

疏水性分离膜制备技术的研究进展

李红宾¹ 訾兴晨¹ 石文英¹ 侯宏祥² 张海霞¹ 覃小红^{1,3}

(1.河南工程学院纺织学院,河南工程学院纺织新产品开发河南省工程实验室,郑州 450007;

2.新乡市新利净化技术有限公司,新乡 453000;3.东华大学纺织学院,上海 201620)

摘要 作为分离膜材料的一大类,疏水性分离膜具有低的表面自由能和优异的拒水能力,表现出特殊的分离选择特性,广泛应用于膜蒸馏、膜吸收和气/液膜接触器以及油水分离、渗透汽化等特种膜分离技术中。制备出高疏水性的分离膜一直是分离膜领域研究的重点方向之一。对近年来国内外疏水性分离膜制备技术进行分类,并详细介绍了各种制备方法的优缺点及研究现状。最后提出疏水性分离膜制备技术需要解决的问题并对其应用前景进行展望。

关键词 疏水性,分离膜,膜蒸馏,相分离,静电纺丝

Research progress on preparation technology of hydrophobic separation membrane

Li Hongbin¹ Zi Xingchen¹ Shi Wenying¹ Hou Hongxiang² Zhang Haixia¹ Qin Xiaohong^{1,3}

(1.School of Textiles Engineering,Henan Engineering Laboratory of New Textiles Development,

Henan University of Engineering,Zhengzhou 450007;2.Xinxiang Xinli Purification Co.,Ltd.,

Xinxiang 453000;3.College of Textiles,Donghua University,Shanghai 201620)

Abstract As one kind of separation membrane materials,hydrophobic membranes with low surface free energy and excellent water repellent ability showing special separation features, have been widely used in membrane distillation,membrane absorption,gas/liquid membrane contactor and special separation filed in oil/water separation, and pervaporation, etc. Preparation of high-hydrophobic membrane has been one of the most important research directions in the field of membrane separation.The preparation technologies of hydrophobic membrane at home and abroad in recent years were classified.And then the details of various preparation methods including current situation and advantages/disadvantages were well described.Finally, the problems in preparation needed to be solved were presented and their application prospects were prospected.

Key words hydrophobicity,separation membrane,membrane distillation,phase separation,electrospinning

膜分离技术具有分离、浓缩、纯化和精制的功能,其集成化程度高、操作过程简单、高效节能,已经广泛应用于水处理、食品、医药、生物及特种分离领域^[1]。根据分离膜材料的亲疏水性,可将分离膜分为疏水性膜和亲水性膜两大类。目前,疏水性分离膜广泛应用于膜蒸馏、膜吸收和膜气提等气-液膜接触器以及油水分离、渗透汽化等特种膜分离技术中,对疏水性分离膜的研究已经成为当今膜科学领域的热点之一^[2-3]。

基于疏水表面理论,疏水性分离膜的获得可以从降低膜材料表面自由能以及构建粗糙表面结构两

方面入手。前者可以在分离膜材料中引入一些低表面自由能的物质如含氟或硅基团等。后者可以通过制膜过程改变膜表面的粗糙程度或者对膜表面进行粗糙化处理。基于这两方面,笔者对疏水性分离膜的类型(包括依据膜材料和膜形状)进行归纳,并对其制备方法进行了综述。

1 疏水性分离膜的类型

疏水性物质及其形式有很多,如自然界中荷叶的“出污泥而不染”以及水黾的“水上飞”等,但是将这些疏水性物质制备成分离膜还需考虑其成膜性、

基金项目:河南省科技攻关项目(182102210254);河南省高等学校重点科研项目(18A540001);河南省高校科技创新团队支持计划(15IRTSTHN011)

作者简介:李红宾(1985-),男,博士,副教授,主要从事新型过滤与分离技术的研究。

耐久性等性能。可以依据膜材料及膜形状对疏水性分离膜进行分类。

1.1 依据膜材料分类

目前,常用于微滤和超滤的聚合物分离膜材料大多是疏水性的,如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚偏氟乙烯(PVDF)等,这些材料以其优异的机械性能、较好的化学稳定性以及成膜性,可以直接通过成膜工艺获得疏水性分离膜。其中,PVDF 具有极高的韧性、冲击强度及耐磨性能,同时还具有很好的化学稳定性和流延性,是目前使用最多的一种疏水性分离膜材料。除此之外,聚醚砜(PES)、聚砜(PSF)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚酰亚胺(PI)也可以通过合适的溶剂或制膜工艺直接得到疏水性分离膜。这些疏水性聚合物分离膜也经常作为复合膜的基膜使用。另外,陶瓷膜(如 TiO_2 、 Al_2O_3 和 ZrO_2 等^[4])、金属膜(如不锈钢膜^[5])、玻璃膜[如 Shirasu 多孔玻璃膜(SPG)^[6]]以及其他如分子筛膜(CSM)^[7]等也可通过其特殊制膜工艺而得到疏水性复合膜。已有研究者^[8-10]对不同种类分离膜材料表面进行扫描电镜(SEM)分析,发现不同材料得到的多孔分离膜结构有很大不同。

1.2 依据膜形状分类

疏水性分离膜依据形状可以分为平板式、中空纤维式、管式、毛细管、静电纺纳米纤维膜以及液膜等。其中,平板膜组件结构简单,制造及组装工艺简单,清洗、维护以及后期更换容易,是目前所有膜材质(高分子、陶瓷、金属等)中使用最为广泛的一种膜结构形式。而中空纤维以及毛细管结构的膜材质具有较高的比表面积和过滤效率,是疏水性高分子膜较常用的形式。常用的疏水性膜材料 PVDF 经刮涂或者干湿纺丝-非溶剂引发相分离(NIPs)后,可以分别得到多孔的平板式及中空纤维式疏水性分离膜,并可以作为复合膜的基膜使用^[11]。而管式膜结构较简单、安装方便、透过量较大且清洗较容易是目前陶瓷膜常用的一种形式^[12]。静电纺纳米纤维膜以其极高的比表面积和渗透通量等优势在疏水性分离膜中逐渐得到应用^[13]。液膜具有结构简单、分离效率高等特点,尤其疏水性液膜可以用于有机物的萃取提纯中。

2 疏水性分离膜制备方法

2.1 优化制备工艺

2.1.1 非溶剂引发相分离工艺(NIPs)

PVDF 作为疏水性分离膜最为常用的膜材料,

近年来,一些学者对其 NIPs 制膜工艺(包括致孔剂、溶剂及凝固浴的选择)进行了一系列研究和优化。

致孔剂在 NIPs 工艺中对 PVDF 膜最终的孔结构及渗透性能起到至关重要的作用。一些致孔剂如 LiCl、甲醇、磷酸和聚乙二醇(PEG)被用于 PVDF 疏水性分离膜的制备^[8]。铸膜液中甲醇的引入导致 PVDF 中空纤维膜外表面孔结构由凝集球结构转变为互相交叉重叠的球结构。这种重叠的球结构可以有效增大 PVDF 膜表面疏水性,其表面水接触角(WCA)由纯 PVDF 膜的 72.5° 增大至 147.5° 。所纺制 PVDF 中空纤维膜在直接接触式膜蒸馏(DCMD)中表现出优异的脱盐性能 $[3.5\%(\text{wt}, \text{质量分数,下同}) \text{NaCl 水溶液}, 80^\circ\text{C}, \text{渗透通量为 } 83.40 \pm 3.66 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h}), \text{分离因子} > 99.99\%]$ ^[8]。

2.1.2 热致相分离(TIPs)工艺

TIPS 法成膜孔隙率较高、制膜影响因素较 NIPS 法少,更容易控制。Tang 等^[14]通过 TIPs 工艺,分别采用等规聚丙烯(*i*PP)、大豆油和己二酸为聚合物原料、稀释剂和成核剂制备疏水性 PP 平板分离膜,并将其应用在真空膜蒸馏(VMD)脱盐中。笔者采用数学模型对 VMD 过程的传递机理进行了模拟,并对 VMD 操作参数进行了优化。

2.1.3 蒸发相分离(VIPs)工艺

VIPS 法相对简单,无需高温高压,湿度及溶剂的饱和蒸气压对分离膜致密层的形成影响很大,需严格控制。Peng 等^[15]采用常规 VIPs 工艺制备疏水的双连续多孔聚砜(PSF)平板膜,并将其应用在直接接触式膜蒸馏(DCMD)NaCl 水溶液脱盐中。他们还考察了水蒸汽接触时间、PSF 含量以及空气相对湿度对 PSF 膜结构以及脱盐性能的影响。结果发现水蒸汽接触时间的增加导致 PSF 膜双连续多孔结构消失,取而代之的是致密的皮层结构,而且膜的渗透通量大幅度降低。

2.1.4 熔融纺丝-冷却拉伸(MSCs)工艺

MSCs 工艺制备的分离膜强度高,膜孔径分布较均匀。Mosadegh-Sedghi 等^[16]采用 MSCs 工艺制备了多孔的超疏水低密度聚乙烯(LDPE)中空纤维膜。不同比例下 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 的 NaCl 颗粒与 LDPE 颗粒混合,先在熔融挤出机中进行造粒再进一步挤出得到中空纤维初生膜,然后将其浸没于 60°C 水中洗去膜基体中的 NaCl。与不添加 NaCl 得到的 LDPE 膜相比,新工艺中引入高含量(68%)NaCl 而纺制的 LDPE 中空纤维膜的表面 WCA 由 98° 提高

至 130° , 这表明膜表面的疏水性有了极大改善。这可能是因为洗去 NaCl 而使膜表面产生众多小突起导致膜表面粗糙度增大所致。

2.1.5 烧结法

管式陶瓷膜制备工艺多采用粉末烧结法和溶胶-凝胶法。由于膜表面大量 $-OH$ 的存在, 大多数陶瓷膜材料是亲水性的, 而采用溶胶-凝胶法不仅可以用作调节陶瓷膜基层孔结构还可以用做陶瓷膜的涂层对其进行疏水化改性。中空纤维式陶瓷膜的获得多是采用相转化-烧结组合工艺, 这样可以获得类似于传统聚合物中空纤维膜的多孔结构。

由于可用于陶瓷膜材料种类的限制, 目前陶瓷膜制作工艺没有太大的变化。值得一提的是, 对于难溶难熔的疏水性能优异的高聚物材料 (如 PTFE), 不能采用常规高聚物膜的相转化及陶瓷膜的烧结制膜工艺。一些学者直接将乳液聚合得到的 PTFE 分散液作为聚合物原料引入到成膜基体中即可进行常规相转化成膜, 之后结合烧结工艺将成膜基体去除掉即可得到多孔 PTFE 分离膜^[17]。

2.2 新型制备工艺

2.2.1 静电纺丝法

静电纺丝得到的纳米纤维膜具有纤维直径小、孔隙率高以及渗透通量大等优点, 已应用在疏水性分离膜的制备中。Prince 等^[18]依次采用浸没沉淀相转化法和静电纺丝工艺在聚酯 (PET) 非织造布表面先后形成具有三层结构的多孔 PVDF 分离膜层和 PVDF 纳米纤维膜层的疏水性 PVDF 复合膜, 并将其应用在气隙式膜蒸馏 (AGMD) 中。实验结果表明, 经两层复合后的多孔 PVDF 分离膜的 WCA 为 93° , 而进一步经 PVDF 纳米纤维膜复合后的三层复合膜的表面 WCA 增大至 145.02° , 这证实了膜表面结构的变化 (孔径由 $0.1\mu m$ 增大至 $0.54\mu m$) 决定了最终膜表面疏水性能的改变。所制备复合膜对 3.5% NaCl 水溶液的脱盐率达到 99.98%。

除了对常规疏水性聚合物材料进行静电纺丝制备疏水性纳米纤维膜以外, 近年来一些新合成的疏水性聚合物材料也被应用于静电纺丝技术中。Maab 等^[19]合成了一系列含氟三唑聚合物 (F-PT) 和含氟芳香族聚恶二唑 (F-POD), 将这些新合成出来的含氟聚合物分别通过传统 NIPs 工艺和静电纺丝工艺制备多孔膜和高孔隙率的纳米纤维膜, 并将其应用于红海海水的 DCMD 脱盐中。NIPs 法制备的 PVDF 膜的 WCA 为 88° , 相较之下, 这些含氟聚合物纳米纤维膜表面的疏水性要优于其采用 NIPs

法制得的多孔膜, 更优于传统 NIPs 法制备的 PVDF 膜。DCMD 实验中不同膜的渗透通量 (测试温度为 $80^{\circ}C$) 也呈现出一致的结果, 而所有膜的脱盐率均 $>99.95\%$ 。Maab 等^[19]认为 WCA 与渗透通量的变化是因为不同制膜工艺得到的膜表面孔径、孔隙率、疏水性及粗糙度不同。

2.2.2 共挤出纺丝法

共挤出纺丝法一般采用三孔环隙喷丝板, 通过干湿法纺丝工艺制备双层中空纤维分离膜, 是近 30 年发展起来的一项新型中空纤维制膜技术。由于可以通过改变纺丝液和凝固浴组成来变化中空纤维内外层膜孔结构和材质, 所以在过滤精度要求较高的反渗透、纳滤以及气体分离方面得到了一定的应用, 而这些领域所使用的分离膜材料大多是亲水性材料。近年来通过共挤出纺丝法制备疏水性分离膜也得到了一定的发展。

(1) 聚合物/聚合物共挤出纺丝

在 DCMD 中, 为了获得高的渗透通量, 可以通过调节疏水分离膜结构 (减少膜的厚度或增大其孔隙率), 同时由于原料侧和渗透侧是直接接触的, 这就要求分离膜的热传递阻力应当足够大不能有所损失。膜结构的改变可能会引起膜机械强度不能满足 DCMD 工艺的实际要求, 而目前常用的疏水性膜材料如 PVDF、PP 等已经具备较高的热量传递阻力。因此, 为了同时满足高的传质速率和热量传递阻力, 一种双层疏水/亲水分离膜经共挤出纺丝工艺被开发出来。通过该工艺可以分别设计疏水层和亲水层膜的结构以达到所纺复合膜能够同时满足高传质速率和热量传递阻力的目的。Zhu 等^[20]采用共挤出干湿法纺丝工艺纺制了内外层分别为聚乙烯醇 (PVA)/PVDF 共混物和 PVDF 的双层疏水/亲水中空纤维膜, 并用于 DCMD 脱盐中。实验研究了非溶剂添加剂聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和丙三醇对外层 PVDF 膜以及内层中 PVA/PVDF 共混比对最终膜孔结构、机械性能以及分离性能的影响。并通过能量色散 X 射线光谱仪 (EDX) 测定复合膜截面中从原料侧到渗透侧 Cl 元素含量的变化情况, 进一步揭示在 DCMD 过程中这种新型复合膜微孔的润湿情况。

(2) 聚合物/溶剂 (两相流) 共挤出纺丝

常规 NIPs 干湿法纺丝工艺中, 多数会采用水作为纤维外层的凝固浴。而水作为一种强非溶剂, 其引发的快速相分离导致所纺制中空纤维膜外皮层结构致密、孔隙率低, 通过调节芯液组成不能直接对

中空纤维外皮层孔结构产生影响。因此,通过两相流共挤出纺丝工艺制膜可以制得孔径较大、孔隙率较高的疏水性分离膜,从而有利于膜渗透通量的提高。Bonyadi 等^[21]采用两相流共挤出纺丝工艺纺制了外层为高孔隙率结构的疏水性 PVDF 中空纤维膜,并将其应用在 DCMD 脱盐中。

(3) 环形双层共挤出纺丝

对于一些特定的膜分离领域,在疏水/亲水双层中空纤维间引入环隙可以赋予双层中空纤维复合膜(即环形双层中空纤维复合膜)特殊功能。Yang 等^[22]采用共挤出纺丝工艺,分别以 PEG-200 和 PVP 调节内层 PVDF 和外层 PES 的膜孔结构,得到 PVDF 层和 PES 层间 $40\mu\text{m}$ 环隙的 PES/PVDF 双层中空纤维复合膜。将 5g/L 的酵母培养液引入到双层中空纤维复合膜的环隙处,中空纤维内部抽真空,营养液经由中空纤维外部循环 24h,从而实现酵母在双层中空纤维环隙处的繁殖和附着。这种环形双层中空纤维复合膜在生物催化反应领域有很好的应用前景。

2.2.3 超临界 CO_2 (ScCO_2) 引发相分离

ScCO_2 在相分离中作为传统非溶剂水的替代物,其具有液体般的密度和气体般的扩散速率,因此可以在较短时间内将溶剂从初生膜基体中置换出来。作为 NIPs 中一种新型的相转化成膜技术,相较于传统以液体水作为非溶剂的 NIPs 工艺, ScCO_2 引发相分离具有工艺简单、无需后处理及节能环保等优点。

近年来,一些学者将这项技术应用在疏水性分离膜的制备中。Zaherzadeh 等^[23]采用 CO_2 超临界引发相分离工艺制备了疏水性 PVDF 平板膜,并将其应用在 DCMD 脱盐中。实验考察了初始聚合物浓度、压力以及超临界流体温度等因素对 PVDF 膜结构和表面疏水性能的影响,并通过响应面法(RSM)对制膜工艺进行优化使所制备 PVDF 膜适合于 DCMD 的应用。

3 展望

疏水性分离膜以其特殊的分离选择特性已经成功应用于膜蒸馏、膜吸收和膜气提等气-液膜接触器以及油水分离、渗透汽化等特种膜分离技术中。目前,对传统制膜技术的优化改进以及新型疏水性膜材料的开发和新型制膜技术的发展,极大扩充了疏水性分离膜的种类、提高了其综合性能。然而在疏水性分离膜制备中还有一些亟待解决的问题:

(1)除了通过改变膜材料表面化学结构以及表面形貌来影响膜表面疏水性能以外,还应加强在膜表面聚集态以及微构造协同作用方面的研究。

(2)新型疏水性分离膜应当同时具备强的疏水性、高的传质速率和热量传递阻力,以有利于疏水性物质在其膜孔间的快速传递以及亲水性物质的高效阻隔。

(3)疏水性分离膜易污染,且往往膜渗透通量不高。要在提高膜通量的同时保持其本身的机械强度和热稳定性。

(4)进一步扩展疏水性分离膜应用领域的深度和广度,加强新型疏水性分离膜应用方面的研究,如膜催化、智能膜等。

参考文献

- [1] 刘恩华,李树锋,程博闻,等.聚丙烯腈基中空碳纤维膜制备及结构研究[J].纺织学报,2006,27(4):19-21.
- [2] 林汉阳,武春瑞,吕晓龙.聚偏氟乙烯膜的超疏水改性研究[J].膜科学与技术,2010,30(2):39-44.
- [3] 张立娟,汪月华,侯得印,等.无纺布支撑 PVDF 纳米纤维疏水膜的制备及其性能研究[J].水处理技术,2016,42(10):34-38.
- [4] Gao N W, Li M, Jing W H, et al. Improving the filtration performance of ZrO_2 membrane in non-polar organic solvents by surface hydrophobic modification[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 375(1-2): 276-283.
- [5] Mourgues A, Hengl N, Belleville M P, et al. Membrane contactor with hydrophobic metallic membranes: 1. modeling of coupled mass and heat transfers in membrane evaporation[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 355(1-2): 112-125.
- [6] Meng T, Xie R, Chen Y C, et al. A thermos-responsive affinity membrane with nano-structured pores and grafted poly(N-isopropylacrylamide) surface layer for hydrophobic adsorption[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 349(1-2): 258-267.
- [7] Tseng H H, Zhuang G L, Lin M D, et al. The influence of matrix structure and thermal annealing-hydrophobic layer on the performance and durability of carbon molecular sieving membrane during physical aging[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 495: 294-304.
- [8] Edwie F, Teoh M M, Chung T S. Effects of additives on dual-layer hydrophobic-hydrophilic PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation and continuous performance[J]. Chemical Engineering Science, 2012, 68(1): 567-578.
- [9] Lee H J, Magnone E, Park J H. Preparation, characterization and laboratory-scale application of modified hydrophobic aluminum oxide hollow fiber membrane for CO_2 capture using H_2O as low-cost absorbent[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 494: 143-153.
- [10] Huang A, Chen Y F, Liu Q, et al. Synthesis of highly hydro-

- phobic and permselective metal-organic framework Zn(BDC) (TED)_{0.5} membranes for H₂/CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 454: 126-132.
- [11] Zhang H Y, Li B, Sun D, et al. Effect of the exposure time on the structure and performance of hydrophobic polydimethylsiloxane-poly(vinylidene fluoride) membranes via a non-solvent-induced phase separation process in a clean room[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, 133(34): 43842-43851.
- [12] Araki S, Gondo D, Imasaka S, et al. Permeation properties of organic compounds from aqueous solutions through hydrophobic silica membranes with different functional groups by pervaporation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 458-466.
- [13] Prince J A, Rana D, Singh G, et al. Effect of hydrophobic surface modifying macromolecules on differently produced PVDF membranes for direct contact membrane distillation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 242: 387-396.
- [14] Tang N, Peng Y, Jia Z L, et al. Vacuum membrane distillation simulation of desalination using polypropylene hydrophobic microporous membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(11): 41632-41640.
- [15] Peng Y L, Dong Y J, Fan H W, et al. Preparation of polysulfone membranes via vapor-induced phase separation and simulation of direct-contact membrane distillation by measuring hydrophobic layer thickness[J]. *Desalination*, 2013, 316: 53-66.
- [16] Mosadegh-Sedhi S, Rodrigue D, Brisson J, et al. Highly hydrophobic microporous low-density polyethylene hollow fiber membranes by melt extrusion coupled with salt-leaching technique[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2013, 24: 584-592.
- [17] Xiong J, Huo P F, Ko F K. Fabrication of ultrafine fibrous polytetrafluoroethylene porous membranes by electrospinning [J]. *Journal of Materials Research*, 2009, 24: 2755-2761.
- [18] Prince J A, Anbharasi V, Shanmugasundaram T S, et al. Preparation and characterization of novel triple layer hydrophilic-hydrophobic composite membrane for desalination using air gap membrane distillation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2013, 118: 598-603.
- [19] Maab H, Francis L, Al-Saadi A, et al. Synthesis and fabrication of nanostructured hydrophobic polyazole membranes for low-energy water recovery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423-424: 11-19.
- [20] Zhu J M, Jiang L Y, Matsuura T. New insights into fabrication of hydrophobic/hydrophilic composite hollow fibers for direct contact membrane distillation[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 137: 79-90.
- [21] Bonyadi S, Chung T S. Highly porous and macrovoid-free PVDF hollow fiber membranes for membrane distillation by a solvent-dope solution co-extrusion approach [J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 331(1-2): 66-74.
- [22] Yang S H, Teo W K, Li K. Formation of annular hollow fibres for immobilization of yeast in annular passages[J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 184(1): 107-115.
- [23] Zaherzadeh A, Karimi-Sabet J, Mousavian S M A, et al. Optimization of flat sheet hydrophobic membranes synthesis via-supercritical CO₂ induced phase inversion for direct contact-membrane distillation by using response surface methodology (RSM)[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 103: 105-114.
- 收稿日期: 2017-04-17
修稿日期: 2017-06-15

—————
(上接第 229 页)

- [20] Chang C, Fuh Y K, Lin L. A direct-write piezoelectric PVDF nanogenerator[C]//Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference. Transducers International, 2009.
- [21] Zheng J, Yan X, Li M M, et al. Electrospun aligned fibrous arrays and twisted ropes: fabrication, mechanical and electrical properties, and application in strain sensors[J]. *Nanoscale Research Letters*, 2015, 10(1): 475.
- [22] Lei T, Xu L, Zhan Z, et al. Direct fabrication of polymer nanofiber membrane for piezoelectric vibration sensor[J]. *Sensors*, 2011, 263(5): 1367-1370.
- [23] 王凌云, 马思远, 吴德志. 电纺压电聚偏二氟乙烯有序纳米纤维及其在压力传感器中的应用[J]. *光学精密工程*, 2016(10): 2498-2504.
- [24] 陈健. 超声雾化热解法制备 ZnO 薄膜结构及其性能研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2004.
- [25] Fuse T, Hirota Y, Kobayashi N, et al. Characteristics of low vapor pressure oil ignition developed with irradiation of megahertz level ultrasonic[J]. *Fuel*, 2004, 83(16): 2205-2215.
- [26] Muñoz-Aguirre S, Nakamoto T, Moriizumi T. Study of deposition of gas sensing films on quartz crystal microbalance using an ultrasonic atomizer[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2005, 105(2): 144-149.
- [27] 王斌. 静电增强超声雾化热解法制备 ZnO 薄膜的性能研究[D]. 上海: 上海大学, 2009.
- [28] 冯庆. 超声雾化热分解气相沉积法制备 TiO₂ 薄膜的气敏特性研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2010(4): 385-389.
- [29] 邓博洋. 超声雾化分解法制备 Mn/TiO₂ 系列低温 SCR 催化剂研究[D]. 杭州: 浙江工商大学, 2015.
- [30] 叶芸. 聚偏氟乙烯薄膜及超薄膜的制备及特性研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2007.
- [31] Ye Y, Jiang Y, Wang T, et al. Preparation and characterization of polymeric PVDF films by ultrasonic atomization [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2007, 88: 27-32.
- 收稿日期: 2017-05-31