

电离辐射诱导金属有机框架的合成和功能化研究进展

陈俊畅 李春杨 毛选之 张明星 王旻凹

(苏州大学放射医学与辐射防护国家重点实验室 放射医学及交叉研究院(RAD-X))

江苏省高等学校医学协同创新中心 苏州 215123)

摘要 金属有机框架(MOFs)主要由水热/溶剂热法合成,其反应过程涉及高温、高压、长时间和高能耗。尽管传统水热/溶剂热合成的MOFs具有高结晶性,但其内部的孔结构单一,且具有有限的或缺乏特异性的功能结构,极大限制其本征性能的提升和应用领域的拓展。因此,高效绿色合成具有高性能的功能MOFs仍具有挑战性。电离辐射技术凭借其独特的活化机制与刻蚀效应,在晶态多孔材料的高效合成和功能化方面展现出重要作用。本文概述了近年来基于电离辐射技术的MOFs合成与功能化的研究进展,重点涵盖伽马射线与电子束辅助的原位合成策略,包括富缺陷MOFs及其异质结构的构建;同时介绍基于伽马射线与电子束的后辐射改性方法,用于制备功能化MOFs并探讨其应用。

关键词 金属有机框架, 电离辐射技术, 辐射合成, 辐射改性

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0019

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0019

引用该文:

陈俊畅,李春杨,毛选之,等. 电离辐射诱导金属有机框架的合成和功能化研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021501. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0019.

CHEN Junchang, LI Chunyang, MAO Xuanchi, *et al.* Research progress on synthesis and functionalization of metal-organic frameworks induced by ionizing radiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021501. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0019.



基金资助: 国家自然科学基金(22425061, 22227809, 12305397)、江苏省自然科学基金(BK20230511, BK20250782)、国家博士后创新人才计划(BX20240247)、苏州市基础研究项目(SJC2023001)、中国博士后科学基金(2024M762298)和新基石科学基金会所设立的科学探索奖

第一作者: 陈俊畅,男,1996年出生,2024年于苏州大学获得理学博士学位,博士后,从事辐射化学合成工作

通信作者: 王旻凹,教授,博士生导师, E-mail: shuaowang@suda.edu.cn; 张明星,副教授,硕士生导师, E-mail: zhangmx10@lzu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-01-28; 修回 2026-03-10

Supported by National Natural Science Foundation of China (22425061, 22227809, 12305397), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20230511, BK20250782), the fellowship of China National Post-doctoral Program for Innovative Talents (BX20240247), Suzhou Fundamental Research Project (SJC2023001), China National Postdoctoral Science Foundation (2024M762298), and the New Cornerstone Science Foundation through the XPLOERER PRIZE

First author: CHEN Junchang (male) was born in 1996, and obtained his doctoral degree from Soochow University in 2024. Now he is a post-doctoral at Soochow University, focusing on radiation-induced synthesis

Corresponding author: WANG Shuaowang, professor, doctoral supervisor, E-mail: shuaowang@suda.edu.cn; ZHANG Mingxing, associate professor, master's supervisor, E-mail: zhangmx10@lzu.edu.cn

Received 28 January 2026; accepted 10 March 2026

Research progress on synthesis and functionalization of metal-organic frameworks induced by ionizing radiation

CHEN Junchang LI Chunyang MAO Xuanzhi ZHANG Mingxing WANG Shuao

(State Key Laboratory of Radiation Medicine and Protection, School for Radiological and Interdisciplinary Sciences (RAD-X) and Collaborative Innovation Center of Radiation Medicine of Jiangsu Higher Education Institutions, Soochow University, Suzhou 215123, China)

ABSTRACT Metal-organic frameworks (MOFs) are mainly synthesized via hydrothermal/solvothermal methods, which involve high temperature, high pressure, long time, and high energy consumption in the reaction process. Although traditionally synthesized MOFs exhibit high crystallinity, their pore structures are monotonous and lack specific functional groups, severely limiting the enhancement of intrinsic properties and the expansion of application domains. Consequently, the efficient and green synthesis of high-performance functional MOFs remains challenging. Ionizing radiation technology plays a key role in the efficient synthesis and functionalization of crystalline porous materials, leveraging its unique activation and etching effects. This review summarizes recent research on the ionizing radiation-based synthesis and functionalization of MOFs, covering in-situ gamma ray/electron beam radiation-assisted strategies for constructing defect-rich MOFs and heterostructures, as well as post-radiation modification methods for preparing functionalized MOFs and their subsequent applications.

KEYWORDS Metal-organic frameworks, Ionizing radiation technology, Radiation synthesis, Radiation modification

CLC TL13

2025 年度诺贝尔化学奖授予 Susumu Kitagawa、Richard Robson 和 Omar M. Yaghi 三位科学家，以表彰其在金属有机框架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 开发领域的贡献^[1-3]。MOFs 是一类由金属离子或金属簇与有机配体通过配位键自组装形成的具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[4]。在设计 and 构筑 MOFs 框架，依据网格化学理论，以金属离子或离子簇为节点，有机配体为连接体，进行有序配位自组装。相比于传统的无机多孔材料和有机聚合物材料，MOFs 具有极高的比表面积和孔隙率、优异的结晶性、结构可设计性和易于功能化等特点。基于金属离子、离子簇和有机配体的多样性，研究者们已经合成出上万种 MOFs，其不仅在气体存储、分离纯化、吸附和催化领域得到广泛应用，也在能源、生物、医药、探测和传感等领域具有良好的应用前景。

电离辐射技术，作为核技术的重要组成部分，具有高科技、高效能和高质量等特征，已被广泛应用于生产加工、环境治理、诊断治疗、探伤、安检、育种、灭菌消毒等领域。电离辐射是一类特殊的能量形式，作用于物质体系时，主要通过非弹性散射或康普顿效应等物理过程转移能量，

使与之作用的分子发生电离或进入激发态；进一步发生解离或离子分子反应等，产生瞬态活性物种，引发或促进化学反应。相比于传统的热活化，电离辐射诱发的化学过程具有独特的供能模式和反应路径，能够实现在室温常压下活化反应体系、原位创造和调控体系的氧化/还原氛围、产生辐射刻蚀等效应。过去几十年内，利用电离辐射技术，已成功制备大量无机纳米材料^[5-6]和有机聚合物^[7]。近几年，学者再次将电离辐射技术与多孔材料交叉，成功合成或功能化一系列晶态多孔材料^[8-10]，包括共价有机框架^[11-12]、MOFs^[13-14]、无机沸石^[15-16]以及它们的衍生物^[17-18]。本综述在介绍金属有机框架及其合成方法和功能化的基础上，重点概述了近五年来基于电离辐射技术的 MOFs 合成与功能化。

1 金属有机框架合成与功能化

1.1 金属有机框架合成

MOFs 作为一类新型晶态多孔材料，其独特的结构与性能高度依赖于合成方法。合成方法学的创新，也拓宽 MOFs 的设计边界与应用前景。传统

水热/溶剂热法是合成MOFs的主要手段，通过调控温度与压力，可实现高质量晶体生长，但也限制其高效合成^[4]。基于此，研究学者探索一系列新的MOFs合成路径，主要包括扩散法、微波辅助合成法、机械化学合成法、电化学合成法和超声化学合成法。

1.1.1 水热/溶剂热法

水热/溶剂热法是合成MOFs最通用的方法，是合成经典MOFs的标准方法，包括HKUST-1^[19]、UiO系列^[20]、MIL系列^[21]、ZIF系列^[22]、IRMOF系列^[23-24]等。将金属盐和有机配体加入到一定量的水或有机溶剂或它们的混合溶剂，密封后在一定温度下加热一段时间，在液相或超临界状态下诱导成核过程，促进MOFs晶体生长。水热/溶剂热法可溶解常温下难溶的反应物，拓宽有机配体和金属盐的选择，且高温高压下有利于生成热力学稳定的MOFs。此外，水/溶剂热法操作简单，制备出的MOFs结晶度高、纯度高。然而，水/溶剂热反应条件苛刻，需要较高的反应温度、密封的反应体系、较高的自生压力和较长的反应时间。同时，该过程也存在能耗高、产率较低等缺点，且存在由高温高压引起的安全隐患，对反应装置的密封性能要求高。

1.1.2 扩散法

扩散法是一种绿色的MOFs合成方法，由浓度梯度驱动反应。将金属盐与有机配体分别溶解于不同溶剂中，通过缓慢扩散使两者接触，反应生成晶体。扩散法包括H管扩散法、气相扩散法和凝胶扩散法。扩散法反应条件温和，适合合成高质量的MOF单晶，但其反应速率较慢，反应周期通常需要数天至数周，且不具有普适性。

1.1.3 微波辅助合成法

微波辅助合成法是利用微波辐射与极性分子或离子相互作用，通过偶极极化和离子传导，将微波辐射能转化为热能，进行均匀、高效的物质内部加热，促进化学反应进行。微波辐射作用于MOF前驱体溶液时，在短时间内均匀加热反应体系，促进成核和结晶过程，加速MOFs合成^[25-26]。微波辐射合成MOFs具有操作简单、快速、能耗低等优势，且产物纯度高、结晶性优异、产率高。然而，反应过程中存在高温高压，易发生爆炸风险，且生产成本低。

1.1.4 机械化学合成法

机械化学合成法是一种利用机械力在低温固相下促进化学反应的方法。机械化学合成MOFs是将金属盐与有机配体置于球磨罐中，与球磨介质混合一起进行机械研磨，通过研磨过程中产生的机械能促进MOFs生成^[27-28]。机械化学合成法操作简单，反应过程易于调控，无大量溶剂废液产生，且反应周期短、产量高^[29-30]。然而，该方法不具备普适性，合成出的MOFs材料的结晶性和孔性能较差。

1.1.5 电化学合成法

电化学合成法是利用外加电能，诱导电极产生反应物种或引发剂，促进MOFs合成^[31-32]，包括阳极合成法和阴极合成法。阳极合成MOFs是以金属阳极，将有机配体溶于电解液，在外加电压诱导下，金属阳极氧化析出金属离子，再自发地与有机配体自组装生成MOFs。而阴极合成MOFs是将金属盐和有机羧酸类配体同时溶于电解液，在外加电压的驱动下，在阴极电解水产生氢氧根离子，辅助有机羧酸类配体去质子化，促进MOFs合成。电化学合成法的反应条件温和，能实现室温常压下合成高纯度MOFs^[33]，且适合在导电基底上原位生长MOF膜^[34-35]。然而，电化学合成MOFs不具备普适性，且生产成本低，难以实现批量化生产。

1.1.6 超声化学合成法

超声化学合成法是一种利用超声波能量诱发化学的绿色合成技术。高频超声波(20 kHz~1 MHz)作用于MOF前驱体溶液时，产生空化效应，在反应体系的局部形成瞬时的高温(5 000 K)、高压(10⁶ kPa)和极快的加热/冷却速率(>10⁹ K/s)等极端环境^[36]。这些极端条件引发溶剂分解，产生活性自由基，促进MOFs合成^[37-38]。超声化学法在室温常压下合成MOFs^[39]，具有操作简单、反应周期短、产率高等优势^[40]。然而，超声化学法的反应过程不易控制，易发生副反应，且设备成本高，难以实现规模化生产。

1.2 金属有机框架功能化

尽管MOF具有可设计的孔道结构，但其内部结构均一、孔道刚性、活性位点不足或骨架惰性，导致其功能单一和性能受限，难以满足日益增长的实际需求。通过定向的功能化，可在MOFs的金属节点、有机配体、孔道内或表面引入特定活性

位点或功能物种, 从而实现对其性能按需定制。MOFs 常见的功能化策略主要有配体功能化、缺陷工程和异质结构筑。MOF 功能化不仅突破其本征性能的瓶颈, 也能赋予其新的功能, 极大拓宽其应用领域。

1.2.1 配体功能化

MOF 配体功能化是指在 MOFs 的有机配体上通过化学反应引入特定官能团 (如羟基、氨基、羧基、磺酸基、巯基、卤素以及手性基团等), 从而实现对其物理化学性能的精准设计和调控^[41]。MOF 配体功能化的核心在于通过改变 MOFs 骨架的最基本的连接体, 从分子层面直接调控 MOFs 整体性能, 主要分为预合成功能化和后合成修饰两种路径。预合成功能化指在合成 MOF 前, 预先制备好带有目标官能团的配体, 通过“自下而上”的一步法直接构筑功能化 MOF^[42]; 而后合成修饰是在已合成好的、具有活性位点的 MOF 骨架上进行二次化学反应, 适用于难以直接原位合成的 MOF^[43]。MOF 配体功能化能有效调控 MOFs 孔道内部的物理和化学环境^[44-45], 包括空间位阻、亲疏水性、酸碱性、荷电性等等, 显著增强对目标分子的识别、吸附、分离、催化等能力, 从而将其应用拓展至手性拆分、多相催化、质子传导、荧光传感等前沿领域。

1.2.2 缺陷工程

缺陷工程作为一种强有力的改性策略, 在调节材料的物理-化学性能方面发挥着重要作用^[46]。MOF 缺陷工程主要指通过物理/化学等手段, 采用原位/后合成手段对其内部结构进行刻蚀, 在局部造成节点/连接单元缺失, 形成多级孔结构和新的活性位点, 将其从传统的“完美晶体”转变为一种新型的“缺陷材料”, 显著提升其物理和化学性能^[47-48]。缺陷的引入为母体 MOF 带来一系列关键的积极效应: 1) 暴露更多不饱和和配位金属位点以增强吸附和催化; 2) 优化孔道尺寸与贯通性以提升离子或气体的扩散和传质效率; 3) 显著增加比表面积和孔体积; 4) 改变局部电子结构来调控光学与电学性质。因此, MOF 缺陷工程能有效突破传统“完美 MOF”存在活性位点不足、传质受限和选择性欠佳等瓶颈, 使其在吸附、分离与分离、多相催化、能源存储及传感等领域展现出超越母体 MOF 的潜力^[49]。

1.2.3 异质结构筑

异质结材料作为一类新型的功能化材料, 在

催化、光电、探测和传感等领域扮演着重要角色。MOF 异质结是指将 MOFs 与其他功能材料通过化学或物理方式精准结合, 形成具有紧密界面接触和新型功能的杂化材料^[50-51]。通过能带工程与界面调控, 协同发挥 MOF 异质结中各组分的优势, 克服单一 MOFs 在光、电等应用中普遍面临的电荷分离效率低、稳定性不足及反应活性有限等关键瓶颈^[52]。在光催化领域, 通过构建 MOF 异质结, 不仅能在材料界面处形成内建电场, 定向驱动光生电子与空穴的高效分离与迁移, 还能利用 MOF 的孔性能, 提升传质速率, 并实现对目标分子精准识别和预富集, 从而显著提升光催化效率。至今, MOF 异质结的应用已不限于传统光催化的领域, 逐渐拓展至电催化、传感、能源存储及气体分离与纯化等领域, 并展现出巨大的应用潜力^[53]。

2 金属有机框架的辐射合成

电离辐射技术为 MOFs 的合成提供独特而高效的途径。与传统溶剂热法相比, 电离辐射技术可在常温常压下驱动反应, 通过溶剂分子辐解产生的活性粒子, 促进成核和晶化过程, 从而实现 MOFs 的快速、绿色合成。除了活化反应体系外, 电离辐射还伴生其他辐射效应, 包括辐射刻蚀、辐射氧化和辐射还原等等。协同利用这些效应, 实现了原位合成功能化 MOFs。常用的电离辐射源有高能电子束和钴-60 伽马射线。

2.1 电子束辐射合成金属有机框架

2.1.1 金属有机框架异质结的辐射合成及其用于光催化降解有机物

传统的水热/溶剂热法合成 MOFs 通常需要高温高压和长的反应时间, 不仅能耗高、效率低, 也限制其规模化生产和实际应用。为此, 本课题组创新性地将电离辐射技术应用于 MOFs 合成。利用高能电子束辐射作为反应驱动力, 在室温常压下快速合成高结晶度的 ZIF-8 (图 1)^[13], 其比表面积最高可达 1 868.7 m²/g, 远超传统溶剂热法合成的 ZIF-8, 并且整个合成过程的能耗降低约两个数量级, 时空产率 (单位时间、单位反应体积内所能获得的产物量) 显著提升, 凸显出辐射法在节能与高效方面的双重优势。理论计算进一步揭示电子束辐射体系下产生活性自由基物种大幅降低 2-甲基咪唑去质子化的能垒, 从而极大地加速反应的进行。此外, 电子束辐射在促进 MOF 形成的同

时, 还产生辐射蚀刻效应。随着吸收剂量增加, ZIF-8局部产生缺陷结构, 其孔隙结构从单一的微孔变为包含介孔的多级孔体系。更为重要的是, 当剂量达到1 000 kGy时, 过多的辐射能量沉积诱导ZIF-8的表面结构重组, 原位生长出高结晶的ZnO, 从而构建出独特的ZIF-8@ZnO异质结(图1)^[13]。相比于纯的ZIF-8, ZIF-8@ZnO具有光学半导体性能, 展现出优异的光催化性能。在模拟太阳光照射下, ZIF-8@ZnO对有机染料亚甲基蓝具有高效的光催化降解性能, 显著优于单纯ZIF-8或物理混合的ZnO/ZIF-8体系。这归因于ZIF-8@ZnO独特结构的协同作用: 1) 多级孔结构对染料分子

的预富集作用; 2) 异质界面处有效的载流子分离; 3) 孔道的限域催化效应。电子束辐射合成也具有良好的普适性, 不仅适用于ZIFs系列, 还能成功合成HKUST-1、UiO-66、MIL-53、MIL-101等多种经典MOFs材料^[13], 为MOFs的绿色、快速合成及功能化设计开辟一条全新路径。该研究不仅首次将高能电子束辐射应用于MOFs的合成, 实现高效、低能耗的材料制备, 更通过精准调控吸收剂量, 原位构建出具有增强光催化性能的MOF@金属氧化物异质结, 为多孔功能材料的设计、制备及其在环境催化等领域的应用提供重要的理论依据与技术支持。

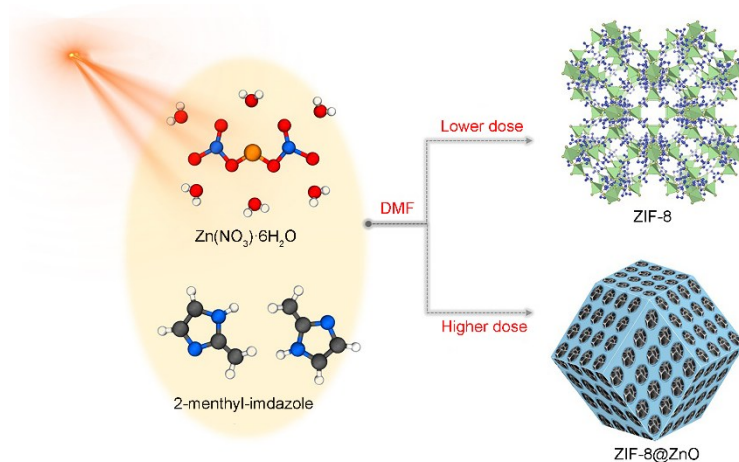


图1 电子束辐射合成ZIF-8和ZIF-8@ZnO^[13]
Fig.1 Synthesis of ZIF-8 and ZIF-8@ZnO via electron beam radiation^[13]

2.1.2 高能金属有机框架材料的辐射合成

高能金属有机框架(eMOFs)作为一种新型含能材料在基础研究和工程应用领域备受关注。eMOFs主要由含能富氮有机配体构筑而成, 包括三氮唑、四氮唑及其衍生物等等。传统溶剂/水热法合成eMOFs产率低、副产物多, 且高温高压条件下易发生爆炸, 存在严重的安全隐患。因此, 需要发展温和反应条件用于合成eMOFs。俄罗斯科学院的Abkhalimov课题组^[54]成功利用辐射技术合成了基于四氮唑配体的eMOFs, 为绿色、高效合成eMOFs开辟新路径。以Zn(ClO₄)₂·6H₂O或Cd(ClO₄)₂·6H₂O为金属前驱体, 1H-四氮唑(1H-Tz)为含能连接配体, 在不同比例的H₂O/DMF混合溶剂体系中, 采用能量为3 MeV、剂量率185 Gy/s的电子加速器进行辐照, 系统探究了溶剂组成对产物结构、结晶度与产率的影响。结果表明, 对于Zn体系, 在纯DMF中形成结晶相

Zn₅Tz₆ClO₄·6H₂O; 而对于Cd体系, 仅在纯水中获得结晶相Cd₅Tz₆ClO₄·6H₂O。辐射法合成的Zn₅Tz₆ClO₄·6H₂O和Cd₅Tz₆ClO₄·6H₂O的结构与溶剂热法合成的产物同构, 且BET比表面积与溶剂热法的接近, 但所得晶体尺寸为纳米至微米级, 远小于溶剂热法的。该工作证实辐射法合成eMOFs的可行性, 为低温、低能耗、高纯度的含能MOFs制备提供了新策略, 对推动含能材料、多孔吸附及催化等领域的发展具有重要理论与应用价值。

2.1.3 路易斯酸碱对共存的金属有机框架的辐射合成及其用于电催化还原二氧化碳

传统MOFs多基于苯羧酸类配体构建, 其在电化学二氧化碳还原反应(CO₂RR)中倾向于生成一氧化碳或甲酸等C1产物, 对C2产物的选择性普遍偏低。通过在MOFs内引入路易斯酸碱对(Lewis pairs)活性位点可有效调控产物的选择性。据此, 上海大学的王亮研究员课题组采用电子束

辐射技术，成功合成铜基 MOF 材料，并深入研究其用于电催化 CO_2 还原^[55]。通过电子束辐照前驱体混合物，快速制备出以吡啶-2, 4, 6-三羧酸为连接体、铜为金属中心的 MOF (Cu(PTC))。其中，配体中的吡啶氮作为路易斯碱位点，金属节点 Cu^{2+} 作为路易斯酸位点，在 Cu(PTC) 内构筑明确的路易斯酸碱对，用于增强 CO_2 的化学吸附与活化能力。电化学催化实验表明，在 -0.88 V (vs. RHE) 电位下，Cu (PTC) 催化 CO_2 转化为 C2 产物的总法拉第效率高达 70.0%。电化学原位衰减全反射傅里叶变换红外光谱与拉曼光谱表征还原反应过程中的中间物种，证实 *COH 作为形成 C2 产物的关键中间体存在。该工作不仅展示了路易斯酸碱对在提升 CO_2 电还原选择性方面的显著作用，也凸显电子束辐照合成法在快速构建功能化 MOF 材料中的技术优势，从而推动 MOFs 在电催化 CO_2 转化至多碳产物领域的应用，为实现碳循环与可持续发展目标贡献重要力量。

2.2 伽马射线辐射合成金属有机框架

2.2.1 富缺陷且高结晶度金属有机框架的辐射合成及其用于二氧化碳吸附

传统的缺陷工程策略不可避免地导致 MOFs 结晶度下降，甚至将其转变为非晶态产物。因此，高效合成富缺陷且高结晶度 MOFs 仍具有巨大的挑战性。本课题组采用电离辐射技术，协同利用辐

射活化和辐射刻蚀效应，平衡 MOFs 晶化和损伤过程，突破“高结晶度”和“富缺陷”这一矛盾体，成功构筑长程有序与局部无序共存的 MOFs。在钴-60 伽马射线辐射场中，辐照硝酸锌、苯并咪唑和 N, N-二甲基甲酰胺混合前驱体，在室温常压原位一步合成富缺陷且高结晶度 ZIF-7 (图 2)^[10]。辐射过程具有独特的“活化-刻蚀”协同效应。一方面，辐射体系中产生的活性自由基可促进金属节点与有机配体的配位与结晶；另一方面，高能辐射可直接或通过自由基攻击破坏已形成的 Zn-N 配位键，从而在框架中产生金属空位和配体缺失缺陷。通过二维 ^{13}C - ^1H 固态核磁共振谱、X 射线光电电子能谱、X 射线近边吸收谱等先进表征技术，精确解析缺陷的化学结构，包含 Zn^{2+} 缺失而形成的未配位的 -NH 结构和苯并咪唑缺失而产生的 Zn-OH 结构。氮气吸附测试表明辐射合成的 ZIF-7 具有显著提升的比表面积和多级孔结构。重要的是，这些原位构筑的缺陷位点对 CO_2 分子表现出极强的亲和力，从而极大地增强材料的对 CO_2 的吸附能力。相比于溶剂热法，辐射法制备的 ZIF-7 对 CO_2 的吸附容量提升近一倍，且亨利系数也增加 2~3 倍，表明其在低浓度 CO_2 捕集中具有潜在应用价值。该工作不仅展示利用辐射技术在保持 MOF 高结晶度的前提下实现可控、高效缺陷工程的可行性，突破传统缺陷合成方法的局限，而且深刻阐明缺陷结构与气体吸附性能之间的构效关系。

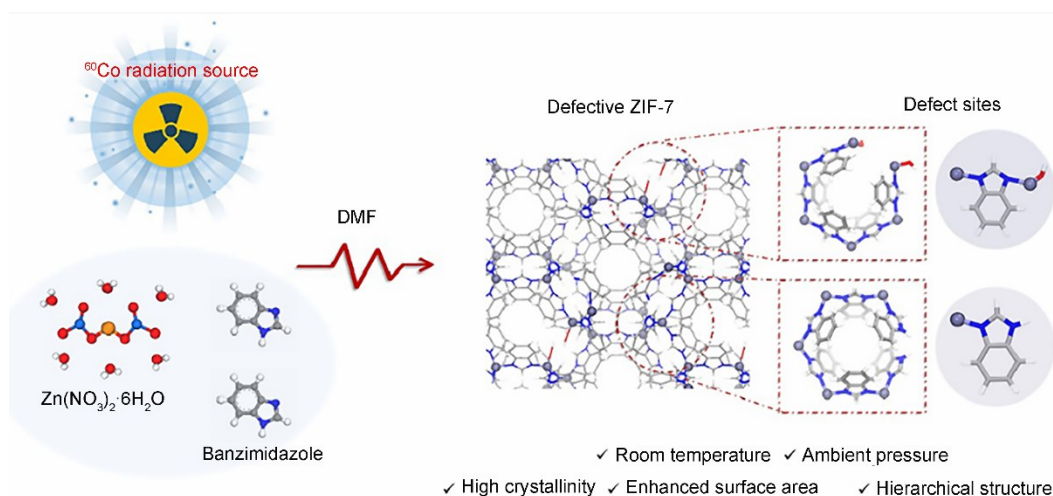


图2 伽马射线辐射合成富缺陷 ZIF-7^[10]
Fig.2 Synthesis of defect-rich ZIF-7 via gamma ray radiation^[10]

2.2.2 多配体金属有机框架的辐射合成及其用于氦/氩吸附分离

混合配体的多元金属有机框架 (MTV-MOFs)

因其能够精细调控其孔隙环境与化学性质，已被广泛应用于气体储存、分离纯化、传感以及催化领域。然而，当掺杂配体倾向于形成与母体框架

不同的拓扑结构时，极易引发晶格不匹配与结构紊乱，从而破坏母体MOF的结晶度或产生杂相，这严重制约掺杂配体的掺入量和高性能MTV-MOFs制备。针对这一挑战，本课题组首次利用钴-60伽马射线辐射在常温常压下驱动化学反应，成功实现对MTV-MOFs中掺杂配体的掺入量的突破性提升，并以此大幅优化材料的气体分离性能。通过掺杂咪唑配体，系统研究了双配体ZIF-7的辐射合成^[14]。有趣的是，辐射法合成的样品（Im_x/ZIF-7-radiation），在保持母体ZIF-7的拓扑结构下，其咪唑的掺入量是溶剂热法的两倍（图3）。理论计算揭示，溶剂热反应路径中，苯并咪唑的去质子化能垒低于咪唑的，热力学上更优先生成苯并咪唑阴离子与锌离子配位；而在高能伽马射线辐射下，自由基参与的两种配体的去质子化过程的能垒均降至近乎为零，且均为放热反应，消除了两者在反应活性上的差异，从而允许更多的咪唑配体参与框架构筑。咪唑的引入使得Im_x/ZIF-7-

radiation的BET比表面积，从几乎为零的纯ZIF-7，升至480 m²/g，并呈现出丰富的微孔分布。同时，固态核磁共振与二维相关谱分析证实，咪唑在骨架中呈均匀且有序分布，均质尺度约19 nm。此外，辐射也产生刻蚀效应，在材料中引入丰富的结构缺陷。在这些结构优势协同作用下，Im_x/ZIF-7-radiation展现出卓越的Xe/Kr分离性能。静态吸附实验表明，高掺量Im_x/ZIF-7-radiation对Xe和Kr的吸附容量与亨利系数显著提升；动态柱穿透实验进一步证明，对于Xe/Kr模拟混合气，Im_s/ZIF-7-radiation对Xe的保留时间超过30 min/g，分别是ZIF-7-radiation和ZIF-7-solvothermal的6倍和15倍。该工作不仅首次展示伽马射线辐射作为一种强大的非热合成工具，能够通过独特的反应动力学路径突破热力学限制，实现混合配体MOF掺入量的有效提升，而且所合成的高性能材料在核燃料后处理、稀有气体回收等关键分离领域展现出巨大应用潜力。

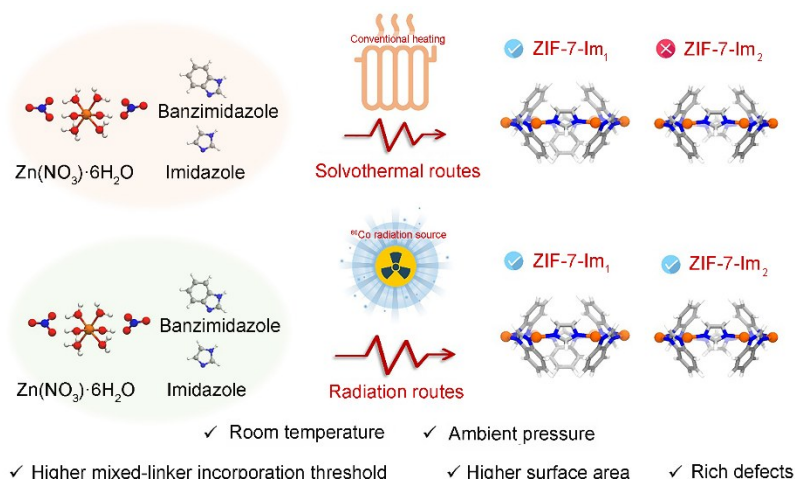


图3 伽马射线辐射合成高含量咪唑掺杂的ZIF-7^[14]
 Fig.3 Synthesis of high-content imidazole-doped ZIF-7 via gamma ray radiation^[14]

2.2.3 二维导电金属有机框架的辐射合成及其用于超级电容器

二维导电金属有机框架（2D-cMOFs）是一种具有层状结构和显著电子导电性的框架材料，具有大尺寸的一维孔道、高比表面积和延伸的二维 π -d共轭结构等特点，在超级电容器储能领域具有潜在应用。然而，传统溶剂热法合成的2D-cMOFs基的超级电容器仍面临比电容有限和能量密度较低等不足。中国科学院上海应用物理研究所吴国忠研究员课题组^[56]首次利用辐射法在室温常压原位合成富缺陷二维导电MOF，并将其应用于高

性能超级电容器电极材料。通过钴-60伽马射线辐射含有醋酸铜、2, 3, 6, 7, 10, 11-六羟基三苯（HHTP）、N, N-二甲基甲酰胺和氨水的混合前驱体，直接合成出典型的铜基2D c-MOF（Cu-CAT-Rad）（图4），并与传统溶剂热法合成的样品（Cu-CAT-Sol）进行系统对比。研究表明，辐射不仅诱导MOF的结晶生长，还伴生辐射还原和辐射蚀刻等效应，使得Cu-CAT-Rad在保持较好结晶性与孔性能的同时，产生丰富的缺陷结构、更多的低价态Cu⁺金属中心和多级孔骨架。在电化学性能方面，Cu-CAT-Rad在三电极体系中展现出卓越的储能

特性。在 0.2 A/g 电流密度下比电容高达 508 F/g, 远超 Cu-CAT-Sol 的 285 F/g, 并优于大多数已报道的 2D c-MOF 材料。同时, 材料表现出优异的倍率性能、较低的电荷转移电阻和更快的离子扩散速率。理论计算揭示, 含有配体缺失的 Cu-CAT 结构对 Cl⁻ 离子的吸附能显著强于完整结构, 且缺陷位点不仅增强局域电荷密度, 还促进离子吸附与电荷存储动力学。进一步组装的对称纽扣电池在实际器件层面验证其应用潜力。在 0.5 A/g 下实现

365.2 F/g 的高比电容, 能量密度达 50.72 W·h/kg, 且在 10 000 次循环后容量保持率约 91.6%, 表现出优异的电化学循环稳定性。该研究开发一种温和、高效、可调控的合成策略, 实现 2D c-MOFs 的原位缺陷构建, 并且通过系统实验与理论模拟阐明了缺陷结构对提升超级电容器性能的关键作用, 包括增加活性位点、优化孔隙环境、增强亲水性和加速离子/电子传输。

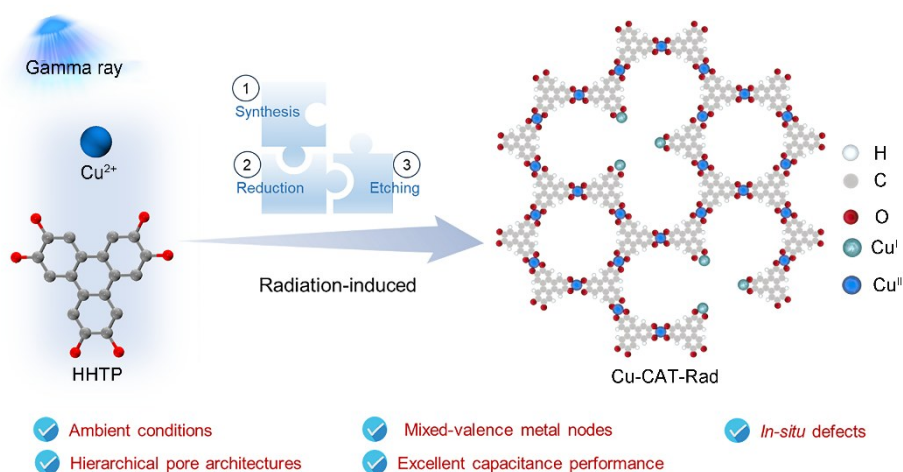


图4 伽马射线辐射合成富缺陷二维导电MOF^[56]
Fig.4 Synthesis of defect-rich 2D conductive MOF^[56]

2.2.4 吡啶基金属有机框架的辐射合成及其用于铀吸附

MOFs 因其结构可调、功能可设计、高孔隙率和大比表面积等特点, 已广泛应用于放射性铀酰离子的去除。常用于铀吸附的 MOFs 主要包括羧酸基 MOFs 和 ZIFs, 但它们仍存在明显的局限性, 包括化学稳定性、高效合成等等。据此, 黑龙江省原子能院赵弘韬研究员课题组^[57]采用辐射技术, 在室温、开放空气条件下成功制备吡啶基 MOFs, 并将其应用于含铀废水处理。通过钴-60 伽马射线辐射辐照 1, 4-二(1H-吡啶-4-基)苯(H₂BDP)、醋酸镍和 DMF 的混合溶液, 直接制备结晶良好的吡啶基 MOF (NiBDP- γ), 并实现十克级的规模化制备^[58]。研究发现, 辐射不仅极大加速成核与结晶动力学, 还同步诱导结构损伤, 产生丰富的缺陷结构。在吸附性能方面, NiBDP- γ -10 展现出卓越的铀酰离子捕获能力。在 pH=5、298 K 条件下, 其最大吸附容量高达 430.8 mg/g, 远超传统溶剂热法合成的 NiBDP-s (326.3 mg/g)。DFT 计算揭示,

缺陷产生的 -NH 和 -OH 活性位点与铀酰离子的结合能显著低于单纯孔道吸附, 表明通过缺陷位点的强配位作用实现对铀的高效捕获。该工作针对核工业废水中铀资源回收与环境污染防治的迫切需求, 着眼于解决传统 MOFs 在强酸环境中稳定性不足和合成过程反应条件苛刻等瓶颈问题, 将辐射技术引入吡啶基 MOF 的制备中。这不仅提供一条节能、快速的吡啶基 MOF 合成新路径, 更通过辐射诱导缺陷工程实现吸附性能的显著提升, 为开发适用于放射性废水处理的高效、稳定吸附材料提供重要思路。

3 金属有机框架的辐射改性

辐射改性技术为 MOFs 功能化提供创新策略。利用高能射线辐射, 可在不破坏 MOFs 主体骨架的前提下, 在其孔道内部或配体上诱发可控的物理化学变化, 实现对其性能的调控。与传统化学方法相比, 辐射改性过程绿色、高效, 且具有出色的空间选择性。

3.1 电子束辐射改性金属有机框架

3.1.1 电子束辐射改性金属有机框架用于光催化二氧化碳还原

光催化二氧化碳 (CO_2) 还原是实现其减排与资源化的有效策略之一, 但仍面临催化剂活性低、选择性差等核心挑战。上海理工大学刘宁教授课题组^[59] 将电离辐射改性技术用于MOFs缺陷工程, 实现对其电子结构、能带特性及表面反应位点的有效调控, 制备出高性能MOFs催化剂用于显著提升光催化二氧化碳还原性能。该研究选择具有良好结构稳定性与光活性的MIL-68 (In) 作为母体材料, 通过电子束进行辐照处理, 改变吸收剂量, 成功制备一系列缺陷工程化的X-MIL-68 (In) 催化剂 (图5)。表征测试表明, 辐照过程主要在有机配体骨架中引入缺陷, 并且材料整体晶体结构与形貌得以保持, 但比表面积随剂量增加而适度

下降。光催化性能测试表明, 300 kGy为最优吸收剂量。该条件下制备的300-MIL-68 (In) 在可见光驱动下的 CO_2 光还原反应中表现出卓越的催化性能, 其甲烷产率高达 $87.5 \mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$, 且选择性达到74.8%, 3 h累积 CH_4 产量为 $262.5 \mu\text{mol}/\text{g}$, 性能远超原始MIL-68 (In), 并展现出良好的循环稳定性与结构耐久性。通过深入的光电化学测试与理论计算, 揭示缺陷的引入能增强 CO_2 的吸附与活化, 抑制了光生电子-空穴对的复合, 优化材料的能带结构和降低 CO_2 还原关键中间体形成的反应能垒, 从而促进多电子转移路径, 有效推动 CO_2 向 CH_4 的高选择性转化。该研究不仅证实电子束辐照作为一种高效、绿色、可控的缺陷工程手段在MOF材料改性中的巨大潜力, 而且从原子尺度阐明有机框架缺陷在光催化 CO_2 还原中的关键作用, 为理性设计高性能、高选择性的 CO_2 光还原催化剂提供了重要的理论与实验依据。

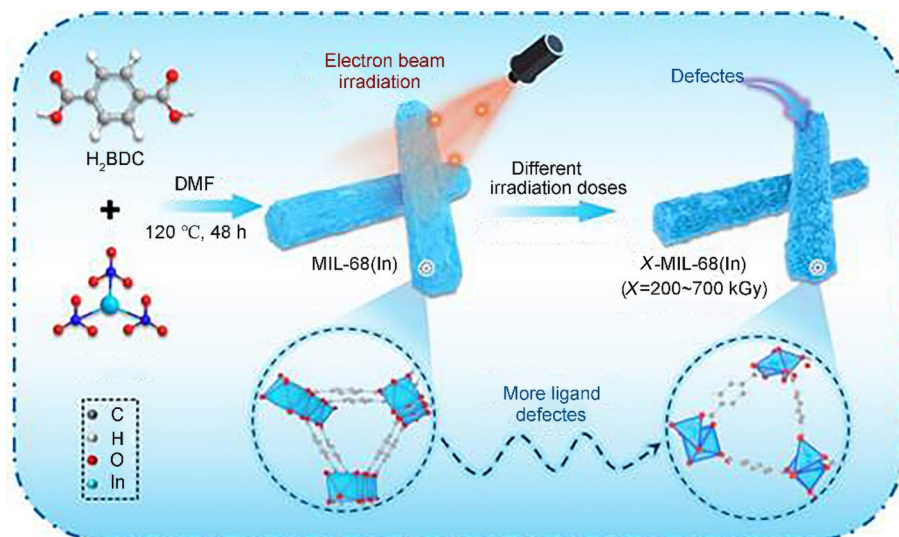


图5 电子束辐射改性MIL-68(In)^[59]
Fig.5 Radiation modification of MIL-68(In) by electron beam^[59]

3.1.2 电子束辐射改性金属有机框架用于二氧化碳捕集与转化

MOFs功能化方法通常面临过程复杂、条件苛刻、成本高及可能破坏结构完整性等难题。中国科学技术大学的马骏教授课题组^[60] 利用可控的电子束辐照技术, 实现可规模化的MOFs辐射改性, 显著提升其对二氧化碳的捕获与光催化转化性能。该研究基于工业电子加速器产生的电子束, 在室温常压下对包括HKUST-1、MIL系列和ZIF-8在内的多种MOFs进行快速、均匀的辐照处理。以HKUST-1为例, 经50 kGy剂量辐照后, 其在298 K

和100 kPa下的 CO_2 吸附容量从 $4.04 \text{ mmol}/\text{g}$ 提升至 $4.71 \text{ mmol}/\text{g}$, 对模拟烟气 ($\text{CO}_2:\text{N}_2=15:85$) 的吸附选择性从54.2显著提高至89.1。同时, 在可见光照射下, 其光催化 CO_2 还原为CO的产率提升约一倍, 达到 $153.7 \mu\text{mol}/\text{g}\cdot\text{h}$ 。通过原位X射线衍射红外光谱、同步辐射X射线吸收谱、固态核磁共振及密度泛函理论计算等多重表征手段, 系统阐明上述辐射诱导的结构演变与性能增强之间的构效关系。该研究不仅为高性能MOF吸附剂/催化剂的绿色、规模化制备提供参考, 也对推动二氧化碳捕获与资源化利用技术的实际应用具有重要启

示。

3.1.3 电子束辐射改性金属有机框架用于铀吸附

开发高效铀吸附材料对于核能的可持续发展至关重要。烟台大学刘伟教授课题组^[61]利用电子束辐射后修饰策略,对镧系金属有机框架MOF-76进行缺陷工程化改造(图6),显著提升其对六价铀(U(VI))的吸附性能。研究发现,在吸收剂量为120 kGy条件下辐射改性的MOF-76对U(VI)的去除效率达到最高。表征测试证实,电子束辐照在保持MOF-76整体骨架结构和稳定性的同时,引入

高浓度的缺陷,形成丰富的-COOH和-OH结合位点,从而增强对U(VI)的亲合力。吸附实验表明,辐射改性的MOF-76在pH=4时吸附效果最佳,其最大吸附容量约为122 mg/g,高于原始材料的100 mg/g,且在不同竞争离子存在下仍保持良好选择性。X射线光电子能谱分析进一步揭示,辐照诱导的Tb-OH和-COOH缺陷位点为U(VI)提供额外的配位点,强化铀酰离子与材料之间的相互作用。该研究拓展高能辐射与多孔晶体材料结合的应用前景,对推动核能可持续发展和放射性废水治理具有重要意义。

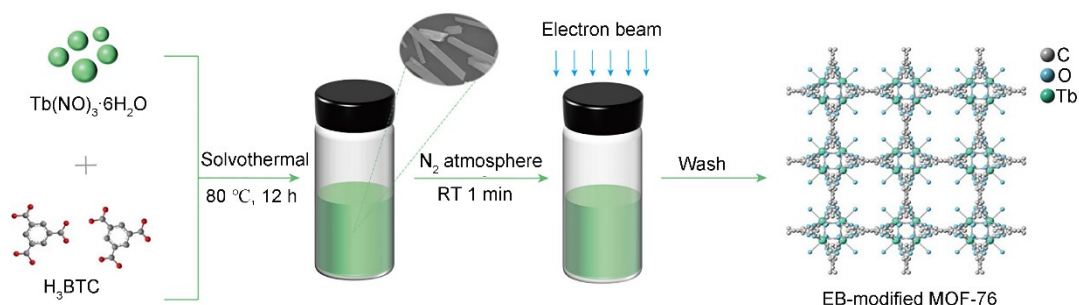


图6 电子束辐射改性MOF-76^[61]
Fig.6 Radiation modification of MOF-76 by electron beam^[61]

3.1.4 电子束辐射改性制备贵金属负载的金属有机框架

挥发性有机物是重要的空气污染物,传统催化氧化方法中贵金属催化剂成本高、效率有限。为此,上海理工大学张晓东教授课题组通过电子束辐射改性制备UiO-66负载铂催化剂,用于低温催化降解挥发性有机物乙酸乙酯^[62]。该研究采用UiO-66作为载体,通过不同剂量(100 kGy、300 kGy、500 kGy)的电子束辐照进行结构改性,并负载质量分数为0.5%的铂纳米颗粒,制备Pt/UiO-66-X系列催化剂。表征结果表明,适量辐照(100 kGy)可调控Pt的电子状态和载体结构,提高Pt⁰/Pt²⁺比例,促进电子从Zr向Pt转移,从而增强催化活性。催化性能测试显示,Pt/UiO-66-100在低温下表现出最优的乙酸乙酯降解效率,其T10、T50和T90均低于未辐照样品,且具有良好的耐水性、热稳定性和循环使用性。该研究通过电子束辐照与低载量贵金属的结合,为高效、稳定、低成本的VOCs催化材料设计提供新策略。

3.2 伽马射线辐射改性金属有机框架

3.2.1 伽马射线后辐射合成金属有机框架异质结构

传统MOF基异质结合成方法中普遍存在苛刻反应条件对MOF结晶度的破坏、异质界面晶格不匹配导致的杂质相生成以及工艺繁琐、能耗高等问题。本课题组利用伽马射线辐射进行后修饰,创新性地将电离辐射技术用于MOF异质结构构筑。通过高能伽马射线同时实现MOF骨架的原位刻蚀与金属节点的原位还原与转化,在温和条件下进一步构建出催化性能显著增强的MOF异质结构(图7)。将经典的铜基MOF(HKUST-1)分散于甲醇溶液中,直接置于钴-60伽马射线辐照。辐照过程中,伽马射线产生双重效应。一方面,其能量足以直接断裂部分有机配体与金属节点的化学键,对HKUST-1骨架进行可控刻蚀,形成丰富的缺陷和多级孔结构;另一方面,辐射活化甲醇溶剂,产生强还原性的·CH₂OH自由基,这些自由基可将骨架中部分Cu²⁺离子还原为Cu⁺,进而在MOF的骨架表面或内部原位成核、生长,形成氧化亚

铜 (Cu_2O) 纳米颗粒。最终, 成功制备出 HKUST-1@ Cu_2O 异质结^[63]。此外, 随着吸收剂量增加, Cu_2O 的含量逐步提高, 材料的比表面积相应下降, 并出现介孔分布。进一步研究 HKUST-1@ Cu_2O 异质结对 4-硝基苯酚还原成 4-氨基苯酚的催化性能。结果表明, 经 250 kGy 剂量辐照制备的 HKUST-1@ Cu_2O 异质结表现出超高的催化活性, 其反应速率常数 k 高达 $1.06 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 比初始 HKUST-1 提升近两个数量级, 并在 3.5 min 内实现近 100% 的转化。该研究不仅首次证明伽马射线辐射可作为构建 MOF 基异质结构的一种强有力的后合成工具, 而且为开发高性能多相催化剂提供新思路。该方法具有普适性潜力, 有望扩展到其他 MOF 乃至更广泛的晶态多孔材料体系, 通过精准的辐射化学调控, 创制出更多具有新颖结构和卓越功能的衍生材料, 推动其在催化、传感、能源与环境等领域的应用。

3.2.2 伽马射线辐射改性制备氰基功能化金属有机框架用于光催化铀去除

氰基光催化剂在高效提取铀方面展现出潜力, 但其绿色合成仍然是一项重大挑战。中国科学技

术大学的马骏教授课题组提出利用伽马射线辐照在室温常压水溶液中实现 ZIF-8 原位氰基功能化的绿色制备, 并成功将其用于高效光催化去除与回收水溶液中的铀。该研究以经典沸石咪唑盐骨架材料 ZIF-8 为模型, 巧妙利用其结构中的咪唑环作为“内置”氰源, 通过辐射氧化将部分咪唑转变为氰基基团^[64]。在 N_2O 饱和和对水溶液体系中, 通过钴-60 伽马射线辐射, 产生大量羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$), 其可选择性地攻击咪唑环, 引发环开环反应, 最终在 ZIF-8 骨架上原位生成氰基基团, 得到功能化材料 ZIF-8-CN (图 8)。氰基的引入拓展材料对可见光的吸收, 带隙从 5.31 eV 降至 2.83 eV, 并且通过其强吸电子效应优化能带结构, 显著促进光生载流子的分离与传输。在模拟含铀废水的实验中, ZIF-8-CN 对铀酰离子表现出极强的亲和力与高还原活性, 其对铀的饱和吸附容量高达 1 532.4 mg/g。原位漫反射傅里叶变换红外光谱技术进一步捕捉到铀的逐步还原过程, 为反应机理提供了直接证据。该研究发展一种绿色、可持续的 MOF 原位氰基功能化策略, 展示出辐射化学在温和条件下对材料精准功能化的巨大潜力。

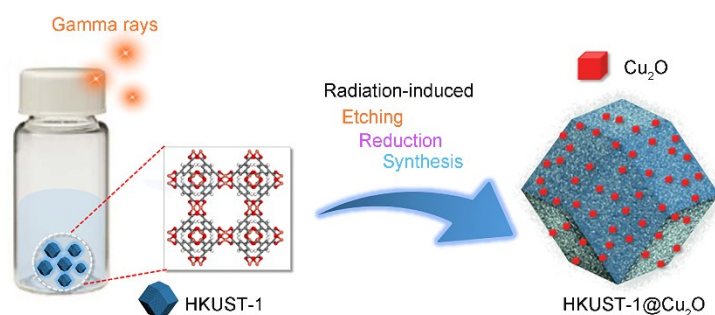


图 7 伽马射线后辐射合成 HKUST-1@ Cu_2O ^[63]
Fig.7 Post-synthesis of HKUST-1@ Cu_2O via gamma ray radiation^[63]

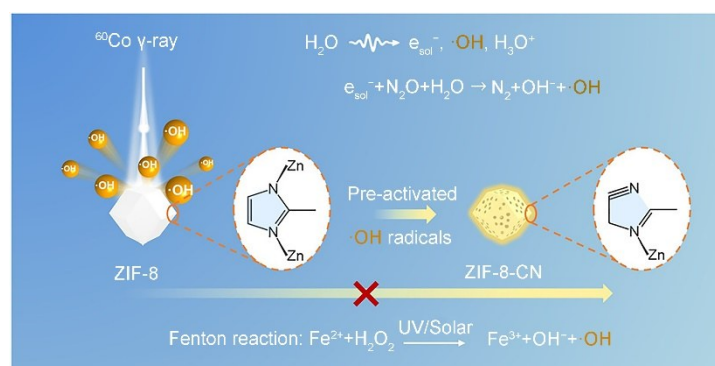


图 8 伽马射线后辐射合成 ZIF-8-CN^[64]
Fig.8 Post-synthesis of ZIF-8-CN via gamma ray radiation^[64]

3.2.3 伽马射线辐射诱导的金属有机框架表面改性

传统MOF性能调控多依赖于重新合成或复杂化学修饰,在稳定性、可控合成、规模化制备等方面存在局限性。据此,中国科学院上海应用物理研究所李林繁研究员课题组^[65]报道一种利用伽马射线共辐照技术在四氢吡喃水溶液中对金属有机框架MIL-101(Cr)进行表面改性的创新方法,旨在不改变其中心金属离子与有机配体的前提下,显著提升材料的比表面积和实现表面亲水性调控。该研究将MIL-101(Cr)粉末分散于不同浓度的四氢吡喃水溶液中,在室温下利用钴-60伽马射线进行辐照,通过辐射诱导的接枝反应实现表面功能化。伽马射线使水分子及四氢吡喃发生辐射分解,产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、氢原子($\cdot\text{H}$)等活性物种;同时,伽马射线也在MIL-101(Cr)的有机配体上产生苯甲酰自由基。这些自由基相互偶联,使四氢吡喃的开环产物以共价键形式接枝到MOF表面,从而引入大量亲水性羟基。通过傅里叶变换红外光谱与X射线光电子能谱证实了羟基的成功引入及共价键合;X射线衍射分析表明,该辐照条件未破坏MIL-101(Cr)的晶体结构;扫描电镜显示改性后颗粒尺寸略有增加,说明表面形成有机接枝层。重要的是,改性后MIL-101(Cr)的比表面积由原始的 $1\,520\text{ m}^2/\text{g}$ 大幅提升至 $3\,247\text{ m}^2/\text{g}$;水接触角则由 156.7° 降至 53.7° ,实现从超疏水到亲水的转变。该研究提供的辐射接枝方法具有操作简便、条件温和、无需使用有害化学试剂且能保持MOF骨架完整性等优点,为MOF的表面性能定制提供一种普适、高效的新途径。

4 总结

本综述详细概述了近五年电离辐射技术在MOFs合成和功能化方面的研究进展。电离辐射技术为MOFs材料的合成和功能化提供独特的手段。在合成方面,它突破传统热活化的局限,以常温常压、快速高效的途径实现MOFs制备。在功能化方面,其伴生的多重效应能够精准诱导骨架产生缺陷、构建活性位点或异质结,从而深度提升MOFs的吸附、分离、催化、储能等性能。此外,电离辐射技术的突出优势在于其环境友好、操作简便、处理速度快,且无需引入外部化学试剂或高温等苛刻条件,彰显其在MOFs合成与功能化中

的广阔应用前景,有望为功能化MOFs的高效、规模化生产开辟新的路径。

作者贡献声明 陈俊畅负责文献收集和论文撰写;李春杨负责文献收集;毛选之负责调查研究;张明星负责文献收集、论文撰写和修改;王爻凹指导论文撰写和修改。全体作者均对稿件的最终版本给予了认可。

参考文献

- Hoskins B F, Robson R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]$ $[\text{CuZnII}(\text{CN})_4]$ and CuI [4, 4', 4'', 4''']-tetracyanotetraphenylmethane $\text{BF}_4 \cdot x\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, **112**(4): 1546-1554. DOI: 10.1021/ja00160a038.
- Kitagawa S, Munakata M, Tanimura T. Synthesis of the novel infinite-sheet and -chain copper(I) complex polymers $\{[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_{3/2}(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5\text{C}_3\text{H}_6\text{O}\}_\infty$ and $\{[\text{Cu}_2(\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2)_3](\text{ClO}_4)_2\}_\infty$ and their X-ray crystal structures[J]. *Inorganic Chemistry*, 1992, **31**(9): 1714-1717. DOI: 10.1021/ic00035a036.
- Li H L, Eddaoudi M, O'Keeffe M, *et al.* Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework[J]. *Nature*, 1999, **402**(6759): 276-279. DOI: 10.1038/46248.
- Stock N, Biswas S. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): routes to various MOF topologies, morphologies, and composites[J]. *Chemical Reviews*, 2012, **112**(2): 933-969. DOI: 10.1021/cr200304e.
- Fujita H, Izawa M, Yamazaki H. γ -ray-induced formation of gold sol from chloroauric acid solution[J]. *Nature*, 1962, **196**(4855): 666-667. DOI: 10.1038/196666a0.
- Marignier J L, Belloni J, Delcourt M O, *et al.* Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction[J]. *Nature*, 1985, **317**(6035): 344-345. DOI: 10.1038/317344a0.
- Samways C, Hastings G W. Radiation grafting of polysulphides to wool[J]. *Nature*, 1970, **225**(5233): 634-

635. DOI: 10.1038/225634a0.
- 8 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.
- 9 Zhang M X, Chen J C, Zhang S T, *et al.* Electron beam irradiation as a general approach for the rapid synthesis of covalent organic frameworks under ambient conditions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, **142** (20): 9169-9174. DOI: 10.1021/jacs.0c03941.
- 10 Chen J C, Zhang M X, 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.
- 11 Zhang M X, Yuan M J, Zhao X F, *et al.* Radiation-induced one-pot synthesis of grafted covalent organic frameworks[J]. Science China Chemistry, 2023, **66**(6): 1781-1787. DOI: 10.1007/s11426-022-1532-8.
- 12 Elewa A M, Mekhemer I M A, EL-Mahdy A F M, *et al.* Room-temperature synthesis of covalent organic frameworks using gamma-irradiation in open-air conditions[J]. Small, 2024, **20**(34): 2311472. DOI: 10.1002/smll.202311472.
- 13 Chen J C, Zhang M X, Zhang S T, *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.
- 14 Chen J C, Li C Y, Ding X J, *et al.* Gamma ray radiation promotes linker mixing in multivariate metal-organic frameworks[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2025, **64**(39): e202505957. DOI: 10.1002/anie.202505957.
- 15 Chen X Q, Qiu M H, Li S G, *et al.* Gamma-ray irradiation to accelerate crystallization of mesoporous zeolites[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2020, **59**(28): 11325-11329. DOI: 10.1002/anie.202002886.
- 16 Chen J C, Zhang M X, Shu J, *et al.* Electron beam irradiation-induced formation of defect-rich zeolites under ambient condition within minutes[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, **60**(27): 14858-14863. DOI: 10.1002/anie.202103766.
- 17 Zhao X F, Chen J C, Mao X Z, *et al.* One-pot synthesis of a mixed-valent copper(I/II)-coordinated covalent organic framework induced by γ -ray radiation[J]. Inorganic Chemistry, 2024, **63**(26): 12333-12341. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c01788.
- 18 Zhang M X, Mao X Z, Chen J C, *et al.* Radiation-assisted assembly of a highly dispersed nanomolybdenum-functionalized covalent organic framework[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, **16**(17): 22504-22511. DOI: 10.1021/acsami.4c01779.
- 19 Chui S S, Lo S M, Charmant J P H, *et al.* A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n [J]. Science, 1999, **283**(5405): 1148-1150. DOI: 10.1126/science.283.5405.1148.
- 20 Cavka J H, Jakobsen S, Olsbye U, *et al.* A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, **130**(42): 13850-13851. DOI: 10.1021/ja8057953.
- 21 Férey G, Serre C, Mellot-Draznieks C, *et al.* A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, **43**(46): 6296-6301. DOI: 10.1002/anie.200460592.
- 22 Banerjee R, Phan A, Wang B, *et al.* High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO₂ capture[J]. Science, 2008, **319**(5865): 939-943. DOI: 10.1126/science.1152516.
- 23 Eddaoudi M, Kim J, Rosi N, *et al.* Systematic design of pore size and functionality in isoreticular MOFs and their application in methane storage[J]. Science, 2002, **295** (5554): 469-472. DOI: 10.1126/science.1067208.
- 24 Rosi N L, Eckert J, Eddaoudi M, *et al.* Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks[J]. Science, 2003, **300**(5622): 1127-1129. DOI: 10.1126/science.1083440.
- 25 Isaeva V I, Kustov L M. Microwave activation as an alternative production of metal-organic frameworks[J]. Russian Chemical Bulletin, 2016, **65**(9): 2103-2114.

- DOI: 10.1007/s11172-016-1559-9.
- 26 Khan N A, Haque E, Jhung S H. Rapid syntheses of a metal-organic framework material $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under microwave: a quantitative analysis of accelerated syntheses[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, **12**(11): 2625-2631.
- 27 Julien P A, Užarević K, Katsenis A D, *et al.* *In situ* monitoring and mechanism of the mechanochemical formation of a microporous MOF-74 framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, **138**(9): 2929-2932. DOI: 10.1021/jacs.5b13038.
- 28 Beldon P J, Fábíán L, Stein R S, *et al.* Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(50): 9640-9643. DOI: 10.1002/anie.201005547.
- 29 Tegudeer Z, Davenport L C, Kordesch M E, *et al.* Harnessing mechanochemistry for direct synthesis of imine-based metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2025, **147**(16): 13522-13530. DOI: 10.1021/jacs.5c00460.
- 30 Friščić T, Reid D, Halasz I, *et al.* Ion- and liquid-assisted grinding: improved mechanochemical synthesis of metal-organic frameworks reveals salt inclusion and anion templating[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(4): 712-715. DOI: 10.1002/anie.200906583.
- 31 Wu W B, Decker G E, Weaver A E, *et al.* Facile and rapid room-temperature electrosynthesis and controlled surface growth of Fe-MIL-101 and Fe-MIL-101-NH₂[J]. *ACS Central Science*, 2021, **7**(8): 1427-1433. DOI: 10.1021/acscentsci.1c00686.
- 32 Antonio A M, Rosenthal J, Bloch E D. Electrochemically mediated syntheses of titanium(III)-based metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(29): 11383-11387. DOI: 10.1021/jacs.9b05035.
- 33 Li M Y, Dincă M. Reductive electrosynthesis of crystalline metal-organic frameworks[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(33): 12926-12929. DOI: 10.1021/ja2041546.
- 34 Song M, Jia J J, Li P P, *et al.* Ligand-oxidation-based anodic synthesis of oriented films of conductive M-catecholate metal-organic frameworks with controllable thickness[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, **145**(47): 25570-25578. DOI: 10.1021/jacs.3c05606.
- 35 Liu Y X, Wei Y N, Liu M H, *et al.* Electrochemical synthesis of large area two-dimensional metal-organic framework films on copper anodes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(6): 2887-2891. DOI: 10.1002/anie.202012971.
- 36 Suslick K S, Hammerton D A, Cline R E. Sonochemical hot spot[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1986, **108**(18): 5641-5642. DOI: 10.1021/ja00278a055.
- 37 Jung D W, Yang D A, Kim J, *et al.* Facile synthesis of MOF-177 by a sonochemical method using 1-methyl-2-pyrrolidinone as a solvent[J]. *Dalton Transactions*, 2010, **39**(11): 2883-2887.
- 38 Yang D A, Cho H Y, Kim J, *et al.* CO₂ capture and conversion using Mg-MOF-74 prepared by a sonochemical method[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(4): 6465-6473.
- 39 Kim J, Yang S T, Choi S B, *et al.* Control of catenation in CuTATB-n metal-organic frameworks by sonochemical synthesis and its effect on CO₂ adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(9): 3070-3076.
- 40 Yu K, Lee Y R, Seo J Y, *et al.* Sonochemical synthesis of Zr-based porphyrinic MOF-525 and MOF-545: Enhancement in catalytic and adsorption properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2021, **316**: 110985. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.110985.
- 41 Kong X Q, Deng H X, Yan F Y, *et al.* Mapping of functional groups in metal-organic frameworks[J]. *Science*, 2013, **341**(6148): 882-885. DOI: 10.1126/science.1238339.
- 42 Vaidhyanathan R, Iremonger S S, Shimizu G K H, *et al.* Direct observation and quantification of CO₂ binding within an amine-functionalized nanoporous solid[J]. *Science*, 2010, **330**(6004): 650-653. DOI: 10.1126/science.1194237.
- 43 Pang J D, Yuan S, Qin J S, *et al.* Tuning the ionicity of stable metal-organic frameworks through ionic linker installation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, **141**(7): 3129-3136. DOI: 10.1021/jacs.8b12530.
- 44 Yang L T, Cai P Y, Zhang L L, *et al.* Ligand-directed conformational control over porphyrinic zirconium metal-organic frameworks for size-selective catalysis[J].

- Journal of the American Chemical Society, 2021, **143** (31): 12129-12137. DOI: 10.1021/jacs.1c03960.
- 45 Damron J T, Ma J L, Kurz R, *et al.* The influence of chemical modification on linker rotational dynamics in metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(28): 8678-8681. DOI: 10.1002/anie.201805004.
- 46 Fang Z L, Bueken B, De Vos D E, *et al.* Defect-engineered metal-organic frameworks[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(25): 7234-7254. DOI: 10.1002/anie.201411540.
- 47 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.
- 48 Feng X, Hajek J, Jena H S, *et al.* Engineering a highly defective stable UiO-66 with tunable lewis-Brønsted acidity: the role of the hemilabile linker[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(6): 3174-3183. DOI: 10.1021/jacs.9b13070.
- 49 Dissegna S, Epp K, Heinz W R, *et al.* Defective metal-organic frameworks[J]. *Advanced Materials*, 2018, **30** (37): 1704501. DOI: 10.1002/adma.201704501.
- 50 Lu G, Li S Z, Guo Z, *et al.* Imparting functionality to a metal-organic framework material by controlled nanoparticle encapsulation[J]. *Nature Chemistry*, 2012, **4** (4): 310-316. DOI: 10.1038/nchem.1272.
- 51 Dhakshinamoorthy A, Garcia H. Catalysis by metal nanoparticles embedded on metal-organic frameworks[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, **41**(15): 5262-5284.
- 52 Zhan W W, Kuang Q, Zhou J Z, *et al.* Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: a case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(5): 1926-1933. DOI: 10.1021/ja311085e.
- 53 Li Z, Song M, Zhu W Y, *et al.* MOF-derived hollow heterostructures for advanced electrocatalysis[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2021, **439**: 213946. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213946.
- 54 Abkhalimov E V, Voronov A A, Volkov M A, *et al.* Radiation-induced synthesis of Zn and Cd, H-tetrazole-based energetic MOFs[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2025, **232**: 112645. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112645.
- 55 Liu W H, Tang B J, Huang K, *et al.* Radiation-synthesized metal-organic frameworks with ligand-induced lewis pairs for selective CO₂ electroreduction[J]. *Small*, 2024, **20**(52): 2408688. DOI: 10.1002/smll.202408688.
- 56 Zhang K, Mao X Z, Yan W, *et al.* Radiation-induced *in situ* construction of 2D conductive defect-rich metal-organic frameworks for high-performance supercapacitor [J]. *Small*, 2025, **21**(45): e07135. DOI: 10.1002/smll.202507135.
- 57 Li J F, Zhang N, Wang Q W, *et al.* The preparation of a robust pyrazolate-based metal-organic framework by γ -irradiation for efficient uranium adsorption[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2025, **236**: 112915. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112915.
- 58 Li J F, Zhang N, Wang Q W, *et al.* γ -Irradiation induced preparation of pyrazolate-based metal-organic framework for efficient uranium adsorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, **515**: 163435. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163435.
- 59 Zhang Z Y, Dong H Q, Zhou D X, *et al.* Electron beam-induced defect engineering construction in MIL-68(In) for enhanced CO₂ photoreduction: unravelling organic framework defects[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2026, **702**: 138990. DOI: 10.1016/j.jcis.2025.138990.
- 60 Chen C, Zhang Y K, Hu C J, *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.
- 61 Tian Y H, Yan M, Zhao Y R, *et al.* An electron beam irradiation postsynthetic lanthanide-based metal-organic framework for extraction of U(VI) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2025, **64**(18): 9204-9212. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5c00873.
- 62 Chen J N, Wang Y X, Huang J H, *et al.* Electron beam irradiation modified UiO-66 supported Pt catalysts for low-temperature ethyl acetate catalytic degradation[J].

- Catalysts, 2025, **15**(3): 220. DOI: 10.3390/catal15030220.
- 63 Zhang M X, Chen J C, Zhao X F, *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.
- 64 Zhang Y K, Chen C, Hu C J, *et al.* *In situ* cyanide functionalization of ZIF-8 by γ -irradiation for photochemical removal of uranium[J]. *Green Chemistry*, 2025, **27**(42): 13293-13302.
- 65 虞鸣, 刘泽鹏, 刘莎, 等. 利用辐射法在四氢吡喃水溶液中对金属有机框架 MIL-101(Cr)进行表面改性[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2023, **41**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0098.
- YU Ming, LIU Zepeng, LIU Sha, *et al.* Surface modification of MIL-101(Cr) metal-organic framework in tetrahydropyran aqueous solution by radiolytic method [J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2023, **41**(1): 010201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0098.