

辐射技术在金属有机框架基光解水制氢催化剂制备中的应用

刘诗涵^{1,2} 郭正纲^{1,2} 王兴兴^{1,2} 田坤遥^{1,2} 张依帆¹ 邓鹏颺^{1,2}

¹ (中国科学院长春应用化学研究所 高分子材料工程实验室 长春 130022)

² (中国科学技术大学应用化学与工程学院 合肥 230026)

摘要 随着全球能源危机与环境问题日益严峻,开发清洁、可再生能源转化技术成为研究热点。光催化水分解作为利用太阳能制备氢能的有效途径,关键在于研发高效、稳定的光催化材料。金属有机框架(MOFs)材料因具有高比表面积、可调孔径结构及丰富活性位点等独特优势,在光催化领域展现出巨大应用潜力。然而,传统MOFs材料制备方法存在反应条件苛刻、产物形貌可控性差等不足,辐射技术作为一种温和、高效的材料合成方法,凭借其独特的反应调控机制,在MOFs及其复合材料的精准制备方面展现出显著优势。本文系统综述了MOFs基光解水制氢催化剂的催化机理与研究进展,辐射技术在MOFs材料制备中的应用,并首次总结和探讨了辐射技术制备的MOFs及其复合材料用于光催化水分解产氢领域的研究工作,旨在通过相关总结、分析与展望,促进辐射技术、晶态多孔材料与光催化领域的交叉融合,为新型高效光催化剂的开发提供参考。

关键词 辐射技术,金属有机框架(MOFs),光催化产氢

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0013

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0013

引用该文:

刘诗涵,郭正纲,王兴兴,等.辐射技术在金属有机框架基光解水制氢催化剂制备中的应用[J].辐射研究与辐射工艺学报,2026,44(2):021504. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0013.

LIU Shihan, GUO Zhenggang, WANG Xingxing, *et al.* Application of radiation technology in the preparation of MOF-based photocatalysts for hydrogen production *via* water splitting[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021504. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0013.



基金资助:中国科学院青年创新促进会(E2202005)与吉林省自然科学基金(20250101054JJ)资助

第一作者:刘诗涵,女,2000年9月出生,现为中国科学技术大学博士研究生

通信作者:张依帆,副研究员, E-mail: yfzhang@ciac.ac.cn; 邓鹏颺,研究员, E-mail: pydeng@ciac.ac.cn

收稿日期:初稿 2026-01-27; 修回 2026-03-03

Supported by Youth Innovation Promotion Association CAS (E2202005) and Natural Science Foundation of Jilin Province (20250101054JJ)

First author: LIU Shihan (female) was born in September 2000. Now she is a graduate student at University of Science and Technology of China

Corresponding author: ZHANG Yifan, associate professor, E-mail: yfzhang@ciac.ac.cn; DENG Pengyang, professor, E-mail: pydeng@ciac.ac.cn

Received 27 January 2026; accepted 03 March 2026

Application of radiation technology in the preparation of MOF-based photocatalysts for hydrogen production *via* water splitting

LIU Shihan^{1,2} GUO Zhenggang^{1,2} WANG Xingxing^{1,2} TIAN Kunyao^{1,2} ZHANG Yifan¹ DENG Pengyang^{1,2}

¹(Laboratory of Polymer Materials Engineering, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

²(School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

ABSTRACT With the growing severity of the global energy crisis and environmental issues, the development of clean and renewable energy conversion technologies has emerged as a research hotspot. As a promising strategy for solar-to-hydrogen conversion, photocatalytic water splitting hinges on the exploitation of high-efficiency and stable photocatalytic materials. Metal-organic frameworks (MOFs) have exhibited immense application potential in the photocatalytic field, benefiting from their unique merits including high specific surface area, tunable pore structure and abundant active sites. However, conventional fabrication methods for MOF suffer from drawbacks such as harsh reaction conditions and poor controllability over product morphology. By contrast, radiation technology, as a mild and high-efficiency material synthesis approach, has demonstrated remarkable advantages in the precision preparation of MOFs and their composite materials, relying on its distinctive reaction regulation mechanism. This paper systematically reviews the catalytic mechanisms and research progress of MOF-based photocatalysts for hydrogen production *via* water splitting, as well as the application of radiation technology in the fabrication of MOFs. More importantly, it for the first time summarizes and discusses the research advances in the utilization of MOFs and their composites prepared by radiation technology for photocatalytic water splitting toward hydrogen evolution. The present review aims to promote the interdisciplinary integration of radiation technology, crystalline porous materials and photocatalysis fields through relevant summarization, analysis and outlook, thereby providing valuable insights for the development of novel high-performance photocatalysts.

KEYWORDS Radiation, Metal-organic frameworks (MOFs), Photocatalytic hydrogen production

CLC TL13

随着全球对清洁能源需求的日益增长，太阳能驱动的光催化水分解制氢技术被视为实现可持续发展的重要战略^[1-3]。光催化水分解制氢技术的核心在于开发高效、稳定且廉价的光催化剂^[4]。当前主流光催化剂中，TiO₂等传统半导体具备化学稳定性好、成本低廉的优势，但光吸收局限于紫外区、电荷复合率高^[5]；CdS等窄带隙半导体可响应可见光，却存在化学稳定性差、易光腐蚀的问题^[6]；贵金属基催化剂（如Pt、Au）能高效促进电荷分离，但其稀缺性导致成本居高不下，难以规模化应用^[7]。传统催化剂的性能瓶颈推动了新型光催化材料的研发。金属有机框架（MOF）是由金属离子或簇与有机连接体通过配位键自组装形成的周期性多孔晶体材料。其超大比表面积可

提供丰富的活性位点，精准调控的孔结构与官能团能拓宽光吸收范围至可见光区域，而金属节点与有机配体的协同作用可缩短电荷迁移路径、抑制载流子复合。这些结构与性能优势使其成为突破传统光催化剂局限、提升光催化产氢效率的理想候选者，在光催化领域展现出巨大应用潜力^[8-9]。

MOF及其复合材料的传统制备方法（如溶剂热法、水热法、共沉淀法）通常需要高温高压、长时间反应，且对晶体成核与生长过程的控制较为粗放，难以精确调控复合材料界面结构^[10]。近年来，辐射技术被成功应用于MOF材料的制备与改性领域^[11-12]，包括UiO系列（如UiO-66-NH₂）、MIL系列（如MIL-125）、ZIF系列（如ZIF-7、ZIF-8）等，并且这些种类的MOF材料展现出优越

的辐射稳定性^[13]。例如，ZIF-7经 γ 射线辐照后可在保持高结晶度的同时引入可控缺陷^[14]，利用 γ 射线可以在MIL-125孔道或表面原位还原生成贵金属/半导体纳米颗粒，从而构筑高效的异质结光催化剂^[15]。相比传统MOF制备方法，辐射技术具备显著优势：可在常温常压下实现反应，无需额外添加还原剂或引发剂，能促使体系均匀成核，精准调控材料的纳米尺度结构与界面特性。这一方法恰好能破解传统制备工艺中高温高压、反应周期长、界面结构调控粗放等难题，从而提供一种全新的“自上而下”与“自下而上”相结合的策略^[16]。

尽管辐射技术在MOF基光解水催化剂制备中的应用已有研究^[17-19]，但目前尚未有对相关工作总结和分析。本综述旨在梳理MOF基催化剂光分解水制氢的基本原理，辐射技术合成MOF及其复合材料的基本原理与技术特点，分析辐射技术在光解水制氢催化剂制备中的应用，并探讨其未来的发展趋势与挑战。希望通过本文的论述，能够激发更多研究者对“辐射技术”、“晶态多孔材料”与“光催化”领域交叉融合的兴趣，为开发下一代高效太阳能转化材料提供新的思路和理论指导。

1 MOF基催化剂光解水制氢的基本原理与研究进展

1.1 MOF基催化剂光解水制氢的基本机理

MOF基催化剂的光解水制氢过程基于配体-金属电荷转移(LMCT)、金属-配体电荷转移(MLCT)或者 π - π^* 跃迁的光响应特性，当入射光能量与MOF的禁带宽度相匹配时，价带电子被激发跃迁至导带，形成具有氧化还原活性的光生电子空穴对。借助MOF的有序孔道结构、共轭配体的电荷传输通道，以及Pt、MoS₂等助催化剂的捕获作用，光生载流子实现高效分离并快速迁移至材料表面活性位点。其中，导带(CB)的光生电子具有强还原性，可将体系中的H₂O或H⁺还原为H₂，而价带(VB)的空穴则将抗坏血酸(AA)、三乙醇胺等牺牲剂选择性氧化以抑制载流子复合，保障催化循环的持续进行^[20-21]。后续通过H₂分子从活性位点的脱附与活性中心的再生，完成一次完整的催化过程(如图1所示)。

与传统无机半导体相比，MOF材料的光催化

机理具有一定特殊性。MOF的电子结构主要由金属离子的d轨道与有机配体的 π 轨道杂化形成，其禁带宽度可通过调控金属中心与有机配体的种类及配比进行精准调节^[22]。此外，MOF材料的高比表面积与多孔结构能够增强对H₂O分子及光子的吸附能力，丰富的活性位点可降低表面反应的活化能，同时加速电荷迁移过程，从而提升光催化产氢效率^[23]。

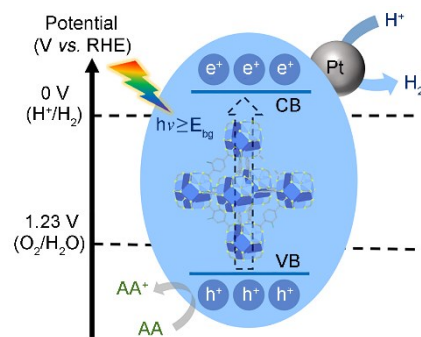


图1 MOF光催化产氢的机理示意图
Fig.1 Schematic diagram of the mechanism of MOF photocatalytic hydrogen production

1.2 用于光催化产氢的典型MOF材料

近年来，多种MOF材料被用于光催化产氢研究，其中具有代表性的包括UiO系列、MIL系列、ZIF系列等^[24]。UiO系列MOF以Zr⁴⁺为金属中心，具有良好的化学稳定性与热稳定性，其多孔结构有利于反应物的扩散与吸附，通过引入氨基等功能化配体可进一步增强其可见光吸收能力^[25]。MIL系列MOF多以Fe、Cr、Ti等过渡金属为中心，具有独特的电子结构与光响应特性，其中NH₂-MIL-125(Ti)因具有合适的禁带宽度(约2.5 eV)，在可见光光催化产氢领域表现突出^[26]。ZIF系列MOF以Zn²⁺或Co²⁺为金属中心，配体主要为咪唑类化合物，具有高比表面积与良好的导电性^[27-28]。

尽管MOF基光催化材料在光催化产氢领域展现出巨大潜力，但从基础研究走向实际应用，仍然面临一系列严峻的共性问题和挑战^[29-30]：其一，光生电子-空穴复合率高，MOF材料中金属离子与有机配体之间的配位键相互作用较弱，光激发产生的电子与空穴易发生复合，导致能量损耗严重，降低光催化产氢效率；其二，可见光响应范围窄，多数纯MOF材料的禁带宽度较大，仅能吸收紫外光或近紫外光，而紫外光在太阳能中占比不足

5%，限制了对太阳能的利用率；其三，稳定性不足，在光催化分解水的酸性或碱性环境中，MOF材料的配位键易发生断裂，导致晶体结构破坏，降低材料的循环使用性能。

为进一步提升MOF材料的光催化产氢效率，研究者开发了多种改性策略，主要包括以下四类。一是金属离子掺杂，通过引入具有特殊电子结构的金属离子（如Pt、Pd、Ni等）可形成Schottky势垒，促进光生电子-空穴的分离，抑制电子-空穴复合，同时提升表面还原反应的催化活性^[31]，例如Zhang等^[32]在三金属MOF中均匀引入光敏Cd离子和光热Ni离子构建双功能单位点，优化后的 $\text{Ho}_6\text{-Cd}_{0.76}\text{Ni}_{0.24}\text{-NS}$ 在可见光照射下的光催化析氢速率达到 $40.06\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ，420 nm处的表观量子效率高达29.37%，无需额外添加助催化剂和光敏剂即可实现高效产氢，其核心机制在于双金属离子形成的超短电子传输路径显著抑制了电荷载流子重组。二是有机配体功能化，在配体中引入氨基、羟基、羧基等功能性基团或者染料分子伊红Y、香豆素等光敏基团，可增强MOF材料对可见光的吸收能力，同时调控其电子结构^[33]。例如Liu等^[34]通过在Ti基MIL-125型MOF配体上引入不同的官能团(-H和-NH₂)以及染料分子伊红Y构建了一种三配体MOF材料EY/NH₂/H-MIL-125，其中伊红Y用于增强可见光吸收能力，而另外两种官能团可以通过电子推拉效应促进光生电子从配体到金属的转移。三种配体的协同作用可以显著增强复合物的光催化性能。复合材料在可见光下的光催化产氢活性可以达到 $2.15\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ，远高于双配体以及单配体MOF。三是构建MOF基复合材料，将MOF与传统无机半导体（如TiO₂、g-C₃N₄、CdS等）复合，形成异质结结构，利用异质结界面的内建电场促进电荷分离^[35-36]。例如Zhang等^[37]制备了NH₂-MIL-125(Ti)@ZnIn₂S₄/CdS分级串联异质结。具有电子富集的界面可以引起活跃的界面反应，电荷载流子的快速转移和分离，抑制CdS的光腐蚀。ZnIn₂S₄作为连接Ti-MOF和CdS的桥梁，有利于电荷载流子的分离并形成串联异质结。复合物光催化产氢速率达到 $2.367\text{ mmol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 并具有良好的产氢稳定性。四是引入缺陷工程，通过高温处理、控制调节剂的含量（如醋酸、盐酸等），等方式引入氧缺陷、金属位点缺陷或配体缺陷，这些缺陷可作为光生电荷的捕获位点，有效抑制电子-空穴对的复合，提高载流子的利用效率，同时

还能调控MOF材料的能带结构，拓宽其可见光响应范围^[38-39]。例如Ma等^[40]以UiO-66-NH₂为模型，通过控制调节剂乙酸的加入量，引入配体缺陷，证明了适当的结构缺陷显著增强了产氢，将产氢速率从 $9.4\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 提高到 $381.2\text{ }\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

2 辐射技术制备MOF及其复合材料

目前，MOF材料的合成主要采用传统的水热法或溶剂热法。该方法通常将金属盐和有机配体溶解在特定溶剂中，密封于反应釜内，在一定温度（通常为80~220℃）和自生压力下反应数小时至数天，通过结晶过程得到MOF产物。尽管该方法已成功合成了数以万计的MOF结构，但其固有的局限性也日益凸显，成为制约其在光催化等领域大规模应用和性能突破的因素，例如合成过程中高能耗与长耗时，反应条件苛刻，形貌与缺陷控制困难，成本较高，难以实现规模化生产等^[41]。辐射技术为解决MOF材料合成中的问题提供了有效途径。

2.1 辐射技术合成MOF及其复合材料的基本原理及优势

辐射技术可以分为电离辐射和非电离辐射（如图2所示）^[42]，其中电离辐射合成是利用高能电离辐射（如⁶⁰Co源产生的 γ 射线、电子加速器产生的电子束）与反应体系相互作用，在辐射场中，反应体系中的溶剂分子（如H₂O、乙醇、N，N-二甲基甲酰胺等）会被高能射线激发或电离，产生高活性的溶剂化电子（ e_{aq}^- ）、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等自由基以及离子物种^[43]。这些活性物种具有极高的反应活性，能够与金属离子发生相互作用，调控金属离子的还原速率与价态，同时可激活有机配体的官能团，增强其与金属离子的配位反应活性^[44]。电离辐射具有反应条件温和、无需外加还原剂/引发剂、可在整体溶液内均匀成核、易于实现纳米尺度精准调控等优势。通过调控吸收剂量、辐射时间、反应体系pH值、金属离子与配体配比等参数，可实现对MOF材料的形貌、尺寸、晶体结构及孔径分布的精准调控^[45]。以非电离辐射为代表的微波辅助合成法，原理是利用微波对合成反应体系加热，利用高频电磁波（波长1 mm~1 m，频率300 MHz~300 GHz）深入物质内部，而不是依靠介质的热传导效应传递能量，所以通常只需要较短的时间就可以完成整个加热过程^[46]。

辐射技术合成MOF及其复合材料的核心在于利用辐射场产生的高活性物种（如自由基、离子等）调控配体与金属离子的配位反应，以及MOF与功能基底材料的界面相互作用。不同辐射技术的能量传递方式与反应调控机制存在差异，但均遵循“辐射能量吸收-活性物种产生-配位/复合反应启动-产物形成与生长”的基本规律^[47]。目前MOF合成领域常用的辐射技术主要包括 γ 射线辐射、电子束辐射、微波辐射三类，三者在MOF制备场景中各有明确的应用优势与边界，同时存在相应的技术局限。 γ 射线辐射穿透能力极强，能够原位引入可控缺陷、实现MOF及其复合材料的制备，且反应条件温和^[14, 48]。其局限在于辐射源（如⁶⁰Co源）成本较高并且 γ 射线源属于放射性核素，受电离辐射防护与辐射源安全基本标准严格管控，需专属辐射屏蔽场地、核素使用许可与持证操作人员，普通化学实验室无法配置^[42]。电子束辐射的核心优势在于能量集中、反应速率快，可在数分钟内完成MOF合成，能耗远低于传统溶剂热法，可以灵活调节辐照参数以实现MOF结构的改造^[49-50]。但高能电子与物质的碰撞能量传递效率更

高，对MOF有机配体、配位键的辐解破坏比 γ 射线更显著，易导致产物结晶度下降、比表面积降低、孔道坍塌^[51]。微波辐射的优势在于体系加热均匀、升温速率快、反应效率高，可显著缩短MOF合成周期，同时操作简便、成本较低，适用于大多数常规MOF材料的快速合成^[52]。但微波辐射过程中易生成纳米级小粒径MOF产物，大幅提升后续洗涤、固液分离与成型加工的难度，且微波的核心作用为热效应，无法实现常温常压合成，对热不稳定的配体与前驱体体系不适用^[53]。

基于上述独特的反应机制与调控能力，辐射合成技术可以轻松实现多组分的同步复合，将金属纳米粒子、量子点、聚合物等多种功能组分与MOF进行有效集成，制备出具有多功能协同效应的MOF复合材料^[54-56]。辐射场可以在整个反应体系体积内，包括在多孔载体的孔道内部，均匀地产生还原性粒子^[45, 57]。这一特性使得辐射技术特别适配缺陷型、负载型、核壳型等结构复杂的MOF复合材料的可控制备，为功能导向型MOF材料的设计与合成提供了全新的技术路径。

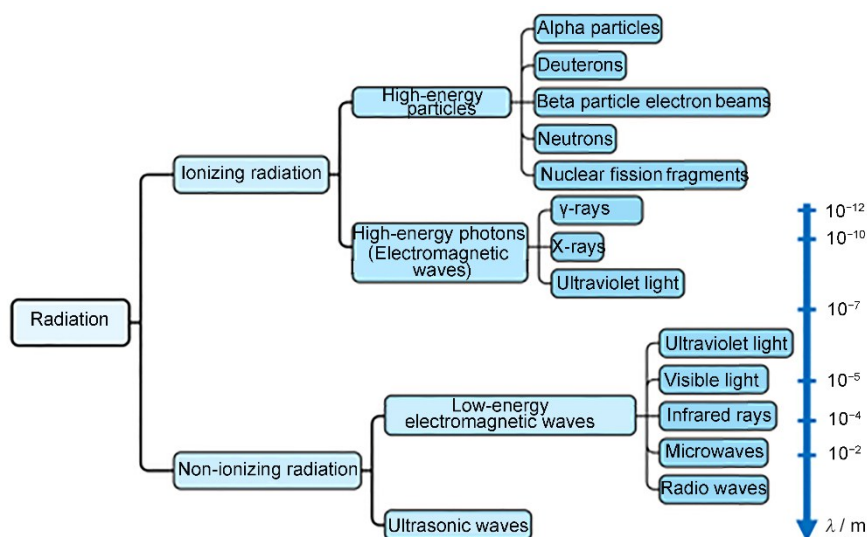


图2 辐射的分类及波长分布示意图
Fig.2 Classification of radiation and schematic diagram of wavelength distribution

2.2 辐射技术合成MOF及其复合材料的优势

与传统MOF制备方法相比，辐射技术具有以下显著优势：一是反应条件温和，辐射合成过程可在常温常压下进行，无需高温高压设备，显著降低能耗与操作难度；二是反应速率高效，高能射线能够快速激发反应体系产生活性物种，加速

金属离子与有机配体的配位组装过程，通常反应时间可缩短至数小时内，远低于传统溶剂热法的反应周期；三是产物调控精准，通过调控辐射参数与反应体系组成，可制备形貌均一、尺寸可控、晶体结构稳定的MOF材料；四是产物纯度优异，辐射诱导反应过程中无需添加额外的催化剂或模板剂，避免了杂质的引入，有利于提升MOF材料

的性能；五是适用范围广泛，辐射技术可适配多种金属-配体系，且便于实现MOF材料的功能化修饰与复合材料的可控制备。以下将结合具体研究案例，系统阐述辐射技术在解决传统制备难题、提升合成效率与调控精度、强化材料稳定性等方面的应用价值。

2.2.1 精准调控界面反应，解决传统改性瓶颈

γ 射线因穿透能力强、作用范围广，是辐射合成与改性MOF材料的常用技术之一。针对传统合成后改性中反应条件苛刻、易破坏母体MOF结构、产物纯度不足等关键问题，Zhang等^[48]创新性地采用 γ 射线后辐射改性策略，将辐射合成、刻蚀与还原过程巧妙融合，在室温常压下直接对HKUST-1母体MOF进行辐照处理，一步构筑HKUST-1@Cu₂O异质结。该策略无需额外引入铜源，Cu₂O相完全源于辐射场对HKUST-1金属节点的选择性刻蚀、还原与重组过程，从源头避免了外源性杂质的引入。结构表征结果显示，辐射后HKUST-1仍保持良好的结晶骨架，同时出现Cu₂O的特征衍射峰，表面原位生长出具有有序晶格条纹的Cu₂O颗粒，且颗粒数量可通过调节吸收剂量调控。性能测试表明，该异质结对4-硝基苯酚还原为4-氨基苯酚的催化速率常数较原始HKUST-1提升近两个数量级，跻身同类催化材料先进行列，理论计算证实Cu₂O的引入是催化性能增强的关键因素。

2.2.2 高效激活合成过程，实现低能耗快速制备

高能电子束辐射因能量集中、作用快速、能耗低等特点，为MOF材料的快速、低能耗合成提供了重要技术路径。Chen等^[44]首次采用1.5 MeV高能电子束辐射激活MOF合成，以ZIF-8为模型体系，在室温常压条件下仅需数分钟即可完成合成过程，能耗较传统溶剂热法降低两个数量级。通过调控吸收剂量，电子束不仅能激活ZIF-8的配位组装反应，还能对产物进行适度刻蚀，在ZIF-8表面原位形成等级孔结构和高结晶度ZnO纳米颗粒，成功构筑ZIF-8@ZnO异质结。该异质结材料在有机染料光催化降解领域展现出良好应用潜力，验证了电子束辐射在MOF异质结快速构筑中的可行性，为低能耗制备功能导向型MOF复合材料提供了新策略。

2.2.3 原位引入可控缺陷，精准调控材料结构与性能

γ 射线可在MOF的原位合成过程中精准引入可控缺陷，解决传统后处理法引入缺陷时易破坏

晶体结构的难题。例如，Chen等^[14]首次采用工业钴源 γ 射线辐照技术，实现富缺陷且高结晶度ZIF-7框架材料的原位一步合成。前驱体溶液经剂量率为30 Gy/min的 γ 射线照射后即可获得高结晶度ZIF-7，同时辐射作用可原位刻蚀ZIF-7骨架，引入-NH和-OH无序缺陷并形成等级孔结构（如图3所示）。通过调节吸收剂量可精准调控材料的缺陷程度，粉末衍射、固体核磁等表征证实了缺陷的存在形式与含量。性能上，辐射合成的富缺陷ZIF-7对二氧化碳的吸附量和亨利系数较传统溶剂热合成产品提升1~2倍，显著增强了吸附传质性能，为高结晶度缺陷MOF的合成提供了全新路径。

ZIF-7内部的球形笼由6个具有高空间位阻的苯并咪唑构成，导致孔径狭窄，严重阻碍气体分子渗透。用体积更小的咪唑替代苯并咪唑可降低空间位阻，扩大孔径动态尺寸，从而提升气体筛分能力。为进一步优化ZIF-7的孔径尺寸与筛分性能，该团队基于辐射技术的优势，设计合成混合配体ZIF-7材料。将Zn(NO₃)₂/咪唑/苯并咪唑/DMF混合溶液在环境条件下接受⁶⁰Co γ 射线辐照（累计吸收剂量50 kGy，剂量率30 Gy/min），成功制备多元混合配体MOF材料^[16]。该材料中咪唑的掺杂量可达常规溶剂热法的两倍，显著提升了材料的多孔特性与尺寸筛分能力。这一研究为高结晶度缺陷MOF及多元配体MOF的精准合成提供了全新技术路径。

2.2.4 提升材料稳定性，拓展复杂环境应用场景

Cui等^[58]基于辐射技术的优势，通过 γ 射线在超高分子量聚乙烯基材界面均匀引入密度可调的成核点，再通过调控配体与金属离子的比例，实现富含缺陷的连续UiO-66-NH₂层的原位生长，成功制备出富含缺陷的UiO-66-NH₂杂化膜(DUUM)。结构与性能表征结果显示，该复合膜具备优异的海水稳定性。PXRD图谱证实，DUUM膜在天然海水中浸泡40 d后，UiO-66-NH₂的结晶性仍保持完好；随着浸泡时间延长，膜的MOF负载量仅从质量百分数为7.20%微降至7.05%，进一步印证了其在天然海水中的结构稳定性。拉伸性能测试表明，浸泡40 d后基材的力学强度仍维持在较高水平，良好的机械性能赋予DUUM膜应对真实海水中湍流环境的能力。

为拓展该复合膜在辐射相关复杂环境中的应用，进一步探究了其辐射稳定性。辐照后样品的PXRD图谱与辐照前几乎完全一致，结合MOF负

载量的微小波动及拉伸强度的稳定保持，充分证实了DUUM膜突出的辐射稳定性（图4），该研究

为MOF基复合材料在核废水处理、辐射环境修复等复杂场景中的应用奠定了基础。

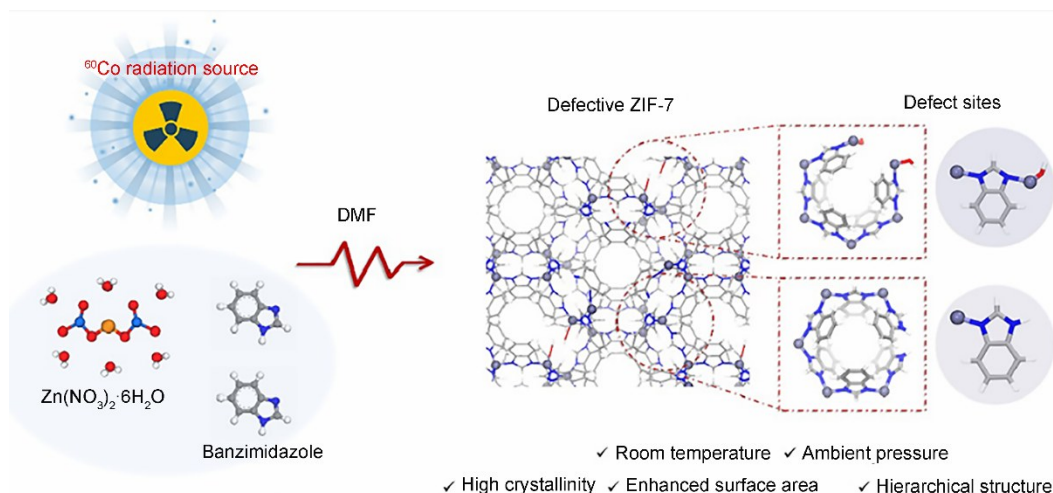


图3 缺陷ZIF-7和缺陷位点合成图(Zn,冰蓝色;C,灰色;N,蓝色;O,红色;H,白色)^[14](彩色见网络版)

Fig.3 Synthesis process diagram of defective ZIF-7 and defect sites (Zn, ice blue; C, gray; N, blue; O, red; H, white)^[14] (color online)

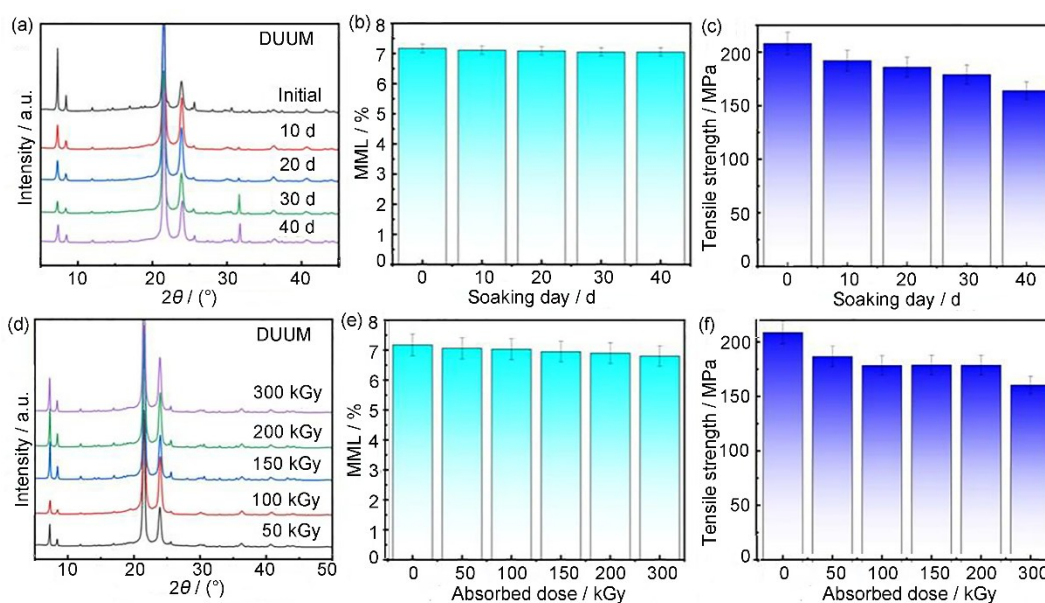


图4 DUUM膜在天然海水中浸泡(a~c)以及(d~f) γ 辐照后的XRD谱图、MOF负载量(MML)和力学性能变化^[58]

Fig.4 XRD spectra, changes in MOF mass loading (MML) and mechanical properties of DUUM with (a~c) soaking in natural seawater; (d~f) γ irradiation^[58]

3 辐射技术用于MOF基光解水产氢催化剂的制备

尽管辐射技术在材料科学领域应用广泛，但其在MOF基光解水制氢催化剂中的应用目前仍较为有限，相关研究主要集中在MOF光催化剂与MOF基复合材料光催化剂的性能探索。

3.1 辐射技术在MOF光解水制氢催化剂制备中的应用

辐射技术合成的单一MOF材料在光催化产氢领域已展现出潜在应用价值。例如Wu等^[19]采用微波辅助合成法成功制备了一种可溶性的卟啉MOF，记为S-Al-PMOF，相比于传统水热法合成

Bulk-Al-PMOF 需要 180 °C 反应 16 h, 微波辅助合成法只需 140 °C 反应 30 min, 更加简单高效。相较于 Bulk-Al-PMOF, S-Al-PMOF 具有更高的电荷分离效率, 更小的电荷转移电阻以及更强的还原能力, 使其光催化产氢速率 (0.224 mmol/(g·h)), 约为 Bulk-Al-PMOF 活性的 14 倍。

3.2 辐射技术在 MOF 基复合材料光催化剂制备中的应用

与单一 MOF 材料相比, 辐射技术合成的 MOF 复合材料因具有异质结构, 光催化产氢性能更为优异, 是当前该领域的研究重点。例如 Tai 等^[59]针对传统光催化制氢材料 (如 CdS) 存在光生载流子复合快、稳定性差的问题, 以及 MOF 衍生材料需高温煅烧/刻蚀去除模板的复杂工艺, 提出利用 γ 射线辐照技术, 以 MIL-125 为前驱体, 通过调节吸收剂量控制结构演变, 制备具有核-壳 (MIL-125/TiO₂/Pt/CdS) 或空心结构 (TiO₂/Pt/CdS) 的复合光催化剂, 实现高效可见光催化制氢。核-壳结构的 MIL-125/TiO₂/Pt/CdS 因保留部分 MIL-125, 比表面积 (799 m²/g) 高于空心结构 (652 m²/g), 且 CdS、TiO₂、Pt 紧密接触促进载流子分离, 产氢速率达 2.98 mmol/(g·h), 为纯 CdS 的 7.9 倍。

另一项研究中 Tai 等^[15]采用两步法在 ⁶⁰Co γ 辐射场中以 76.4 Gy/min 的剂量率辐照 6 h 成功制备 CdS/Pt/MIL-125 纳米复合材料, Pt 纳米颗粒 (2~5 nm) 均匀分散于 MIL-125 内部, CdS 纳米颗粒

(约 9 nm) 分布于表面, 形成具有有效空间分离的有序介孔结构 (图 5)。该复合材料展现出优异的可见光催化产氢性能, 最高产氢速率达 6.78 mmol/(g·h), 分别是 CdS/MIL-125 的 7.3 倍和 Pt/CdS/MIL-125 的 4.4 倍, 表观量子效率为 7.3%。循环实验表明该复合材料具有良好稳定性, 经 5 次循环后活性无明显衰减。MOF 复合材料性能增强机制源于三元组分协同作用: MIL-125 抑制纳米颗粒团聚并促进传质, Pt 作为电子陷阱加速载流子分离, CdS 提供可见光吸收能力, 三者形成的异质结构有效抑制光生电子-空穴复合。 γ 射线辐照技术无需化学还原剂和表面活性剂, 可制备表面清洁的纳米颗粒, 为高效光催化剂的绿色合成提供了新途径。

Devarayapalli 等^[17]通过微波辐照法, 将 ZIF-67 均匀分散于 g-C₃N₄ 纳米片表面, 形成 g-C₃N₄/ZIF-67 异质结复合材料, 产氢速率为 0.416 mmol/(g·h), 是裸 g-C₃N₄ 的 3.84 倍。该方法通过内加热模式实现快速反应, 短时间内即可完成两种组分的复合, 显著提升合成效率, 同时, 微波加热的均匀性确保 ZIF-67 以菱形十二面体结构均匀分散于 g-C₃N₄ 表面, 形成界面结合紧密的异质结, 有效保留了两种材料的本征结构与活性。此外, 该合成工艺操作简便、可控性强, 无需复杂条件即可获得高纯度复合材料, 其良好的结构特性为电荷分离效率提升、活性位点暴露及后续光催化制氢性能强化奠定了关键基础。

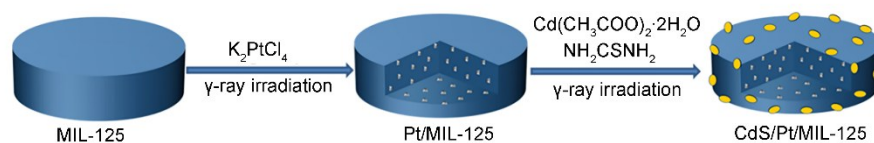


图5 CdS/Pt/MIL-125 纳米复合材料使用 γ 射线辐照的制备过程^[15]
Fig.5 Synthesis process for CdS/Pt/MIL-125 nanocomposites using γ -ray irradiation^[15]

此外, 辐射诱导合成的 MOF/聚合物复合材料也表现出优异的光催化性能。Liu 等^[18]采用共辐射接枝法在聚合物基材表面引入了均匀且分布可调的活性位点, 从而构建了富含晶格缺陷的大尺寸连续 Zr 基水稳定 MOF 膜。如图 6 所示, 首先通过共辐照接枝法将马来酸酐接枝于聚丙烯无纺布表面, 然后羧基化处理聚丙烯无纺布基底 (PM)。为增强 PM 基底在 MOF 前驱体溶液中的竞争力, 采用金属离子预锚定策略, 引入 ZrCl₄ 制备金属层。

随后通过溶剂热方法可控生长含缺陷的 UiO-66-NH₂ 膜 (UNPM), 在其腔中引入 Pt 纳米颗粒 (NPs) 后得到 Pt@UNPM 膜。在此基础上, 通过调控 K₂PtCl₄ 的光还原时间调节膜表面的 Pt 负载量, 最终成功合成了微量 Pt 同时掺杂于 UiO-66-NH₂ 骨架内与膜表面的复合 MOF 膜 (Pt@UNPM/Pt)。MOF 层与柔性聚合物基底紧密结合具有优异的柔性和可拓展性。UiO-66-NH₂ 优异的水热稳定性结合聚合物基底的机械稳定性协同提高了 MOF 膜的

回收和重复使用性能。所开发的MOF膜光催化剂累计循环产氢寿命达600 h，且反应后催化剂的晶体结构和表面形貌保持完好，600 h反应后材料损失仅为7.11%，具有显著的长寿命特性，为光解水制氢催化剂在真实环境中的应用提供了兼具稳定性、实用性与经济性的可行解决方案。

综上，辐射技术制备MOF基光解水产氢催化剂的主要合成思路可分为两类：一是辐射直接合成法，即利用 γ 射线、微波等辐射技术直接激活金属离子与有机配体的配位反应，制备单一MOF光催化剂，通过调控辐射参数优化MOF的晶体结构

与光催化性能；二是辐射诱导复合合成法，即利用辐射技术在MOF骨架中原位负载金属纳米颗粒、半导体等功能组分，或与聚合物、传统半导体复合，构筑MOF基异质结复合材料，实现各组分的协同作用，提升光催化产氢效率。对应的材料种类主要包括：单一MOF光催化剂、MOF/金属纳米颗粒复合材料、MOF/聚合物复合材料和MOF/半导体复合材料。这些材料均通过辐射技术实现高效制备，且在光解水制氢领域展现出优异的性能，为新型光催化剂的开发提供了新路径。

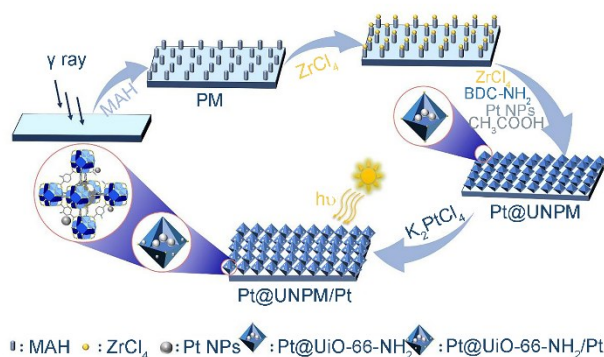


图6 Pt@UNPM/Pt膜的制备过程示意图^[18]

Fig.6 A schematic representation of the preparation process for the Pt@UNPM/Pt^[18]

4 结论与展望

面对全球性的能源与环境挑战，利用太阳能光催化分解水制氢是实现可持续发展的理想路径。MOF材料以其结构的多样性和可设计性，已成为该领域最具潜力的候选材料之一。然而，传统合成方法在能耗、效率、结构精细调控等方面的固有缺陷，限制了MOF基光催化剂性能的飞跃。将辐射技术应用于MOF基光催化产氢材料的制备已经凸显出其在MOF结构的精准调控的优势。尽管前景光明，但辐射技术制备MOF基光催化剂中仍存在以下关键科学问题有待解决：辐射与MOF相互作用机理的未知性；MOF在辐射环境下的长期稳定性；辐射工艺参数的精确控制与优化以及辐射源的可及性与大规模应用的可行性等。

相信通过未来深入的研究以及辐射技术、晶态多孔材料与光催化领域的进一步交叉融合，辐射技术在MOF基光催化剂开发中的优势将会得到更加充分的发挥。一方面，借助多学科交叉的技术手段，如原位表征技术与理论计算相结合，有望系统阐明辐射与MOF材料的相互作用机理，揭

示辐射诱导MOF结构演变的内在规律，为解决辐射环境下MOF材料的长期稳定性问题提供理论支撑。另一方面，通过持续优化辐射工艺参数、开发低成本且易规模化的辐射源技术，能够突破辐射制备技术的工业化应用瓶颈，推动高效、稳定的MOF基光催化材料实现量产。此外，依托辐射技术对MOF结构的精准调控能力，可进一步构建多尺度、多功能的MOF基异质结光催化体系，拓展材料的光响应范围，提升光生载流子分离效率，助力突破太阳能制氢效率的现有阈值。为高效光催化剂的开发提供坚实的理论基础和更广阔的应用前景，推动太阳能光催化分解水制氢技术的产业化进程。

作者贡献声明 邓鹏颀负责研究课题的监督与指导、构思框架的提出；张依帆负责研究资金获取、论文的审阅与修订；刘诗涵负责资料收集和论文撰写；郭正纲、王兴兴、田坤遥负责资料收集和撰写指导。全体作者均对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- Zhou P, Navid I A, Ma Y, *et al.* Solar-to-hydrogen efficiency of more than 9% in photocatalytic water splitting[J]. *Nature*, 2023, **613**(7942): 66-70. DOI: 10.1038/s41586-022-05399-1.
- Nishiyama H, Yamada T, Nakabayashi M, *et al.* Photocatalytic solar hydrogen production from water on a 100 m² scale[J]. *Nature*, 2021, **598**(7880): 304-307. DOI: 10.1038/s41586-021-03907-3.
- Teng J, Li W, Wei Z, *et al.* Coupling photocatalytic hydrogen production with key oxidation reactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(50): e202416039. DOI: 10.1002/anie.202416039.
- Lyu H, Hisatomi T, Goto Y, *et al.* An Al-doped SrTiO₃ photocatalyst maintaining sunlight-driven overall water splitting activity for over 1000 h of constant illumination [J]. *Chemical Science*, 2019, **10**(11): 3196-3201. DOI: 10.1039/C8SC05757E.
- Xu J, Fu C, Zhu Q, *et al.* Bridging copper-oxygen-titanium bonds for methanol photoreforming to hydrogen on zero-dimensional/two-dimensional Cu_xO/TiO₂ heterojunctions[J]. *ACS Nano*, 2025, **19**(28): 26065-26074. DOI: 10.1021/acsnano.5c06798.
- Xu H, Yang S, Ma X, *et al.* Unveiling charge-separation dynamics in CdS/Metal-organic framework composites for enhanced photocatalysis[J]. *ACS Catalysis*, 2018, **8** (12): 11615-11621. DOI: 10.1021/acscatal.8b03233.
- Liu S, Zhang Y, Wang M, *et al.* A near-perfect Pt cocatalyst with a spatially oriented distribution of Pt²⁺/Pt⁰ for photocatalytic water splitting[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(44): e08693. DOI: 10.1002/adma.202508693.
- Sun K, Qian Y, Jiang H. Metal-organic frameworks for photocatalytic water splitting and CO₂ reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, **62**(15): e202217565. DOI: 10.1002/anie.202217565.
- Nguyen H L. Metal-organic frameworks can photocatalytically split water—why not? [J]. *Advanced Materials*, 2022, **34**(20): 2200465. DOI: 10.1002/adma.202200465.
- 张泽宇, 于德梅, 何刚. 金属有机框架材料的制备及应用研究进展[J]. *精细化工*, 2025, **42**(8): 1670-1683. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240685.
ZHANG Zeyu, YU Demei, HE Gang. Research progress on preparation and application of metal-organic frameworks[J]. *Fine Chemical*, 2025, **42**(8): 1670-1683. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240685.
- 王月, 吴翼茜, 王茜, 等. 有机多孔材料的辐射化学研究进展[J]. *核化学与放射化学*, 2025, **47**(4): 380-396. DOI: 10.7538/hhx.2025.47.04.0380.
WANG Yue, WU Yiqian, WANG Qian, *et al.* Research progress in radiation chemistry of organic porous materials[J]. *Journal of Nuclear and Radiochemistry*, 2025, **47**(4): 380-396. DOI: 10.7538/hhx.2025.47.04.0380.
- 郭正纲, 田坤遥, 郑红星, 等. 辐射诱导有机-无机杂化材料的制备与性能研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2025, **43**(5): 050101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0047.
GUO Zhenggang, TIAN Kunyao, ZHENG Hongxing, *et al.* Research progress on the preparation and performance of radiation-induced organicoorganic hybrid materials [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2025, **43**(5): 050101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2025-0047.
- 刘泽鹏, 蒙宇, 李林繁, 等. 金属有机框架材料(MOFs)的电子束辐射稳定性[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
LIU Zepeng, MENG Yu, LI Linfan, *et al.* Electron beam radiation stability of metal-organic frameworks[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.
- Chen J, Zhang M, Shu J, *et al.* Radiation-induced De novo defects in metal-organic frameworks boost CO₂ sorption[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(43): 23651-23658. DOI: 10.1021/jacs.3c07778.
- Tai C, Liu H, Hu Y. Fabrication of CdS/Pt/MIL-125 with effective spatial separation for improved visible-light catalytic H₂ evolution using γ -ray irradiation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(49): 18196-18205. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06598.
- Chen J, Li C, Ding X, *et al.* Gamma ray radiation promotes linker mixing in multivariate metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **137**(39): e202505957. DOI: 10.1002/ange.202505957.
- Devarayapalli K C, Vattikuti S V P, Sreekanth T V M, *et al.* Hydrogen production and photocatalytic activity of g-C₃N₄/Co - MOF (ZIF - 67) nanocomposite under visible light irradiation[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2020, **34**(3): e5376. DOI: 10.1002/aoc.5376.

- 18 Liu S, Huang Y, Cui S, *et al.* Efficient and ultra-stable Zr-MOF membranes for photocatalysis: synergistic influence of Pt and lattice defects[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **145**: 129-138. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2025.06.076.
- 19 吴浅耶, 张晨曦, 孙康, 等. 一种可溶性卟啉 MOF 的微波辅助合成及其光催化性能[J]. *化学学报*, 2020, **78**(7): 688-694. DOI: 10.6023/A20050141.
- WU Qianye, ZHANG Chenxi, SUN Kang, *et al.* Microwave-assisted synthesis and photocatalytic performance of a soluble porphyrinic MOF[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, **78**(7): 688-694. DOI: 10.6023/A20050141.
- 20 肖娟定, 李丹丹, 江海龙. 金属有机框架材料在光催化中的应用[J]. *中国科学: 化学*, 2018, **48**(9): 1058-1075. DOI: 10.1360/N032018-00035.
- XIAO Juanding, LI Dandan, JIANG Hailong. Metal-organic frameworks for photocatalysis[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2018, **48**(9): 1058-1075. DOI: 10.1360/N032018-00035.
- 21 Zhang T, Lin W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43**(16): 5982-5993. DOI: 10.1039/C4CS00103F.
- 22 Syzgantseva M A, Ireland C P, Ebrahim F M, *et al.* Metal substitution as the method of modifying electronic structure of metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(15): 6271-6278. DOI: 10.1021/jacs.8b13667.
- 23 Qi S, Zhu K, Xu T, *et al.* Water-stable high-entropy metal-organic framework nanosheets for photocatalytic hydrogen production[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(26): 2403328. DOI: 10.1002/adma.202403328.
- 24 Wang W, Chen D, Li F, *et al.* Metal-organic-framework-based materials as platforms for energy applications[J]. *Chem*, 2024, **10**(1): 86-133. DOI: 10.1016/j.chempr.2023.09.009.
- 25 Verma P, Singh R V, Banerjee A M, *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen generation using UiO-66(Zr) MOF with tailored modifications: a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2025, **107**: 569-585. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2024.04.193.
- 26 Yang S, Li X, Zeng G, *et al.* Materials institute lavoisier (MIL) based materials for photocatalytic applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, **438**: 213874. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213874.
- 27 Li Y, Jin Z, Zhao T. Performance of ZIF-67 - Derived fold polyhedrons for enhanced photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **382**: 123051. DOI: 10.1016/j.cej.2019.123051.
- 28 Zhou J, Zhao J, Liu R. Defect engineering of zeolite imidazole framework derived ZnS nanosheets towards enhanced visible light driven photocatalytic hydrogen production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **278**: 119265. DOI: 10.1016/j.apcatb.2020.119265.
- 29 Guo Y, Xue T, Kuang J, *et al.* Ligand conjugation - induced microenvironment modulation in defective metal-organic framework promotes photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025: e22083. DOI: 10.1002/adfm.202522083.
- 30 Zhu B, Zou R, Xu Q. Metal-organic framework based catalysts for hydrogen evolution[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(24): 1801193. DOI: 10.1002/aenm.201801193.
- 31 Xiao J, Shang Q, Xiong Y, *et al.* Boosting photocatalytic hydrogen production of a metal-organic framework decorated with platinum nanoparticles: the platinum location matters[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, **55**(32): 9389-9393. DOI: 10.1002/anie.201603990.
- 32 Zhang S, Lu L, Jiang J, *et al.* Organizing photosensitive and photothermal single-sites uniformly in a trimetallic metal-organic framework for efficient photocatalytic hydrogen evolution[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(26): 2403464. DOI: 10.1002/adma.202403464.
- 33 Wang S, Ai Z, Niu X, *et al.* Linker engineering of sandwich-structured metal-organic framework composites for optimized photocatalytic H₂ production[J]. *Advanced Materials*, 2023, **35**(39): 2302512. DOI: 10.1002/adma.202302512.
- 34 Liu Y, Xin X, Shi Y, *et al.* Three-ligand Ti-MOFs for high-efficient photocatalytic H₂ evolution[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, **482**: 149193. DOI: 10.1016/j.cej.2024.149193.
- 35 Meng X, Sheng J, Tang H, *et al.* Metal-organic framework as nanoreactors to co-incorporate carbon nanodots and CdS quantum dots into the pores for improved H₂ evolution without noble-metal cocatalyst[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 340-346. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.11.018.
- 36 Zhou G, Wu M, Xing Q, *et al.* Synthesis and characterizations of metal-free semiconductor/MOFs

- with good stability and high photocatalytic activity for H₂ evolution: A novel Z-scheme heterostructured photocatalyst formed by covalent bonds[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **220**: 607-614. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.08.086.
- 37 Zhang S, Du M, Xing Z, *et al.* Defect-rich and electron-rich mesoporous Ti-MOFs based NH₂-MIL-125(Ti)@ZnIn₂S₄/CdS hierarchical tandem heterojunctions with improved charge separation and enhanced solar-driven photocatalytic performance[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **262**: 118202. DOI: 10.1016/j.apcatb.2019.118202.
- 38 Vos A D, Hendrickx K, Voort P V D, *et al.* Missing linkers: an alternative pathway to UiO-66 electronic structure engineering[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, **29** (7): 3006-3019. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05444.
- 39 DeStefano M R, Islamoglu T, Garibay S J, *et al.* Room-temperature synthesis of UiO-66 and thermal modulation of densities of defect sites[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, **29**(3): 1357-1361. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b05115.
- 40 Ma X, Wang L, Zhang Q, *et al.* Switching on the photocatalysis of metal-organic frameworks by engineering structural defects[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(35): 12175-12179. DOI: 10.1002/anie.201907074.
- 41 Qian Y, Zhang F, Pang H. A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: synthesis and applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31** (37): 2104231. DOI: 10.1002/adfm.202104231.
- 42 林廷睿, 彭静, 翟茂林. 钴-60 源与辐射技术[J]. *大学化学*, 2019, **34**(9): 13-20. DOI: 10.3866/PKU.DXHX201905001.
- LIN Tingrui, PENG Jing, ZHAI Maolin. ⁶⁰Co γ ray source and radiation technology[J]. *University Chemistry*, 2019, **34**(9): 13-20. DOI: 10.3866/PKU.DXHX201905001.
- 43 Ahmed A, Boyle E C, Kottke P A, *et al.* Radiolytic redox interplay defines nanomaterial synthesis in liquids[J]. *Science Advances*, 2021, **7**(51): eabj8751. DOI: 10.1126/sciadv.abj8751.
- 44 Chen J, Zhang M, Zhang S, *et al.* Metal-organic framework@metal oxide heterostructures induced by electron-beam radiation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, **61**(47): e202212532. DOI: 10.1002/anie.202212532.
- 45 Zhang Z, Cui X L, Yuan W, *et al.* Encapsulating surface-clean metal nanoparticles inside metal-organic frameworks for enhanced catalysis using a novel γ -ray radiation approach[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2018, **5**(1): 29-38. DOI: 10.1039/C7QI00577F.
- 46 张万珍, 占传威, 时双琴, 等. 微波法制备MOFs的研究进展[J]. *应用化工*, 2022, **51**(5): 1485-1489. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20220322.009.
- ZHANG Wanzhen, ZHAN Chuanwei, SHI Shuangqin, *et al.* Research progress on preparation of MOFs by microwave method[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, **51**(5): 1485-1489. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.20220322.009.
- 47 Islam M, Ahmed M S, Yun S, *et al.* Harnessing radiation for nanotechnology: a comprehensive review of techniques, innovations, and application[J]. *Nanomaterials*, 2024, **14**(24): 2051. DOI: 10.3390/nano14242051.
- 48 Zhang M, Chen J, Zhao X, *et al.* A MOF@metal oxide heterostructure induced by post-synthetic gamma-ray irradiation for catalytic reduction[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, **63**(27): e202405213. DOI: 10.1002/anie.202405213.
- 49 Ni Q, Zhang M, Tang B, *et al.* Rapid synthesis of carbon quantum dot-integrated metal-organic framework nanosheets via electron beam irradiation for selective 5-hydroxymethylfurfural electrooxidation[J]. *Advanced Powder Materials*, 2025, **4**(2): 100267. DOI: 10.1016/j.apmate.2025.100267.
- 50 Chen C, Zhang Y, Hu C, *et al.* Scalable upgrading metal-organic frameworks through ambient and controllable electron-beam irradiation for CO₂ capture and conversion [J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **363**: 132270. DOI: 10.1016/j.seppur.2025.132270.
- 51 Xu X, Xia L, Zheng C, *et al.* Unravelling nonclassical beam damage mechanisms in metal-organic frameworks by low-dose electron microscopy[J]. *Nature Communications*, 2025, **16**(1): 261. DOI: 10.1038/s41467-024-55632-w.
- 52 Jiang B, Wang H, Zhang Y, *et al.* Microwave-assisted synthesis of Zr-based metal-organic frameworks and metal-organic cages[J]. *Polyhedron*, 2023, **243**: 116569. DOI: 10.1016/j.poly.2023.116569.
- 53 Chakraborty D, Yurdusen A, Mouchaham G, *et al.* Large-scale production of metal-organic frameworks[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(43): 2309089. DOI:10.1002/adfm.202309089.

- 54 高健, 柳美华, 魏巍, 等. 基于辐射接枝基底的宏尺寸 UiO-66-S 膜制备及其对代血浆中汞离子的清除[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030203.
GAO Jian, LIU Meihua, WEI Wei, *et al.* Preparation of large-size UiO-66-S films based on radiation grafted substrates and its mercury ion-removal performance in artificial plasma[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(3): 030203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.030203.
- 55 张金, 张洋林, 刘坤, 等. 巯基乙酸修饰的硫化镉量子点/聚醋酸乙烯酯凝胶指纹膜的辐射构建及其显现性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(4): 040201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0028.
ZHANG Jin, ZHANG Yanglin, LIU Kun, *et al.* Radiation construction and display performance of a thioglycolic acid-modified cadmium sulfide quantum dots/polyvinyl acetate gel fingerprint film[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(4): 040201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0028.
- 56 王兴兴, 崔帅川, 黄一凡, 等. 辐射诱导 Zn(bdc)(dabco)_{0.5} 膜的制备及其轻烃吸附性能[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0095.
WANG Xingxing, CUI Shuaichuan, Huang Yifan, *et al.* Radiation-induced preparation of Zn(bdc)(dabco)_{0.5} membrane and its light hydrocarbon adsorption performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0095.
- 57 付婵丽, 王智俊, 刘坤, 等. 纳米氧化物@微晶纤维素的辐射制备及其对三氯乙酸的吸附去除[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(4): 040204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0089.
FU Lili, WANG Zhijun, LIU Kun, *et al.* Radiation preparation of nano-oxide@microcrystalline cellulose and its adsorption and removal of trichloroacetic acid[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(4): 040204. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0089.
- 58 Cui S, Wang X, Huang Y, *et al.* Preparation of defective and stable MOF membrane for enhanced uranium extraction from seawater[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, **717**: 136806. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2025.136806.
- 59 Tai C, Liu H, Hu Y. Fabrication for improved photocatalytic H₂ production using γ -ray irradiation: yolk-shell and hollow structures derived from Mil-125[J]. Chinese Journal of Chemical Physics (In China), 2023, **36** (3): 329-345. DOI: 10.1063/1674-0068/cjcp2104074.