

水基氧化锌纳米流体的制备及其热物性能研究

石月, 杨宾*

(河北工业大学能源与环境工程学院, 天津 300401)

摘要:采用“两步法”将 ZnO 纳米颗粒及分散剂阿拉伯树胶添加到基液中, 制备质量分数为 0.4%~2.292% 的氧化锌纳米流体, 同时对质量分数不同的纳米流体的稳定性及其在不同温度(15~55℃)下的导热性、黏度进行研究。结果表明, 在质量分数为 0.4%~1.552% 下, 氧化锌纳米流体稳定性更好。质量分数为 0.4%~1.173% 之间导热性相对基液有所提高, 且质量分数为 0.788% 时导热效果最好。与基液相比, 所制备的纳米流体的黏度都有所增加, 并且质量分数越大黏度也相应越大。

关键词:氧化锌; 纳米流体; 稳定性; 导热; 黏度

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)05-0109-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.05.023

Preparation of water-based ZnO nanofluids and their thermophysical properties

SHI Yue, YANG Bin*

(School of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China)

Abstract: ZnO nanoparticles and Arabic gum dispersant are added into base solution via two-step method to prepare zinc oxide nanofluids with mass fractions of 0.4%~2.292%. The stability of nanofluids with different mass fraction, and their thermal conductivity and viscosity at different temperature (15~55℃) are studied. Experimental results show that the stability of ZnO nanofluid is better at a mass fraction in the range of 0.4%~1.552%. Thermal conductivity of ZnO nanofluid with a mass fraction in the range of 0.4%~1.173% is higher than that of the base solution, and ZnO nanofluid has the best thermal conductivity when the mass fraction is 0.788%. Compared with the base solution, the prepared nanofluids has a higher viscosity, and the larger the mass fraction, the larger the viscosity.

Key words: zinc oxide; nanofluids; stability; heat conduction; viscosity

当前, 具有独特性能的纳米流体不断应用在医疗、机械、运输、电子信息等领域^[1-3]。Choi^[4]是第一个向世人表述“纳米流体”含义的研究人员, 纳米流体就是把市面上存在的金属、非金属纳米颗粒放到水、油等液体中, 将其制备成稳定、导热性好的换热介质。其中, 纳米流体的传热性十分显著, 原因是纳米颗粒的加入使纳米流体的导热系数增强, 作为反映传热性能的主要参数, 导热系数具有非常重要的价值^[6-8]。同时许多学者对纳米流体的黏度进行了一系列研究, 关于黏度的创新研究, 不但有利于纳米流体应用于实际, 还有助于揭示热量及质量在纳米流体中的强化传递机理^[9]。然而, 纳米粒子高表面能容易造成粒子间团聚沉降, 失去纳米材料优越的性能, 研究表明, 将表面活性剂加入纳

米流体中, 可以得到分散性好、相对稳定的纳米流体^[10-12]。

Batmunkh 等^[13]分析研究了不同体积浓度、温度时水基二氧化钛的导热系数。实验结果表明, 在 25℃、质量分数 1%~3% 下, 与基液对比, 导热系数增加 1.08%~2.34%。Wang 等^[14]测试了水基氧化铜纳米流体的导热性能, 结果表明, 水基氧化铜的导热性比纯水提升了 17%。Kole 等^[15]采用石墨烯作为悬浮颗粒, 研究了温度为 10~70℃ 区间内悬浮液黏度的变化规律, 研究发现, 随着温度的增加, 悬浮液的黏度随之下降。Ranjbarzadeh 等^[16]研究了氧化硅石墨烯混合纳米流体的黏度, 研究表明, 纳米流体浓度增加的同时, 黏度的增加速度明显加快。Li 等^[17]研究在铜粒子中加催化剂合成的纳米流体, 得

收稿日期: 2022-05-07; 修回日期: 2023-03-02

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2019202089)

作者简介: 石月 (1997-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为建筑人工环境调控与建筑节能技术, 1783197735@qq.com; 杨宾 (1980-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为太阳能热利用技术、可再生能源高效转换技术、强化传热及建筑节能技术, 通讯联系人, Yangbin0720@hebut.edu.cn。

出催化剂的添加使纳米粒子分散性更好。很多学者对纳米流体的稳定性、导热率、黏度及流变特性进行了大量研究,对于不同工质,实验结果展现的规律并不相同,并没有一个固定确切的方向;对于同一种工质,由于实验条件的不同,很难直接比较纳米流体的传热增强效果。同时,纳米颗粒的质量分数及温度对不同研究的影响依旧存在各种争议^[18]。

目前,在氧化锌纳米流体中加分散剂阿拉伯树胶的报道也不多,对稳定性、导热率及黏度的研究也并未得出象征性的统一规律,很大程度上制约其应用。故笔者采用 KDRX-Ⅱ 导热系数仪和 DV2TLV 数显黏度计分析测量了所制备纳米流体导热系数及黏度,并对测得的数据进行分析研究。

1 实验

1.1 实验原料及设备

采用“两步法”制备 ZnO 纳米流体,分散介质采

用蒸馏水作为基液;分析纯,电导率:0.1 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 。分散剂为阿拉伯树胶 (Acacia),分析纯,化学式 $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}_3$,分子质量为 262.648 58 g/mol 。纳米材料选用纯度为 99.9% 的纳米 ZnO 颗粒,平均粒径为 15 nm。分散剂阿拉伯树胶杂质最高质量分数和纳米 ZnO 颗粒的主要参数分别如表 1 和表 2 所示,实验设备如表 3 所示。

表 1 阿拉伯树胶的杂质最高质量分数

成分	总灰分	不溶性物质	重金属(以铅计)
质量分数/%	3.50	0.10	0.001

表 2 纳米 ZnO 颗粒的主要参数

参数	纯度/ %	含氧 量/%	晶型	平均 粒度/ nm	比表 面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	干燥 减量/ %	颜色
数值	>99.9	1.00	立方结构	15	40	0.20	白色

表 3 实验所用设备

实验仪器	设备参数	型号	厂家
电子天平	精度 0.0001 g,最大量程 220 g	BSM220.4	上海卓精电子科技有限公司
集热式恒温加热磁力搅拌器	搅拌速度 600 r/min	DF-101T	巩义市予华仪器有限责任公司
超声波处理器	最大超声功率 500 W	VCY500	上海研永超声设备有限公司
紫外-可见分光光度计	190~1100 nm	UV2800	上海舜宇恒平科学仪器有限公司
多功能快速导热系数测定仪	0.0001~100 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$	DRE-Ⅲ	湘潭湘仪仪器有限公司
数显黏度计	1~6000000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$	DV2TLV	漳州市南极星晨电子仪器有限公司

1.2 纳米流体的制备

量取一定量蒸馏水放入烧杯中,用天平称量一定质量的 ZnO 纳米颗粒,放入烧杯中进行充分均匀的混合,室温下磁力搅拌 30 min,搅拌的同时加入一定量的阿拉伯树胶进行更好的分散,搅拌完成后室温下进行 2 h 的超声波分散,得到水基 ZnO 纳米流体溶液。随后对纳米流体进行吸光度、导热性能、黏度的测量及分析。

2 结果与讨论

2.1 样品的表征

氧化锌纳米颗粒的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,氧化锌纳米颗粒在 100、002、101、102、110、103、200、112、201、004° 和 202° 的衍射峰与国际粉末衍射标准联合会公布的单斜结构 ZnO (JCPDS card No.36-1451) 的峰值完全一致,且衍射峰尖锐,可确定该物质为氧化锌纳米颗粒。

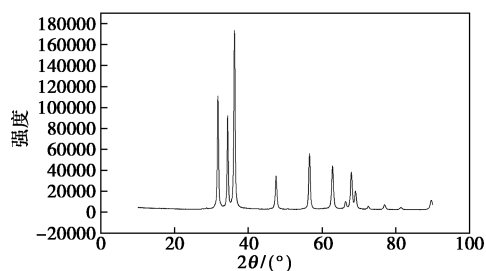
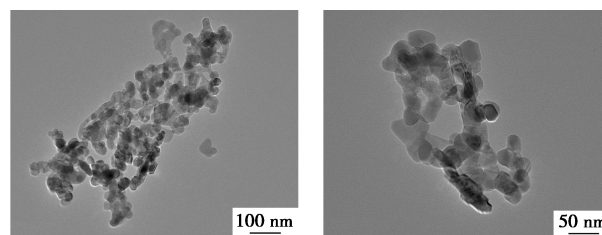


图 1 氧化锌纳米颗粒的 XRD 谱图

氧化锌纳米颗粒的 TEM 图如图 2 所示。从图 2



(a) Bar = 100 nm

(b) Bar = 50 nm

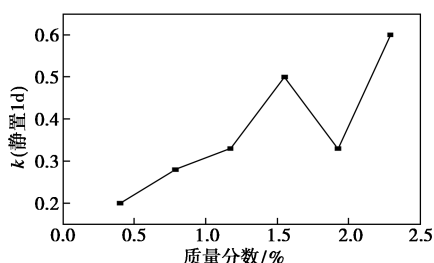
图 2 氧化锌纳米颗粒的 TEM

中可以看出,氧化锌纳米颗粒的微观结构为团聚的微球和立方结构,粒径分布较均匀,呈现良好的分散性。

由图1、图2可知,所选材料粒径均匀、分散良好,可用于实验研究。

2.2 氧化锌纳米流体稳定性

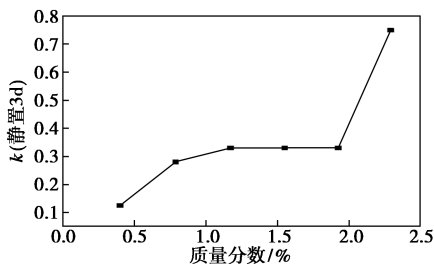
纳米流体稳定性采用“沉降法”和“吸光度法”进行测试。将制备的氧化锌纳米流体静置3 d,每天都拍照记录纳米流体沉降高度 H_0 及上清液高度 H ,二者比值 $k=H_0/H$ 为高度比, k 值随时间变化反应纳米颗粒相对沉降速率,可反应纳米流体稳定性,此方法为“沉降法”^[19]。不同质量分数的纳米颗粒沉降速率如图3所示。



(a) 静置 1 d



(b) 静置 2 d



(c) 静置 3 d

图3 不同质量分数的纳米颗粒沉降速率

由图3可知,静置1 d时,质量分数为0.4%~1.552%的氧化锌纳米流体随纳米颗粒质量分数的增加,沉降速率逐渐增大;质量分数为1.925%时,沉降速率降低;质量分数为2.292%时,又升高到最大。静置2 d时,随着纳米颗粒质量分数的增加,沉降速率逐步上升,且静置3 d时沉降速率不再变化。说明纳米流体质量分数较低时,状态更稳定,且静置

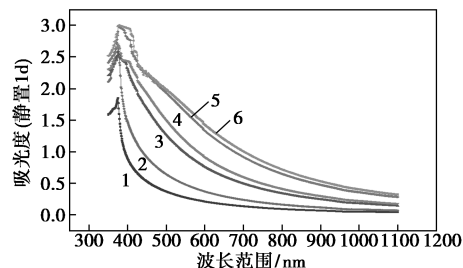
2 d后,纳米流体趋于稳定,不再发生沉降。因此,纳米流体质量分数为0.4%较好,建议取值范围控制在0.4%~1.173%。

将制备的各纳米流体进行吸光度检测,并将测得的吸光度值在最佳吸收波长下测得的数据进行分析研究。该分光光度计工作原理建立在朗伯-比尔定律的基础上,其计算式为:

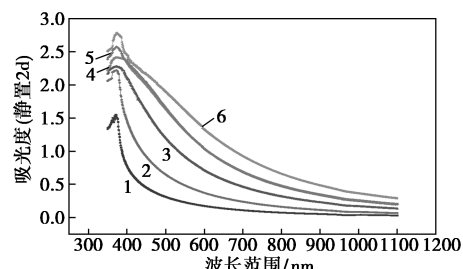
$$A = KLC \quad (1)$$

式中: A 为被测物在给定波长的吸光度值; K 为溶液的吸光系数(与入射波长及被测物质的特性有关); L 为被测物质的厚度(一般与比色池的厚度有关); C 为被测物质的浓度。

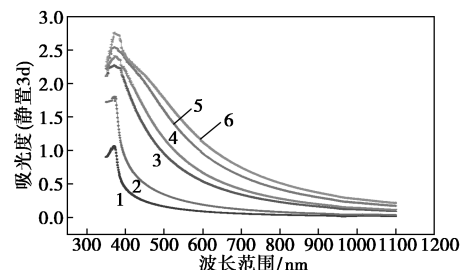
由式(1)中可以看出,被测样品对单色光的吸光度与其质量分数呈正比关系。纳米流体紫外-可见吸收光谱图如图4所示。



(a) 静置 1 d



(b) 静置 2 d



(c) 静置 3 d

1—0.4%;2—0.788%;3—1.173%;4—1.552%;
5—1.925%;6—2.292%

图4 纳米流体紫外-可见吸收光谱图

由图4可知,吸光度与纳米流体质量分数呈正比关系,随着纳米流体质量分数的增加,吸光度逐渐增大。这是由于悬浮液中纳米粒子之间的相互作用

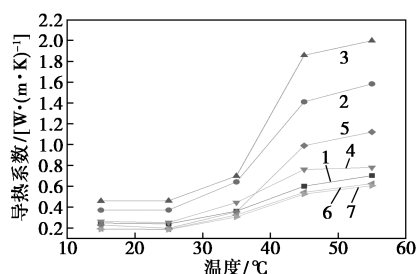
受纳米粒子浓度的影响,随着纳米颗粒质量分数的增加,分散系统内多重吸收增加,并在内部引起更长的入射光程,从而有更强的光吸收。且纳米流体吸光度随波长的增大呈现先上升后下降最后趋于平缓的趋势,纳米流体最大吸光度出现在 375 nm 左右,具有最大的吸收峰,说明氧化锌纳米流体在 375 nm 左右具有良好的稳定性。

但是随着静置时间的增长,各质量分数纳米流体的吸光度都有不同程度的下降,将不同质量分数纳米流体 3 d 内吸光度下降量进行对比发现,质量分数为 1.925% 和 2.292% 的纳米流体吸光度下降最为明显。经分析判断,纳米颗粒质量分数过高时,由于其自身比表面积大、表面能较高,纳米颗粒之间容易发生簇团而下沉。纳米颗粒质量分数越大,聚沉现象也越来越严重,稳定性下降,从而导致吸光度降低。

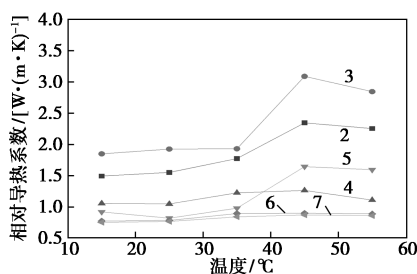
综合“沉降法”与“吸光度法”得出,质量分数在 0.4%~1.552% 之间的纳米流体稳定性较好。

2.3 氧化锌纳米流体的导热性

纳米流体导热性能一般通过导热系数表征,利用 DRE-III 导热系数测试仪对制备的纳米流体进行测定,结果如图 5、图 6 所示。



(a) 导热系数

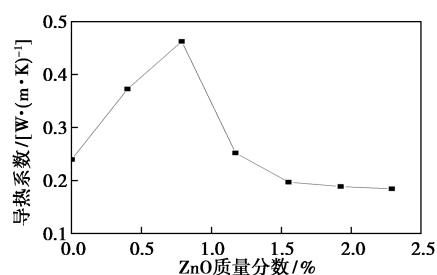


(b) 相对导热系数

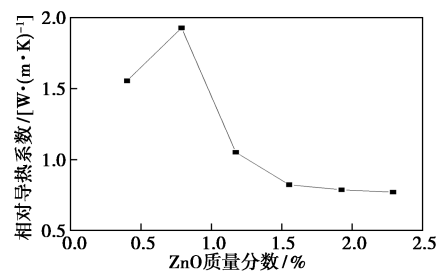
1—0%; 2—0.40%; 3—0.788%; 4—1.173%; 5—1.552%;
6—1.925%; 7—2.292%

图 5 氧化锌纳米流体的导热系数及相对导热系数

从图 5 中可以看出,添加分散剂阿拉伯树胶和氧化锌纳米颗粒后,所制备流体的导热系数都发生了一定的变化,当温度由 15°C 增加到 55°C 时,导热



(a) 导热系数



(b) 相对导热系数

图 6 室温下不同质量分数氧化锌纳米流体的导热系数及相对导热系数

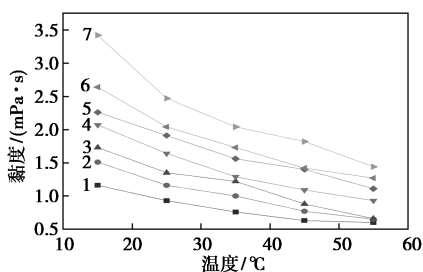
系数呈不断上升趋势。质量分数在 0.4%~1.173% 之间,导热系数都明显高于基液,导热系数平均增加量依次为 0.45、0.66、0.07 W/(m·K);质量分数为 1.552% 时,随着温度的增加,导热系数也逐渐高于基液;质量分数过高,即 1.925%~2.292% 的纳米流体导热系数低于基液,导热系数分别平均降低 0.06、0.07 W/(m·K),导热性不好。这是由于纳米流体中纳米颗粒及分散剂质量分数过高,粒子比表面积大、表面能高,颗粒之间更容易发生簇团而下沉,稳定性差,从而导热性能差,故质量分数为 0.788% 时具有最好的导热性。纳米流体的相对导热系数随着温度的增加而增大,但是 45°C 后,导热系数又呈下降趋势。这归因于合适的温度范围内,温度增加,粒子运动更激烈,粒子与粒子相互接触促使热量间的传递,从而导热性增强;当温度超过合理范围,则会导致粒子聚集沉降,传热能力降低,从而导热性降低。

从图 6 中可以看出,纳米颗粒质量分数由 0.4% 增加到 2.292%,导热系数、相对导热系数都呈现为先上升后下降的趋势。此现象是由于纳米颗粒占比增加,粒子间能量传递增多,从而导热系数也增大;当纳米颗粒加入量过多时,粒子比表面积减小,布朗运动变慢,能量传递降低,最后导致导热系数降低。

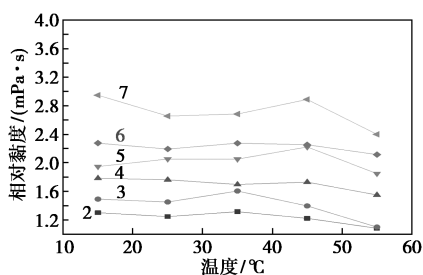
因此,纳米颗粒质量分数在 0.4%~1.173% 之间时导热性提高,且质量分数为 0.788% 时导热效果最好。

2.4 氧化锌纳米流体的黏度

利用漳州市南极星晨电子仪器有限公司生产的DV2TLV数显黏度计对纳米流体黏度进行测试,结果如图7、图8所示。



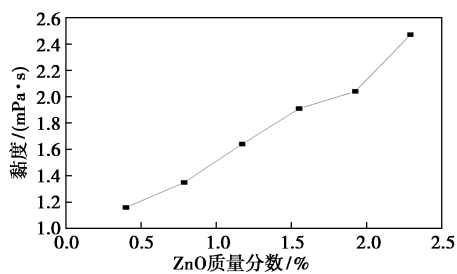
(a) 黏度



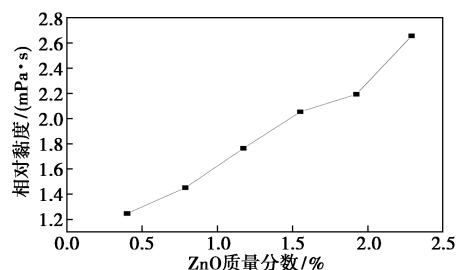
(b) 相对黏度

1—0%; 2—0.40%; 3—0.788%; 4—1.173%; 5—1.552%;
6—1.925%; 7—2.292

图7 不同温度下氧化锌纳米流体的黏度及相对黏度



(a) 黏度



(b) 相对黏度

图8 室温下不同质量分数氧化锌纳米流体的黏度及相对黏度

从图7可知,纳米流体黏度随温度的升高呈现出非线性减小的趋势,各质量分数纳米流体黏度减少的最大差值分别为0.86、1.07、1.14、1.15、1.37、

1.98 mPa·s。当温度逐步升高时,纳米流体内分子热运动剧烈,分子之间的摩擦阻力下降,分子与分子间作用力变弱,体现为流体黏度下降。且相同温度下,质量分数由0.4%增加到2.292%,所制备流体黏度也逐步上升,阿拉伯树胶及氧化锌粒子的添加导致流体剪切效应改变,分子之间的内摩擦阻力也相应的变大,从而导致黏度增加。质量分数越大,黏度也越大。

从图8可知,氧化锌纳米流体的质量分数由0.4%增加到2.292%,所制备流体的黏度也不断增加,增长率分别为24.7%、45.2%、76.3%、105.4%、119.4%、165.6%。

因此,较低质量分数下的纳米流体的黏度低,纳米流体质量分数为0.4%时黏度最小;质量分数为2.292%时黏度最大。

3 结论

(1) 纳米流体质量分数在0.4%~1.552%之间,纳米流体稳定性较好。且质量分数较低时,沉降速率低,状态更稳定;质量分数较高时,沉降速率高,状态不稳定。“吸光度法”表明吸光度与纳米流体质量分数呈正比关系,随着质量分数的增加,吸光度逐渐增大,但质量分数过高,静置后吸光度下降明显。综合得出:质量分数在0.4%~1.552%之间,纳米流体稳定性较好。

(2) 纳米流体质量分数在0.4%~1.173%之间导热性相对基液有所提高,且质量分数为0.788%时导热效果最好。质量分数在0.4%~1.173%之间,导热系数平均增加量依次为0.45、0.66、0.07 W/(m·K);质量分数为1.552%时,随着温度的增加,导热系数也逐渐高于基液;质量分数为1.925%~2.292%的纳米流体导热系数低于基液,导热系数分别平均降低0.06、0.07 W/(m·K)。

(3) 以基液为参照,所制备的0.4%~2.292%的纳米流体的质量分数越大,黏度越大。质量分数为0.4%时黏度最小;质量分数为2.292%时黏度最大。室温条件下,0.4%~2.292%质量分数的纳米流体的黏度增长率分别是24.7%、45.2%、76.3%、105.4%、119.4%、165.6%。

参考文献

- [1] Yu W, Xie H Q. A review on nanofluids; Preparation, stability mechanisms, and applications[J]. Journal of Nanomaterials, 2012, 2012:1-17.

- [2] Wang J W, Liu Y, Zhang X W, *et al.* Facile preparation of hydrocarbon fuel-soluble nano-catalyst and its novel application in catalytic combustion of JP-10[J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(11): 1518-1522.
- [3] Sadeghinezhad E, Mehrali M, Saidur R, *et al.* A comprehensive review on graphene nanofluids: Recent research, development and applications[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 111: 466-487.
- [4] Choi S U S, Eastman J A. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles[J]. *Asme Fed*, 1995, 231(1): 99-105.
- [5] 徐瑛, 王为旺, 黄云云, 等. 高导热纳米流体的制备与应用研究进展[J]. *功能材料*, 2019, 50(5): 5012-5017.
- [6] Li X F, Zhu D S, Wang X J. Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310(2): 456-463.
- [7] Xuan Y M, Li Q. Heat transfer enhancement of nanofluids[J]. *International Journal of Heat and Fluid Transfer*, 2000, 21(1): 58-64.
- [8] Xie H Q, Wang J C, Xi T G, *et al.* Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles[J]. *Journal Applied Physics*, 2002, 91(7): 4586-4572.
- [9] 周露. 丙二醇基石墨烯纳米流体的制备与热性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017.
- [10] Yang L, Du K, Zhang X. Influence factors on thermal conductivity of ammonia-water nanofluids[J]. *Journal of Central South University*, 2012, 19(6): 1622-1628.
- [11] Peng H, Ding G, Hu H. Effect of surfactant additives on nucleate pool boiling heat transfer of refrigerant-based nanofluid[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2011, 35(6): 960-970.
- [12] 江宦明, 夏国栋, 刘冉. γ - Al_2O_3 纳米流体导热系数与稳定性影响因素分析[J]. *工程热物理学报*, 2014, 35(8): 1550-1553.
- [13] Batmunkh M, Tanshen M R, Nine M J, *et al.* Thermal conductivity of TiO_2 nanoparticles based aqueous nanofluids with an addition of a modified silver particle[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 8445-8451.
- [14] Zhou L P, Wang B X. Experimental research on the thermophysical properties of nanoparticle suspensions using the quasi-steady state method[C] // *Annual Proceedings Chinese Engineering Thermophysics*. Dalian, 2002: 889-892.
- [15] Kole M, Dey T. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids[J]. *Journal of Applied Physics*, 2013, 113(8): 084307.
- [16] Ranjbarzadeh R A A, Musivand S. Effects of graphene oxide silicon oxide hybrid nanomaterials on rheological behavior of water at various time durations and temperatures: Synthesis, preparation and stability[J]. *Powder Technology*, 2018, 335(4): 375-387.
- [17] Li X F, Zhu D S, Wang X J, *et al.* Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-HaO nanofluids[J]. *Thermochimica Acta*, 2008, 469: 98-103.
- [18] 段远源, 吴兴辉, 龚玮, 等. 十四烷纳米流体导热系数影响因素探究[J]. *热科学与技术*, 2015, 14(6): 431-435.
- [19] 沈向阳, 李国铭, 陈嘉澍, 等. Al_2O_3 /丙二醇纳米流体的稳定性研究及热物性测量[J]. *低温与超导*, 2021, 49(9): 88-94. ■

(上接第 108 页)

截留率。因此, 当 TiO_2 质量分数为 1.5%、SAC- Fe_3O_4 质量分数为 0.2% 时对 PVDF 膜的改性效果最好。

参考文献

- [1] 魏丽超, 刘振, 周津. 聚偏氟乙烯分离膜亲水改性的研究进展[J]. *化工新型材料*, 2008, 36(10): 7-9.
- [2] 周晓吉, 孙一卓, 刘天澍, 等. 两性离子聚合物功能化改性 PVDF 膜及其性能研究[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(4): 84-92.
- [3] Karimi A, Khataee A, Ghadimi A, *et al.* Ball-milled Cu_2S nanoparticles as an efficient additive for modification of the PVDF ultrafiltration membranes: Application to separation of protein and dyes[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(2): 105115.
- [4] Albdoor A K, Ma Z, Cooper P, *et al.* Air-to-air enthalpy exchangers: Membrane modification, characterisation and performance assessment[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 293: 126157.
- [5] Science-Membrane Science; Recent Findings from Chung Yuan Christian University Has Provided New Information about Membrane Science (A Bio-inert and Thermostable Zwitterionic Copolymer for the Surface Modification of PvdF Membranes) [J]. *Technology News Focus*, 2020.
- [6] 张轩, 宋小三, 王三反, 等. PVDF 膜的应用与污染改性分析[J]. *水处理技术*, 2021, 47(8): 8-13.
- [7] 庄黎伟, 陈星好, 许振良, 等. PVDF 微滤膜表面改性及沉积 Ag 纳米颗粒研究[J]. *广东化工*, 2018, 45(22): 31-33.
- [8] Moghadam M T, Lesage G, Mohammadi T, *et al.* Improved antifouling properties of TiO_2 /PVDF nanocomposite membranes in UV-coupled ultrafiltration[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(21): n/a-n/a.
- [9] Qin A W, Li X, Zhao X Z, *et al.* Engineering a Highly Hydrophilic PVDF Membrane via Binding TiO_2 Nanoparticles and a PVA Layer onto a Membrane Surface[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 8427-8436.
- [10] 唐占甫. 采用市政污泥制污泥炭的技术论述[J]. *砖瓦*, 2021, (9): 31-34.
- [11] 曾凡, 王慧雅, 丁克强, 等. 市政污泥的碳资源化利用研究进展[J]. *中国资源综合利用*, 2021, 39(10): 110-117.
- [12] 周万鹏, 马妙莲. 化学沉淀法制备 $\text{CaCO}_3/\text{TiO}_2$ 复合粒子研究[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(8): 177-180.
- [13] 胡为祖, 洪勇. 化学共沉淀法制备纳米 Fe_3O_4 材料及其在磁粉检测中的应用[J]. *特种设备安全技术*, 2019, (3): 58-59.
- [14] 王晓瑞, 张娜, 陈若潇, 等. 化学共沉淀法制备纯相 BiFeO_3 粉体[J]. *功能材料*, 2018, (4): 4189-4192.
- [15] 房平, 李向泽仁. 聚丙烯酸/多壁碳纳米管/聚偏氟乙烯共混膜的制备与表征[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(11): 83-86, 93.
- [16] Hong Sun, Hua Song, Yan Lu. Preparation and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ /PVDF polymer composites ultrafiltration membrane[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 253-255 (253-255). ■