

辐射技术诱导的金属有机框架合成、缺陷调控及表面功能化研究进展

胡一诺^{1,2} 王维^{1,2} 于荣荣¹ Siddique Amna³ 李文丽^{1,2}
赵晓蒙^{1,2} 邵瑞琪^{1,2} 徐志伟^{1,2}

¹(天津工业大学纺织科学与工程学院 天津 300387)

²(天津工业大学绍兴柯桥研究院 绍兴 312030)

³(巴基斯坦国立纺织大学纺织技术系 费萨拉巴德 37610)

摘要 金属有机框架(Metal-organic framework, MOF)是由金属节点与有机配体自组装形成的多孔材料,具有高比表面积与可调结构,在催化、分离等领域应用广泛。但传统制备和改性方法存在能耗高、耗时长、试剂残留等问题。近年来,随着绿色合成理念的兴起与核技术向材料科学的渗透,以伽马射线与电子束为代表的电离辐射技术,因其独特的能量传递方式、无需高温高压的反应条件和避免引入额外化学试剂的“清洁”特性,逐渐发展为一种极具潜力的MOF材料制备与改性手段。本综述旨在系统梳理并深入分析近几年间辐射技术在MOF研究领域的的前沿进展,重点聚焦于其在辐射诱导合成、缺陷调控以及表面辐射接枝功能化核心方向的应用,详细阐述其作用机理、技术优势、所面临的挑战,并对未来发展趋势进行展望。

关键词 金属有机框架, 电离辐射技术, 缺陷调控, 表面功能化

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0023

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0023

引用该文:

胡一诺, 王维, 于荣荣, 等. 辐射技术诱导的金属有机框架合成、缺陷调控及表面功能化研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021503. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0023.

HU Yinuo, WANG Wei, YU Rongrong, *et al.* Research progress on radiation-induced metal-organic framework synthesis, defect regulation, and surface functionalization[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021503. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0023.



基金资助: 国家自然科学基金(12575371)

第一作者: 胡一诺, 女, 2002年10月出生, 2024年于武汉纺织大学获得学士学位, 现于天津工业大学就读硕士研究生, 主要从事辐射改性膜材料的研究等相关工作

通信作者: 于荣荣, 助理研究员, yurongrong@tiangong.edu.cn; 徐志伟, 教授, xuzhiwei@tiangong.edu.cn

收稿日期: 初稿 2026-02-04; 修回 2026-03-17

Supported by National Natural Science Foundation of China (12575371)

First author: HU Yinuo (female) was born in October 2002, and obtained a bachelor's degree from Wuhan Textile University in 2024. Now she is a postgraduate student at Tiangong University, focusing on research related to radiation-modified film

Corresponding author: YU Rongrong, assistant researcher, yurongrong@tiangong.edu.cn; XU Zhiwei, professor, E-mail: xuzhiwei@tiangong.edu.cn

Received 04 February 2026; accepted 17 March 2026

Research progress on radiation-induced metal-organic framework synthesis, defect regulation, and surface functionalization

HU Yinuo^{1,2} WANG Wei^{1,2} YU Rongrong¹ Siddique Amna³ LI Wenli^{1,2}
ZHAO Xiaomeng^{1,2} SHAO Ruiqi^{1,2} XU Zhiwei^{1,2}

¹(School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

²(Shaoxing Keqiao Research Institute, Tiangong University, Shaoxing 312030, China)

³(Department of Textile Technology, National Textile University, Faisalabad 37610, Pakistan)

ABSTRACT Metal-organic framework (MOF) is a porous material formed by the self-assembly of metal nodes and organic ligands, featuring a high specific surface area and tunable structure, and it is widely used in catalysis, separation, and other fields. However, traditional preparation and modification methods face challenges such as high energy consumption, long processing times, and reagent residues. In recent years, with the rise of green synthesis concepts and the integration of nuclear technology into materials science, ionizing radiation technologies represented by gamma rays and electron beams have gradually emerged as a promising approach for MOF preparation and modification. This is due to their unique energy transfer mechanisms, reactions that do not require high temperatures or pressures, and the 'clean' characteristic of avoiding additional chemical reagents. This review aims to systematically summarize and analyze the recent frontiers of radiation technology in the field of MOF research, focusing on its applications in radiation-induced synthesis, defect regulation and surface radiation-induced graft functionalization. It details the mechanisms, technical advantages, challenges faced, and provides an outlook on future development trends.

KEYWORDS Metal-organic framework, Ionizing radiation technology, Defect regulation, Surface functionalization

CLC TL13

金属有机框架 (MOF) 是一类由金属离子/簇与有机配体通过配位键自组装形成的结晶多孔材料。因其具有极高的比表面积、可调的孔隙结构以及多样化的功能位点, MOF 在气体储存、催化、传感、药物递送及环境修复等领域展现出广阔的应用前景^[1-5]。自 20 世纪 90 年代被系统研究以来, MOF 已成为多孔材料领域的研究热点之一, 其合成化学、结构设计与功能化研究不断拓展深化^[6]。辐射化学作为研究电离辐射与物质相互作用过程及其化学效应的学科, 利用伽马射线、电子束等高能辐射手段, 能够在温和条件下引发物质产生自由基、激发态及活性离子等中间物种, 进而驱动化学反应。相较于传统的光、热等能量传递方式, 辐射技术具有能量高、穿透性强、反应条件温和等独特优势, 已广泛用于高分子材料合成与改性、纳米材料制备等领域^[7-9]。

传统 MOF 的合成策略, 如溶剂热合成法、微波辅助法及电化学沉积法等, 通常依赖热力学驱动, 需在较高温度、压力或特定化学环境下进行;

而传统后合成修饰, 如化学接枝、配体交换等则常涉及多步反应、强酸强碱条件及繁琐的纯化过程。这些方法虽已成熟, 但普遍存在能耗较高、反应时间冗长, 同时可能因添加还原剂、引发剂或模板剂而引入杂质, 还存在工艺可控性差、对热敏性前驱体或目标结构兼容性有限以及表面功能化均匀性难以保证等局限性。电离辐射技术作为一种新兴的绿色加工手段, 可在常温常压下通过辐解效应同时实现 MOF 的快速合成与表面原位接枝, 有效避免化学试剂残留, 并通过精准调控剂量实现缺陷浓度与接枝密度的定量控制, 从而系统性解决传统合成与改性策略中的固有难题。当高能射线与反应介质相互作用时, 能瞬间产生高密度的活性初级物种, 如溶剂化电子、氢自由基、羟基自由基及各种离子^[10]。这些活性中间体可在室温乃至低温条件下, 高效引发氧化还原反应、自由基聚合及配位过程, 从而驱动金属节点与有机配体的组装。近年来, 研究人员开始将辐射技术应用用于 MOF 领域, 探索其在合成、结构缺

陷调控和功能化修饰方面的独特优势，本综述将系统评述这一交叉领域的最新成果，以期对相关研究提供理论参考与技术启示。

1 金属有机框架的传统合成和改性

1.1 金属有机框架材料

MOF 是一类由金属离子或金属簇节点与有机配体连接杆通过强配位键自组装形成的结晶性多孔材料^[11]。MOF 的结构通常由金属离子或金属簇和有机连接体组成，通过配位键连接形成三维网络结构^[12]（图1）。这种结构可以是周期性的，具有高度的可设计性和可调控性，允许通过改变金属中心、有机配体或结构拓扑学来调控材料的物理化学性质。根据MOF 材料的结构特点以及首次合成的科研机构不同，可将MOF 材料分为等网状金属有机框架（Isorecticular metal-organic framework, IRMOF）、类沸石咪唑酯框架（Zeolitic imidazolate framework, ZIF）、奥斯陆大学（Universitetet i Oslo, UiO）等^[13]（图2）。这类材料具有规则有序的纳米孔道、极高的比表面积、可精确调控的孔道结构及表面化学性质，其结构可设计性极强，犹如在分子尺度上定制建造的“多孔建筑”。

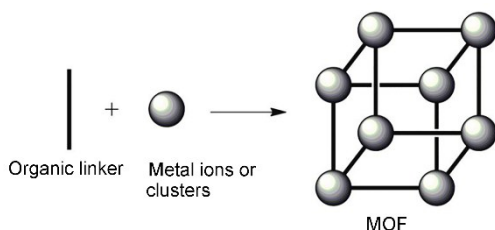


图1 MOF 的结构^[12]
Fig.1 Structure of MOF^[12]



图2 几种MOF 类型及典型结构^[13]
Fig.2 Several types and typical structures of MOF^[13]

基于单体的多样性、结构的可设计性及功能可后修饰性，MOF 在众多前沿领域展现出巨大的应用潜力。在气体吸附与分离领域，MOF 可实现 H₂、CO₂、CH₄ 等能源和工业气体的选择性分离^[14-17]。在环境污染物控制领域，MOF 可用于去

除各种目标污染物，如气体^[18-19]、重金属^[20]、有机污染物以及污染物中存在的各种生物物质^[21-22]。在催化领域，MOF 既可直接作为兼具路易斯酸性与开放金属位点的异相催化剂^[23-25]，也可作为载体负载金属纳米颗粒或酶分子，构筑高效的复合催化体系^[26-28]。在光电材料领域，含共轭配体的 MOF 可作为半导体材料与光电响应材料，应用于光催化水分解与 CO₂ 还原^[23, 29]。在能源存储与转换领域，MOF 及其衍生物可作为高性能超级电容器电极材料、锂离子电池负极材料及固态电解质^[30-31]。此外，MOF 在荧光传感^[32-33]、药物靶向递送^[34-35] 等领域亦展现出可观的研究价值与实用前景。

1.2 金属有机框架的传统合成和改性方法

水热/溶剂热法是目前 MOF 合成中最经典且广泛使用的方法，通过在密闭反应体系中，以水或有机溶剂为介质，在自生压力与控温条件下促使金属前驱体与有机配体发生配位自组装^[36-38]。该方法能获得热力学稳定的晶体结构，产物通常结晶度高、机械稳定性好，但其反应周期较长，且晶体形貌与尺寸受溶剂性质、温度、pH、浓度等多因素共同影响，可控性相对有限。微波辅助合成法则利用微波电磁场与反应体系中极性组分相互作用，实现体系内快速均匀的体积加热，显著缩短反应时间，并有利于调控晶体尺寸与形貌^[39-40]，在制备纳米级均一 MOF 材料方面具有突出优势，例如 MIL-125 (Ti) 等材料的快速合成已展示该方法的效率与可控性^[41]。电化学合成法基于电化学反应机制，通过在电极界面调控金属离子释放或局部 pH 变化，实现 MOF 的可控沉积或体相合成^[42-44]。该方法反应条件温和、过程调控性强，尤其适用于在导电基底上构筑 MOF 薄膜或图案化结构，为器件集成与传感应用提供了重要途径。机械化学合成法通常通过研磨、球磨等机械力驱动固态原料在无溶剂或微量溶剂条件下直接反应^[45-47]，符合绿色合成理念，具有操作简便、反应快速的优点，但产物的结晶度通常较低，晶体结构完整性有待提高，近年来通过添加辅助配体或离子液体可在一定程度上改善其结晶行为。超声化学合成法利用超声波在液相中引发的空化效应，产生局部极端温度与压力环境，加速反应物扩散与成核过程，能在较短时间内获得粒径细小、分布均匀的 MOF 纳米颗粒^[48-50]，但其对溶剂性质有

一定要求, 且需精细控制超声条件以避免结构损伤。

金属掺杂作为调控半导体光催化活性的经典策略, 通过离子引入或固溶体形成, 可有效调控MOF的能带结构、带隙宽度, 并抑制光生载流子复合^[51]。MOF中的金属节点可视为孤立的半导体量子点, 在光激发下形成电荷分离态, 因此引入杂质金属离子能够优化其电子结构参数, 包括带隙、能带位置、电导率、光电流响应及配体-金属电荷转移速率等, 并作为额外催化活性位点促进特定光化学反应^[52-53]。缺陷工程通过人为引入原子/离子缺失或错位, 破坏MOF晶格的周期性排列^[53]。该策略可精确调节孔道尺寸、增加催化活性位点密度、提升载流子迁移率并优化带隙结构^[54-55]。尽管传统合成过程可能自发产生微量缺陷, 但其浓度不足以显著影响性能。通过合理设计反应条件或采用合成后处理法, 可有意识地诱导缺陷形成, 从而强化传质扩散与催化转化效率。将MOF与其他功能材料复合可实现协同增效。例如, 光催化法制备的ZnIn₂S₄基复合材料兼具高活性、制备简易、收率高及优异循环稳定性等特点^[56]; Wang等^[57]成功在石墨烯表面生长ZIF-8, 氧化石墨烯的引入不仅确保了MOF的均匀分散, 还暴露出更多活性位点, 显著提升了反应效率。

MOF材料的性能高度依赖于合成与改性方法对晶体结构、形貌及功能位点的精准调控。历经多年发展, MOF制备化学已形成涵盖水热/溶剂热法、微波辅助、电化学沉积、机械化学合成及超声化学等多元化技术体系, 同时后合成修饰作为功能化调控的重要补充, 亦发展出金属掺杂、缺陷工程及复合异质结构筑等多种策略。然而, 这些传统方法在绿色化、高效性及可控性方面仍存在显著局限, 亟须开发新型的MOF制备策略。

2 辐射诱导MOF的合成和缺陷调控

辐照技术作为一种兼具MOF合成与后合成修饰双重功能的非传统能源, 近年来已发展为一种新兴且富有前景的研究方向。该方法核心在于利用高能电离辐射与反应前驱体溶液相互作用, 在常温常压条件下通过辐解效应产生高活性物种, 驱动金属离子与有机配体的配位自组装。与传统热驱动策略依赖高温高压克服反应能垒不同, 辐射诱导合成通过精准调控吸收剂量与剂量率, 可在温和条件下实现MOF晶体的快速成核与可控生

长, 有效避免热应力导致的晶格缺陷及有机配体热分解问题, 且无需添加化学还原剂或表面活性剂, 契合绿色化学理念。

同时, 辐照产生的活性物种可进一步选择性攻击MOF骨架中的配位键, 通过剂量依赖的“自上而下”刻蚀效应, 可控引入配体缺失、金属空位及不饱和金属位点等缺陷结构, 实现缺陷浓度与空间分布的定量调控, 规避了热/化学法导致的框架坍塌或无序化风险。该双重机制不仅通过构筑开放金属位点或Lewis酸性中心优化孔道微环境, 显著提升催化、气体分离与能源存储性能, 更开创了缺陷依赖型功能MOF材料的理性设计新路径, 为可控制备与性能定制提供了原子级精准的技术平台。

2.1 辐射诱导MOF合成和缺陷调控的机理

辐射诱导MOF合成的核心机理在于高能辐射与反应体系的相互作用, 通过辐射化学效应驱动配位自组装过程, 不同种类辐射与MOF的相互作用如图3所示。当高能电离辐射穿透反应前驱体溶液时, 溶剂分子发生辐解产生初级活性物种与配体在辐射条件下进行复杂反应^[58]。与传统溶剂热法依赖外加热源不同, 辐射诱导合成利用辐射能量在溶液中的沉积直接活化反应物, 可在室温或低温下启动金属-配体配位反应^[59]。此外, 辐射能量的均匀沉积造成反应物局部浓度与化学活性的瞬时变化, 有利于实现快速成核并获得尺寸相对均一的MOF晶体。例如, Chen等^[60]研究表明 γ 射线辐射能够显著促进多变MTV-MOF中不同连接体的均匀混合, 有效突破传统热法合成中因热力学差异导致的掺入极限, 为构筑高复杂度、高熵MOF材料提供了新途径。

上述合成过程与辐射后处理在机理上具有内在连续性。当高能射线直接作用于已生成的MOF晶体时, 其能量通过库仑散射、康普顿效应或电子阻止等机制传递给晶格中的金属离子、配体原子及客体分子, 使靶原子获得足以克服晶格结合能的动能^[61]; 若传递能量超过原子位移阈能, 原子将脱离格点形成弗伦克尔缺陷对或永久性空位^[62], 此纯物理过程无需任何化学试剂介入, 从而避免外来物质残留污染。辐照后, 能量沉积进一步触发电子激发、电离级联和局部加热, 根据剂量和辐射类型不同可诱导化学键断裂、缺陷生长甚至完全非晶化^[63-64]。

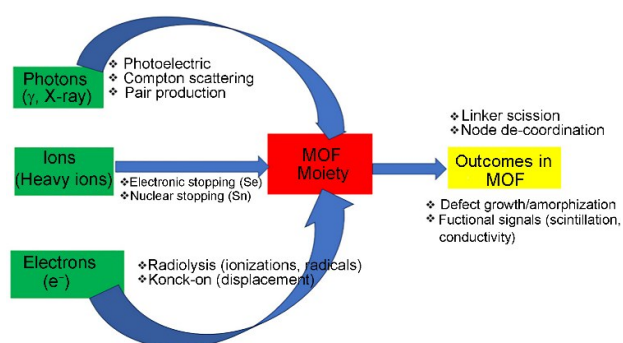


图3 辐射与MOF相互作用图^[65]
Fig.3 Interaction diagram of radiation and MOF^[65]

辐射诱导的晶格缺陷主要表现为三类。(1) 配位键断裂：高能辐射与MOF骨架中的金属节点或有机配体相互作用，通过能量沉积引发电子激发或电离，直接或间接破坏金属-配体配位键，形成“缺失配体”或“缺失簇”型缺陷，产生配位不饱和金属位点并调控孔道亲疏水性；(2) 晶格损伤与非晶化：在高累积剂量下，缺陷密度持续增加并聚集，导致晶格应变累积与长程有序性丧失，MOF由晶态逐步转变为短程有序甚至完全非晶态结构，显著改变材料机械强度与传质特性；(3) 配体内部化学键断裂：辐射能量沉积于有机配体共价键，诱发C-C、C-N或C-O键均裂产生碳中心或杂原子自由基，进而触发配体骨架的部分降解、交联重构或官能团转化，为MOF引入非常规活性位点并调控其电子结构。这三类缺陷的协同演化使得辐射技术成为一种无需化学试剂、可在原子-分子-介观多尺度上同步调控MOF结构

的独特加工工具，兼具合成与后处理双重功能。

2.2 伽马射线辐射诱导MOF合成和缺陷调控

缺陷工程作为调控MOF材料催化活性、气体吸附选择性及导电性等关键性能的核心策略，其方法学创新至关重要^[66]。相较于传统化学调制剂法存在的试剂残留、可控性差等局限性，辐射技术作为一种“洁净”的缺陷引入手段展现出独特优势：通过精准调控总吸收剂量可实现对MOF中缺陷浓度的定量控制； γ 射线凭借其极强的穿透能力可在宏观尺度MOF粉末或晶体内部产生空间均匀分布的缺陷场，避免表面-体相梯度差异^[67]；同时，辐射诱导可在MOF孔道内原位生成配位不饱和和金属位点或活性自由基，这些高能活性位点可直接作为高效催化中心或特异性气体吸附位点^[68]，从而在单一处理步骤中同步实现缺陷构筑与功能化。

尽管辐射诱导合成MOF的研究目前尚处于概念验证与初步探索阶段，但其技术可行性已在多个代表性体系中得到实验确证。现有研究表明，不同类型的电离辐射源均可有效驱动MOF的配位自组装过程，其中 γ 射线与电子束辐照是最具代表性的两种技术路径。Chen等^[59]率先利用⁶⁰Co放射源产生的 γ 射线在常温常压条件下实现了沸石咪唑酯骨架材料的快速合成，证实了辐射合成路径在保持MOF结构完整性方面的可靠性（图4）。该团队在吸收剂量为50 kGy的条件下成功制备了结晶性良好的ZIF-7材料。

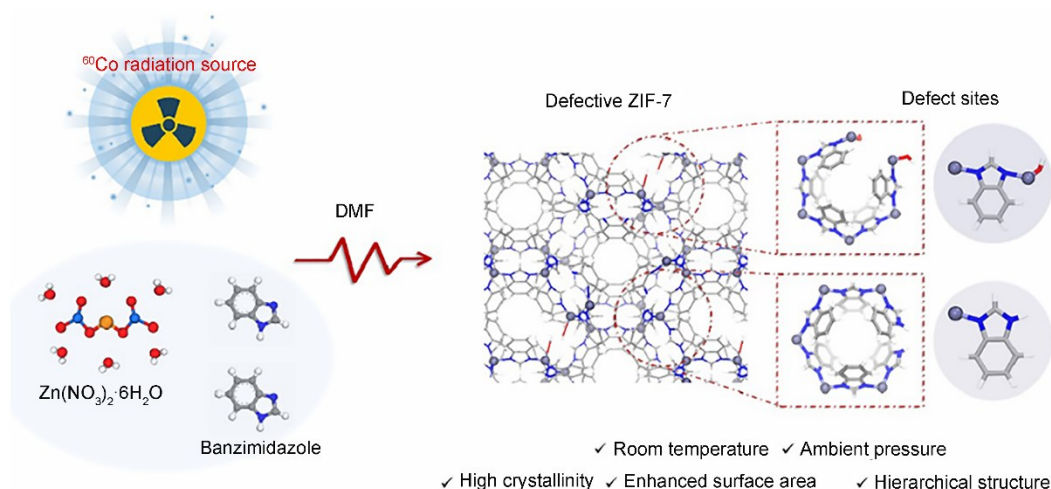


图4 γ 射线辐射合成富缺陷ZIF-7材料示意图^[59]
Fig.4 Schematic diagram of γ -ray radiation synthesis of defect-rich ZIF-7 material^[59]

γ 射线不仅在合成过程中作为能量源驱动配位反应,更通过原位辐解效应对ZIF-7框架产生可控刻蚀,从而在晶格中引入丰富的配体缺陷与多级孔结构(图5)。结构表征结果表明,相较于传统溶剂热法,辐射法合成的ZIF-7展现出更高的结晶度与比表面积;通过 ^{13}C 核磁共振自旋晶格弛豫时间分析进一步证实,辐射合成材料中缺陷浓度显著提升。二维 ^1H - ^{13}C 异核相关固体核磁共振揭示,该材料中存在大量 $-\text{NH}$ 与 $-\text{OH}$ 型缺陷位点,这些亲水性缺陷位点的引入可显著增强二氧化碳分子与孔道内表面的相互作用,从而大幅提升材料的

CO_2 吸附性能(图6)。

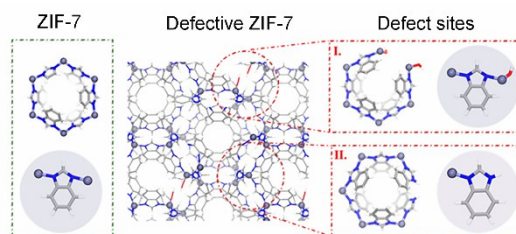


图5 有缺陷的ZIF-7及缺陷位点示意图(彩色见网络版)(Zn, 冰蓝色; C, 灰色; N, 蓝色; O, 红色; H, 白色)^[59]

Fig. 5 Diagram of defective ZIF-7 and defect sites (color online) (Zn, ice blue; C, gray; N, blue; O, red; H, white)^[59]

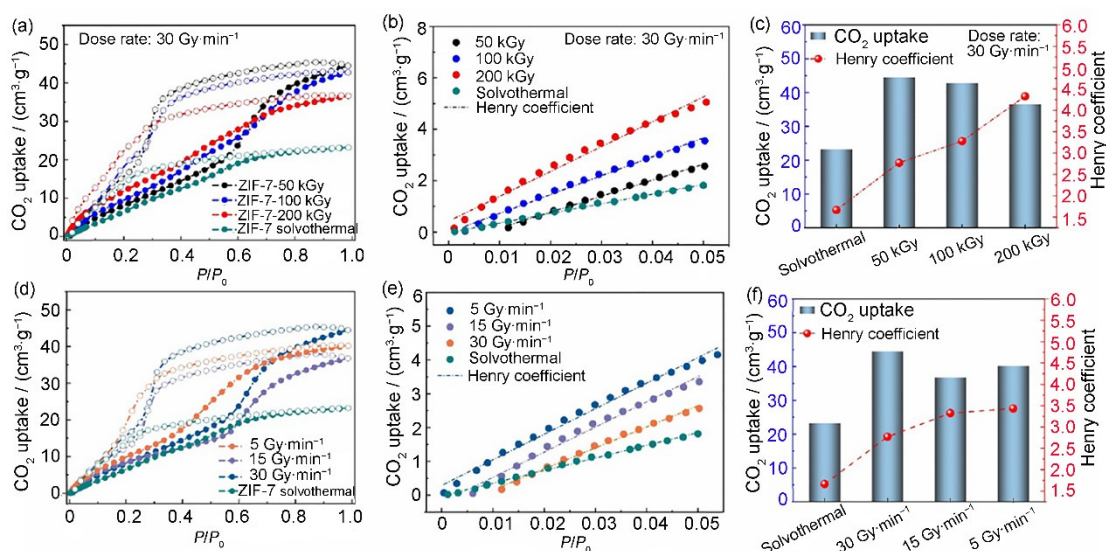


图6 ZIF-7样品在30 Gy/min剂量率下通过 γ 射线合成,不同吸收剂量下的 CO_2 吸附和解吸等温线(a)及低压 CO_2 吸附等温线(b);(c)不同ZIF-7样品在不同吸收剂剂量下,通过 γ 辐射以30 Gy/min为剂量率合成的 CO_2 吸收量及亨利系数比较;用不同剂量率在吸收剂量为50 kGy的 γ 射线下合成的ZIF-7样品的 CO_2 吸附和解吸等温线(d)和低压下的 CO_2 吸附等温线(e);(f)不同ZIF-7样品在 γ 辐射吸收剂量为50 kGy且不同剂量率下合成的 CO_2 吸收和亨利系数的比较(CO_2 吸附测量在298 K下进行;同颜色实心圆代表“吸附”,空心圆代表“解吸”)^[59]

Fig. 6 CO_2 adsorption and desorption isotherms (a) and the CO_2 adsorption isotherms at low pressure (b) of ZIF-7 samples synthesized by γ radiation at a dose rate of 30 Gy/min with different absorbed doses; (c) comparisons of CO_2 uptake and the Henry coefficient among different ZIF-7 samples synthesized by γ radiation at a dose rate of 30 Gy/min with different absorbent doses; CO_2 adsorption and desorption isotherms (d) and the CO_2 adsorption isotherms at low pressure (e) of ZIF-7 samples synthesized by γ radiation at an absorbed dose of 50 kGy with different dose rates; (f) comparisons of the CO_2 uptake and Henry coefficient among different ZIF-7 samples synthesized by γ radiation at an absorbed dose of 50 kGy with different dose rates (The CO_2 adsorption measurements were carried out at 298 K; solid circles of the same color represent 'adsorption', hollow circles represent 'desorption')^[59]

Zhang等^[69]首次探索了一种利用先进的后合成辐射技术构建MOF异质结构的新颖且简便的方法。通过在常温常压条件下,采用 γ 射线作用下原有MOF的原位骨架刻蚀和金属节点还原相结合的方法,成功合成了新的HKUST-1@ Cu_2O 异质结构(图7)。相比于原始HKUST-1,所得HKUST-1@ Cu_2O 在对硝基酚还原为对氨基苯酚的催化性能上表现出显著的优越性。

γ 射线辐射诱导MOF缺陷调控展现出多维度显著优势。在合成阶段, γ 射线可在常温常压下定

现MOF的快速制备,同时通过原位辐解效应对框架产生可控刻蚀,在晶格中引入丰富的配体缺陷与多级孔结构。在后合成修饰阶段, γ 射线可诱导MOF骨架刻蚀与金属节点还原的协同效应,实现异质结构的原位构建。总之, γ 射线辐射技术具有穿透深度大、能量沉积均匀、缺陷引入可控性强等独特优势,为MOF缺陷工程提供了一种绿色、高效、无需化学试剂的“清洁”物理方法,在调控催化活性位点、优化孔道微环境及构筑功能性异质结构方面具有不可替代的应用潜力。

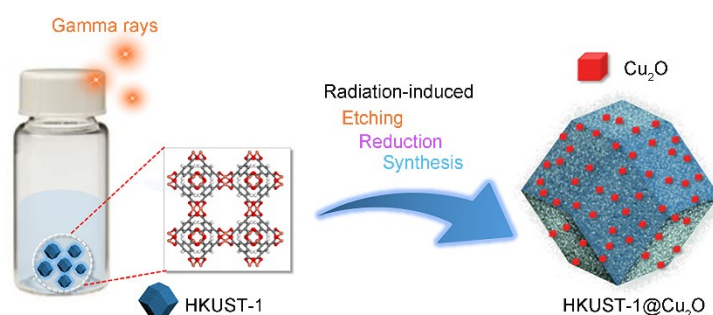


图7 γ 射线辐射合成新的HKUST-1@Cu₂O异质结构示意图^[69]
 Fig.7 Schematic diagram of the γ -ray radiation synthesis of the new HKUST-1@Cu₂O heterostructure^[69]

2.3 电子束辐射诱导MOF合成和缺陷调控

同时，基于电子加速器的高能电子束因其极高的剂量率而展现出独特优势：高剂量率不仅显著提升了活性自由基的生成通量与反应动力学速率，使得MOF晶化过程可在秒至分钟级时间尺度内完成，更为连续流合成工艺的开发提供了可能，在规模化制备与工业化生产方面显示出巨大潜力。Liu等^[70]采用电子束辐照策略，利用吡啶-2,4,6-三羧酸为配体与Cu(NO₃)₂·3H₂O金属前驱体，在100 kGy吸收剂量下于4 min内快速合成了具有明确Lewis酸碱对的Cu(PTC)金属有机框架材料。与传统水热法相比，该辐射路径可在室温常压下实现MOF晶化，所得Cu(PTC)呈现大尺寸六方片状层状堆叠形貌，其层间间隙显著优化了反应界面与质量传递效率（图8）。

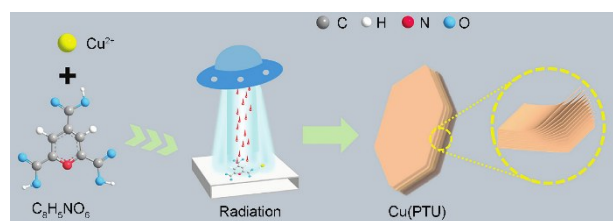


图8 电子束辐射合成MOFs合成过程的示意图^[70]
 Fig.8 Schematic diagram of the synthesis process of MOFs by ion beam irradiation^[70]

电子束辐照也被用于在MOF@金属氧化物异质结构界面处诱导缺陷和界面重构，从而增强材料的催化性能。在ZIF-8合成过程中，Chen等^[10]系统考察了吸收剂量对材料结构的调控效应，揭示了辐射能量在驱动MOF形成的同时，可同步实现晶体表面微结构蚀刻与次级相的原位生长。其相关研究数据如图9所示，具体揭示了当电子束吸收剂量从50 kGy逐步提升至1 000 kGy时，ZIF-8的结晶度呈现梯度下降趋势，并在500 kGy后趋于

稳定平台；与此同时，材料产率随剂量增加显著提高，在1 000 kGy时达到50.16%。值得注意的是，氮气吸脱附等温线分析显示，辐射合成样品在保持本征约1.1 nm微孔结构的基础上，额外出现了1.7~2.4 nm的介孔分布，这归因于高能辐射对晶格的蚀刻效应，从而构筑出分级孔架构。更具突破性的发现是，在1 000 kGy高剂量条件下，高分辨透射电镜在ZIF-8晶体边缘观测到晶格清晰的ZnO纳米颗粒，选区电子衍射确认其为ZnO晶相，而电感耦合等离子体原子发射光谱测得ZnO含量约为(0.40±0.18)%。该现象源于辐射引发的深度辐解反应，导致ZIF-8骨架局部解构，释放的Zn²⁺在晶体边缘发生原位水解-沉积，形成独特的ZIF-8@ZnO异质结构。该异质结构的能带间隙降至3.31 eV，与ZnO本征带隙一致，显著区别于纯ZIF-8的5.13 eV，赋予材料显著增强的光催化降解性能。

电子束辐照技术在MOF缺陷调控中展现出独特优势。其极高的剂量率显著提升了活性自由基生成通量，使MOF晶化过程缩短到秒至分钟级，为连续流合成与规模化生产提供了技术可行性。通过系统调控吸收剂量，可精准驱动MOF结构的梯度演化：在低等至中等剂量范围内，辐解蚀刻效应在保持本征微孔结构的同时，可控引入介孔分布，构筑分级孔架构；而在高剂量条件下，深度辐解反应可诱导金属节点原位氧化沉积，形成晶格清晰的MOF@金属氧化物异质结构，异质结构的能带间隙显著降低，赋予材料大幅增强的光催化降解性能。这种“剂量依赖型缺陷演化-异质相原位成核”的双重机制，为同步实现孔道分级化与功能集成化提供了原子级精准调控平台，且反应在常温常压下进行，契合绿色化学与工业化放大需求。

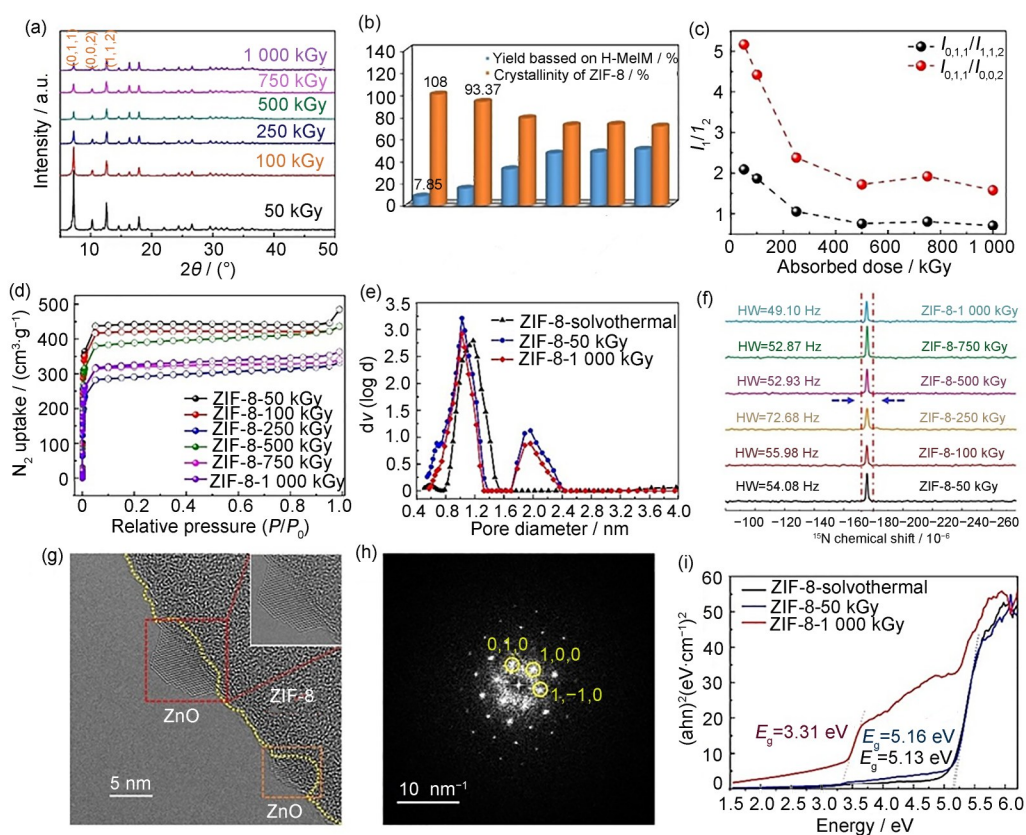


图 9 (a) 利用电子束辐照在吸收剂量为 50、100、250、500、750 和 1 000 kGy 下合成的 ZIF-8 样品的粉末 X 射线衍射图谱; (b) 不同 ZIF-8 样品的产率和结晶度比较; (c) PXR D 图谱中不同衍射平面的强度比; (d) 不同 ZIF-8 样品在 77 K 下根据 N_2 气体吸附 (●) 和脱附 (○) 曲线计算的 N_2 分布; (e) 通过非局域密度泛函理论 (NLDFT) 方法从 N_2 吸附等温线计算的孔径分布; (f) 利用电子束辐照合成的 ZIF-8 样品的固态 N^{15} NMR 光谱; (g) ZIF-8-1 000 kGy 的高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 图像 (插图: 红线标记的放大区域); (h) 沿 (0, 0, 1) 晶向观察红色方框区域内的选区电子衍射 (SAED) 图案; (i) 不同 ZIF-8 样品的 Kubelka-Munk 变换漫反射光谱^[10]

Fig. 9 (a) Powder X-ray diffraction patterns of ZIF-8 samples synthesized with electron beam radiation at absorbed doses of 50, 100, 250, 500, 750, and 1 000 kGy; (b) comparisons of yield and crystallinity of different ZIF-8 samples; (c) the ratio between the intensity of different diffraction planes in the PXR D patterns; (d) N_2 distributions calculated from the N_2 gas adsorption (●) and desorption (○) curves for different ZIF-8 samples at 77 K; (e) the pore size distributions calculated from the N_2 adsorption isotherm by nonlocal density functional theory (NLDFT) method; (f) solid-state N^{15} NMR spectra of ZIF-8 samples synthesized with electron beam radiation; (g) HRTEM image of ZIF-8-1 000 kGy (Inset: the magnified corresponding region marked by a red line); (h) corresponding selected area electron diffraction patterns within the area marked by red square viewed along the (0, 0, 1) zone axes; (i) Kubelka-Munk-transformed diffuse reflectance spectra of different ZIF-8 sample^[10]

γ 射线凭借其极强的穿透能力, 可在宏观尺度 MOF 粉末或晶体内部实现缺陷浓度的空间均匀分布, 尤其适用于对体相缺陷工程均一性要求较高的体系; 而电子束因其高剂量率特性, 可在秒至分钟级时间尺度内诱导产生高浓度缺陷, 并借助束流聚焦技术实现微区选择性辐照, 为图案化缺陷工程及缺陷梯度分布的精确构筑提供了独特优势。这两种辐射技术在缺陷调控深度、速率与空间精度上的互补性, 共同构成了实现 MOF 缺陷类型、浓度及分布定量定制的技术基础, 为缺陷依赖型功能材料的理性设计提供了实验依据。然而, 关于不同辐射源 (γ 射线、电子束、离子束) 在 MOF 合成中对晶体结构、缺陷密度和可扩展性

影响的系统性比较研究仍然非常缺乏^[71-73]。未来的研究仍然需要更深入地探索辐射参数与 MOF 晶体生长动力学之间的构效关系。

3 辐射接枝聚合改性 MOF 表面功能化

后合成修饰作为 MOF 材料功能化策略的核心方法, 其本质在于维持 MOF 骨架拓扑结构与长程结晶完整性的前提下, 通过化学手段对孔道内表面、金属节点或有机配体进行精准的二次功能化改造, 从而实现 MOF 性能的定向拓展与优化^[74]。辐射接枝聚合则是其中一种高效、绿色且独具优势的后合成修饰技术路径。该方法无需外加化学引发剂, 从根本上避免了杂质残留问题, 且接枝

密度、链长及空间分布可通过辐射剂量、剂量率与单体浓度实现定量调控，为构筑兼具MOF本征特性与聚合物功能协同效应的刺激响应型、分子识别型或传导增强型复合功能材料提供了强有力的平台化工具。

3.1 辐射诱导MOF接枝改性的原理

辐射诱导接枝聚合在MOF功能化修饰中通常采用预辐射接枝法，该策略包含两个时空分离的关键步骤。首先，将MOF粉末置于惰性气氛中进行高能电离辐射辐照，辐射能量通过康普顿散射及电子阻止效应沉积于MOF晶体表面，主要诱导有机配体组分中C-H、C-C或C-N键的断裂，通过自由基机制生成碳中心自由基或杂原子自由基^[75]。这些高活性自由基被俘获于刚性MOF骨架的缺陷位点或晶格间隙中，在低温或无氧条件下可稳定存在数小时至数天。随后，将预辐射处理的MOF浸入含乙烯基、丙烯酸酯或苯乙烯等功能单体的溶液中，表面俘获的自由基作为引发位点高效触发单体的链式增长聚合反应，形成通过共价键牢固锚定于MOF表面的聚合物刷或交联网络结构^[76]。

辐射诱导接枝聚合方法在MOF表面功能化领域展现出多重显著优势。(1) 高能辐射可直接诱导MOF有机配体中C-H键断裂，通过自由基机制在晶体表面产生高活性自由基位点，无需预先进行复杂的化学衍生化如溴代、氯代或引入偶氮引发剂等，从而避免了多步合成导致的产率损失、孔道堵塞及化学试剂残留问题，极大简化了功能化流程并提升了材料的结构纯度。(2) 原则上，只要MOF配体含有可被辐射活化的C-H键或杂原子键，该技术即可适用，覆盖范围从经典的羧酸类配体到咪唑类、吡唑类配体构筑的ZIF或唑类MOF。这种“配体无关”的特性使其具有高度的化学兼容性，可拓展至热/化学稳定性较差的MOF体系，突破了传统表面引发聚合对特定反应基团的依赖性，实现了功能化策略的模块化设计。(3) 通过系统调控预辐射剂量与剂量率，可在MOF表面实现自由基位点密度的线性调控，进而精确控制聚合物刷的接枝密度、链长及构象。这种“剂量-结构-性能”的定量构效关系为实现按需定制MOF表面亲疏水性、刺激响应性及分子识别能力提供了前所未有的精度，契合先进材料设计的理性化趋势。

3.2 辐射诱导MOF接枝改性

尽管辐射接枝技术在传统聚合物膜和纤维材料的改性中已有广泛应用，但将其应用于MOF表面功能化的公开报道在近几年间仍然非常有限。虽然有大量关于MOF的后合成修饰和聚合物接枝的研究，但明确采用“辐射驱动”方式并详细报道单体种类、接枝密度和性能表征的系统性工作尚未大量涌现。本文分别选用了一篇有关MOF材料在水处理领域应用，和一篇MOF材料提高重金属中毒治愈率领域的研究论文，代表性介绍有关MOF在 γ 射线辐射接枝聚合方面的研究成果。

MOF材料因其高度有序的孔道结构、超高孔隙率及优异吸附能力，在混合基质膜制备中可有效促使聚合物链段松弛并显著提升渗透通量，因而在水处理领域展现出广阔应用前景。然而，多数MOF固有的疏水性导致其在水相中分散稳定性不足，与高分子基质界面相容性较差，易在膜内形成非选择性缺陷而削弱分离性能。针对这方面，Fan等^[77]采用亲水性表面改性策略以增强MOF的水相分散能力并提升膜抗污染性能，具体路径：先通过溶剂热法合成UiO-66-NH₂，再利用⁶⁰Co γ 射线辐射诱导接枝聚合技术将聚甲基丙烯酸(PMAA)共价接枝至UiO-66-NH₂骨架表面(图10)。FTIR与XPS结构表征证实PMAA链段的成功接枝，接触角(图11)的各项分析表明改性后UiO-66-NH₂@PMAA的水相接触角较未改性材料显著减小，水溶液分散性明显改善，水渗透性能明显提升，为MOF在水处理膜技术领域的实际应用提供了理论依据与技术指导。

针对MOF材料在血液净化领域应用时面临的粉末状难以直接器件化、及疏水性导致在血液代用品中分散性不足等挑战，Gao等^[76]提出了一种基于 γ 射线辐射接枝技术的宏尺寸UiO-66-S膜制备策略(图12)。该研究首先通过⁶⁰Co γ 射线共辐射接枝法在聚丙烯无纺布基底上引入马来酸酐活性层，利用酸碱滴定法定量调控接枝面密度在0.10~75.80 nmol/cm²内，继而通过溶剂热原位生长与合成后硫脲修饰两步法，成功构筑了纳米级厚度的连续UiO-66-S功能膜。FTIR、XRD、XPS及SEM系列表征(图13)证实，UiO-66-S膜在保留母体MOF晶体结构的同时，表面硫原子含量达0.60%，膜层厚度约为219 nm。该功能膜在模拟代血浆的复杂体系中表现出对Hg²⁺的优异选择性清除能力，

去除率可超过 53%，清除过程符合伪二阶动力学模型，且其初始吸附速率显著高于纯水体系，同时对人体内正常金属离子 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等无显著干扰。该研究不仅建立了辐射接枝参数与 MOF

膜质量之间的定量构效关系，更为高黏度生物流体中重金属离子的选择性移除提供了兼具高吸附容量与快速动力学的新型材料参考。

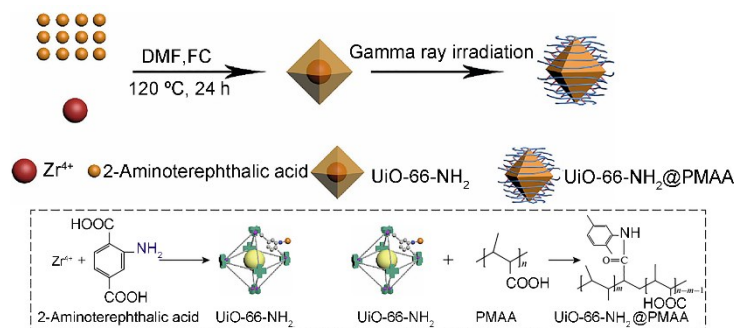


图 10 UiO-66-NH₂@PMAA 的相关反应及合成路线示意图^[77]
 Fig.10 Schematic diagram of the pertinent reaction and preparation process of UiO-66-NH₂@PMAA^[77]

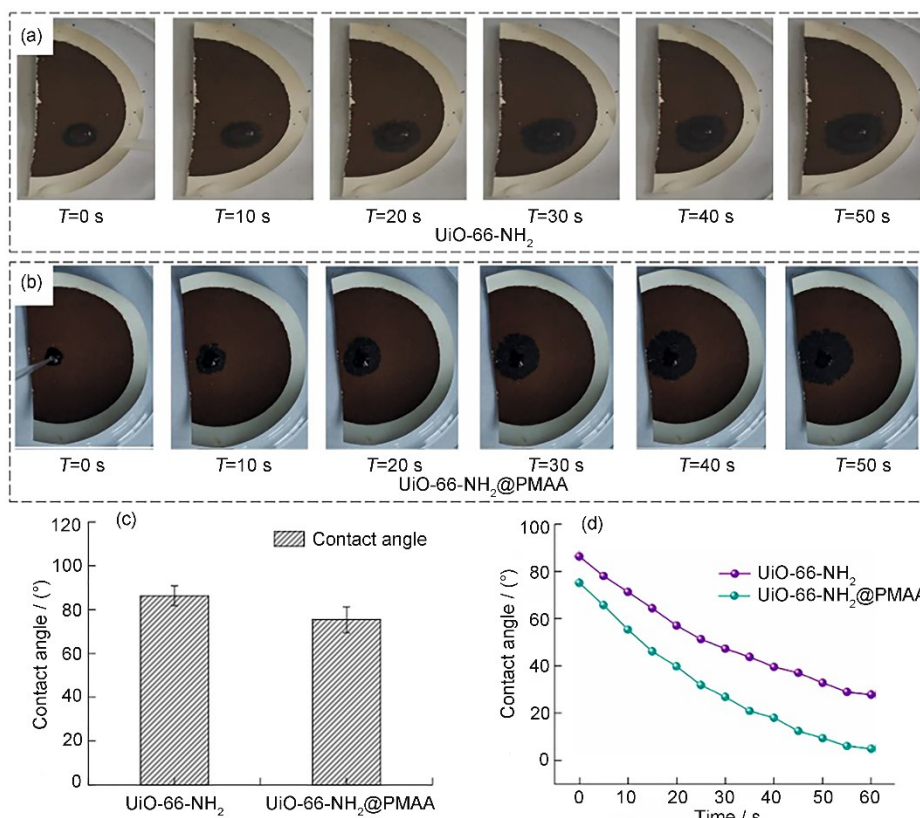


图 11 (a~b) 接触角变化图; (c~d) UiO-66-NH₂ 和 UiO-66-NH₂@PMAA 的初始接触角及接触角变化曲线^[77]
 Fig.11 (a~b) The contact angle evolution picture; (c~d) initial contact angle and contact angle change curves of UiO-66-NH₂ and UiO-66-NH₂@PMAA^[77]

辐射接枝聚合技术为解决 MOF 材料疏水性及分散性不足等瓶颈问题提供了通用且高效的表面改性策略。在更具挑战性的血液净化应用中， γ 射线共辐射接枝法策略不仅实现了 MOF 材料的器件化成型，更在模拟代血浆复杂体系中表现出对重金属汞离子的优异选择性清除能力。这两项研究

共同表明，辐射接枝技术可在保持 MOF 本征晶体结构与多孔特性的前提下，精准调控表面化学性质与亲疏水平衡，为 MOF 材料从粉末形态向功能性宏观器件的转化提供了绿色、可控且具有普适性的技术路径，在水处理与生物医学两大领域展现出广阔的应用前景。

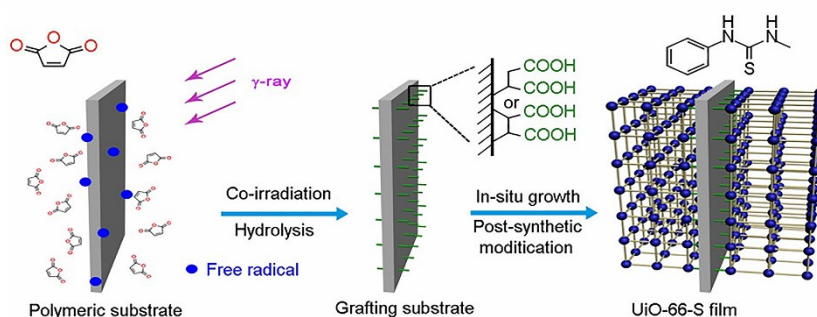


图12 UiO-66-S膜的制备过程示意图^[76]
 Fig.12 Schematic diagram of the preparation process of functional UiO-66-S film^[76]

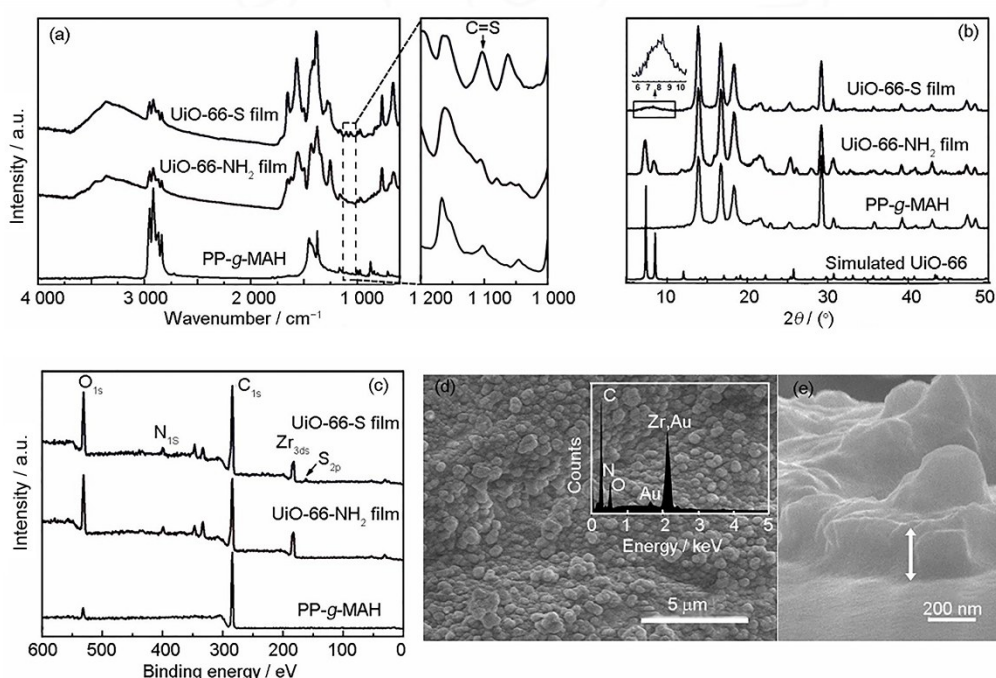


图13 MOF膜的表征:(a)ATR-FTIR;(b)XRD;(c)XPS;(d)SEM俯视图,插图为EDS图;(e)SEM侧视图,箭头表示厚度^[76]
 Fig.13 Characterization of MOF films: (a)ATR-FTIR; (b)XRD; (c)XPS; (d)SEM images of top-view, the insert is EDS image; (e)SEM images of side-view, the arrow marked thickness^[76]

通过在MOF表面接枝不同化学组成与拓扑结构的功能性聚合物链,可系统性地拓展其应用性能边界:接枝对特定气体具有亲和力的聚合物刷可在孔口构筑动态识别层,通过酸碱作用与构象门控效应增强吸附焓变并调控扩散动力学路径,使CO₂/N₂或CO₂/CH₄分离选择性系数显著提升,同时克服潮湿环境导致的性能衰减;引入含催化活性基团或两亲性嵌段共聚物可在限域空间内构建纳米反应器,利用局部浓度效应富集底物并提升周转数,且聚合物链柔性可调控过渡态溶剂化自由能以降低表观活化能,实现本征活性位点与聚合物的协同催化,显著提升酯交换、C-C偶联及光催化产氢等反应的效率与稳定性;包覆疏水聚

合物层则可在晶体表面形成致密防水屏障,阻断水分子对配位键的亲核攻击,使MOF在相对湿度>80%条件下的结构保持率显著提升,降低BET比表面积损失率,从而极大拓宽其在潮湿气氛气体存储、水相催化及生物医学递送等领域的耐久性与使用寿命。

4 结论与展望

辐射技术作为一种绿色、高效、原子尺度精准的先进加工工具,在MOF材料领域的应用研究已初露锋芒,并展现出变革性的发展潜力。回顾近几年的研究进展,归纳出4个核心结论。(1)辐

射合成可行性已获实验确证：利用高能 γ 射线或电子束辐照在常温常压条件下驱动MOF配位自组装已被证实为切实可行的合成路径，尤其在快速制备高结晶度、窄粒径分布材料方面展现出突出优势。然而，当前研究多集中于ZIFs、UiO-66等热稳定性相对较低的体系，对于含多元羧酸配体、稀土金属节点或复杂拓扑结构的MOF普适性仍有待验证。此外，辐射剂量与剂量率对晶体成核-生长动力学、相纯度及缺陷浓度的定量构效关系图谱尚未建立，严重制约了该技术的可预测性与可重复性。(2) 缺陷调控优势具有不可替代性：辐射作为一种“无试剂残留”的纯物理缺陷工程方法，可通过剂量依赖的辐解效应在MOF晶格中可控引入配体空位、金属空位及不饱和金属位点，从而定向调控材料的Lewis酸性、开放金属密度及孔道微环境。相较于化学蚀刻或配体交换法，辐射诱导缺陷的分布均匀性与浓度可调范围具有显著优势，在CO₂环加成、C₂H₂/C₂H₄分离等应用中已展现出性能倍增效应。但缺陷类型与催化活性之间的本征构效关系仍缺乏分子层面的直接观测证据。(3) 辐射接枝聚合技术方兴未艾：辐射诱导接枝聚合理论上可在MOF表面原位生长刺激响应型聚合物刷，实现分离选择性、抗污染性、水相分散性的协同提升，但相关实验研究至今鲜有报道。该领域在自由基俘获效率、接枝链构象控制、孔道阻塞效应抑制等基础科学问题上的探索仍处于真空地带，但其理论优势预示着巨大的应用潜力，是未来极具突破价值的研究蓝海。

展望未来，该领域的研究应聚焦以下三个战略方向：首先是化学空间的系统性拓展，目前辐射合成MOF还只是在少数材料上进行尝试，缺乏普遍规律，未来可广泛性拓展辐射合成MOF的化学空间，建立涵盖各种金属离子、各种连接配体以及不同配位几何构型的大型数据库，结合高通量实验与机器学习算法，构建辐射参数与产物结构之间的定量关系模型；其次是缺陷工程的精准控制，MOF中的缺陷往往是催化活性的关键位点，而这些缺陷往往都是随机出现的，无法控制类型、位置及浓度，未来可基于量子力学计算和分子模拟的预测工具逐步发展为人工干预控制缺陷的生成，实现“反向设计”一由缺陷类型反推合成条件；第三是辐射接枝技术的成熟化，目前在MOF表面采用辐射接枝聚合的案例屈指可数，表明在这方面仍有很多领域需要填充，需要建立辐射条

件与自由基产生效率之间的定量关系，并根据多样化需求建立适配不同孔径MOF的功能单体库，同时还需要评估接枝聚合物对MOF孔道连通性、传质阻力及机械稳定性的影响规律，探索其在CO₂捕集、酶固定化、智能药物释放等交叉领域的颠覆性应用潜力。

作者贡献声明 胡一诺负责文献收集和论文撰写；李文丽和赵晓蒙负责文献收集；王维、邵瑞琪、于荣荣、徐志伟、和Siddique Amna负责指导论文撰写和修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 Dou Y B, Zhang W J, Kaiser A. Electrospinning of metal-organic frameworks for energy and environmental applications[J]. *Advanced Science*, 2020, 7(3): 1902590. DOI: 10.1002/advs.201902590.
- 2 Jiao L, Wang Y, Jiang H L, *et al.* Metal-organic frameworks as platforms for catalytic applications[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(37): 1703663. DOI: 10.1002/adma.201703663.
- 3 Evangelou D, Pournara A, Tziasiou C, *et al.* Robust Al³⁺ MOF with selective As(V) sorption and efficient luminescence sensing properties toward Cr(VI) [J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61(4): 2017-2030. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c03199.
- 4 Gong M, Yang J, Li Y S, *et al.* Glutathione-responsive nanoscale MOFs for effective intracellular delivery of the anticancer drug 6-mercaptopurine[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(47): 6448-6451. DOI: 10.1039/d0cc02872j.
- 5 Chen T, Li H L, Jiang J, *et al.* *In-situ* growth of MOF-based composites on nylon membrane for effective phosphate removal[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(3): 109864. DOI: 10.1016/j.jece.2023.109864.
- 6 Qiu X Y, Wang R. From construction strategies to applications: multifunctional defective metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2025, 526: 216356. DOI: 10.1016/j.ccr.2024.216356.
- 7 Zhang J P, Li A, Wang A Q. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgit superabsorbent composite[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2006, 65(2): 150-158. DOI: 10.1016/j.

- carbpol.2005.12.035.
- 8 李世文, 程键, 安亚非, 等. 乙烯-醋酸乙烯共聚物改性研究进展[J]. 高分子通报, 2024, **37**(5): 593-602. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.354.
- LI Shiwen, CHENG Jian, AN Yafei, *et al.* Research progress on modification of ethylene vinyl acetate copolymers[J]. Polymer Bulletin, 2024, **37**(5): 593-602. DOI: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.354.
- 9 Ghoreishian S M, Kang S M, Seeta Rama Raju G, *et al.* γ -Radiolysis as a highly efficient green approach to the synthesis of metal nanoclusters: a review of mechanisms and applications[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, **360**: 1390-1406. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.164.
- 10 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.
- 11 Zhu Y P, Yin J, Abou-Hamad E, *et al.* Highly stable phosphonate-based MOFs with engineered bandgaps for efficient photocatalytic hydrogen production[J]. Advanced Materials, 2020, **32**(16): 1906368. DOI: 10.1002/adma.201906368.
- 12 Sharmin E, Zafar F. Introductory chapter: metal organic frameworks (MOFs) [M]//Metal-Organic Frameworks, London: InTech Open, 2016. DOI: 10.5772/64797.
- 13 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 Chemicals, 2025, **42**(8): 1670-1683. DOI: 10.13550/j.jxhg.20240685.
- 14 Feng Y, Wang Z K, Fan W D, *et al.* Engineering the pore environment of metal-organic framework membranes *via* modification of the secondary building unit for improved gas separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, **8**(26): 13132-13141.
- 15 Wang X G, Kusaka S, Hori A, *et al.* Heterobilayer membranes from isostructural metal-organic frameworks for efficient CO₂ separation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, **338**: 111950. DOI: 10.1016/j.micromeso.2022.111950.
- 16 Zheng W J, Wang D Y, Ruan X H, *et al.* Pore engineering of MOFs through *in-situ* polymerization of dopamine into the cages to boost gas selective screening of mixed-matrix membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2022, **661**: 120882. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120882.
- 17 Zhu C Y, Peng Y, Li K, *et al.* Regulation of MOF-74 nanosheet channels for precise H₂ purification[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **709**: 123140. DOI: 10.1016/j.memsci.2024.123140.
- 18 Qian Q H, Asinger P A, Lee M J, *et al.* MOF-based membranes for gas separations[J]. Chemical Reviews, 2020, **120**(16): 8161-8266. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c00119.
- 19 Xu G R, An Z H, Xu K, *et al.* Metal organic framework (MOF)-based micro/nanoscaled materials for heavy metal ions removal: the cutting-edge study on designs, synthesis, and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, **427**: 213554. DOI: 10.1016/j.ccr.2020.213554.
- 20 马顺位, 魏千诺, 石芸齐, 等. 磁性 MOFs 材料在污水处理领域的应用进展[J]. 化工设计通讯, 2025, **51**(7): 126-127.
- MA Shunwei, WEI Qiannuo, SHI Yunqi, *et al.* Application progress of magnetic MOFs in wastewater treatment[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2025, **51**(7): 126-127.
- 21 Deng Y J, Guo M L, Zhou L Y, *et al.* Prospects, advances and biological applications of MOF-based platform for the treatment of lung cancer[J]. Biomaterials Science, 2024, **12**(15): 3725-3744.
- 22 Ghanbari T, Abnisa F, Wan Daud W M A. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption[J]. Science of the Total Environment, 2020, **707**: 135090. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.135090.
- 23 Xiao J D, Jiang H L. Metal-organic frameworks for photocatalysis and photothermal catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, **52**(2): 356-366. DOI: 10.1021/acs.accounts.8b00521.
- 24 Huang Y B, Liang J, Wang X S, *et al.* Multifunctional metal-organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions[J]. Chemical Society Reviews, 2017, **46**(1): 126-157.
- 25 Dybtsev D N, Bryliakov K P. Asymmetric catalysis using metal-organic frameworks[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2021, **437**: 213845. DOI: 10.1016/j.ccr.2021.213845.
- 26 Wang H, Zhang X Y, Zhang W, *et al.* Heteroatom-doped Ag₂₅ nanoclusters encapsulated in metal-organic frameworks for photocatalytic hydrogen production[J].

- Angewandte Chemie International Edition, 2024, **63**(17): e202401443. DOI: 10.1002/anie.202401443.
- 27 Luo Y, Yang X D, He L, *et al.* Structural and electronic modulation of iron-based bimetallic metal-organic framework bifunctional electrocatalysts for efficient overall water splitting in alkaline and seawater environment[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, **14**(41): 46374-46385. DOI: 10.1021/acsami.2c05181.
- 28 Wang M X, Zhou X, Li Y H, *et al.* Triple-synergistic MOF-nanozyme for efficient antibacterial treatment[J]. Bioactive Materials, 2022, **17**: 289-299. DOI: 10.1016/j.bioactmat.2022.01.036.
- 29 Wang X W, Zhu L F, Lv Z W, *et al.* Coupled visible-light driven photocatalytic reactions over porphyrin-based MOF materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **442**: 136186. DOI: 10.1016/j.cej.2022.136186.
- 30 戎红仁, 王先梅, 魏英华, 等. 一种高容量的层状 Co-MOF 基超级电容器电极材料[J]. 无机化学学报, 2021, **37**(12): 2227-2234. DOI: 10.11862/CJIC.2021.230.
- RONG Hongren, WANG Xianmei, WEI Yinghua, *et al.* A layered Co-MOF based electrode material of supercapacitor with high-capacity[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2021, **37**(12): 2227-2234. DOI: 10.11862/CJIC.2021.230.
- 31 Huang W H, Wang S, Zhang X X, *et al.* Universal F4-modified strategy on metal-organic framework to chemical stabilize PVDF-HFP as quasi-solid-state electrolyte[J]. Advanced Materials, 2023, **35**(52): 2310147. DOI: 10.1002/adma.202310147.
- 32 Trannoy V, Carneiro Neto A N, Brites C D S, *et al.* Engineering of mixed $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ metal-organic frameworks luminescent thermometers with tunable sensitivity[J]. Advanced Optical Materials, 2021, **9**(6): 2001938. DOI: 10.1002/adom.202001938.
- 33 Cui Y J, Song R J, Yu J C, *et al.* Dual-emitting MOF-dye composite for ratiometric temperature sensing[J]. Advanced Materials, 2015, **27**(8): 1420-1425. DOI: 10.1002/adma.201404700.
- 34 Horcajada P, Serre C, Vallet-Regí M, *et al.* Metal-organic frameworks as efficient materials for drug delivery[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2006, **45**(36): 5974-5978. DOI: 10.1002/anie.200601878.
- 35 Alves R C, Schulte Z M, Luiz M T, *et al.* Breast cancer targeting of a drug delivery system through postsynthetic modification of Curcumin@ N_3 -bio-MOF-100 *via* click chemistry[J]. Inorganic Chemistry, 2021, **60**(16): 11739-11744. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.1c00538.
- 36 Jhung S H, Lee J H, Chang J S. Microwave synthesis of a nanoporous hybrid material, chromium trimesate[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2005, **26**(6): 880-881. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.6.880.
- 37 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.
- 38 Hu Z G, Wang Y X, Zhao D. Modulated hydrothermal chemistry of metal-organic frameworks[J]. Accounts of Materials Research, 2022, **3**(11): 1106-1114. DOI: 10.1021/accountsmr.2c00104.
- 39 Al Amery N, Abid H R, Al-Saadi S, *et al.* Facile directions for synthesis, modification and activation of MOFs[J]. Materials Today Chemistry, 2020, **17**: 100343. DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100343.
- 40 Yang B C, Huang J, Tong J, *et al.* Microwave synthesis of Fe-Cu diatomic active center MOF: synergistic cyclic catalysis of persulfate for degrading norfloxacin[J]. Environmental Science: Nano, 2023, **10**(10): 2778-2789.
- 41 He H C, Hashemi L, Hu M L, *et al.* The role of the counter-ion in metal-organic frameworks' chemistry and applications[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2018, **376**: 319-347. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.08.014.
- 42 Al-Kutubi H, Gascon J, Sudhölter E J R, *et al.* Electrosynthesis of metal-organic frameworks: challenges and opportunities[J]. ChemElectroChem, 2015, **2**(4): 447. DOI: 10.1002/celec.201500101.
- 43 Kang X C, Lyu K, Li L L, *et al.* Integration of mesopores and crystal defects in metal-organic frameworks *via* templated electrosynthesis[J]. Nature Communications, 2019, **10**: 4466. DOI: 10.1038/s41467-019-12268-5.
- 44 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.
- 45 Stolar T, Užarević K. Mechanochemistry: an efficient and versatile toolbox for synthesis, transformation, and functionalization of porous metal-organic frameworks[J]. CrystEngComm, 2020, **22**(27): 4511-4525.
- 46 He P P, Hu Z, Dai Z K, *et al.* Mechanochemistry milling of waste poly(ethylene terephthalate) into metal-organic frameworks[J]. ChemSusChem, 2023, **16**(2): e202201935. DOI: 10.1002/cssc.202201935.

- 47 Pichon A, Lazuen-Garay A, James S L. Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework[J]. *CrystEngComm*, 2006, **8**(3): 211-214.
- 48 Khan N A, Jhung S H. Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2015, **285**: 11-23. DOI: 10.1016/j.ccr.2014.10.008.
- 49 Chen Y L, Wei J, Chu Y F, *et al.* Sonochemical synthesis of γ -CD-MOFs microcapsule for myricetin delivery: study of adsorption mechanism, molecular simulation, solubility, antioxidation, biocompatibility, and *in vitro* digestion[J]. *Food Hydrocolloids*, 2024, **147**: 109318. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2023.109318.
- 50 Vaitis C, Sourkouni G, Argiris C. Sonochemical synthesis of MOFs[M]// *Metal-organic frameworks for biomedical applications*, Mozafari M. Cambridge: Woodhead Publishing, 2020.
- 51 Lin W Y, Frei H. Photochemical CO₂ splitting by metal-to-metal charge-transfer excitation in mesoporous ZrCu (I)-MCM-41 silicate sieve[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(6): 1610-1611. DOI: 10.1021/ja040162l.
- 52 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.
- 53 Dong L Z, Zhang L, Liu J, *et al.* Stable heterometallic cluster-based organic framework catalysts for artificial photosynthesis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, **59**(7): 2659-2663. DOI: 10.1002/anie.201913284.
- 54 De Vos A, Hendrickx K, Van Der Voort P, *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.
- 55 Xue Z Q, Liu K, Liu Q L, *et al.* Missing-linker metal-organic frameworks for oxygen evolution reaction[J]. *Nature Communications*, 2019, **10**: 5048. DOI: 10.1038/s41467-019-13051-2.
- 56 Liu H, Zhang J, Ao D. Construction of heterostructured ZnIn₂S₄@NH₂-MIL-125(Ti) nanocomposites for visible-light-driven H₂ production[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, **221**: 433-442. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.09.043.
- 57 Wang J Y, Li Y C, Lv Z M, *et al.* Exploration of the adsorption performance and mechanism of zeolitic imidazolate framework-8@graphene oxide for Pb(II) and 1-naphthylamine from aqueous solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, **542**: 410-420. DOI: 10.1016/j.jcis.2019.02.039.
- 58 Czapski G. Radiation chemistry of oxygenated aqueous solutions[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1971, **22**: 171-208. DOI: 10.1146/annurev.pc.22.100171.001131.
- 59 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.
- 60 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.
- 61 Gnanasekaran K, dos Reis R, Gianneschi N. Electron beam damage mechanisms in solution phase electron microscopy of metal-organic frameworks[J]. *Microscopy and Microanalysis*, 2022, **28**(S1): 2170-2172. DOI: 10.1017/s143192762200839x.
- 62 Chen B, Wang J R, Peng L Z, *et al.* Radiation-responsive metal-organic frameworks: fundamentals and applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, **34**(9): 2310270. DOI: 10.1002/adfm.202310270.
- 63 Ma C, Liu H H, Wolterbeek H T, *et al.* Effects of high gamma doses on the structural stability of metal-organic frameworks[J]. *Langmuir*, 2022, **38**(29): 8928-8933. DOI: 10.1021/acs.langmuir.2c01074.
- 64 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.
- 65 Udourioh G A, Egga S E, Solomon M M. *In situ* degradation and radiation-responsive behavior of metal organic frameworks under high-energy irradiation: implications for sensing and shielding[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2025, **13**(47): 23337-23358.
- 66 Shearer G C, Chavan S, Bordiga S, *et al.* Defect engineering: tuning the porosity and composition of the metal-organic framework UiO-66 *via* modulated synthesis [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(11): 3749-3761. DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b00602.
- 67 Ravon U, Savonnet M, Aguado S, *et al.* Engineering of

- coordination polymers for shape selective alkylation of large aromatics and the role of defects[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2010, **129**(3): 319-329. DOI: 10.1016/j.micromeso.2009.06.008.
- 68 Feyand M, Mugnaioli E, Vermoortele F, *et al.* Automated diffraction tomography for the structure elucidation of twinned, sub-micrometer crystals of a highly porous, catalytically active bismuth metal-organic framework[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, **124**(41): 10519-10522. DOI: 10.1002/ange.201204963.
- 69 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.
- 70 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/sml.202408688.
- 71 Li Z J, Yue Z H, Ju Y, *et al.* Ultrastable thorium metal-organic frameworks for efficient iodine adsorption[J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, **59**(7): 4435-4442. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.9b03602.
- 72 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.
- 73 Volkringer C, Falaise C, Devaux P, *et al.* Stability of metal-organic frameworks under gamma irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2016, **52**(84): 12502-12505.
- 74 Mandal S, Natarajan S, Mani P, *et al.* Post-synthetic modification of metal-organic frameworks toward applications[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, **31**(4): 2006291. DOI: 10.1002/adfm.202006291.
- 75 Miao Y R, Lee D T, Dorneles de Mello M, *et al.* Electron beam induced modification of ZIF-8 membrane permeation properties[J]. *Chemical Communications*, 2021, **57**(43): 5250-5253.
- 76 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.rrj.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.rrj.38.030203.
- 77 Fan K, Zhou J W, Gao C Y, *et al.* Preparation of superhydrophilic UiO-66-NH₂@PMAA metal-organic framework materials by hydrothermal reaction coupled with gamma Ra_γ irradiation method[J]. *High Energy Chemistry*, 2024, **58**(3): 317-321. DOI: 10.1134/S0018143924700061.