



天津科技大学学报

Journal of Tianjin University of Science & Technology

ISSN 1672-6510, CN 12-1355/N

## 《天津科技大学学报》网络首发论文

题目: 氢键有机框架(HOF)材料在智能包装中的应用与展望  
作者: 付亚波, 王聪瑶, 张羽冰, 管京梅, 石佳子, 卢波  
DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250152  
收稿日期: 2025-10-11  
网络首发日期: 2026-03-06  
引用格式: 付亚波, 王聪瑶, 张羽冰, 管京梅, 石佳子, 卢波. 氢键有机框架(HOF)材料在智能包装中的应用与展望[J/OL]. 天津科技大学学报.  
<https://doi.org/10.13364/j.issn.1672-6510.20250152>



**网络首发:** 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

**出版确认:** 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。



DOI: 10.13364/j.issn.1672-6510.20250152

## 氢键有机框架(HOF)材料在智能包装中的应用与展望

付亚波, 王聪瑶, 张羽冰, 管京梅, 石佳子, 卢波  
(印刷包装材料与技术北京市重点实验室, 北京印刷学院, 北京 102600)

**摘要:** 氢键有机框架(HOF)材料具有可设计孔结构、高比表面积、溶液可加工与生物相容性等特点, 可通过配体选择与组装展现不同性能。本文从智能包装的角度阐述 HOF 材料优异的气体吸附与传感检测功能, HOF 材料可选择性地吸附包装内气体、调节包装气氛, 实现对包装内产品的动态监测。探讨 HOF 材料在智能包装中的发展趋势, 指出未来仍需进一步研究 HOF 材料的结构稳定性与精准合成工艺, 以实现其高效制备, 推动其在智能包装领域的应用。

**关键词:** 智能包装; 氢键有机框架; 吸附; 传感

中图分类号: TB489

文献标志码: A

文章编号: 1672-6510 (2026)00-0000-00

### Application and Prospect of Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOF) Materials in Smart Packaging

FU Yabo, WANG Congyao, ZHANG Yubing, GUAN Jingmei, SHI Jiazi, LU Bo  
(Beijing Key Lab of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

**Abstract:** Hydrogen-bonded organic frameworks (HOF) materials possess the characteristics of designable pore structures, high specific surface area, solution processability, and biocompatibility, and can exhibit different performances through the selection and assembly of ligands. This paper elaborates on the exceptional gas adsorption and sensing capabilities of HOF from the perspective of intelligent packaging. HOF can selectively adsorb gases within the package to modify the internal atmosphere and enable dynamic monitoring of the packaged product. The trends in applying HOF to intelligent packaging are discussed, highlighting that future efforts should focus on enhancing the structural stability of HOF and developing precise synthesis techniques to achieve efficient fabrication, thereby promoting the applications of intelligent packaging.

**Key words:** smart packaging; hydrogen-bonded organic frameworks; adsorption; sensing

随着消费升级与包装技术的不断进步, 包装的功能逐渐从简单的物理防护向智能的动态调控转变。智能包装作为一种包装创新技术, 可通过智能化标签将外界环境及商品本身特性的变化传递给消费者, 实现对产品的动态管理<sup>[1-2]</sup>。一些智能包装材料如分子筛、金属有机骨架(MOFs)和共价有机框架(COFs)等<sup>[3-5]</sup>, 虽然已实现基础的气体吸附、活性释放和传感功能, 但在精准调控、动态适配、环境友好性等方面存在诸多局限。2021年3月, 中华人民

共和国中央人民政府发布了《中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和2035年远景目标纲要》<sup>[6]</sup>, 该纲要围绕绿色低碳和智能制造展开, 旨在构建高效、清洁、低碳、循环的产业体系。氢键有机框架(hydrogen-bonded organic frameworks, HOF)作为一种由有机小分子构筑基元通过弱相互作用自组装成形的长程有序的框架材料, 具有比表面积大、孔道尺寸可调节和孔道可修饰的特点<sup>[7-8]</sup>, 广泛应用于气体的吸附控制和传感检测等方面<sup>[9-10]</sup>。

此外, 由于 HOF 本身不含有金属离子, 因此有效地避免了传统金属框架材料可能存在的金属离子溶出风险, 展现出优良的生物相容性, 成为近年来受到关注的新型材料。

本文系统综述了 HOF 材料在智能包装领域的研究进展, 阐述其在气体吸附、控制释放、传感与检测等方面的优异性能, 探究其在活性包装、智能传感与指示等方面的应用, 并对 HOF 材料在智能包装中的发展趋势和面临的挑战进行展望, 旨在为开发高性能 HOF 智能包装材料提供理论依据与设计思路。

## 1 HOF 材料在智能包装应用中的性能优势

HOF 是由氢键将有机构建单元连接而成的一类晶态多孔框架材料。由于 HOF 的独特结构, 其内部的氢键弱于 COFs 材料的共价键和 MOFs 材料的配位键, 这虽然在一定程度上影响了材料的力学性能, 但氢键的柔性特点使 HOF 的结构表现出多样性, 其所具有的结构可设计、合成条件温和、良好的溶液加工性、容易修复和可再生等特质(图 1), 这些性质为 HOF 材料在智能包装上的应用提供了可能性<sup>[11-12]</sup>。



图 1 HOF 材料在智能包装应用中的优势

Fig. 1 Advantages of HOF materials in smart packaging applications

### 1.1 可设计孔结构实现智能包装精准调控

智能包装需要根据不同内容物的特性定制功能, 无论是对生鲜产品保鲜气氛的控制还是对产品环境温湿度的动态监控, 都需要包装材料具备一定的功能。设计具有针对性的功能包装材料成为实现智能包装的关键技术基础。传统功能材料存在功能单一的局限性质, HOF 材料因其孔结构可通过配体选择与组装的特点, 能够表现出不同性能。HOF 由有机分子通过氢键连接形成的具有孔结构的骨架构成, 不同官能团的种类, 分子尺寸的差异均会影响

HOF 材料的结构与性能, 可以将多种不同几何与对称结构的有机分子作为其骨架, 构建出不同拓扑结构与孔结构的 HOF 材料<sup>[13]</sup>。近年来, HOF 材料因其可调节孔结构的特性, 表现出优良性能, 尤其在气体吸附与分离领域受到广泛关注<sup>[14]</sup>。在配体选择方面, HOF 材料以短链、羧基类化合物作为配体可构建微孔结构(孔径 $<2$  nm), 形成具有良好的稳定性和多功能性的材料, 如 HOF-16、HOF-BTB 等, 它们可实现对小分子气体的吸附与分离, 为智能包装中气体环境的调节奠定基础<sup>[15-16]</sup>。近年来, 人们对 HOF 材料在气体吸附特性上的研究逐渐深入。Wang 等<sup>[17]</sup>构建了一种新型 HOF 材料(ZJU-HOF-60a), 通过在分子中引入富电子炔基位点和调控孔径, 实现了对乙烷、乙烯混合气体中乙烷的优先吸附(即反转吸附分离), 从而可一步获得高纯度乙烯。在果蔬包装中, HOF 材料的孔结构定制化优势也得到了充分体现。吴少译等<sup>[7]</sup>采用 HOF 材料(HOF-FJU-8)对新鲜芒果进行包装实验, 结果表明 HOF-FJU-8 对乙烯与二氧化碳具有较高的吸附能力, 实现对包装内乙烯和二氧化碳的吸收, 达到延长新鲜芒果保质期的目的。将此原理应用于智能包装, 可设计能选择性去除催熟气体乙烯或腐败产生的二氧化碳, 同时保持有益气氛的 HOF 材料, 精准维持包装内最佳气体环境, 延长食品货架期。这种基于 HOF 孔结构定制化的功能材料, 是制备智能包装中气体分离膜的重要发展方向。

### 1.2 高比表面积提升智能包装的功能多样性

HOF 材料在智能包装领域的优势不仅体现在孔结构的可设计性上, 其高比表面积特性与孔结构可设计性的协同作用, 还进一步强化了材料的吸附性能与功能拓展能力。相较于传统包装功能材料, HOF 材料因其可设计孔结构特点, 通过结构优化设计, 可实现对气体的选择性吸附, 高比表面积则在此基础上进一步放大该功效。可设计孔结构的 HOF 材料在提供更多吸附位点的同时, 其高比表面积的特性在吸附机制上起到协同作用。当体系中存在大分子或高电荷密度离子时, 高比表面积能够进一步驱动氢键相互作用、静电作用、 $\pi$ - $\pi$  堆叠等机制协同参与, 从而具有更高的吸附效率<sup>[18]</sup>。从其作用机制来看, HOF 材料的高比表面积增加了材料与气体的接触概率, 提高对气体的吸附效率; 同时, 其高比表面积可提高活性物(荧光探针、抗菌剂)的负载量, 实现智能包装的多效功能。Zhang 等<sup>[19]</sup>通过原位组装将不同羧基位置的有机磷光体封装于 HOF

中, HOF 凭借其高比表面积结合红色荧光与蓝磷光的双发射材料(Eu-TMLA@HOF)在检测食品添加剂时展现出高灵敏度、优异选择性和快速响应的特性;此外,还通过进一步设计 Eu-TMLA@HOF 水凝胶体系,凸显出其在食品包装方面的应用潜力。Liu 等<sup>[20]</sup>介绍了一种基于铈的 HOF 材料(Tb@TBTC)并用于双重农药管理;该荧光传感器通过内滤效应-光诱导电子转移串联机制检测噻苯达唑和 2-氯酚(2-CP),在果汁与河水样本中的检测限分别达 2.73  $\mu\text{mol/L}$  和 2.18  $\mu\text{mol/L}$ ,并可有效吸附 2-CP;此外,基于 Tb@TBTC 琼脂糖水凝胶薄膜并借助反向传播神经网络,构建了基于荧光图像的 2-CP 实时现场监测平台,为食品与生态安全提供更加便捷的检测途径。HOF 材料也可作为包装材料的添加剂,通过其抗菌和抗氧化特性提升包装的安全性和功能性<sup>[21]</sup>。Liu 等<sup>[22]</sup>通过构建离子型 HOF 材料(如 PFC-33),拓展了高比表面积与孔结构的协同性能;将卟啉光敏剂作为骨架,并整合杀菌剂作为抗衡离子,实现了离子响应型杀菌剂释放行为,展现了协同的光动力和化学抗菌效能。这种能够对环境刺激(如光、离子浓度、温湿度等)产生响应并释放活性物质的特性,可适用于智能包装中“智能释放”的需求。HOF 材料的孔结构可设计性与高比表面积的协同作用,不仅强化了 HOF 材料在吸附与功能负载方面的性能,还赋予了材料对外界环境刺激的响应能力与多功能发展的潜力,为智能包装从单一功能向多功能协同、智能响应的转变提供了关键支撑。

### 1.3 溶液可加工性促进智能包装材料成形

在智能包装的规模化应用进程中,功能材料能否与现有的包装工艺(如薄膜制备、涂层涂覆)协同应用决定了其产业化应用的可行性与成本优势。就 HOF 材料而言,分子间作用力的可逆性使其具有优异的溶液分散性能,许多 HOF 材料能够在温和的绿色溶剂(如水、乙醇)中分散良好,形成稳定的胶体或悬浮液。此过程往往不需要高温、高压或强腐蚀性试剂,既绿色环保又避免了溶剂对材料结构与性能的破坏,这使得它们能够通过溶液浇铸、旋涂、喷涂等常见的低成本工艺成膜。HOF 材料因其具有良好的溶液可加工性,在智能包装应用方面展现出巨大潜力<sup>[23]</sup>。HOF 材料的溶液可加工性同时也有利于 HOF 材料的重组。氢键的可逆连接通过在构建分子溶液中重新连接断裂的氢键,实现原始 HOF 的愈合和再生。卓越的溶液加工性能还有助于散装材料的成形和造粒,用于制备新型 HOF 材料<sup>[24-25]</sup>。此外,易于在有机构件的主体上引入取代基的特点促

进了 HOF 材料的功能化,这与溶液的可加工性形成了协同效应。利用这一性质,可制备 HOF-聚合物混合基质膜以达到提升薄膜本身性能的目的,从而避免了单一 HOF 材料或聚合物材料存在的性能短板。Wang 等<sup>[26]</sup>将 HOF-101 晶体掺入聚偏二氟乙烯(PVDF)基质中制备出混合基质膜,分子链的相互作用显著增强了膜的机械强度和耐冲击能力,同时还展现出低温抗病毒活性,为多功能智能包装提供典型范例。此外,在生产适配方面,HOF 材料具有的溶液可加工性,这使其能够通过流延成膜、喷涂、静电纺丝等与现有包装生产线兼容的工艺进行加工。Yang 等<sup>[27]</sup>通过静电纺丝技术将 HOF 材料(MA-IPA@NPA)与聚乙烯醇(PVA)纳米纤维成功结合,开发出一种新型荧光传感器,该传感器可用于检测食品中的色胺和没食子酸,为食品质量控制和安全性评估提供了一种有效的快速检测手段。Yang 等<sup>[27]</sup>所制备的多功能复合纳米纤维膜,将 HOF 材料的优越光学性能与聚合物纳米纤维的柔韧性和耐久性相结合,这种先进的复合材料为多响应智能防伪标签的制备提供了基础,该标签对不同的刺激表现出动态响应,可用于高级防伪和食品安全监测。

### 1.4 生物相容性与可持续性推动智能包装绿色发展

在环保意识与绿色理念日益增长的环境中,开发兼具安全性能与功能特性的环境友好生物基包装材料已经成为发展趋势。传统包装材料多为高分子材料,大多数材料难以降解,而含有金属成分的功能性材料可能存在金属溶出的风险,对产品的安全性造成威胁<sup>[28]</sup>。实现智能包装的诸多功能,不仅依赖于 HOF 的灵敏响应与可控释放等性能,其作为直接接触产品或环境的材料,自身的安全性与环境相容性更是实际应用的基石。HOF 材料完全由有机分子通过氢键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积等非共价键作用组装而成,整个结构中不含有金属离子,在降解过程中不会释放有害金属污染物,避免了潜在的毒性风险<sup>[14]</sup>。相较于 MOFs 材料中稳定的配位键与 COFs 材料中牢固的共价键,HOF 材料的氢键具有可逆性,更容易解离和重新组装,因此具有更好的生物相容性,以 HOF 材料为基础开发的环境友好型多功能多孔材料和药物递送材料具有广阔的应用前景<sup>[29]</sup>。除材料本身之外,其构建单元的选择也较为重要,除了已报道的氨基酸及其衍生物,其它天然来源或生物相容性优异的有机分子均具备作为安全配体的潜力。例如糖类、维生素、核苷酸、天然有机酸等,它们降解后产物通常为水、二氧化碳等小分子物质,符合绿色

化学的可持续发展理念<sup>[30]</sup>。值得注意的是,对于茈萘等多环芳烃基元的应用,其在食品接触材料中的安全性需审慎评估。未来的研究可聚焦于通过官能团修饰、生物可降解性设计等策略,系统筛选与评估适用于食品包装的 HOF 安全构建单元,从源头上确保材料的安全性与可持续性。在实际应用中, HOF 材料在安全生物基包装领域已得到多项成果的验证。Tang 等<sup>[31]</sup>开发了将蛋白质原位封装到纳米级 HOF 中的创新策略,其组装过程温和、避免了蛋白质的空间结构被破坏,从而保持了酶等的高生物活性,为包装中活性物质的负载提供了技术思路。Ke 等<sup>[32]</sup>聚焦茈萘基 HOF 在乙基纤维素(EC)基食品包装薄膜中的应用,开发环保食品包装材料,研究合成了 HOF-PyTTA 和 PFC-2 两种类型的 HOF 材料,采用溶液浇铸法制备成 EC-HOF 复合薄膜,该薄膜不仅表现出优异的生物相容性和血液相容性,还表现出显著增强的紫外线屏蔽效果和抗氧化性能。HOF 材料的引入显著提高了 EC 薄膜的力学性能和热稳定性,为智能包装材料的绿色设计提供了新的思路。

## 2 HOF 材料在智能包装中的功能应用与发展趋势

### 2.1 HOF 材料在智能包装中的气体吸附性能

近年来,智能包装材料的核心需求之一是对包装内部气体环境的调控,以抑制微生物生长与食品氧化。HOF 材料因其复杂孔隙结构与高比表面积等优势受到广泛关注<sup>[14]</sup>。相较于传统吸附材料如活性炭、沸石等, HOF 材料通过优化有机配体上的功能基团(如引入的氨基、羧基、羟基等)使其可实现特性气体的选择性吸附<sup>[33]</sup>。HOF 材料对气体的吸附作用主要通过孔道筛分效应与氢键增强效应实现。当 HOF 材料的孔径与气体分子直径匹配时,可实现对特定气体的吸附。HOF 配体中的氢键供体可与气体分子形成氢键,增强吸附能力<sup>[34]</sup>。目前,已有多项研究成果得到实际应用。黄嘉利<sup>[35]</sup>通过改变构筑基元核的尺寸调控 HOF 的孔道环境(图 2<sup>[35]</sup>),从而增强了材料对乙炔( $C_2H_2$ )的吸附能力,并提高了  $C_2H_2/CO_2$  的吸附选择性。该研究通过分子设计精确控制孔径尺寸和表面化学性质以匹配目标气体的动力学直径和相互作用势,这一研究成果为工业上气体的分离吸附及智能包装中对特定气体的吸附提供了参考。氢键的增强作用则通过 HOF 配体中的供体实现, Wang 等<sup>[36]</sup>研究合成了羧基 HOF 膜(HOF-S),

膜孔径为 0.62nm。该膜通过尺寸筛分效应和孔道内丰富的羧基团产生的静电相互作用协同,有效阻碍  $CO_2$  的扩散,从而提升对  $H_2/CO_2$  的选择性。在食品智能包装中,包装内部的气体环境是抑制食品变质、延长保质期的重要条件,过高的  $CO_2$  浓度可能导致食品出现褐变、软化等问题,而  $N_2$  作为惰性气体既能有效隔绝氧气、防止食品氧化,又能在包装内部形成一定正压,起到良好的物理支撑,在产品流通过程中具有缓冲作用。HOF 材料对  $CO_2$  表现出的高选择性吸附性能(相对于  $N_2$ ),有极高的实用价值。HOF 材料的框架与  $CO_2$  之间具有较强的相互作用力,而与  $N_2$  之间的作用力则非常小,所以大部分 HOF 材料都具有优异的  $CO_2/N_2$  选择性吸附性能<sup>[11]</sup>。该材料可以营造高  $N_2$ 、低  $CO_2$  环境,可通过抑制微生物和防止氧化变质延长食品货架期。

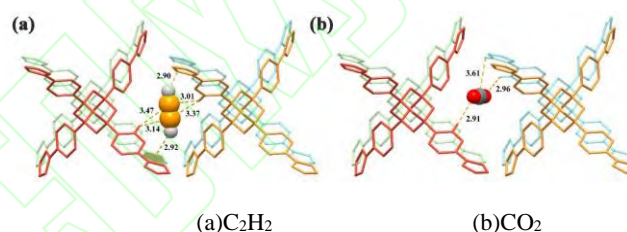


图 2 HOF-FJU-47a 中(a) $C_2H_2$ 和(b) $CO_2$ 的理论计算吸附位点

Fig. 2 Theoretical calculated adsorption sites for  $C_2H_2$  and  $CO_2$  in HOF FJU-47a

### 2.2 HOF 材料在智能包装中的传感与监测性能

智能包装需实时监测储存环境(湿度、温度、特定化学物质、紫外线强度等)以及包装与被包装物的状态(活性成分降解、密封性), HOF 材料基于光学、电学特性构建的传感系统,可实现对关键指标的高灵敏检测。HOF 材料因其多孔性、可调节的配体类型和多样化的功能位点,具有潜在的传感和检测应用前景,其孔道内的微环境有可能识别和富集某些客体分子,而这些客体分子与 HOF 相互作用,可引起 HOF 材料荧光性能的变化,从而应用于荧光传感<sup>[37-38]</sup>。

HOF 材料孔结构的可设计性使其能够负载活性物质进而实现对外界环境的响应,这为智能包装的动态响应提供了理论基础。近年来,关于 HOF 材料在响应功能方面的研究也取得了一定进展,已经实现对气体等多种物质的实时监测与响应。He 等<sup>[39]</sup>利用磺酸基 HOF 制备的新型半导体气体传感器,凭借材料的有序多孔结构和 p 型半导体特性,实现了对氨气的灵敏传感;研究结果表明,该传感器具有优

越的响应/恢复时间(0.005mL/L 时可达到 18 s/15 s)、高灵敏度、良好的重现性和稳定性,为 HOF 材料在气体传感领域的应用提供了新思路。Liu 等<sup>[22]</sup>研究的离子型 HOF,其结构中的永久通道和骨架与反离子之间的静电相互作用,赋予了材料离子响应性,可实现杀菌剂等特定生理环境中的可控释放。这一研究成果为设计能响应食品腐败产生的特定离子或代谢物的智能包装提供了思路。

通过羧酸、氨基等极性功能团引入 HOF 材料或镧系功能化 HOF 材料,可使其具有优异的光学特性和传感检测功能。此外,其氢键的低结合能使研究人员能够精确控制溶剂中配体的浓度,从而形成多样化的 HOF 结构。这些多样化的结构为制备具有光响应性和电响应性的氢键有机框架提供了基础<sup>[40]</sup>。Li 等<sup>[37]</sup>研究通过分子间氢键形成 HOF,将其作为 pH 敏感荧光素(FITC)共轭负载和镧系元素  $\text{Eu}^{3+}$  配位掺杂的结构基础形成 HOF-FITC/Eu 荧光探针,实现对组胺的特异性荧光响应(图 3<sup>[37]</sup>)。 $\text{Eu}^{3+}$  发射红色荧光, FITC 发射绿色荧光。当海鲜腐败释放的组胺(碱性)作用于该材料时,会同步增强 FITC 的绿色荧光并减弱  $\text{Eu}^{3+}$  的红色荧光,从而导致材料的荧光颜色发生从红色到绿色的显著比率变化。通过肉眼观察此颜色变化或检测红绿荧光强度比值,即可实现对海鲜新鲜度的实时、可视化监控。Zhang 等<sup>[41]</sup>制备了铁改性的氢键有机骨架(Fe-HOF),用作抗坏血酸检测的荧光传感器,实现对抗坏血酸的快速检测。Ke 等<sup>[42]</sup>以 N,N-双(5-间苯二甲酸)萘二甲酰亚胺(H4L)为原料,通过溶剂热法合成一种新型 HOF(FJU-200),并采用视觉颜色变化和荧光传感双重信号对苯胺、紫外线进行检测,结果显示 FJU-200 可以实现分钟级紫外线检测。综上所述,HOF 的传感与检测功能为智能包装的功能设计提供了新型思路。

假冒伪劣商品的不断出现,对消费者权益造成了显著影响。传统防伪技术因易被仿制而具有局限性,开发具有独特结构与性能的新型防伪材料成为发展方向。除传感检测外,HOF 材料在智能防伪包装方面也表现出优良性能。黄明峰<sup>[43]</sup>设计并合成一系列新型的光响应离子型 HOF 材料(iHOF),对其在防伪加密的应用中进行探究;iHOF-18 由四(4-磺酸苯基)乙烯( $\text{H}_4\text{TPE}$ )与 [1,1'-联苯]-4,4'-双(羧酰胺)二盐酸盐( $\text{BPAM} \cdot 2\text{HCl}$ )反应制得;将 iHOF-18 掺杂到 PVA 基质中制备出的复合膜可以用于无墨打印,该复合膜具有快速自擦除和重复使用的优点,且展现出用于防伪加密材料的潜力。在机

械力和温度的刺激下,由  $\text{H}_4\text{TPE}$  与手性胺配体(R/S-DPEN)制备得到的 iHOF-19 的光致变色性质会丧失,但该性质经过特定的溶剂浸泡可以恢复。此外,由于手性氨基配体的存在,iHOF-19 具有明显的圆二色性(CD)和圆偏振发光(CPL)信号。该研究为 HOF 用于防伪加密材料奠定了一定的基础,利用 HOF 材料的这些性质,可提高智能包装的防伪加密安全性,同时也有望将其应用于更高级的防伪加密领域。

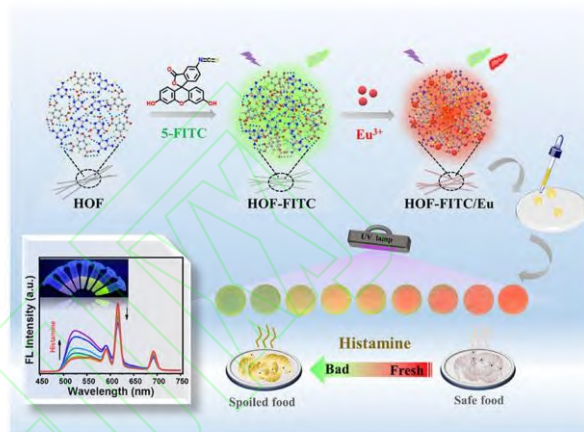


图 3 HOF-FITC/Eu 荧光探针合成机制和实时监测海鲜新鲜度示意图

Fig. 3 Schematic of the HOF-FITC/Eu fluorescent probe synthesis mechanism and its application in real-time seafood freshness monitoring

### 2.3 HOF 材料在智能包装应用中的问题和趋势

随着智能包装技术的不断升级,包装逐渐演变为监测产品质量的智能组件,传统智能包装材料功能单一,难以满足多功能需求,因此具有多功能和生物友好性的包装材料成为行业发展趋势<sup>[44-45]</sup>。HOF 材料因其可设计孔结构、高比表面积、生物相容性、吸附与检测功能,在智能包装等领域展现出巨大潜力。其可设计孔结构可实现对特定气体的选择性吸附;高比表面积则为吸附与检测提供了充足的活性位点,使吸附效率得到提高;良好的生物相容性避免了传统金属基功能材料所带来的风险<sup>[46-47]</sup>。

HOF 材料由氢键等非共价键构筑而成,这一特性赋予了材料独特的优势,但也给应用带来了挑战。

氢键的动态性和可逆性使 HOF 框架具有良好的孔结构可设计性与一定的灵活性,能够适应不同场景下的加工需求,但这种灵活性也导致 HOF 材料在结构刚度和孔隙率方面的稳定性不足。在智能包装

的实际应用中,复杂的外界环境波动可能导致材料发生形变甚至孔道坍塌而降低材料的性能。因此,如何增强 HOF 材料的稳定性、平衡其柔性与刚性,成为其设计的关键问题,需要辅助以其他条件如  $\pi$ - $\pi$  和 C—H- $\pi$  堆叠等来协同强化其框架,为其在复杂环境中的应用提供保障<sup>[12]</sup>。

相较于金属有机框架中强度高、方向性明确的配位键,氢键的方向性差和作用力弱的因素使实现 HOF 材料结构的精准合成具有难度<sup>[48]</sup>。氢键的组装过程更易受合成条件(如溶剂、温度、浓度)的细微变化影响,构建单元的延长或基团的引入容易引起材料最终结构的变化,不同的合成条件往往得到不同的结构<sup>[11, 49]</sup>。因此,如何突破氢键组装特性的限制,实现 HOF 材料结构的精准合成,成为其发展的另一重要方向。

HOF 材料不含金属离子,使其具有良好的生物相容性和安全性,其在生物涂层、抗菌、生物检测等领域受到广泛关注<sup>[50]</sup>。在智能包装领域,HOF 材料的生物相容性使其在食品接触与药品包装中得到应用。展望未来,可进一步拓展 HOF 材料的应用范围,针对不同场景实现其特性的精确设计。HOF 材料在气体分离、催化、传感和抗菌等多个领域的成功应用<sup>[51]</sup>,充分证明了其在吸附,响应传感与生物活性等方面的优异性能。这些性能为研发具有新型智能包装功能的材料(如定向吸附、智能指示等)提供了新思路。HOF 材料所具有的独特性质,使其受到人们的广泛关注,但仍存在结构与孔隙率稳定性不足、难以实现多功能化的挑战<sup>[52]</sup>,因此开发稳定、多功能的 HOF 材料在推动智能包装发展上具有重要意义。

### 3 结 论

随着包装工业智能化与功能化的发展,传统包装材料的单一功能已无法满足人们对产品包装的需求,开发新型多功能材料成为智能包装行业的发展趋势。HOF 材料凭借其可设计孔结构、高比表面积、溶液可加工与良好的生物相容性等特点,在智能包装领域具有广阔的发展潜力。

本文系统论述了 HOF 材料在智能包装系统中的重要功能。作为高性能气体吸附剂,其可设计孔道结构和高比表面积能够实现了对包装内特定气体的选择性吸附,主动调节包装内部气氛,延长货架期;作为传感响应单元,其特有的光学性质可用于构建智能指示标签,实现智能包装的动态、可视化监

控。目前,HOF 材料还存在一些缺点,如在对 HOF 材料进行结构设计时,需要实现其柔性与稳定性之间的平衡,以达到高效吸附且结构稳定的效果;HOF 材料的氢键作用力较弱,难以精准合成其材料结构。未来研究中可通过引入  $\pi$ - $\pi$  堆积、静电作用或弱配位键,构建交织的相互作用网络,从分子设计源头提升框架鲁棒性。也客气开发后合成稳固化技术,进行框架互穿或原位聚合交联,将其“锁定”于更稳定的体系中以克服材料存在的缺点。尽管面临诸多挑战,但克服这些问题将为智能包装提供新的思路和选择。通过多学科交叉设计,有望推动 HOF 成为下一代绿色、高效的智能包装功能材料,为智能包装升级与可持续发展增添动力。

### 参考文献:

- [1] PARK Y W, KIM S M, LEE J Y, et al. Application of biosensors in smart packaging[J]. *Molecular & cellular toxicology*, 2015, 11(3): 277-285.
- [2] KHODAEI S M, GHOLAMI-AHANGARAN M, KARIMI SANI I, et al. Application of intelligent packaging for meat products: a systematic review[J]. *Veterinary medicine and science*, 2023, 9(1): 481-493.
- [3] 孙莉楠.基于 MCM-41 介孔分子筛抗氧化活性包装膜的制备及控释行为研究[D].无锡:江南大学,2021:1-20.
- [4] 张亮.MOF 衍生碳基食品包装膜的制备及杀菌机制研究[D].咸阳:西北农林科技大学,2024:1-29.
- [5] 王杰,冯亚青,张宝.MOF-COF 框架杂化材料[J].*化学进展*,2022,34(6):1308-1320.
- [6] 中华人民共和国中央人民政府. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [R/OL].2021-03-13.<https://www.gov.cn/xinwen/2021-03/13/content%5F5592681.htm>.
- [7] 吴少译,林伦洲,李春江,等.氢键有机框架材料对芒果采后保鲜效果研究[J].*福建轻纺*,2025(4):27-32.
- [8] XIONG Z L, XIANG S C, LÜ Y C, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks as an appealing platform for luminescent sensing[J]. *Advanced functional materials*, 2024, 34(26): 2403635.
- [9] LIN R B, CHEN B L. Hydrogen-bonded organic frameworks: chemistry and functions[J]. *Chem*, 2022, 8(8): 2114-2135.
- [10] JIANG C H, WANG J X, LIU D, et al. Supramolecular

- entanglement in a hydrogen-bonded organic framework enables flexible-robust porosity for highly efficient purification of natural gas[J]. *Angewandte chemie*, 2024, 136(26): e202404734.
- [11] 林祖金,曹荣.多孔氢键有机框架(HOFs):现状与挑战[J]. *化学学报*,2020,78(12):1309-1335.
- [12] LI J T, CHEN B L. Flexible hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): opportunities and challenges[J]. *Chemical science*, 2024, 15(26): 9874-9892.
- [13] 葛向宇,黄秋忆,杨湛,等.基于四苯乙烯发光核的氢键有机框架研究进展[J]. *中国科学:化学*,2024,54(9):1455-1470.
- [14] 由韵荷.基于氢键有机框架及其功能化衍生物的放射性核素检测与吸附机制研究[D]. 烟台:烟台大学,2025: 9-16.
- [15] HISAKI I, SUZUKI Y, GOMEZ E, et al. Docking strategy to construct thermostable, single-crystalline, hydrogen-bonded organic framework with high surface area[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2018, 57(39): 12650-12655.
- [16] GAO J K, CAI Y L, QIAN X F, et al. A microporous hydrogen-bonded organic framework for the efficient capture and purification of propylene[J]. *Angewandte chemie*, 2021, 133(37): 20563-20569.
- [17] WANG Y B, ZHANG T F, LIN Y X, et al. A novel microporous hydrogen-bonded organic framework with electron-rich alkynyl groups for highly efficient C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> separation[J]. *Journal of materials chemistry A*, 2024, 12(38): 25812-25819.
- [18] YANG W, ZHOU W, CHEN B L. A flexible microporous hydrogen-bonded organic framework[J]. *Crystal growth & design*, 2019, 19(9): 5184-5188.
- [19] ZHANG Z S, YAN B. Smart photoresponsive label with red fluorescence and blue phosphorescence promoted by hydrogen-bonded organic frameworks for food additives detection[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2025, 17(20): 29941-29951.
- [20] LIU Y H, ZHU K, YAN B. Food and environmental safety monitoring platform based on Tb (III) functionalized HOF hybrids for ultrafast detection of thiabendazole and 2-chlorophenol[J]. *Talanta*, 2024, 272: 125829.
- [21] DONG P F, WANG Y F, QIAN J, et al. Multifunctional porous organic framework materials for food safety: Future perspectives and applications[J]. *Chemical engineering journal*, 2025: 169339.
- [22] LIU B T, PAN X H, NIE D Y, et al. Ionic hydrogen-bonded organic frameworks for ion-responsive antimicrobial membranes[J]. *Advanced materials*, 2020, 32(48): 2005912.
- [23] YANG X, HUANG J, GAO S Y, et al. Solution-processed hydrogen-bonded organic framework nanofilms for high-performance resistive memory devices[J]. *Advanced materials*, 2023, 35(47): 2305344.
- [24] HU F L, LIU C P, WU M Y, et al. An ultrastable and easily regenerated hydrogen-bonded organic molecular framework with permanent porosity[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2017, 56(8): 2101-2104.
- [25] FENG S, SHANG Y X, WANG Z K, et al. Fabrication of a hydrogen-bonded organic framework membrane through solution processing for pressure-regulated gas separation[J]. *Angewandte chemie international edition*, 2020, 59(10): 3840-3845.
- [26] WANG Y, JIA R, CAI B Y, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks based mixed-matrix membranes with low temperature antiviral activity[J]. *ACS applied polymer materials*, 2024, 6(3): 1823-1829.
- [27] YANG C Y, YAN B. Multifunctional hydrogen-bonded organic frameworks for intelligent anti-counterfeiting and food safety monitoring[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2025, 17(23): 34219-34229.
- [28] YANG J Y, WANG J K, HOU B H, et al. Porous hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs): from design to potential applications[J]. *Chemical engineering journal*, 2020, 399: 125873.
- [29] MAO C L, DAI R H, ZHAO L S. Research on photoelectrochemical sensing applications of hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Journal of molecular structure*, 2024, 1303: 137625.
- [30] 张鑫,王磊,聂路洁,等.氢键有机框架(HOFs)及其应用进展综述[J].*复合材料学报*,2025,42(10):5604-5620.
- [31] TANG J K, LIU J, ZHENG Q Z, et al. In-Situ Encapsulation of Protein into Nanoscale Hydrogen-Bonded Organic Frameworks for Intracellular Biocatalysis[J]. *Angewandte chemie*, 2021, 133(41): 22489-22495.
- [32] KE Z J, ZHUANG W H, YU J X, et al. Application of pyrene-based HOFs in ethyl cellulose-based food packaging films[J]. *International journal of biological macromolecules*, 2025, 306: 141383.
- [33] WANG H L, LI B, WU H, et al. A flexible microporous hydrogen-bonded organic framework for gas sorption and

- separation[J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137(31): 9963-9970.
- [34] ZHANG Z J, YE Y X, XIANG S C, et al. Exploring multifunctional hydrogen-bonded organic framework materials[J]. *Accounts of chemical research*, 2022, 55(24): 3752-3766.
- [35] 黄嘉利.基于氢键四聚体的氢键有机框架的构筑及气体吸附分离性能研究[D].福州: 福建师范大学,2024: 51-76.
- [36] WANG H J, SHI M M, WANG C, et al. Superior Hydrogen separation in nanofluidic membranes by synergistic effect of pore tailoring and host-guest interaction[J]. *Nano letters*, 2025, 25(23): 9353-9361.
- [37] LI H Y, LI M, ZHANG S Q, et al. Packaged europium/fluorescein-based hydrogen bond organic framework as ratiometric fluorescent probe for visual real-time monitoring of seafood freshness[J]. *Talanta*, 2024, 272: 125809.
- [38] FENG Y M, XU Y, LIU S C, et al. Recent advances in enzyme immobilization based on novel porous framework materials and its applications in biosensing[J]. *Coordination chemistry reviews*, 2022, 459: 214414.
- [39] HE Q, LUO M Y, CAI S J, et al. Highly efficient room temperature HOF-based sensors for ammonia detection[J]. *Sensors and actuators A: physical*, 2025, 383: 116189.
- [40] HOU Y, HUANG X S, GONG S H, et al. Stable hydrogen-bonded organic frameworks and their photo-and electro-responses[J]. *Nano research*, 2024, 17(8): 7675-7699.
- [41] ZHANG S Q, WEN J, LI H Y, et al. Iron modified hydrogen-bonded organic framework as fluorescent sensor for ascorbic acid detection[J]. *Spectrochimica acta part A: molecular and biomolecular spectroscopy*, 2024, 317: 124393.
- [42] KE Z J, CHEN K X, LI Z Z, et al. Dual-functional hydrogen-bonded organic frameworks for aniline and ultraviolet sensitive detection[J]. *Chinese chemical letters*, 2021, 32(10): 3109-3112.
- [43] 黄明峰.基于四(4-磺酸苯基)乙烯光响应离子型 HOFs 的构筑及光电性能研究[D].西安: 陕西科技大学,2024: 20-57.
- [44] LAKSHAN N D, SENANAYAKE C M. Biodegradable smart packaging with an emphasis on the integration of carbon dots for real-time food quality monitoring and preservation: ND Lakshan and CM Senanayake[J]. *Journal of food measurement and characterization*, 2025, 19(9): 6207-6238.
- [45] ALAM A U, RATHI P, BESHAI H, et al. Fruit quality monitoring with smart packaging[J]. *Sensors*, 2021, 21(4): 1509.
- [46] HU S W, ZHAO H, LIANG M, et al. Interconversion and functional composites of metal-organic frameworks and hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Chemical communications*, 2024, 60(63): 8140-8152.
- [47] YU D Q, ZHANG H C, REN J S, et al. Hydrogen-bonded organic frameworks: new horizons in biomedical applications[J]. *Chemical society reviews*, 2023, 52(21): 7504-7523.
- [48] XU X, YAN B. The postsynthetic renaissance of luminescent lanthanide ions on crystalline porous organic framework materials[J]. *CrystEngComm*, 2022, 24(33): 5821-5837.
- [49] SUZUKI Y, HISAKI I. Structural details of carboxylic acid-based hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs)[J]. *Polymer journal*, 2024, 56(1): 1-16.
- [50] CHEN Y M, GAO F, LI Y L, et al. Recent advances in the synthesis and biomedical applications of multifunctional organic frameworks (MOFs, COFs, HOFs): a review[J]. *Journal of alloys and compounds*, 2025, 1030: 180923.
- [51] GUO Y X, WANG C, MO G L, et al. Functional composite materials based on hydrogen-bonded organic frameworks[J]. *Crystal growth & design*, 2023, 23(11): 7635-7646.
- [52] LIU Y, CHANG G G, ZHENG F, et al. Hybrid Hydrogen-bonded organic frameworks: structures and functional applications[J]. *Chemistry-A european journal*, 2023, 29(14): e202202655.