



基于 MIL-88A 的柔性湿敏纤维制备及其性能表征

吕思佳, 万军民, 王 秉

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

摘 要: 为了克服传统电子湿敏传感器易脆的缺点, 制备了一种柔性湿敏纤维并对其性能进行表征。以聚二甲硅氧烷(PDMS)柔性纤维为基底, 将 MIL-88A 作为湿敏材料负载在 PDMS 纤维表面制得该纤维; 探究了 MIL-88A 在吸湿/脱湿过程中给纤维带来的形状变化, 并且使用饱和盐溶液模拟相对湿度的测试来进一步观察纤维变形; 结合形貌表征和结构分析研究湿敏纤维形状变化的机理。结果表明: PDMS 纤维表面已成功负载 MIL-88A 晶体; 湿敏纤维的形状能够在升高湿度过程逐渐舒展、在降低湿度过程逐渐收缩, 并且在以饱和盐溶液模拟相对湿度时也有相似的形状变化, 表明其具有良好的形状记忆性和可重复性; 拉伸应力-应变曲线和热重分析曲线分别表明, 该纤维具备一定的机械性能和热稳定性。结果表明此柔性湿敏纤维可以用于对环境湿度的定性表征。

关键词: 湿敏纤维; MIL-88A; PDMS 纤维; 形状记忆性; 柔性

中图分类号: TB333

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2021) 05-0302-07

Preparation and characterization of moisture-sensitive flexible fibers based on MIL-88A

LÜ Sijia, WAN Junmin, WANG Bing

(School of Materials Science and Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: In order to overcome the fragility of traditional electronic moisture-sensitive sensors, a flexible moisture-sensitive fiber was prepared and characterized, which was fabricated by using MIL-88A as the moisture-sensitive material loaded on the surface of polydimethylsiloxane (PDMS) flexible fiber. MIL-88A was an expandable porous metal-organic framework (MOF) material that can undergo a reversible dynamic structural transformation in response to changes in external humidity. The paper also explored the shape changes that MIL-88A brought to the fiber during the moisture absorption/desorption process, and used a saturated salt solution to simulate changes in relative humidity to further observe fiber deformation. Finally, combined with morphological characterization and structural analysis, the mechanism of the shape changes of fiber was studied in depth. The results show that the surface of the moisture-sensitive fiber has been successfully loaded with MIL-88A crystals. The shape of the moisture-sensitive fiber can gradually stretch when the humidity is increased, and gradually shrink when the humidity is lowered, and it had similar moisture sensitivity in saturated salt solution, which indicate that it has good shape memory and repeatability. Tensile stress-strain curve and thermogravimetric analysis curve respectively indicate that the fiber has certain mechanical properties and thermal stability. Therefore, this moisture-sensitive fiber can be used for qualitative characterization of environmental humidity.

Key words: moisture-sensitive fiber; MIL-88A; PDMS fiber; shape memory; flexible

收稿日期: 2021-01-05 网络出版日期: 2021-02-03

基金项目: 浙江省自然科学基金项目 (LY13B030009)

作者简介: 吕思佳 (1995—), 女, 浙江东阳人, 硕士研究生, 主要从事功能性柔性纤维方面的研究。

通信作者: 万军民, E-mail: wanjunmin@zstu.edu.cn

0 引言

随着信息技术的不断进步,人们对发展高性能柔性传感器的需求也在不断增加。人们希望传感器件可以舒适地穿戴在人体上,或者直接贴附在皮肤表面。此外,还可以在人类假肢或机器人上贴附相应柔性传感器件及传感系统,实现对外界环境的感知,以实现多自由度的应变能力。柔性传感器可以直接贴合在人体皮肤或与织物结合,实现对人体运动、生理活动等方面的实时监测,如关节弯曲、呼吸、脉搏、湿度、皮肤温度等^[1-3]。传统的电子传感器一般基于金属或半导体等材料,其柔性和拉伸性受到限制。柔性湿敏传感器得益于敏感材料和基体材料的柔性、拉伸性、稳定性等特性^[4-5],克服了传统电子传感器易脆的缺点,这将扩大其应用范围,而在一定程度上不会降低其湿度敏感性^[6]。

湿敏材料采用对发生结构或化学变化的化学材料,具有优异的灵敏性、稳定性、重复性,大致可分为三类:陶瓷,如 Al_2O_3 和 TiO_2 ; 聚合物,如聚电解质和导电聚合物; 半导体,如 GaN 、 SnO_2 和 In_2O_3 ^[4, 7]。在这些材料中,拥有可膨胀特性的多孔晶体金属-有机骨架(MOF)材料在湿度传感方面显示出了广阔的前景^[8, 9]。MOF 的固有属性是对外部刺激有响应的结构柔性,并且可以经历可逆的动态结构转换^[10],这种敏感响应源于 MOF 内部配位和超分子相互作用的可逆性。克里斯蒂安·塞雷小组^[11]首次提出了三价铁二羧酸 MIL-88 系列,莱瓦希尔骨架材料(Materials from institute lavoisier, MIL)是一种 MOFs 配位聚合物材料,MOF 晶胞被极性溶剂吸附后,可逆地增加客体分子与骨架之间的氢键相互作用。之后, Troyano 等^[12-13]实现了基于 MOF 的可膨胀 2D 和 3D 体系结构,能够响应环境湿度的变化作出相应变形,这种自驱动器件的制备显示了良好的应用前景。但是,该湿敏传感器仍旧缺乏一定的柔性和灵活性,为了将其运用到可穿戴柔性织物领域,需要制备出一种兼具柔性和湿敏性的自驱动传感纤维。

本文以多孔可膨胀的 MIL-88A 作为湿敏材料,将其负载到 PDMS 纤维表面制得一种柔性湿敏纤维。PDMS 纤维具备良好的柔性、可拉伸性和高弹性,而 MIL-88A 能够响应外部湿度变化而发生可逆的结构转变,使该湿敏纤维能够随环境湿度变化而发生形状变化的同时,能够具有一定的机械性能。因此,本文对该湿敏纤维的性能表征和机理进行研

究,期望为一维湿敏传感器的设计开发以及在可穿戴柔性织物领域的应用提供参考。

1 实验

1.1 实验材料

三氯化铁·六水合物,购自杭州高精精细化工有限公司;富马酸,购自国药化学试剂有限公司;N,N-二甲基甲酰胺、聚偏二氟乙烯和乙醇,购自上海麦克林生化科技有限公司;聚二甲基硅氧烷,购自道康宁公司。所有试剂均为分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 MIL-88A 粉末制备

首先,分别称取 0.540 g 三氯化铁·六水合物(2 mmol)和 0.232 g 富马酸(2 mmol),于 10 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液中进行混合,在烧杯中于 85 °C 水浴下搅拌 16 h。然后,将获得的悬浮液进行高速离心分离,并除去上清液,分别用 N,N-二甲基甲酰胺溶液和乙醇洗涤沉淀 2~3 次。最后,将其在烘箱中在 80 °C 下干燥得到 MIL-88A 粉末。

1.2.2 湿敏纤维制备

首先,采用自制的纺丝设备以湿法纺丝的方法制备 PDMS 纤维,使用高温油浴进行固化,之后进行清洗干燥,得到自制的柔性 PDMS 纤维。之后进行湿敏纤维的制备,分别称取上述制得的 MIL-88A 粉末 0.125 g 和聚偏二氟乙烯颗粒 0.125 g,与 1.25 mL N,N-二甲基甲酰胺溶液混合。超声处理 30 min 后,将混合物均匀地滴涂到事先水平悬挂的 PDMS 纤维上,静置 30 min 后,将该纤维翻面进行再次均匀滴涂,涂覆完成后,静置 30 min。之后将其放入烘箱中,加热至 140 °C 反应 30 min,取出后用乙醇洗涤,并在空气中干燥,得到最终的湿敏纤维。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜表征

利用 Ultra55 型热场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司半导体技术生产股份公司)分别对湿敏纤维的表面和截面进行观察,观察其层状结构和晶体微观形貌,事先需要将湿敏纤维进行液氮冻断处理,保持其良好的断面形貌。

1.3.2 X 射线衍射测试

在室温条件下,使用 ARL XTRA 型 X 射线衍射仪(赛默飞世尔科技公司)进行采集,表征 MIL-88A 粉末、湿敏纤维和经 120 °C 干燥的湿敏纤维的晶型结构, 2θ 范围为 2°~50°。

1.3.3 红外光谱测试

在室温条件下,使用 Nicolet 5700 型傅里叶红外光谱仪(美国热电)进行采集,表征湿敏纤维的红外吸收峰,波数范围为 $500\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.4 湿度敏感性能测试

湿度敏感性能测试包括吸湿/脱湿过程测试和用饱和盐溶液模拟相对湿度过程测试。对于吸湿/脱湿过程测试,是将湿敏纤维放置于 KMF 115 恒温恒湿培养箱(德国宾德)中进行观察,恒定温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,将湿度由 10% 升高到 90% ,再由 90% 降低到 10% ,每 10% 湿度为一个间隔,于每个观察湿度下恒定 30 min 。对于用饱和盐溶液模拟相对湿度过程测试,需要配置氯化锂(LiCl)、氯化镁(MgCl_2)、溴化钠(NaBr)、氯化钠(NaCl)、溴化钾(KBr)和硫酸钾(K_2SO_4)的饱和盐溶液,将湿敏纤维分别放入上述溶液中,并观察 30 min 。每次将湿敏纤维放入一种饱和盐溶液进行测试后,都需将它用去离子水清洗,并置于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中充分干燥。

1.3.5 纤维机械性能测试

PDMS 纤维、经处理的 PDMS 纤维和湿敏纤维机械性能测试于 KFT 拉伸应力测试仪(英斯特朗)上进行,拉伸测试长度为 50 mm ,拉伸速率为 50 mm/min ,每次进行拉伸断裂测试前都需全部调零。

1.3.6 热失重测试

热失重测试在 PYRIS 1 型热重分析仪(美国柏金-埃尔默)上进行,测试温度为室温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,温度上升速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$,在氮气气氛下进行测试,微

商热失重分析曲线是对热失重分析的一次微商曲线。

2 结果与讨论

2.1 湿敏纤维的表面形貌表征

图 1 为湿敏纤维的扫描显微镜图,从中可以看到明显的层状结构,里层为光滑的 PDMS 纤维,外层为纤维表面的涂覆层,整体直径约为 $800\text{ }\mu\text{m}$,在图 1(a)中可以看到该结构清晰的分界线。表面涂覆层是一种的复合材料,厚度约为 $12\text{ }\mu\text{m}$,MIL-88A 具有随湿度升高结构发生膨胀的特性。图 1(b)为图 1(a)的局部放大图,可以看到外层的横截面中的 MIL-88A 呈现无定型状态,没有规则的晶体形状^[14-15]。但在纤维表面的扫描显微镜图中,MIL-88A 有较规则的晶体形状,这表明它已被成功负载在纤维表面。如图 1(d)所示,纤维表面的 MIL-88A 是有一定厚度的六边形结构,但是大小不一,在 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 之间。它们在纤维表面无规分布,经初步推测可能和表面涂覆不均有关,这将直接导致纤维形状的不规则变化。根据文献[13]所述,MIL-88A 晶体在湿度升高时会发生横纵向的膨胀,大颗粒晶体将发生更大规模的膨胀,从而将主导形状变化的方向。晶体在湿敏纤维表面的颗粒大小明显大于纤维截面上的无定形状态,并且如图 1(c)所示,它们在湿敏纤维表面呈现不规则分布。这将使纤维受湿度影响受力不均,在纤维各点上晶体结构的膨胀率不同,导致各向异性,宏观上表现为纤维变形的无规则性。

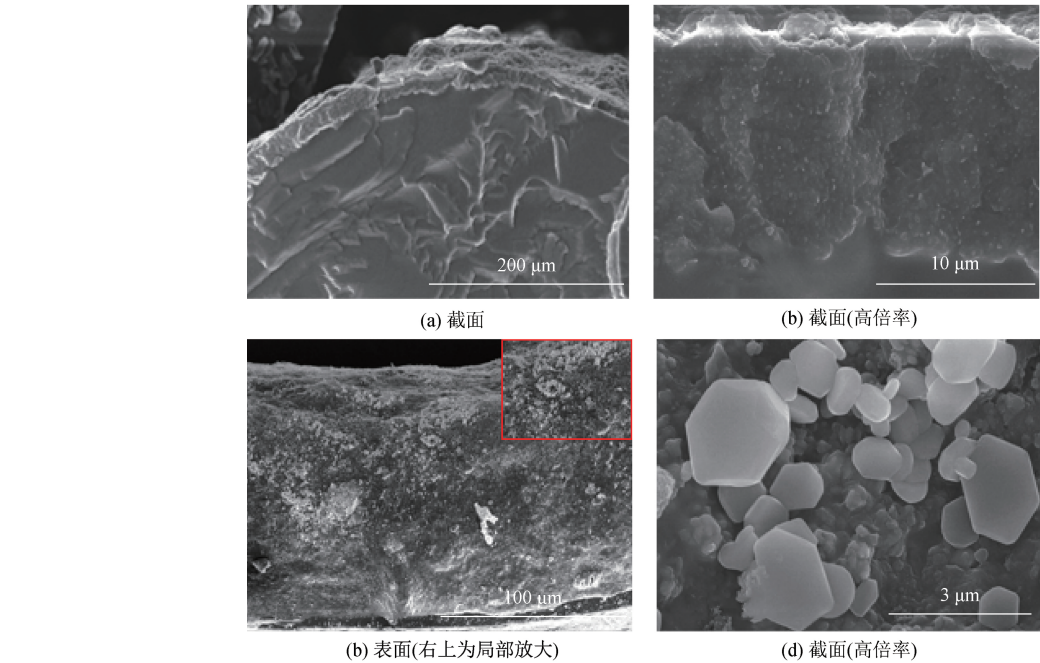


图 1 湿敏纤维截面和表面的扫描显微镜图

2.2 湿敏纤维的物相组成分析

MIL-88A 和湿敏纤维 X 射线衍射图如图 2 所示。MIL-88A 曲线的特征峰与文献描述一致,在 $2\theta = 10^\circ$ 处有一个尖锐的吸收峰^[16],表示的是(100)晶面,这在湿敏纤维的曲线中的强度明显减弱。结合扫描显微镜图所得出的结论,除去纤维内部表现出的无定形状态,纤维表面的 MIL-88A 晶体起主要作用。这说明与初始的 MIL-88A 粉末的晶型相比, MIL-88A 的晶型结构发生改变,纤维表面一定厚度的六边形形状晶型的特征峰表现并不明显,可能是湿敏纤维制备过程使它的晶面组成发生变化,从而导致晶体形貌的改变。接着将在常湿度环境下的湿敏纤维放入 120°C 的烘箱中干燥,再进行 X 射线衍射测试,可以发现在 $2\theta = 10^\circ$ 处的特征峰有微弱的增强,说明六边形形状晶型在高温干燥后会有一定程度的改变。

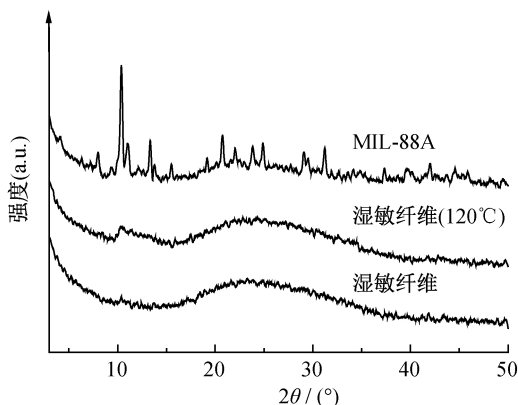


图 2 MIL-88A、湿敏纤维、经 120°C 干燥后的湿敏纤维的 X 射线衍射图

2.3 湿敏纤维的红外分析

湿敏纤维的红外光谱图显示了 MOF 材料的特征峰,如图 3 所示。其中波数为 3398 cm^{-1} 处的宽峰对应于 O—H 的伸缩振动吸收峰,低波段 979 cm^{-1} 左右的特征峰则是 O—H 的弯曲振动吸收峰。在 1396 cm^{-1} 和 1603 cm^{-1} 处的吸附带归属于 MOF 的桥接配体富马酸酯羧基的对称和非对称振动模式,同时,羧基 C—O 伸缩振动和 C=O 伸缩振动分别表现为 1215 cm^{-1} 和 1661 cm^{-1} 处的吸收峰^[15]。根据扫描显微镜结果显示,湿敏纤维内部存在许多无定形状态的 MIL-88A,使得红外谱图整体的强度较低。但是,红外谱图结论表明已成功制得 MIL-88A 晶体,负载在纤维表面的六方形形状晶体表现出明显的特征带,可以用于湿敏性能的研究。

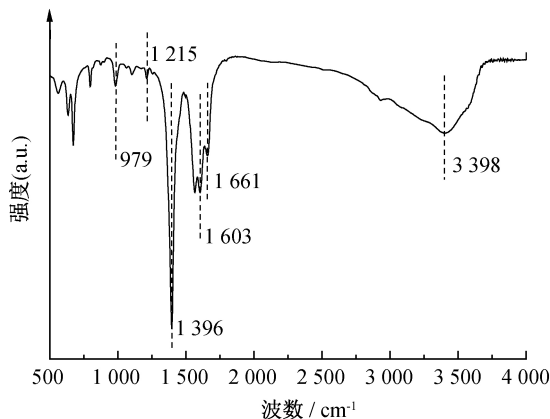


图 3 湿敏纤维的红外光谱

2.4 湿敏纤维的湿敏性表征

2.4.1 湿敏纤维在吸湿/脱湿过程的形状变化

MIL-88A 晶体是一种多孔 MOF 结构,随湿度升高,晶体结构会发生膨胀,反之,随湿度降低,晶体结构会发生收缩,这是一个可逆过程^[17]。将其负载到 PDMS 纤维上,制备得到的湿敏纤维随湿度变化会发生明显的形状变化,这种变化也是可逆的,具有高重复率的形状记忆性。如图 4 所示,先将纤维于 120°C 烘箱中充分干燥,得到初始状态呈不规则卷曲的纤维,直接将其放置于恒温恒湿培养箱中,保持 20°C 恒温,环境湿度由 10% 上升到 90%。在每个湿度条件下保持恒定 30 min,观察湿敏纤维的最终形状变化,可以看到它有显著地舒展趋势。环境湿度由 90% 逐渐降低到 10%,同样在各湿度下保持 30 min,得到如图 5 所示的脱湿过程的形状变化。与吸湿过程相比,纤维的收缩程度较小,但是仍旧可以观察到收缩趋势,这证明了纤维随湿度发生形变的形状记忆性。

在本文中,湿敏纤维发生形状变化除了和湿度改变有关,在很大程度上还和纤维表面涂覆有关。由扫描显微镜图得到的结论可知,表面湿敏涂层靠近纤维一侧的 MIL-88A 形态呈无定形状态,只有湿敏纤维表面的 MIL-88A 晶体为六边形形状晶型,因此,纤维表层的晶体将对形状变化起决定性作用。纤维表层 MIL-88A 的大小不一,并且呈无规团聚分布,随湿度升高时,纤维各个点上的膨胀率不同,这直接增大了纤维形状变化的不确定性。同时,在湿度升高到 90% 后进行脱湿,湿敏纤维需要经过高温烘箱干燥后才能完全去除水分残留^[12],而在此过程,纤维一直置于恒温恒湿培养箱中,残留在纤维内部的水分会阻碍纤维收缩,进而使纤维整体的收缩程度变小。

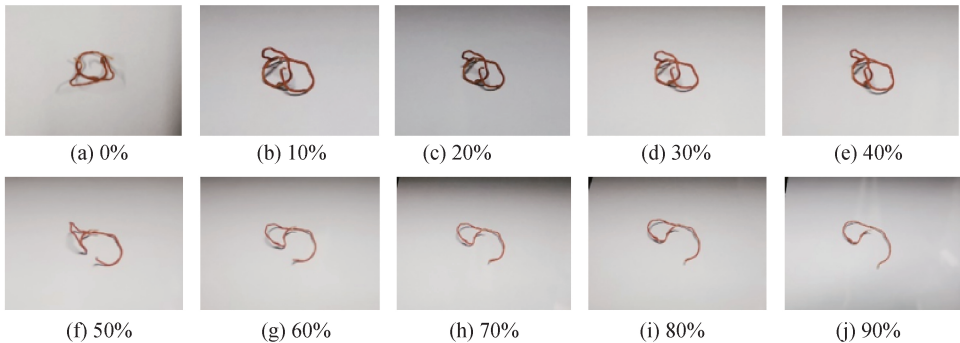


图4 不同湿度下湿敏纤维的形状(增湿过程)

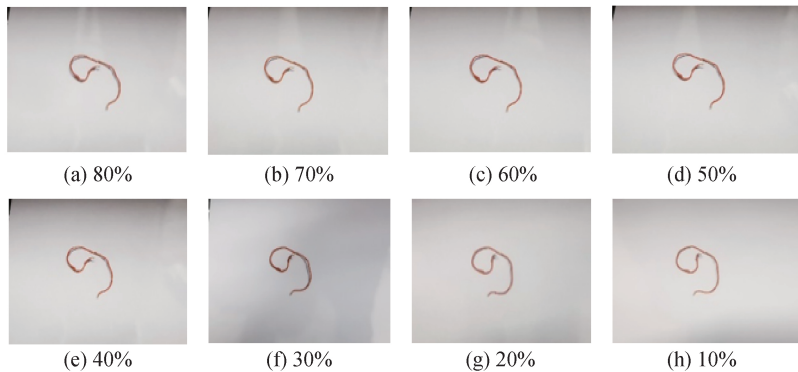


图5 不同湿度下湿敏纤维的形状(脱湿过程)

2.4.2 湿敏纤维在饱和盐溶液中的形状变化

在各种饱和盐溶液中模拟相对湿度,观察湿敏纤维在其中发生的形状变化。首先配制了 LiCl、MgCl₂、NaBr、NaCl、KBr 和 K₂SO₄ 的饱和溶液,根据饱和盐溶液-相对湿度转换表^[18],它们分别代表了 11%、33%、59%、75%、81%和 97%的相对湿度。经预先 120 ℃烘箱完全干燥处理后,将湿敏纤维依次放入上述饱和盐溶液中,每次经饱和盐溶液处理后,都将其用去离子水溶液洗涤,并再次于 120 ℃烘

箱中完全干燥。湿敏纤维在饱和盐溶液中的形状变化,及将饱和盐溶液转换成相对湿度后,和与之相近的相对湿度下的湿敏纤维形状变化相对比如图 6 所示,从图中可以看出:按湿度从低到高的顺序,湿敏纤维仍呈逐渐舒展趋势。在饱和盐溶液中和在与之相近相对湿度下的纤维形状对比,两者也有一定的相似性,说明纤维在饱和盐溶液中也能够有良好的湿敏性。同时,在纤维舒展-收缩多次实验中,验证了其可重复使用性。

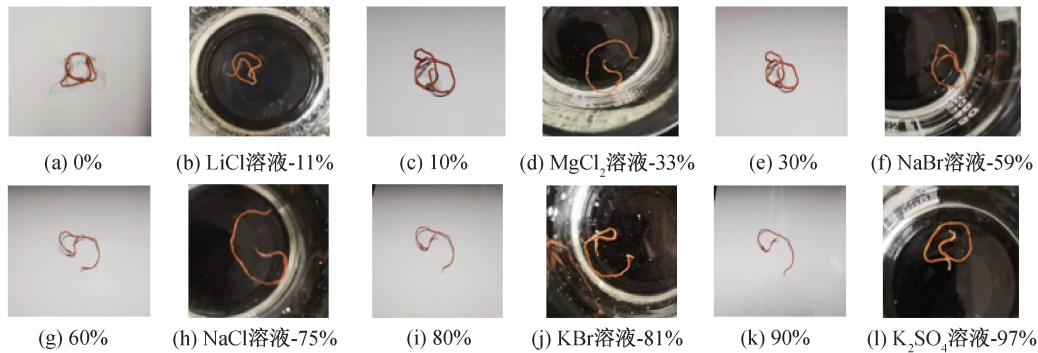


图6 湿敏纤维在饱和盐溶液中的形状变化图及在将饱和盐溶液转换成相对湿度后,与之相近的相对湿度下的湿敏纤维形状变化图

2.5 湿敏纤维的机械性能分析

图7为PDMS纤维和湿敏纤维拉伸断裂的应力-应变曲线,从图中可以看到,纯PDMS纤维拥有

良好的可拉伸性能,拉伸应变可达 250%,但有着较低的拉伸应力约为 3 MPa。而湿敏纤维有较高的接近 6 MPa 的拉伸应力,拉伸应变却只能达到 175%。

将同样经过实验处理但未涂覆的 PDMS 纤维作为对照组, 纯 PDMS 纤维超声处理 30 min 后放入烘箱中, 加热至 140 °C 反应 30 min, 取出后用乙醇洗涤, 并在空气中干燥, 得到最终的经处理的 PDMS 纤维。可以看到此纤维与湿敏纤维的拉伸性能相似, 具有较高的拉伸应力和较低的拉伸应变。因此, 产生此现象的原因可能是制备湿敏纤维的高温环境, 高温会使高分子链发生再取向, 从而使其拉伸性能降低。但是, 高温对高分子链的影响是有限的, 并且发生反应的时间较短, 制得的湿敏纤维并没有大幅度降低其机械性能, 仍保持有一定的柔性和高弹性。

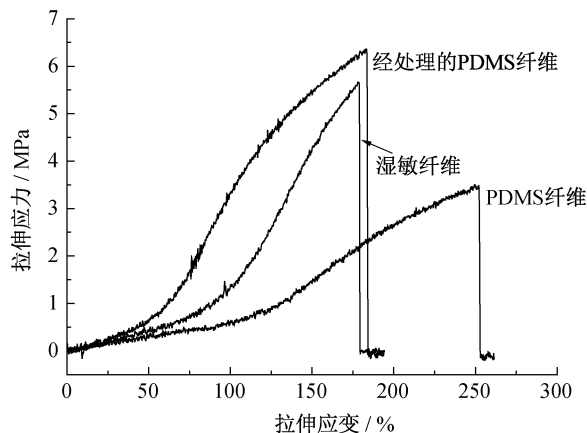


图 7 PDMS 纤维、经处理后的 PDMS 纤维和湿敏纤维拉伸断裂的应力-应变曲线

2.6 湿敏纤维的热失重分析

对湿敏纤维做热失重分析得到曲线如图 8 所示, 其中图 8(a) 为失重分析曲线, 图 8(b) 为对热失重分析的一次微商曲线。微商热失重分析曲线的横坐标为温度, 纵坐标为在这个温度下的反应速率, 用 dW/dT 表示, 该曲线可以直观的看到样品失重变化率和温度的关系, 主要出现四个较明显的转折点。相对应于热失重曲线, 在室温到 400 °C 时, 发生的主要是水等小分子的分解^[19], 占整体重量的 10% 左右。在 400 °C 到 700 °C 之间, 主要是 PDMS 高分子链骨架上小分子的失去, 失重率占 70% 左右, 结合文献[20]中所得出结论, PDMS 热处理过程中主要发生的是侧链 CH_3 的脱除反应, 在 700 °C 的失重速率最快, 且总失重为 32%。因此, 在这一阶段的失重还包含了聚偏二氟乙烯(涂覆层)的 HF 脱除反应, 与文献[21]中所述基本一致, 聚偏二氟乙烯的初始分解温度在 400 °C 左右, 在 550 °C 时已几乎完全失重。总的来说, 湿敏纤维的失重温度为 400 °C 到 700 °C 之间, 在 700 °C 后趋于稳定, 总失重率大约在 80%, 有很好的热稳定性。

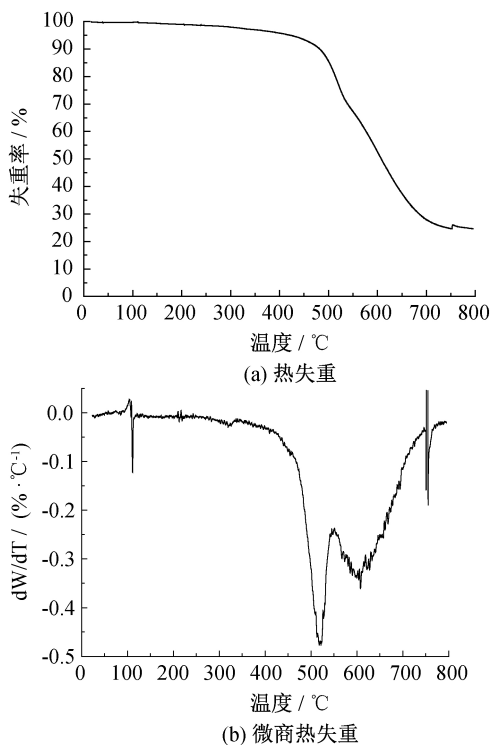


图 8 湿敏纤维的热失重分析曲线和微商热失重分析曲线

3 结 论

本文成功制备出了一种柔性湿敏纤维, 它以经湿法纺丝制备的柔性 PDMS 纤维为基底, MIL-88A 作为湿敏材料负载在 PDMS 纤维表面制得。通过 SEM、XRD、FT-IR、拉伸应力-应变和热失重分析对其进行了表征, 还考察了该纤维在湿度影响下的湿敏性, 所得主要结论如下:

a) 湿敏纤维表面已成功负载 MIL-88A 晶体, 为一定厚度的六边形形状结晶, 所含晶面主要为 (100) 晶面, 其在红外光谱中也显示有明显的特征峰。

b) 湿敏纤维具备良好的湿敏性, 能够随环境湿度而发生形状的变化, 在升高湿度时逐渐舒展, 在降低湿度时逐渐收缩。在使用饱和盐溶液模拟相对湿度变化时, 也能够观察到发现和和相近相对湿度下相似的形状变化。在此过程中, 湿敏纤维呈现出形状记忆性和可重复性。

c) 湿敏纤维基本保持了 PDMS 纤维原有的机械性能, 并且具有良好的热稳定性。

虽然湿敏纤维变形的方向会受到表面 MIL-88A 均匀性的影响, 但是仍符合在升高湿度时逐渐舒展、在降低湿度时逐渐收缩这一规律, 可以将其用于对环境湿度的定性表征。

参考文献:

- [1] 郭茹月, 鲍艳. 二维导电材料/柔性聚合物复合材料基可穿戴压阻式应变传感器的研究进展[J/OL]. 精细化工, 2021: 1-17 [2021-01-05]. <https://doi.org/10.13550/j.jxhg.20200847>.
- [2] 余梦珂, 张国军. 柔性可穿戴传感器在汗液监测中的应用综述[J]. 医疗卫生装备, 2020, 41(12): 90-96.
- [3] 兰勇, 宿杰, 李强, 等. 柔性多位点触觉传感器用于动态感知成像[J]. 实验室研究与探索, 2020, 39(10): 33-36.
- [4] 彭自如. 基于碳纳米复合材料的湿度传感器的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [5] 李晓强, 孙倩, 秦晓雨, 等. 具有防水性能的 PVDF/CoCl₂/Cotton 湿敏材料[J]. 服装学报, 2020, 5(3): 195-199.
- [6] 彭军, 李津, 李伟, 等. 柔性可穿戴电子应变传感器的研究现状与应用[J]. 化工新型材料, 2020, 48(1): 57-62.
- [7] 庄庄. 磺化聚醚醚酮类湿敏材料的设计及其湿度传感器的性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2020.
- [8] 李娜, 常泽, 陈强, 等. 动态配位空间的构筑与调控[J]. 化学进展, 2019, 1(1): 10-29.
- [9] 张晋维, 李平, 张馨凝, 等. 水稳定性金属有机框架材料的水吸附性质与应用[J]. 化学学报, 2020, 78(7): 597-612.
- [10] 李孟, 李炜, 张帅, 等. MOF 及其复合材料吸附去除 VOCs 应用研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(1): 415-426.
- [11] Christian S, Franck M, Suzy S, et al. A route to the synthesis of trivalent transition-metal porous carboxylates with trimeric secondary building units[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43:46.
- [12] Troyano J, Carné-Sánchez A, Pérez-Carvajal J, et al. A self-folding polymer film based on swelling metal-organic frameworks [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(47): 15420-15424.
- [13] Troyano J, Carné-Sánchez A, MasPOCH D. Programmable self-assembling 3D architectures generated by patterning of swellable MOF-based composite films [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(21): 1808235.
- [14] Bagherzadeh E, Zebarjad S M, Hosseini H R M. Morphology modification of iron fumarate MIL-88A metal-organic framework using formic acid and acetic acid as modulators[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2018(18): 1909.
- [15] Bagherzadeh E, Zebarjad S M, Madaah Hosseini H R, et al. Preparation, optimization and evolution of the kinetic mechanism of an Fe-MIL-88A metal-organic framework [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(3): 544-553.
- [16] 钱政鑫. MIL-88A 衍生的纳米材料对难溶药布洛芬的释放与电催化研究[D]. 广州: 广东药科大学, 2020.
- [17] Mellot-Draznieks C, Serre C, Surblé S, et al. Very large swelling in hybrid frameworks: A combined computational and powder diffraction study[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(46): 16273-16278.
- [18] 刘代俊, 马克承, 石炎福. 盐饱和溶液气相的相对湿度[J]. 成都科技大学学报, 1991, 23(4): 99-102.
- [19] 冯仁军. 聚硼硅氧烷的合成及热稳定性分析[D]. 济南: 山东大学, 2020.
- [20] 王鸿. 柔性 PDMS 复合膜的制备及其 C₃/N₂ 体系分离性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2016.
- [21] 高瑞昶, 陈静. 聚苯胺-蒙脱土复合物改性 PVDF 超滤膜的制备及性能[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2020, 53(1): 87-95.

(责任编辑:唐志荣)