

# 金属有机框架复合材料的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.006

赵田 夏勇 李知函  
孙翱魁 刘跃军

湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007

**摘要:** 通过气态扩散作用, 合成了 MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和 MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 3种 MOFs 材料 @ ([Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) 复合物。采用红外光谱仪、原子吸收光谱仪、X射线衍射仪、物理吸附仪对 3种 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 复合物的组成、结构和性能进行表征测试。测试结果表明: [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 成功进入 MOFs 材料的孔洞中, 形成了 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的复合物; MOFs 材料的孔洞结构使 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 形成了一层保护外壁, 从而使复合物的热稳定性和化学稳定性。经原子吸收光谱测试, 可知 MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和 MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 中分别含有质量分数为 8.11%、7.42% 和 1.64% 的 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。最后, 对比分析了 MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 与 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 经多次转变后的颜色变化情况, 实验结果表明, MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的复合物可应用到防伪包装材料之中。

**关键词:** 金属有机框架材料; 自旋交叉化合物; 防伪包装材料

**中图分类号:** O614.81<sup>+</sup>1; O646.8

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)02-0036-07

## 1 研究背景

金属有机框架 (metal-organic frameworks, MOFs) 材料, 也称多孔配位聚合物 (porous coordination polymers, PCPs)、配位聚合物 (coordination polymers), 是一类非常有前景的新型结晶微孔材料<sup>[1]</sup>。自 20 世纪 90 年代以来, MOFs 材料逐渐成为科研工作者的研究热点, 经过 20 多年的研究发展, 这一领域日趋成熟。Scifinder 的数据显示, 1990—2014 年, 有关 MOFs 材料的拓扑结构和潜在应用的科研报道几乎成几何倍数增长 (如图 1 所示)。MOFs 材料的关

键性特征是其具有较高的孔隙率 (其自由体积可高达 90%) 和内比表面积 (Langmuir 比表面积可超过 10 000 m<sup>2</sup>/g)<sup>[2]</sup>, 这一特征在其功能应用上起着至关重要的作用, 比如气体的储存和分离、传感、质子传导以及药物运输等<sup>[3-8]</sup>。一般来说, MOFs 材料具有微孔特性 (孔径小于 2 nm), 因此, 孔径的大小可以根据不同的有机配体进行调整, 从几埃到几十埃。此外, MOFs 材料还可以根据不同的有机配体联接不同的金属离子或金属离子团簇, 使其拥有不同的功能性质, 如磁性、手性、荧光特性、非线性光学特性等<sup>[7]</sup>。

**收稿日期:** 2017-11-25

**基金项目:** 国家自然科学基金资助项目 (11372108), 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ3122)

**作者简介:** 赵田 (1985-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事无机纳米材料和金属有机框架材料方面的研究, E-mail: tian\_zhao@hut.edu.cn

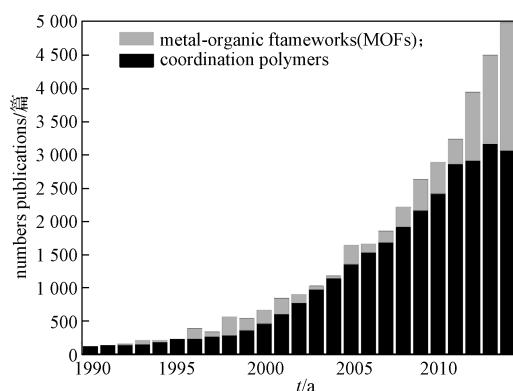


图1 “Metal-organic Frameworks”和“Coordination Polymers”科研论文统计图

Fig. 1 The numbers of publication about “Metal-organic Frameworks” and “Coordination Polymers”

自旋交叉现象是指某些过渡金属的八面体化合物随着外界条件变化而改变自身自旋态的现象。这种现象尤以亚铁(II)化合物为代表,被科研工作者们广泛研究。该类化合物分子可以在低旋态(low-spin, LS)和高旋态(high-spin, HS)之间进行反复可逆的转换,这种转换不仅能使抗磁性向顺磁性转变( $^1A_1, S=0 \rightleftharpoons ^5T_2, S=2$ ),也会引起一些重要的物理性能的改变,如光、结构和介电性能等。

[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]是一种自旋交叉化合物,该化合物合成简单,无副产物,并且热/化学稳定性较高,其结构示意图如图2所示。

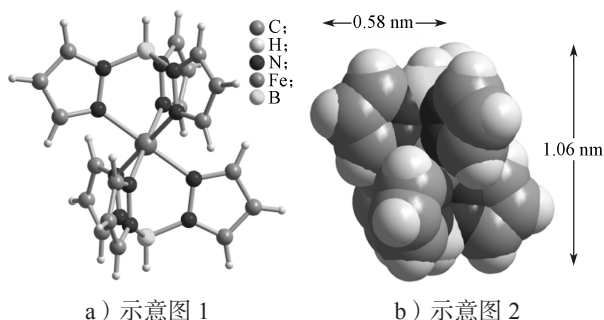


图2 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]分子结构示意图

Fig. 2 Single-crystal X-ray structure of [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] molecule

在低自旋态下, [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 呈现酒红色, 而高自旋态下呈白色。自旋态转变时颜色随温度的变化呈一条渐变曲线, 转变温度范围为 17~167 °C。在真空状态或较低气压下, 且温度高于 100 °C 时, [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 极易升华。利用此特性, 本文研究了 MIL-101(Cr)、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) 和 MIL-100(Al) 3 种 MOFs 材料分别与 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 制备的复合材

料, 并分析其在防伪包装上的潜在应用。

## 2 实验

### 2.1 试剂和仪器

#### 1) 试剂

六水合硫酸亚铁铵, 纯度 98%; 九水合硝酸铬, 纯度 97%; 六水合硝酸铝, 纯度 98%; 六水合氯化铝, 纯度 98%; 对苯二甲酸, 纯度 98%, 以上药品均购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

三(1-吡唑)硼氢化钾, 纯度 95%; 均苯三甲酸三甲酯, 纯度 98%, 以上药品均购于美国 Sigma 公司。

二甲基甲酰胺, 纯度 99%; 2-氨基对苯二甲酸, 纯度 98%; 丙酮, 纯度 99%, 以上药品均购于国药集团化学试剂有限公司。

#### 2) 仪器

傅里叶变换红外光谱仪 (fourier transform infrared spectrometer, FTIR), Nicolet Magna-IR 560 型, 美国 NICOLET 公司生产。

X 射线衍射仪 (powder X-ray diffraction, XRD), Ultima IV 型, 日本理学公司生产。

物理吸附仪, NOVA 4200e 型, 美国 Quantachrome 公司生产。

原子吸收光谱仪 (atomic absorption spectroscopy, AAS), Perkin Elmer AAnalyst100 型, 美国 PerkinElmer 公司生产。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 MOFs 材料的制备

##### 1) MIL-101(Cr) 的制备

MIL-101(Cr) 的结构式为 [Cr<sub>3</sub>(O)X(bdc)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] (bdc 为对苯二甲酸, X 为 OH<sup>-</sup> 或 F<sup>-</sup>)。根据文献 [10], 采用水热法, 在反应釜中合成 MIL-101(Cr)。具体方法为: 在 20 mL 的反应釜中分别加入 5 mL 去离子水、1 mmol 九水合硝酸铬、1 mmol 对苯二甲酸以及 1 mmol 硝酸, 在 220 °C 下反应 8 h; 反应结束后, 待其自然冷却, 用二甲基甲酰胺洗涤 2 次 (第 1 次 1 h, 第 2 次 16 h), 再用乙醇洗涤 2 次 (第 1 次 1 h, 第 2 次 16 h), 随后干燥待用。

##### 2) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) 的制备

NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) 的结构式为 [Al<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(NH<sub>2</sub>-bdc)<sub>3</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]·nH<sub>2</sub>O (NH<sub>2</sub>-bdc 为 2-氨基对苯二甲酸)。根据文献 [11], 采用溶剂法, 在反应釜中

NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)。具体方法为：在 50 mL 的反应釜中分别加入 30 mL 二甲基甲酰胺、2.11 mmol 六水合氯化铝和 3.09 mmol 2-氨基对苯二甲酸，在 130 °C 下反应 72 h；反应结束后，待其自然冷却，过滤后得到黄色的沉淀；丙酮漂洗 3 次，再将其置于 50 mL 的圆底烧瓶中，用沸腾的甲醇冷凝回流过夜，最后过滤收集沉淀，干燥待用。

### 3) MIL-100(Al) 的制备

MIL-100(Al) 的结构式为 [Al<sub>3</sub>O(OH)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(btc)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O] (btc 为均苯三甲酸)。根据文献 [10]，采用水热法，在反应釜中合成 MIL-100(Al)。具体方法为：在 20 mL 的反应釜中分别加入 2.8 mL 去离子水、0.61 mmol 六水合硝酸铝和 0.41 mmol 均苯三甲酸三甲酯，在 210 °C 下反应 3.5 h，之后以 30 °C/h 的速率缓慢降至室温；将过滤得到的黄色沉淀与 10 mL 二甲基甲酰胺加入至 20 mL 的反应釜中，在 150 °C 下反应 4 h，待其自然冷却至室温后，过滤得到白色固体；用去离子水将白色固体漂洗 3 次，再在 100 °C 的水中冷凝回流过夜，最后过滤收集白色沉淀，干燥待用。

### 2.2.2 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 复合物的制备

根据文献 [11]，将六水合硫酸亚铁铵和三(1-吡唑)硼氢化钾水溶液混合，再将悬浊液用二氯甲烷萃取即可制得到 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。

MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 复合物的合成示意图如图 3 所示。

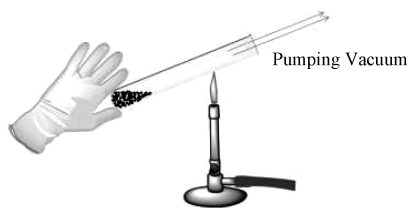


图 3 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 复合物的合成示意图  
Fig. 3 Schematic drawing of synthesis of MOFs@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] composite

MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的制备过程如下：首先将 MOFs 材料和 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 粉末混合均匀置于直径约为 6 mm 的小型玻璃试管中，试管开口连接真空泵抽真空，待其真空度低于 1.333 22 Pa 时，点燃天然气火焰口，将试管从中部熔化，从而使试管形成真空密闭管，MOFs 材料和 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 粉末则被密闭在真空的试管中；然后将密闭好的试管置于带

有加热功能的旋转仪，加热至 170 °C，在此温度下以 20 r/min 的速率旋转，保持 24 h，再将试管自然冷却至室温，小心地用玻璃刀划开试管，取出试管中的样品，用二氯甲烷洗涤 3 次，干燥待测。根据加入 MOFs 材料的不同，将所得到的产品分别命名为 MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和 MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]。

随着时间的变化，可清晰地看到 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 分子升华后和 MOFs 材料形成复合材料的渐变过程（如图 4 所示）。刚开始时，可清晰看到 MOFs 材料和 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的混合物的分界线，随后，[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 逐渐升华，大量 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 分子以气态形式扩散至 MOFs 材料的孔洞之中。这时，混合物各相间的界限逐渐消失，最后，形成了 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 复合物。

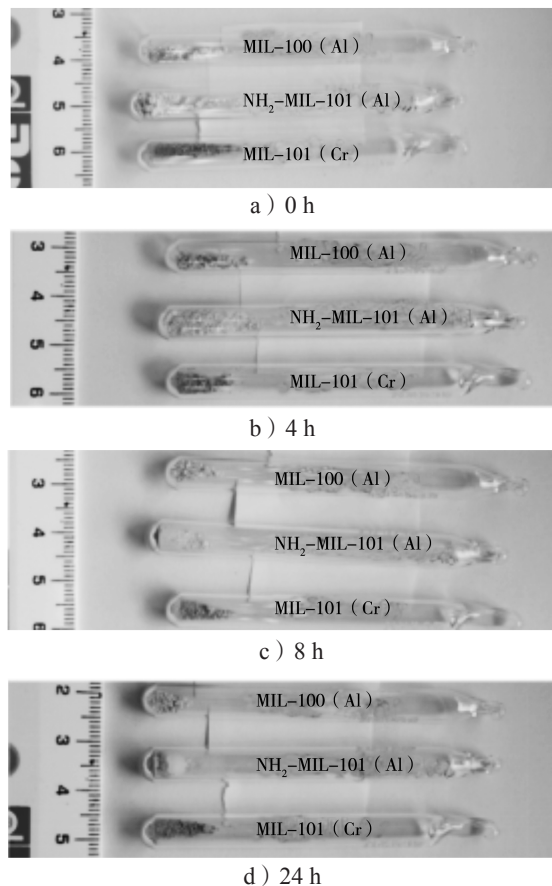


图 4 不同反应时间各样品的颜色变化图  
Fig. 4 The color change of each sample with different reaction time

### 2.2.3 检测与表征

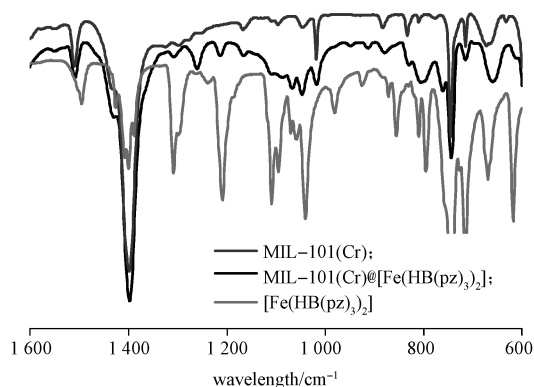
使用傅里叶变换红外光谱仪进行光谱测试，在室温下采用 ATR 模式，测试范围为 500~4 000 cm<sup>-1</sup>。

使用原子吸收光谱仪对样品原子吸收光谱进行测定, 将一定量的样品称重后溶解于 2 mL 的浓硝酸中, 并定容至 20 mL, 其铁含量通过与铁的标准溶液曲线比较得出。使用衍射仪对样品进行 X 射线衍射测试, 测试射线为 Cu K $\alpha$ ( $\lambda = 1.541\ 82\ \text{\AA}$ ), 工作电压为 30 kV, 测试范围为  $5^\circ \sim 80^\circ$ , 测试时间为 2 h。使用物理吸附仪对样品的比表面积、孔容、孔径进行测定, 测试前所有样品在  $120\ ^\circ\text{C}$  下真空干燥 2 h, 测试压力在 10.132 5~101.325 0 kPa 之间, 测试是在液氮条件下进行。

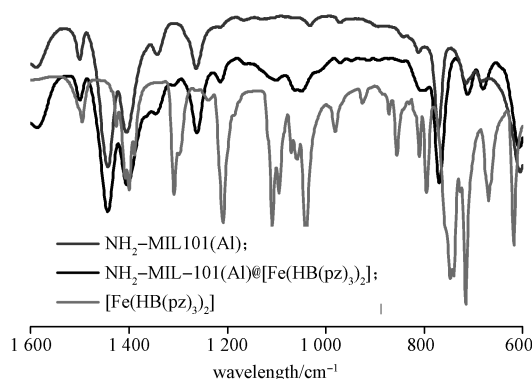
### 3 结果与分析

#### 3.1 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 复合物的红外光谱分析

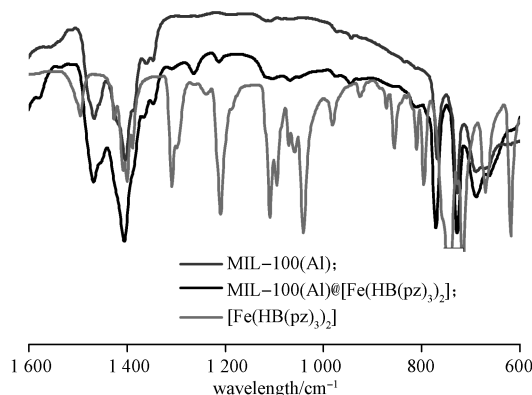
由于无溶剂分子的阻力和真空状态下气态扩散作用, 分子更容易进入 MOFs 材料的孔洞。图 5 为 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物的红外光谱图。由图可以看出: 在指纹区的  $1\ 000 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$  之间, 纯  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  在  $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$  处出现了 2 个明显的特征峰, 且所有的 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物在此处也出现了这 2 个特征峰, 而所有的 MOFs 材料均未出现这 2 个峰, 这证明了复合物中  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的存在; MIL-101(Cr)@ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  和  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  在  $1\ 041\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 109\ \text{cm}^{-1}$  处的特征峰明显, 出峰强度也较高, 而  $\text{MIL-100(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的这 2 个特征峰则比较弱。这是由于 MIL-101(Cr) 与  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  的孔洞相对较大,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  分子容易进入, 其负载量高; 而  $\text{MIL-100(Al)}$  的孔洞相对较小,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的负载量偏小, 其峰值偏低。



a) MIL-101(Cr)、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及  $\text{MIL-101(Cr)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$



b)  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$ 、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$



c)  $\text{MIL-100(Al)}$ 、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及  $\text{MIL-100(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$

图 5 MOFs 材料、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的红外图谱

Fig. 5 IR spectra of each MOFs,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  and MOFs@ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  composites

#### 3.2 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 复合物的原子吸收光谱分析

铁元素的原子吸收光谱测试结果如表 1 所示。由表 1 可知,  $\text{MIL-101(Cr)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  和  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  中,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的质量分数分别为 8.11% 和 7.42%, 显示了较高的负载量, 这说明通过气态扩散作用, 大量的  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  进入了  $\text{MIL-101(Cr)}$  与  $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Al)}$  的孔洞之中; 而  $\text{MIL-100(Al)}@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  中,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的质量分数仅为 1.64%。与此同时, 对经  $\text{N}_2$  吸附脱附测试后的 MOFs 材料 @ $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物进行铁元素原子吸收光谱测试。实验结果显示, 铁元素的含量与未经  $\text{N}_2$  吸附脱附测试时基本相同; 在  $120\ ^\circ\text{C}$ 、 $1.333\ 22\ \text{Pa}$  的苛刻条件下,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  分子在复合材料中仍能保持稳定。



表1 各复合材料中  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  的质量分数

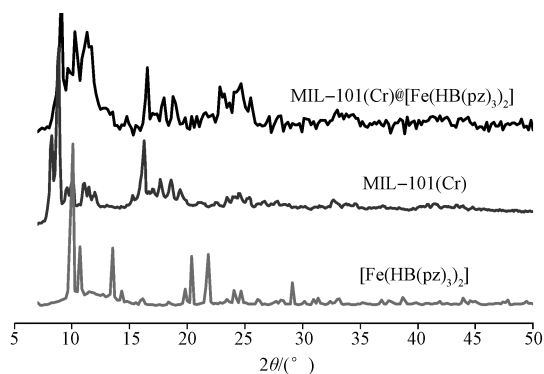
Table 1 Content of  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  in the samples

复合物名称	铁元素 质量分数 /%	$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 质量分数 /%
MIL-101(Cr) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$	0.94/0.92 <sup>a</sup>	8.11/7.94 <sup>a</sup>
$\text{NH}_2$ -MIL-101(Al) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$	0.86/0.85 <sup>a</sup>	7.42/7.33 <sup>a</sup>
MIL-100(Al) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$	0.19/0.20 <sup>a</sup>	1.64/1.73 <sup>a</sup>

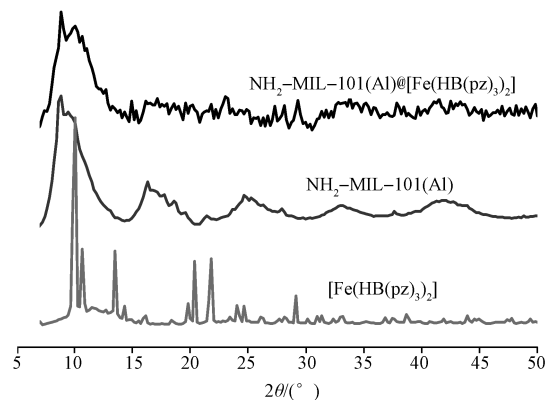
注：上标 a 表示复合材料进行  $\text{N}_2$  吸附脱附测试后再次进行铁元素的原子吸收光谱测试。

### 3.3 MOFs 材料 $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 复合物的 X 射线衍射分析

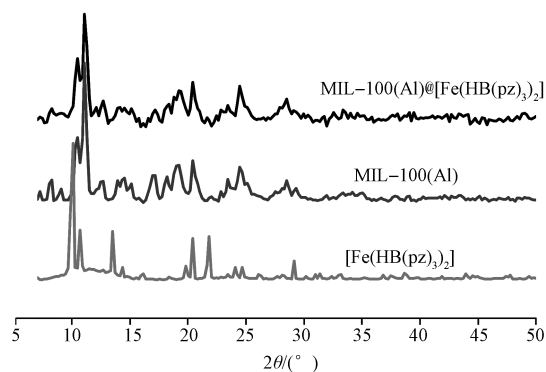
MOFs 材料  $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。由图 6 可知， $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  最高的特征峰位于  $2\theta=10.07^\circ$ ，在 3 种 MOFs 材料  $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物中也出现了同一位置的特征峰，说明复合物中的  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  仍然拥有相同的结晶相。而  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  其余位置的特征峰，由于 MOFs 材料在该位置附近也有出峰，而且峰值较低，所以在复合物中很难显现出来。



a) MIL-101(Cr)、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及 MIL-101(Cr) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$



b)  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Al)、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及  $\text{NH}_2$ -MIL-101(Al) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$



c) MIL-100(Al)、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及 MIL-100(Al) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$

图6 各复合材料、 $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  及 MOFs 材料的 X 射线衍射图谱

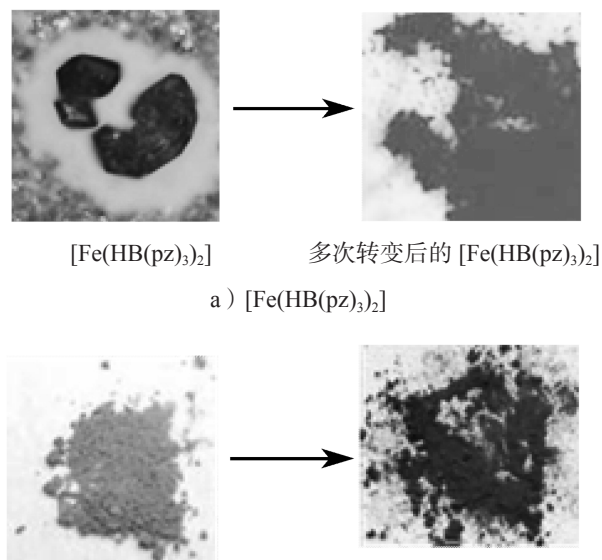
Fig. 6 X-ray diffractograms of each sample,  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  and MOFs

### 3.4 MOFs 材料 $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 复合物的 $\text{N}_2$ 吸附脱附测试分析

由  $\text{N}_2$  吸附脱附测试可知，3 种复合物的比表面积为 0，这说明通过气态扩散作用， $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  分子进入到了 MOFs 材料的孔洞中，同时  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  分子也阻塞了 MOFs 材料的孔洞。

### 3.5 MOFs 材料 $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$ 复合物经多次转化后颜色对比分析

MOFs 材料  $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  复合物经多次转化后颜色变化如图 7 所示。

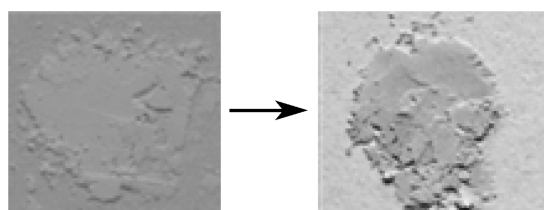


$[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$  多次转变后的  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$

a)  $[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$

MIL-101(Cr) MIL-101(Cr) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$

b) MIL-101(Cr) 与 MIL-101(Cr) $@[\text{Fe}(\text{HB}(\text{pz})_3)_2]$



NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]  
c) NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al) 与 NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]

图 7 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 和各复合材料在多次转变后的颜色对比图

Fig. 7 The color comparison of [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and composites after spin transition of many times

由图 7 可知, MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]、NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 与 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 相比, 经多次转变后颜色变化相对较小, 而 MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 因其负载量较低, 颜色较浅, 故不作讨论。[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 经过多次自旋交叉转换之后, 其较大的晶块会碎裂为较小的粉末状颗粒, 从而破坏了其结构的稳定性; 且其颜色会发生一定变化, 即在低自旋态时, 其颜色由酒红色变为深紫色, 这一点不利于它的应用。而 MOFs 材料复合物经过多次自旋交叉转变之后, 其颜色仍可完全恢复原貌, 这说明形成复合材料之后, [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的稳定性有了较大提高, 这一特性可应用于防伪包装材料。

## 4 结论

以上结果表明, 自旋交叉化合物 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 在真空中通过气态扩散作用进入到 3 种 MOFs 材料的孔洞中, 从而形成了稳定的复合材料。自旋交叉化合物 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 温度为 17~167 °C 时, 会发生低自旋态向高自旋态的转变, 同时伴随着明显的颜色变化, 即从酒红色渐变到白色。这种变化的温度范围较广, 可从常温到较高温, 因此, 可将这种性质应用于防伪包装材料的制备。但 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 本身并不是特别稳定, 且易溶于很多有机溶剂, 而与 MOFs 材料复合后形成的 MOFs 材料 @[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 其孔洞结构对 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 有显著的保护作用, 从而拓展了 [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 的应用潜能, 尤其是在防伪包装材料上的潜在应用。

### 参考文献:

[1] MEEK S T, GREATHOUSE J A, ALLENDORF M

D. Metal-Organic Frameworks: A Rapidly Growing Class of Versatile Nanoporous Materials[J]. *Advanced Materials*, 2011, 23(2): 249-267.

[2] FURUKAWA H, KO N, GO Y B, et al. Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks[J]. *Science*, 2010, 329(5990): 424-428.

[3] MURRAR L J, DINCĂ M, LONG J R. Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1294-1314.

[4] YANAI N, KITAYAMA K, HIJIKATA Y, et al. Gas Detection by Structural Variations of Fluorescent Guest Molecules in a Flexible Porous Coordination Polymer[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(10): 787-793.

[5] YAMADA T, OTSUBO K, MAKIRYA R, et al. Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction[J]. *Chemical Society Review*, 2013, 42(16): 6655-6669.

[6] DELLAR J, LIU D, LIN W B, Nanoscale Metal-Organic Frameworks for Biomedical Imaging and Drug Delivery[J]. *Account of Chemical Research*, 2011, 44(10): 957-968.

[7] 唐嘉仪, 罗佳斯, 卢 帅. 金属有机框架材料吸附性能应用的研究 [J]. *高分子通报*, 2017(8): 86-96.  
TANG Jiayi, LUO Jiasi, LU Shuai. The Applications of MOFs on Adsorption[J]. *Polymer Bulletin*, 2017(8): 86-96.

[8] 刘晓芳, 张 衡, 杨凯丽. 金属有机框架材料的特性、制备方法及应用研究进展 [J]. *贵州大学学报 (自然科学版)*, 2015, 32(4): 15-19.  
LIU Xiaofang, ZHANG Heng, YANG Kaili, et al. Research Progress of Metal-Organic Frameworks: Characteristics, Preparation, and Application[J]. *Journal of Guizhou University(Natural Sciences)*, 2015, 32(4): 15-19.

[9] MA L Q, ABNEY C, LIN W B. Enantioselective Catalysis with Homochiral Metal-Organic Frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2009, 38(5): 1248-1256.

[10] ZHAO T, JEREMIAS F, BOLDOG I, et al. High-Yield, Fluoride-Free and Large-Scale Synthesis of MIL-101(Cr)[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(38): 16791-16801.

[11] SERRA-CRESPO P, RAMOS-FERNANDEZ E V, GASCON J, et al. Synthesis and Characterization of an Amino Functionalized MIL-101(Al): Separation and Catalytic Properties[J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(10): 2565-2572.

[12] VOLKRINGER C, POPOV D, LOISEAU T, et al. Synthesis, Single-Crystal X-ray Microdiffraction, and

NMR Characterizations of the Giant Pore Metal-Organic Framework Aluminum Trimesate MIL-100[J]. Chemistry of Materials, 2009, 21(24): 5695-5697.

[13] TROFIMENKO S. Molybdenum Complexes with Non-Inert Gas Configuration[J]. Inorganic Chemistry, 1970, 9(11): 2493-2499.

## Preparation and Characterization of Metal Organic Framework Material Composite

ZHAO Tian, XIA Yong, LI Zhihan, SUN Aokui, LIU Yuejun

( School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Three metal-organic frameworks (MOFs) composites with bis(hydrotris(pyrazolyl)borato)iron(II) were synthesized by gas phase diffusion to yield MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] composites. The formation, structure and property of products were thoroughly characterized by FTIR、AAS、XRD、and BET measurements. The results showed that, spin crossover complex [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] was confined in the cages of the frameworks MOFs composites, the porous structure developed into a protecting layer and was much more thermal/solvent stable than that of bulk crystalline [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. The identity of MIL-101(Cr)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], NH<sub>2</sub>-MIL-101(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] and MIL-100(Al)@[Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], with loading of iron complex at 8.11%, 7.42% and 1.64% respectively, were confirmed by AAS analysis. Finally, color change property of the products were carefully investigated through comparing with pure [Fe(HB(pz)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], and the results supported that the three novel MOF-based materials with isolated SCO units could be potentially used as anti-counterfeit packaging materials.

**Keywords:** metal-organic frameworks; spin crossover complex; anti-counterfeit packaging material