. Sainio, R. H. A. Ras, O. Ikkala, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6023–6028.
- [21] L. Wang, G. H. Xi, S. J. Wan, C. H. Zhao, X. D. Liu, *Cellulose* **2014**, *21*, 2983–2994.
- [22] Y. Liu, J. H. Xin, C.-H. Choi, *Langmuir* **2012**, *28*, 17426–17434.
- [23] H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller, P. B. Messersmith, *Science* **2007**, *318*, 426–430.
- [24] H.-C. Yang, J. Hou, L.-S. Wan, V. Chen, Z.-K. Xu, *Adv. Mater. Interfaces* **2016**, *3*, 1500774.
- [25] H.-C. Yang, K.-J. Liao, H. Huang, Q.-Y. Wu, L.-S. Wan, Z.-K. Xu, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10225–10230.
- [26] a) D. Han, P. Xiao, J. Gu, J. Chen, Z. Cai, J. Zhang, W. Wang, T. Chen, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 22759–22762; b) J. Gu, P. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Y. Huang, T. Chen, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 16204–16209.
- [27] B. L. de Groot, H. Grubmüller, *Science* **2001**, *294*, 2353–2357.
- [28] M. Khayet, T. Matsuura, J. I. Mengual, M. Qtaishat, *Desalination* **2006**, *192*, 105–111.
- [29] A. R. Parker, C. R. Lawrence, *Nature* **2001**, *414*, 33–34.
- [30] Q. Chen, L. Meng, Q. Li, D. Wang, W. Guo, Z. Shuai, L. Jiang, *Small* **2011**, *7*, 2225–2231.
- [31] a) T. Guo, K. Han, L. Heng, M. Cao, L. Jiang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 88471–88476; b) H. Zhou, H. Wang, H. Niu, T. Lin, *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 2964; c) H. Wang, H. Zhou, H. Niu, J. Zhang, Y. Du, T. Lin, *Adv. Mater. Interfaces* **2015**, *2*, 1400506.
- [32] X. Tian, J. Li, X. Wang, *Soft Matter* **2012**, *8*, 2633–2637.
- [33] a) M. Liu, S. Wang, Z. Wei, Y. Song, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 665–669; b) Z. Xue, S. Wang, L. Lin, L. Chen, M. Liu, L. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 4270–4273.
- [34] X. Hou, Y. Liu, H. Dong, F. Yang, L. Li, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 2440–2443.
- [35] a) Y. Li, H. Zhang, T. Xu, Z. Lu, X. Wu, P. Wan, X. Sun, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 1737–1744; b) Z. Lu, W. Zhu, X. Yu, H. Zhang, Y. Li, X. Sun, X. Wang, H. Wang, J. Wang, J. Luo, X. Lei, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 2683–2687; c) Z. Lu, Y. Li, X. Lei, J. Liu, X. Sun, *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 294–298.
- [36] Y. Lei, R. Sun, X. Zhang, X. Feng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2015**, 1477–1481.
- [37] J. A. Prince, D. Rana, T. Matsuura, N. Ayyanar, T. S. Shanmugasundaram, G. Singh, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6949.
- [38] a) H. Zhu, Z. Guo, W. Liu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 3863–3879; b) A. Lee, M.-W. Moon, H. Lim, W.-D. Kim, H.-Y. Kim, *Langmuir* **2012**, *28*, 10183–10191; c) K.-C. Park, S. S. Chhatre, S. Srinivasan, R. E. Cohen, G. H. McKinley, *Langmuir* **2013**, *29*, 13269–13277; d) H. Bai, J. Ju, R. Su, Y. Chen, Y. Zheng, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 3708–3711; e) J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Fang, L. Jiang, *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1247; f) J. Ju, K. Xiao, X. Yao, H. Bai, L. Jiang, *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 5937–5942.
- [39] M. Cao, J. Xiao, C. Yu, K. Li, L. Jiang, *Small* **2015**, *11*, 4379–4384.
- [40] R. P. Garrod, L. G. Harris, W. C. E. Schofield, J. McGettrick, L. J. Ward, D. O. H. Teare, J. P. S. Badyal, *Langmuir* **2007**, *23*, 689–693.
- [41] a) Y. Liu, S. Yu, R. Feng, A. Bernard, Y. Liu, Y. Zhang, H. Duan, W. Shang, P. Tao, C. Song, T. Deng, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 2768–2774; b) Z. Wang, Y. Liu, P. Tao, Q. Shen, N. Yi, F. Zhang, Q. Liu, C. Song, D. Zhang, W. Shang, T. Deng, *Small* **2014**, *10*, 3233; c) Y. Ito, Y. Tanabe, J. Han, T. Fujita, K. Tanigaki, M. Chen, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4302–4307.
- [42] H. Ghasemi, G. Ni, A. M. Marconnet, J. Loomis, S. Yerci, N. Miljkovic, G. Chen, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4449.
- [43] L. Zhang, B. Tang, J. Wu, R. Li, P. Wang, *Adv. Mater.* **2015**, *27*, 4889–4894.
- [44] K. Nakoa, K. Rahaoui, A. Date, A. Akbarzadeh, *Sol. Energy* **2015**, *119*, 319–331.
- [45] H. Zhang, X. Hou, L. Zeng, F. Yang, L. Li, D. Yan, Y. Tian, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16102–16110.
- [46] Z. Zhang, X.-Y. Kong, K. Xiao, Q. Liu, G. Xie, P. Li, J. Ma, Y. Tian, L. Wen, L. Jiang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14765–14772.
- [47] M. Cao, K. Li, Z. Dong, C. Yu, S. Yang, C. Song, K. Liu, L. Jiang, *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 4114–4119.
- [48] C. Gao, Z. Sun, K. Li, Y. Chen, Y. Cao, S. Zhang, L. Feng, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1147–1151.

Eingegangen am 14. Februar 2016,
veränderte Fassung am 5. April 2016
Online veröffentlicht am 30. Juni 2016
Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel