

## 辐射技术应用于晶态多孔材料的研究进展

张丹丹 李金凤 李志刚 田波 张楠 赵弘韬

(黑龙江省原子能研究院 哈尔滨 150081)

**摘要** 晶态多孔材料是一类同时具备长程有序的晶体结构和永久性纳米孔道的固体材料。近年来,通过辐射技术合成和改性晶态多孔材料的文献越来越多,表明辐射技术在晶态多孔材料的结构精准调控与功能化方面具有非常大的潜力。利用辐射技术合成晶态多孔材料的过程中不需要添加催化剂,可以直接加速合成并引发各种化学反应,针对这些方面,本文主要概述了辐射技术相对于传统溶剂热合成法的优点及其作用机理、辐射技术对材料改性引发的作用机制及最终实现的功能或结构变化,最后阐述了辐射对晶态多孔材料造成损伤的研究进展。

**关键词** 晶态多孔材料, 辐射合成, 辐射改性, 辐射损伤

**中图分类号** TL13

**DOI:** 10.11889/j.1000-3436.2026-0017

**CSTR:** 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0017

**引用该文:**

张丹丹, 李金凤, 李志刚, 等. 辐射技术应用于晶态多孔材料的研究进展[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, 44(2): 021502. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0017.

ZHANG Dandan, LI Jinfeng, LI Zhigang, *et al.* Research progress on the application of radiation technology in crystalline porous materials[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, 44(2): 021502. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0017.



### Research progress on the application of radiation technology in crystalline porous materials

ZHANG Dandan LI Jinfeng LI Zhigang TIAN Bo ZHANG Nan ZHAO Hongtao

(Heilongjiang Institute of Atomic Energy, Harbin 150081, China)

**ABSTRACT** Crystalline porous materials are a type of solid material that possess both long-range ordered crystal structures and permanent nanopores. In recent years, there has been an increasing amount of literature on the synthesis and modification of crystalline porous materials through radiation technology, indicating that radiation technology has great potential for precise structural control and functionalization of crystalline porous materials. The process of synthesizing crystalline porous materials using radiation technology does not require the addition of catalysts, which can directly accelerate the synthesis and trigger various chemical reactions. In response to these

基金资助: 黑龙江省科学院院所能力提升专项计划 (YSTS2025YZN01)、黑龙江省省属科研院所科研业务费项目 (CZKYF2025-1-B002)、黑龙江省重点研发计划项目 (2024ZDXC53)。

第一作者: 张丹丹, 女, 2002年3月, 2024年于哈尔滨师范大学获得理学学士学位

通信作者: 赵弘韬, 研究员, 博士生导师, E-mail: zhaohongtao2019@163.com

收稿日期: 初稿 2026-01-28; 修回 2026-04-10

Supported by Special Plan for Capacity Improvement of Institutes of Heilongjiang Academy of Sciences (YSTS2025YZN01), Research Operating Fee Project of Heilongjiang Provincial Scientific Research Institutes (CZKYF2025-1-B002), and Key Research and Development Program of Heilongjiang Province (2024ZDXC53)

First author: ZHANG Dandan (female) was born in March 2002, and obtained her bachelor of science degree from Harbin Normal University in 2024

Corresponding author: ZHAO Hongtao, researcher, doctoral supervisor, E-mail: zhaohongtao2019@163.com

Received 28 January 2026; accepted 10 April 2026

aspects, this paper mainly summarizes the advantages of radiation technology over traditional solvothermal synthesis methods and its reaction and modification mechanisms, as well as the resulting functional or structural changes. Finally, it elaborates on the research progress of radiation-induced damage to crystalline porous materials.

**KEYWORDS** Crystalline porous materials, Radiation synthesis, Radiation modification, Radiation damage

**CLC** TL13

晶态多孔材料如金属有机框架 (MOFs)、共价有机框架 (COFs)、沸石等具有独特的孔结构和物理化学性质, 是近三十年来备受关注的一类材料<sup>[1-2]</sup>。这类材料凭借长程有序的晶体结构、高比表面积、可调孔道尺寸<sup>[3]</sup>及丰富活性位点等核心优势, 在吸附分离<sup>[4-7]</sup>、非均相催化<sup>[8-10]</sup>、传感检测<sup>[11]</sup>及生物医学<sup>[12]</sup>等多个领域展现出不可替代的应用价值。

辐射技术是一种以电子束、 $\gamma$ 射线等为能量源的绿色制备与改性材料的手段, 已逐渐用于晶态多孔材料的合成和物理化学性质的修饰<sup>[3]</sup>。电子束、 $\gamma$ 射线等高能辐射与物质相互作用时, 会将能量传递给原子或分子, 导致化学键断裂、原子位移, 从而在骨架中诱导产生点缺陷、空位乃至结构畸变。这一过程并非简单的无序破坏, 在适当的辐射参数下, 可成为调控缺陷工程的手段, 广泛应用于COFs、MOFs及沸石等材料的功能化改性, 显著提升材料的性能。其核心原理是通过高能粒子与物质相互作用, 引发物质电离、激发自由基反应, 降低反应的活化能, 进而实现材料结构与性能的精准调控。与传统溶剂热法、光催化、电化学等方法相比, 辐射技术在室温常压下进行, 无需高温高压设备, 能耗更低, 反应过程中无化学试剂残留, 避免二次污染, 契合绿色化学理念等优势。同时, 电子束与 $\gamma$ 射线具备强穿透性和能量均匀沉积特性, 诱导溶质再分布、可实现材料整体或深层改性<sup>[13-14]</sup>。高能电子向晶态多孔材料传递能量时产生点缺陷、诱导原子位移及局部热效应等微观变化, 进而调控其热学、电学性能<sup>[15-16]</sup>。辐射技术已成为晶态多孔材料晶格调控、活性物种引入不可或缺的方法, 可通过精准调控辐射参数实现缺陷工程与性能优化<sup>[17-19]</sup>; 晶态多孔材料原子排列规整, 为解析辐射诱导的缺陷生成、演化机制提供了理想模型体系, 表明了辐射技术与晶态多孔材料的相互作用规律<sup>[20]</sup>。这种协同作用不仅深化了对辐射效应与材料结构性能关系的基础认知, 更为解决晶态多孔材料的规模化制备与功能化难题开辟了新路径。

本文主要概述辐射技术包括电子束和 $\gamma$ 射线等相对于传统的溶剂热合成法的优点及其作用机理、辐射技术对材料改性引发的作用机制及最终实现的功能或结构变化, 最后阐述了辐射对晶态多孔材料造成损伤的研究进展。

## 1 辐射技术合成晶态多孔材料

近年来, 电离辐射技术已成功地被应用于晶态多孔材料的合成, 包括COFs、MOFs和无机沸石等晶态多孔材料。电离辐射技术的优势在于无需化学引发剂、反应条件温和、结晶度可控。电离辐射不仅可以使它们更快速地结晶, 而且还表现出辐射刻蚀作用, 形成了内部缺陷结构, 从而提高了它们的吸附和催化等性能。

### 1.1 辐射合成COFs材料

COFs的辐射合成已成为制备具有特定功能材料的潜力途径。近期研究重点阐述了辐射技术在COFs合成中的多种策略及应用, 凸显其在可控结构设计与性能提升方面的巨大潜力。

王旻凹团队<sup>[21]</sup>(2020年)首次利用高能电子束辐照在常温常压下快速合成COFs, 突破了传统溶剂热法依赖高温、高压及长反应时间的局限。利用电子束照射合成的COFs实验合成装置如图1所示, 通过1.5 MeV电子束提供高能量输入, 仅需160 s、吸收剂量100 kGy即可在室温下实现亚胺连接COF的高效制备, 产率高达92%。密度泛函理论计算表明, 辐射能将亚胺键形成的能垒从1.56 eV显著降至0.63 eV, 使其数分钟内结晶。该团队进一步研究发现, 吸收剂量对产物的结晶度、比表面积、热稳定性等性能具有关键调控作用, 剂量不足时反应不完全, 剂量过高则会造成辐射损伤。通过精确控制吸收剂量来调控反应中间体的生成与反应路径, 可实现COFs材料在温和条件下高效、快速合成。该方法不仅适用于传统的柔性或刚性COFs, 还能合成传统方法难以获得的新型COFs, 且能耗较溶剂热法降低两个数量级, 为高效合成晶态多孔材料提供了新路径<sup>[22]</sup>。

2023年, Zhang等<sup>[23]</sup>利用<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线辐射合成COFs, 证实 $\gamma$ 射线也能够常温、惰性气氛下诱导产生高活性的自由基, 显著降低反应的活化能, 从而高效合成COFs。高能 $\gamma$ 射线可以高效活

化COFs的前驱体分子, 这些活化的中间体极大地降低了C-N键形成的活化能垒, 从而在温和条件下驱动亚胺缩合反应完成, 成功构建具有高比表面积和结晶度的乙烯基功能化 $\gamma$ -ray-COF(图2)。

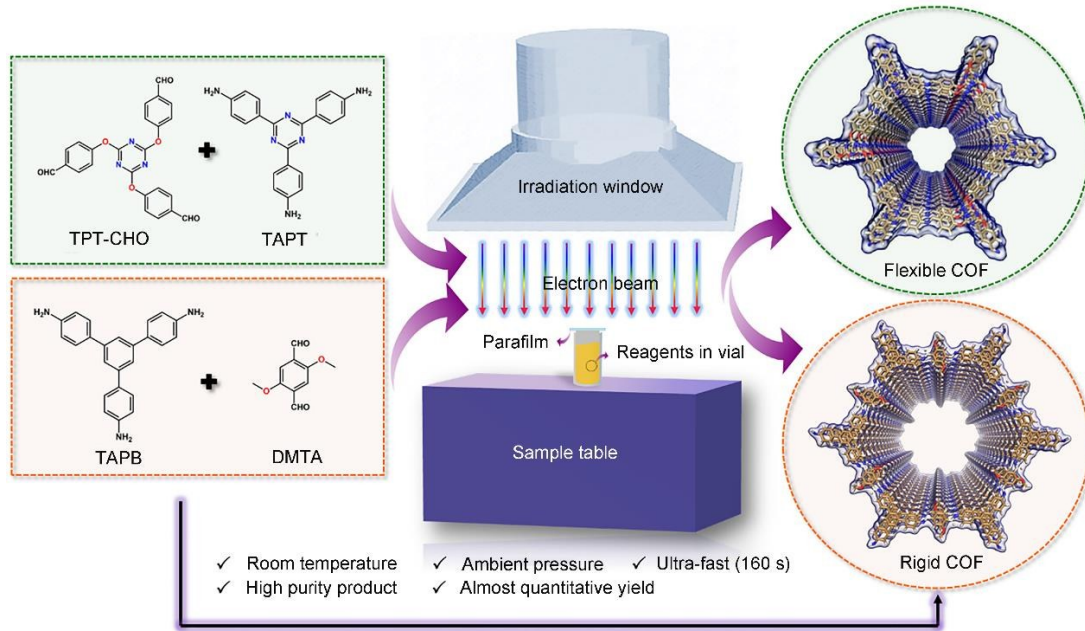


图1 电子束加速器和通过电子束照射合成的COFs实验合成装置示意图<sup>[21]</sup>

Fig.1 Schematic diagram of an electron beam accelerator and an experimental synthesis setup for COFs synthesized by electron beam irradiation<sup>[21]</sup>

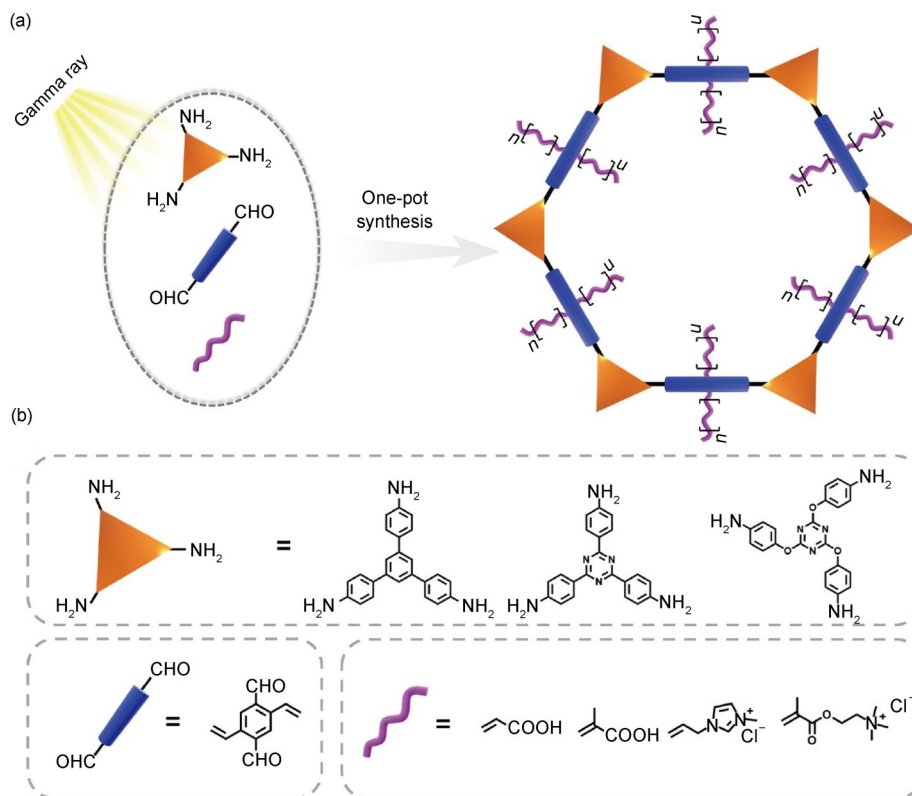


图2 (a) $\gamma$ 射线辐射一锅法合成COF-g-X%PAAc机理图; (b)单体的化学结构<sup>[23]</sup>

Fig.2 (a) Scheme for one-pot synthesis of COF-g-X%PAAc under  $\gamma$  ray radiation; (b) chemical structures of the monomers<sup>[23]</sup>

除了在惰性气氛下, 反应体系在空气气氛下, 且无需依赖特定容器材质也可成功合成。Elewa等<sup>[24]</sup>在2024年进一步报道了在室温、空气气氛条件下利用 $\gamma$ 射线快速合成COFs, 研究表明,  $\gamma$ 射线可以电离反应体系生成高活性自由基, 降低反应活化能, 高效诱导亚胺键和酰亚胺键的形成, 在数分钟至数小时内即可获得高结晶度、高比表面积的COFs。该方法对反应容器的材质和透明度无特殊要求, 甚至在塑料容器中也能成功合成, 且合成的COFs在结晶度、比表面积、热稳定性及光催化析氢效率上均优于采用传统溶剂热法合成的COFs。该工作证实,  $\gamma$ 射线作为一种高能射线源, 能够克服传统溶剂热法对高温、高压的依赖, 为COFs的绿色、高效及规模化制备提供了新途径。

辐射技术在COFs合成领域是一种新兴且高效的制备方法, 通过电子束与 $\gamma$ 射线等高能射线在温和条件下驱动共价键的形成, 为COFs的可控制备与性能优化提供了新途径。辐射技术的核心机制在于辐射能量不仅可直接活化前驱体分子, 生成高活性自由基, 显著降低亚胺键或C-N键等关键反应的活化能垒, 还可以促进新型共价键与共轭结构的形成, 从而在室温、常压甚至开放环境下实现快速结晶合成COFs材料。综上所述, 辐射技术尤其适用于通过亚胺或酰亚胺键连接的二维COFs的合成, 特别是那些传统方法难以制备的柔性或功能化COFs, 以及需要温和、快速、规模化制备的COFs材料。

## 1.2 辐射合成MOFs材料

MOFs是一种很有前途的新型晶态多孔材料, 由金属簇合物和配位键连接的有机配体组成<sup>[25-26]</sup>, 其传统合成方法常依赖溶剂热法, 存在耗时长、能耗高、条件苛刻等局限。 $\gamma$ 射线辐射和电子束辐射辅助合成MOFs的方法因具备调控材料结构并增强材料性能的潜力而备受关注, 为MOFs的制备开辟了全新的物理化学路径。近期研究表明,  $\gamma$ 射线辐射可作为一种高效制备与改性MOFs的手段, 且具有提升材料稳定性及实现功能化修饰等优势。Hamdi-Mohammadabad等<sup>[27]</sup>(2021年)对ZnO/PANI杂化材料进行辐射处理, 通过 $\gamma$ 射线辐照、在室温条件下实现材料的性能调控。该晶态多孔材料先经原位化学氧化聚合与水热法复合制备, 再经辐射处理后得到的晶体结构稳定, 但晶体表面的粗糙度和晶粒尺寸随吸收剂量递增, 同时诱

导产生缺陷形成光捕获结构。经 $\gamma$ 射线辐射后的材料光学性能与电学性能都显著优化, 为该材料在 $\gamma$ 剂量计、光电子器件及传感领域的应用提供了新的性能调控策略与广阔的应用前景。Li等<sup>[28]</sup>(2025年)利用 $\gamma$ 射线辐射策略实现吡啶基MOF材料(NiBDP- $\gamma$ )的快速合成(图3(a)), 该方法在室温、开放环境下即可进行, 通过 $\gamma$ 射线电离反应体系产生高活性自由基, 辐射15 min就能获得结晶态NiBDP- $\gamma$ 。合成的NiBDP- $\gamma$ 具有高孔隙率与良好的化学稳定性, 相比于传统的溶剂热法,  $\gamma$ 射线辐射合成策略操作更简便、能耗更低、耗时更短。 $\gamma$ 射线辐射可诱发化学键断裂、自由基生成等效应, 能够对材料的结构与性能进行有效调控<sup>[29]</sup>。利用 $\gamma$ 射线辐射技术可在温和条件下实现MOFs的快速合成、缺陷调控与功能优化, 有助于提升MOFs的应用潜力<sup>[30]</sup>。

电子束辐射作为电离辐射的一种, 已广泛应用于工业基础研究和实际生产中<sup>[31-32]</sup>。电子束辐射具有比任何化学键都高得多的能量, 因此可以通过激活化学反应体系中所有存在的物种来有效地促进反应, 电子束辐射已被广泛应用于许多有机聚合物以及无机纳米粒子的合成<sup>[33-34]</sup>。然而, 目前将电子束辐射应用于MOFs合成的研究还很少。Chen等<sup>[31]</sup>在2022年首次采用1.5 MeV电子束辐射技术实现MOFs的高效合成, 通过辐射Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/2-甲基咪唑/DMF混合体系, 在室温环境下仅需80 s, 吸收剂量50 kGy即可获得高结晶度的ZIF-8材料。高能电子束可电离反应体系产生高活性自由基, 显著降低2-甲基咪唑去质子化的反应活化能(图3(b)), 与传统溶剂热法相比, 电子束辐射合成的ZIF-8呈球形形貌, 粒径约300 nm, BET表面积达1 868.7 m<sup>2</sup>/g, 热稳定性优异, 且该方法具有广泛的适用性, 不仅能合成HKUST-1、UiO-66等经典的MOFs, 还可以用于制备传统方法难以合成的MIL系列材料, 为MOFs的低能耗、规模化制备开辟了全新方法。

利用电子束与 $\gamma$ 射线辐射反应体系生成高活性自由基等中间体, 降低配体去质子化、金属-配体配位等关键步骤的反应活化能, 使合成反应在常温、常压下得以快速进行, 是一种简便高效的MOFs合成方法。辐射技术不仅能构建新颖拓扑结构, 还可有效调控和优化材料的功能特性, 使其更好地满足吸附分离<sup>[35]</sup>、催化<sup>[36]</sup>等多领域的应用需求。这些研究成果表明,  $\gamma$ 射线辐射和电子束辐

射辅助合成技术是推动MOFs材料发展的重要方向之一，为MOFs材料在能源、环境、光电及核技术

等领域的规模化应用奠定了基础。

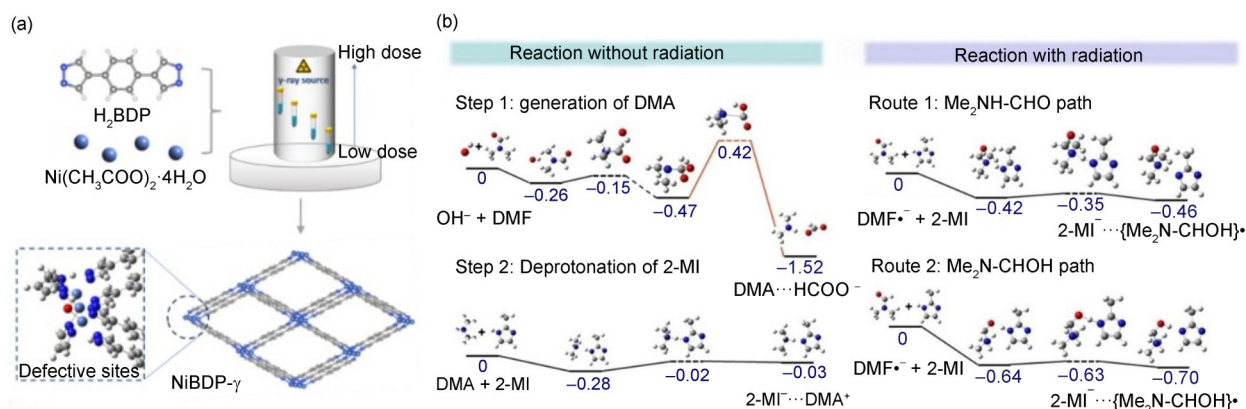


图3 (a) NiBDP- $\gamma$ 的合成示意图<sup>[28]</sup>; (b) 无辐射形成2-MI的反应路径和辐射下2-MI脱质子化的路径<sup>[31]</sup>  
**Fig.3** (a) Schematic illustration of the synthesis of NiBDP- $\gamma$ <sup>[28]</sup>; (b) the reaction path to the formation of 2-MI without radiation and the path of 2-MI deprotonation under radiation<sup>[31]</sup>

### 1.3 辐射合成其他晶态多孔材料

电离辐射能够适配不同晶态多孔材料的合成需求，辐射合成以非热反应为核心，无需高温高压即可驱动反应进行，可普遍适用于晶态多孔材料的合成。Chen等<sup>[37]</sup>（2020年）首次将 $\gamma$ 射线辐射技术应用于沸石的合成，成功实现NaA、NaY、Silicalite-1、ZSM-5等多种沸石的快速结晶。该方法以铝硅酸盐凝胶为前驱体，在室温下利用 $\gamma$ 射线辐射即可驱动反应，其中NaA沸石的结晶时间由传统水热方法的102 h缩短至18 h。 $\gamma$ 射线电离反应体系中的水分子产生的羟基自由基降低硅氧键断裂与聚合的活化能，同时加速反应的成核与晶体生长过程，并且在辐射过程中会原位形成介孔结构， $\gamma$ 射线辐射法制备的NaA沸石的CO<sub>2</sub>吸附容量较无辐射样品提升6倍。随后，Chen等<sup>[38]</sup>又进一步以电子加速器作为能量源，在室温、开放环境下通过电子束辐射前驱体铝硅酸盐凝胶，合成NaA沸石。电子束通过电离产生高浓度活性物种，高效催化T-O-T (Si/Al) 键的聚合反应，所合成的NaA沸石为LTA结构，呈规则立方形态，粒径约200 nm，结晶度接近100%。该策略具有普适性，可拓展至SOD、NaZ-21等多种沸石的合成，为沸石的高效、节能、规模化制备提供了新策略。

综上所述，电子束与 $\gamma$ 射线辐射技术通过其独特的非热能量传递机制，实现了沸石材料在温和条件下的快速、高效合成。该方法不仅突破了传统水热/溶剂热合成对高温高压的依赖，还能在提升材料结晶度的同时调控其多级孔结构与吸附性

能，有助于实现沸石等晶态多孔材料在催化、吸附、分离等领域的性能优化与规模化制备。

## 2 辐射技术改性晶态多孔材料

辐射技术已广泛应用于晶态多孔材料的改性和功能化<sup>[39]</sup>。该技术可通过辐照效应实现结构调控与活性位点优化，为缺陷工程、自由基接枝聚合及金属物种调控（还原）等方面提供有效途径。

### 2.1 辐射诱导缺陷工程

缺陷的精准引入是调控材料电子结构与表面性质的有效策略。相较于传统的化学掺杂或热处理，辐射诱导作为一种高能量输入手段，能在材料晶格中直接诱导产生丰富的活性缺陷位点，实现对材料性能的可控剪裁。

在传统晶态多孔材料如沸石中，电子束辐射可同步驱动结晶与缺陷构筑，实现结构与功能的双重优化。Chen等<sup>[38]</sup>利用电子束辐射，在驱动沸石结晶的同时，通过“辐射蚀刻”效应在其骨架中引入可控缺陷。高能电子选择性断裂Si-O键，生成富含Si-OH基团的缺陷以及相关的铝缺陷（图4（a））。研究表明，缺陷的类型和密度可通过吸收剂量进行精准调控（图4（b））。这些缺陷不仅没有破坏沸石的整体稳定性，反而带来了结构上的积极演变，形成了包含1.16~1.48 nm的多级孔结构，并将材料的BET比表面积从水热法的1.91 m<sup>2</sup>/g大幅提升至440.8 m<sup>2</sup>/g。同时，新生成的Si-OH缺陷位点作为强配位点，极大地增强了对重金属离子的亲和力，使Na-A沸石对Ni<sup>2+</sup>的吸附

容量提升至 222.2 mg/g (图 4 (c)), 且吸附平衡时间缩短至 1 min, 循环性能优异。此工作证明了辐射可在温和条件下, 一步实现沸石的高效合成与高性能缺陷工程的结合。

对于 MOFs 材料, 可通过低剂量  $\gamma$  射线对骨架进行辐照, 引入缺陷并优化界面环境, 从而显著提升其吸附性能。Al Lafi<sup>[40]</sup> 研究发现, 当吸收剂量为 15 kGy 时, 能使 MIL-101 (Cr) 材料对碘的吸附容量提升 40% 以上 (图 4 (d))。机理分析表

明, 辐射能量引发了框架内部水分子的重新排布, 并导致部分 Cr-O 键断裂, 从而形成了更多的介孔结构。这些由辐射诱导的“结构性缺陷”, 为碘单质提供了更多、更易接近的活性吸附位点, 优化了碘与框架中羰基、芳环及铬位点的相互作用。辐射后材料的晶体拓扑结构和介孔特性得以完好保持, 比表面积仅轻微下降,  $\gamma$  射线辐射法诱导缺陷结构为放射性碘吸附材料的活化提供了新思路。

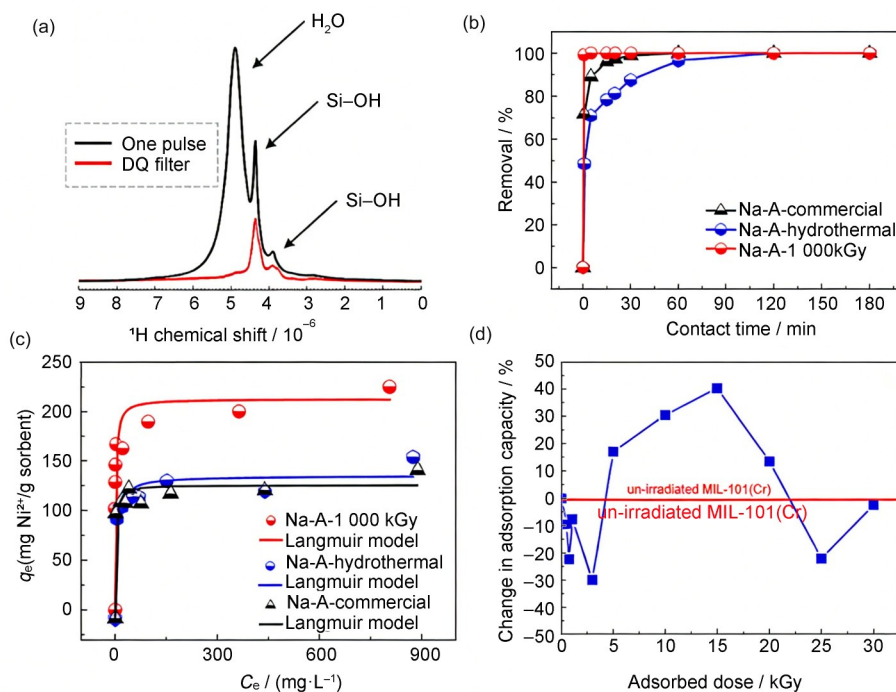


图 4 (a) Na-A-1 000 kGy 的  $^1\text{D}^1\text{H}$  单脉冲和 DQ 滤波光谱; (b) Na-A-1 000 kGy 对  $\text{Ni}^{2+}$  的吸附动力学与商业和实验室制备的 Na-A-水热样品的比较; (c) 不同样品对  $\text{Ni}^{2+}$  的 Langmuir 吸附等温线<sup>[38]</sup>; (d) 吸附剂量对  $\text{I}_2$  在 MIL101(Cr) 上的吸附容量和吸附容量变化百分比的影响<sup>[40]</sup>

Fig.4 (a)  $^1\text{D}^1\text{H}$  one pulse and DQ-filtered spectra of Na-A-1 000 kGy; (b) sorption kinetics of  $\text{Ni}^{2+}$  by Na-A-1 000 kGy compared with commercial and lab-made hydrothermal Na-A samples; (c) Langmuir adsorption isotherm of  $\text{Ni}^{2+}$  by different samples<sup>[38]</sup>; (d) the effects of adsorbed dose on adsorption capacity and percentage change of adsorption capacity of  $\text{I}_2$  on MIL101(Cr)<sup>[40]</sup>

辐射诱导缺陷工程在有机-无机复合体系中能产生协同效应, 通过同时修饰不同组分, 赋予材料全新功能, 这一优势在能源存储领域具有应用潜力。Pajović<sup>[41]</sup> 对低密度聚乙烯/ZIF-8 (LDPE/ZIF-8) 复合材料的研究揭示了  $\gamma$  射线在该体系中引发了多重且协同的缺陷效应。一方面, 它击断 ZIF-8 中  $\text{Zn}^{2+}$  与咪唑配体间的配位键, 破坏聚乙烯长链, 同时也促使断链的自由基重新交联; 另一方面, 在空气环境中, 辐射产生的自由基会与氧气反应, 在聚合物链上引入羰基、羟基等含氧极性基团。这些过程共同导致局部晶体结构坍塌, 形成非晶区、微应变区以及大量未配位金属位点、悬空键等缺陷态。这些微观缺陷捕获额外的电荷, 显著提升了复合材料的电荷存储容量, 使其释放

的电荷量甚至超过了理想电容器的理论值, 展示了辐射缺陷工程在制备高性能介电材料方面的潜力。

通过辐射诱导缺陷工程创造具有特定化学功能的活性位点, 应用于放射性核素吸附领域, 可以对材料的吸附性能进行增强。Li 等<sup>[28]</sup> 利用  $\gamma$  射线辐射, 在镍基 MOF 材料 (NiBDP) 结晶的同时, 精确诱导产生功能缺陷。通过破坏部分 Ni-N 配位键形成缺陷, 在骨架上原位生成额外的 -NH 和 -OH 活性位点。通过调控吸收剂量, 可以实现对缺陷程度的控制。这些由辐射产生的 -NH 和 -OH 位点, 与铀酰离子具有强配位能力, 提升了 NiBDP- $\gamma$  的铀吸附性能, 其对 U (VI) 的最大吸附容量高达 430.8 mg/g, 高于传统溶剂热法样品

(NiBDP-s, 326.3 mg/g)。密度泛函理论计算证实, 缺陷位点与铈酰离子的结合在热力学上更为稳定。这凸显了辐射诱导可直接构建具有高反应活性的化学位点, 有助于MOFs材料的性能提升。

综上所述, 辐射诱导缺陷工程已发展成为一种精准的材料性能调控方式。与传统化学方法相比, 它无需引入外来试剂, 避免了二次污染和复杂的后处理步骤, 是一种更为清洁的改性工艺。通过改变辐射类型如 $\gamma$ 射线、电子束等, 调节剂量、剂量率等参数, 可以实现对缺陷的调控。辐射技术通过电离效应使电子激发、化学键断裂, 产生位移损伤使原子离位, 从而在晶格中引入缺陷。同时, 这些缺陷可以成为吸附活性位点, 如Si-OH、-NH<sub>2</sub>对金属离子的结合, 可以优化材料的电子结构以提升催化活性, 可以改变局域极化状态以增强介电性能, 也可以诱导形成多级孔道结构以增大比表面积和传质效率, 促进了晶态多孔材料在多领域的应用。

## 2.2 辐射接枝活性位点

对晶态多孔材料进行功能化是赋予其特定性能、拓展材料应用的关键技术。与传统化学接枝法相比, 辐射技术引发的接枝聚合无需额外化学引发剂, 在常温常压下即可高效引发反应, 条件温和且适用于大规模生产, 是一种成熟可靠的技术。电离辐射能够穿透材料, 通过能量沉积产生自由基、离子等多种活性物种, 这些活性位点可精准靶向材料骨架中的特定基团, 进而通过化学、自由基聚合等机制, 将功能性基团或聚合物链共价接枝到材料上, 从而实现材料吸附分离<sup>[35]</sup>、催化<sup>[36]</sup>等性能的精细调控。辐射接枝的核心机理在于利用高能射线在基体中产生自由基, 进而引发单体聚合形成共价连接的接枝链。按照辐射处理与单体引入的先后顺序, 可分为“预辐射接枝”与“共辐射接枝”, 两者均能实现对材料表面的有效改性, 但适用于不同场景。Mehta等<sup>[42]</sup>采用氧化预辐射接枝法, 在空气气氛下通过 $\gamma$ 射线辐照非织造聚丙烯(NWPP) fabric, 成功在其表面引入过氧化物活性位点, 进而实现丙烯酸(AA)的接枝聚合。该过程首先将NWPP fabric置于空气中接受<sup>60</sup>Co- $\gamma$ 射线辐射, 经过剂量率为3.5 kGy/h的射线辐照而产生的大分子自由基与氧气反应生成稳定的过氧化物。随后, 将辐照后的 fabric 转移至含5% AA单体的接枝体系中, 在80 °C加热条件下,

过氧化物热分解产生自由基, 从而引发AA在NWPP基底上的接枝共聚反应。研究表明, 接枝率随吸收剂量的增加而提高, 在吸收剂量为10 kGy、反应2.5 h后接枝率可达70%。所得AA-g-NWPP fabric通过羧酸根进一步螯合负载银纳米颗粒(Ag NPs), 赋予材料优异的抗菌性能。该方法通过空气气氛预辐射生成过氧化物中间体, 实现了在辐射接枝过程中辐照与聚合反应的分离。共辐射接枝法则将基材与单体同时置于辐射场中, 辐射产生的活性物种即时引发聚合。Gao等<sup>[43]</sup>将聚丙烯(PP)薄膜浸没在马来酸酐(MAH)单体溶液中接受 $\gamma$ 辐射。 $\gamma$ 射线同时作用于PP链和MAH分子, 产生大量自由基, 促使MAH接枝到PP上形成PP-g-MAH(图5)。经水解后, 材料表面富含羧基, 这些羧基能与后续沉积的MOF(UiO-66-NH<sub>2</sub>)前驱体中的Zr<sup>4+</sup>发生强配位作用, 从而在惰性的PP表面生长出牢固、连续及超薄的MOF涂层, 解决了MOFs涂层易脱落的关键难题, 为制备高性能复合分离膜奠定基础。

Zhang等<sup>[23]</sup>的工作表明,  $\gamma$ 射线能有效激活COFs骨架上的乙烯基, 使其转化为自由基, 进而引发丙烯酸(AAc)单体的聚合, 将聚丙烯酸(PAAc)链共价接枝到COF上, 实现“一锅法”功能化, 所得COF-g-PAAc材料因其表面丰富的羧基, 对铈酰离子表现出优异的吸附性能。Zhong等<sup>[44]</sup>采用 $\gamma$ 射线辐射诱导接枝策略将4-氨基苯并-15-冠-5这一具有锂离子识别功能的冠醚分子, 接枝到二维COFs骨架上, 在不破坏COFs原有晶体结构的前提下, 制备出对锂同位素(<sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li)具有高效分离性能的新型材料。Wang等<sup>[45]</sup>将咪唑鎓阳离子精准引入COFs孔道, 成功制得了对高锝酸根离子(<sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>)的去除率高达99.9%的吸附材料, 为放射性核素分离提供了新方案。这些案例共同证明, 辐射接枝能够将多种功能分子精准锚定于COFs的确定位置, 实现性能的提升。

综上所述, 与传统方法相比, 辐射接枝过程更为“绿色”, 且能在室温下穿透材料体相进行均匀改性。从作用机理看, 无论是预辐射接枝还是共辐射接枝, 其本质都是利用高能辐射在目标基体中产生自由基, 引发单体聚合, 生长出具有特定化学功能的接枝链。通过调节吸收剂量、剂量率、单体浓度和反应时间, 可以精确控制接枝链的密度、长度和接枝率, 从而实现对材料表面能、离子吸附性能、催化活性等性能的调控。

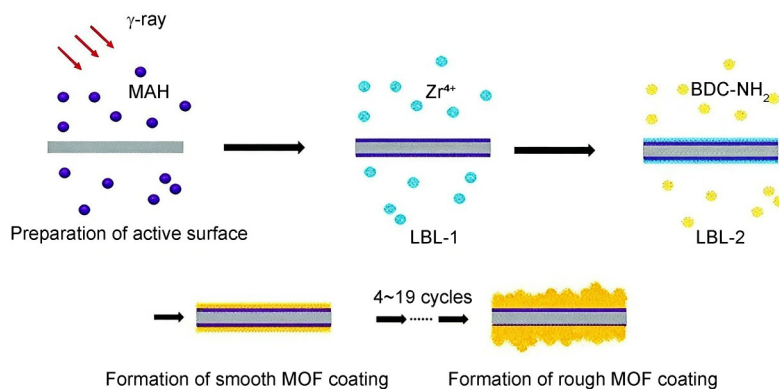


图5  $\gamma$ 射线辐射诱导活性表面制备超薄MOF涂层示意图<sup>[41]</sup>  
 Fig.5 Schematic illustration for the preparation of ultra-thin MOF coatings on  $\gamma$ -irradiation-induced active surfaces<sup>[41]</sup>

### 2.3 辐射调控金属物种的价态与形貌

利用高能电子束或 $\gamma$ 射线等辐射源的辐射还原技术,已发展成为在晶态多孔材料内部原位构筑金属纳米结构的一种新兴手段。其核心在于利用辐射能量驱动前驱体中的金属离子发生还原、成核与生长,从而将传统上用于表征或改性的辐射手段,转变为一种在纳米尺度上进行原子锻造的精准合成工具。这一过程为设计高性能纳米复合材料开辟了全新路径。

Mezenov等<sup>[46]</sup>以MOF材料HKUST-1为基体,通过高能电子束将能量传递给HKUST-1框架,选择性地打断 $\text{Cu}^{2+}$ 离子与有机配体(苯三甲酸)之间的配位键。这一过程释放出零价铜原子,这些原子随后在HKUST-1孔道的限域空间内扩散、聚集,经历成核与生长,最终形成结晶性良好的铜纳米颗粒。通过提高透射电镜的放大倍数以增加局部电子通量,铜纳米颗粒的生长速率可提升近7倍,最终获得的颗粒尺寸也从约50 nm增大至144 nm。

辐射还原技术的应用已从基础机理研究延伸至更广泛的晶态多孔材料功能化领域。Ahlenhoff等<sup>[47]</sup>利用电子束辐照诱导表面锚定的MOFs,发生选择性化学改性,从而激活其对特定前驱体的催化活性。研究表明,电子束通过非弹性散射将能量传递给MOFs框架,使苯三甲酸配体中羧酸根的电离与 $\alpha$ -裂解,导致 $\text{CO}_2$ 的释放并产生芳环自由基位点。同时,电子注入可能将 $\text{Cu(II)}$ 还原为 $\text{Cu(I)}$ ,改变其配位几何构型,削弱羧酸根与金属节点的结合,造成框架局部无序化。这些辐照诱导的结构演化生成了游离羧酸根或 $\text{OH}^-$ ,它们能够攻击 $\text{Fe(CO)}_5$ 前驱体,引发配体解离并发生自催化生长,最终沉积出纯净的铁纳米结构。对比

实验证实, $\text{Co(CO)}_3\text{NO}$ 无法在活化的HKUST-1上分解沉积,该活化机制具有良好的化学选择性。

综上所述,辐射还原技术在晶态多孔材料功能化中扮演着非常重要的角色,其意义远超单一的合成方法的创新。与传统的化学还原法相比,辐射还原无需引入额外的还原剂或表面活性剂,避免了杂质引入和后续纯化的难题,是一种更为“清洁”的合成路径。同时,通过精确调控辐射参数,可以实现对金属纳米颗粒的尺寸、分布、密度等按需设计。从机理层面看,对辐射还原过程的深入研究,特别是借助先进原位技术,可以直接窥探纳米晶体成核与生长的过程。

### 3 辐射损伤

不同的辐射技术与材料的相互作用是一个复杂的物理化学过程。不同的辐射工艺乃至同一辐射工艺中不同的参数设置会对晶态多孔材料的性能产生正面或负面的影响,这使得辐射技术在实际中的应用值得深入探索与精准掌控。这种影响并非单一方向的破坏,而是与剂量的大小、材料的本征属性以及辐射类型都息息相关。

在COFs材料的合成与改性中,电子束辐射的作用机制是双重的。当吸收剂量过低时,辐射提供的能量不足以驱动分子前驱体充分反应或促进缺陷修复,导致合成的COFs结晶度低、孔隙结构无序,性能不佳。随着剂量增加至一个最佳值,辐射的活化效应占据主导,其能量能够促进化学键的重构、消除结构缺陷并引导有序堆积,从而显著提升材料的结晶度、比表面积和孔道规整性,实现性能的优化。然而,当吸收剂量超过某一临界阈值,刻蚀效应便会凸显<sup>[48]</sup>。高能电子将直接

破坏已形成如C-N、C=C化学键，击穿材料的骨架结构，导致长程有序性丧失、孔道塌陷乃至整体结构非晶化，性能随之急剧衰退。这一过程清晰表明，辐射既能作为制备方法优化结构，也能损伤材料原本优良的结构或性能。这取决于吸收剂量是否精确处于材料本身结构耐受与活化优化的动态平衡区间内。

材料的本征化学与结构属性是其抵抗辐射损伤能力的决定性因素，不同材料间展现出巨大差异，这为面向极端环境的材料设计提供了关键指导。研究表明，材料的辐射耐受性与其金属节点的性质、有机配体的结构以及二者之间的键合强度紧密相关。Gilson团队<sup>[49]</sup>合成的新型钍-有机框架TOF-16，在高达4 MGy的 $\gamma$ 射线辐射下晶体结构仍保持完整，即使在损伤能力更强的 $\text{He}^{2+}$ 离子束辐射下，也需要约20 MGy的极高剂量才完全丧失结晶性，展现了目前已知MOFs中最高的辐射耐受性。这一优异性能归因于其独特的强路易斯酸性金属节点(Th)与具有扩展 $\pi$ 共轭体系的有机连接体之间的协同作用。强键合提供了稳固的骨架基础，而扩展 $\pi$ 体系能够有效离域和耗散辐射引入的能量，防止能量局部累积导致键断裂。另一项系统性研究进一步印证了金属节点选择的关键性<sup>[50]</sup>。该研究对比了多种经典MOFs的 $\gamma$ 辐射稳定性，发现过渡金属基MOFs(如Zn、Cu、Zr基)相对容易受损，而铝基MOFs则表现出极强的耐受性。其根本原因在于铝原子对 $\gamma$ 射线的质量吸收系数较小，意味着铝基骨架不易捕获和吸收辐射的能量，从而有效保护了相对脆弱的有机配体免受直接攻击。这一结论明确指出，在涉及高辐射场的实际应用中，铝基MOFs是更具优势的材料选择。

然而，即使对于整体结构稳定的材料，辐射仍可能致使局部化学降解，对其特定组分造成损伤，导致功能性衰减。Khalil等<sup>[51]</sup>的研究显示，即使某种MOFs在整体晶体结构上表现出较好的辐射稳定性，其有机配体上的功能性基团，如用于吸附金属离子的胺基仍是相对薄弱的环节。随着吸收剂量增加，材料对Ce(III)和Eu(III)的吸附容量和去除率略有下降。这源于辐射诱导的有机配体化学降解，导致部分关键吸附位点永久性丧失或被破坏的配体碎片掩蔽，同时可能伴随微孔结构的轻微物理堵塞。比表面积从45.67  $\text{m}^2/\text{g}$ 降至45.09  $\text{m}^2/\text{g}$ 佐证了这种结构上的细微变化。这表明，辐射损伤不仅体现在晶体结构的崩塌，也体

现在分子级别的化学修饰，两者共同影响材料的宏观性能。

辐射的双面性在于能量传递的本质，适度的能量输入可以成为驱动结构有序化、引入活性缺陷；而过量的能量沉积则必然转化为破坏化学键、扰乱晶体场的破坏性力量。这取决于我们是否能够根据目标材料实现对辐射类型、剂量、剂量率等辐射参数的精确控制<sup>[52]</sup>，并使其与目标材料的本征属性如键合强度、能量耗散机制、功能基团稳定性等相匹配。

## 4 总结与展望

本文综述了利用辐射技术制备晶态多孔材料、改性及辐射造成损伤的研究进展。随着辐射技术在晶态多孔材料的合成和改性中的发展，辐射合成方法促进了晶态多孔材料的大规模生产和应用。同时，辐射诱导形成的缺陷可以对晶态多孔材料在环境污染治理和催化等领域进行性能优化；另外，在高剂量辐射下，辐射会破坏材料的结构，影响材料的稳定性，对晶态多孔材料在实际应用中产生负面影响。辐射对晶态多孔材料的合成和改性既有积极的影响，也有消极的影响，使材料的性质和性能发生显著变化。因此，晶态多孔材料的辐射修饰在功能材料和耐辐射材料的开发中起着重要的作用。未来的研究还有待于进一步的探索：(1)关于辐射诱导晶态多孔材料发生变化的机理讨论还不够深入，可以尝试采用理论计算进一步解释辐射技术对性能改善的效果和机理；(2)进一步揭示辐射诱导缺陷的动态形成与精准调控机制，并系统探究其对材料电子结构、活性位点与界面性质的优化作用，以拓展辐射改性材料在催化、分离及能源转化等多领域的性能；(3)拓展辐射技术与其他制备或改性方法的协同效应研究，探索其在优化材料孔隙环境、增强活性位点可及性方面的潜力，为实现高效、稳定的实际应用提供新策略。

**作者贡献声明** 张丹丹是本论文的主要执行人，负责论文的写作、综述文献的收集和整理；李金凤、李志刚、田波、张楠负责论文的格式、图形、表格及结构审查；赵弘韬负责论文整体思路的指导和论文的修改。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

- Bi F K, Zhao Z Y, Yang Y, *et al.* Efficient degradation of toluene over ultra-low Pd supported on UiO-66 and its functional materials: reaction mechanism, water-resistance, and influence of SO<sub>2</sub>[J]. *Environmental Functional Materials*, 2022, **1**(2): 166-181. DOI: 10.1016/j.efmat.2022.07.002.
- Yang Y Q, Jie B R, Ye J Y, *et al.* N-doped catalysts built by iron-based metal-organic framework efficiently activated peroxymonosulfate for the tetracycline degradation[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **392**: 123505. DOI: 10.1016/j.molliq.2023.123505.
- Chen X C, Lukaszczuk P, Tripisciano C, *et al.* Enhancement of the structure stability of MOF-5 confined to multiwalled carbon nanotubes[J]. *Physica Status Solidi (b)*, 2010, **247**(11/12): 2664-2668. DOI: 10.1002/pssb.201000122.
- 吴奕韬. 基于柱芳烃的晶态材料在吸附分离和结构测定中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2024. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2024.002391.  
Wu Yitao. Application of pillararene-based crystalline materials in adsorption separation and structural determination[D]. Zhejiang University, 2024. DOI: 10.27461/d.cnki.gzjdx.2024.002391.
- Qian Q L, Gu X W, Pei J Y, *et al.* A novel anion-pillared metal-organic framework for highly efficient separation of acetylene from ethylene and carbon dioxide[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, **9**(14): 9248-9255. DOI: 10.1039/d0ta11340a.
- Li Q R, Qiu C K, An F, *et al.* Effective separation of acetylene from carbon dioxide *via* commensurate adsorption in a microporous metal-organic framework[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, **324**: 124557. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124557.
- Lin X X, Hong J F, Wang C C, *et al.* CoZnO/C@BCN nanocomposites derived from bimetallic hybrid ZIFs for enhanced electromagnetic wave absorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, **11**(33): 17737-17747. DOI: 10.1039/d3ta03286H.
- Liu N, Hu B, Tang K X, *et al.* Assembling UiO-66 into layered HTiNbO<sub>5</sub> nanosheets for efficient photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, **41**: 103134. DOI: 10.1016/j.surfin.2023.103134.
- 吴梦晴, 王乐. 晶态多孔材料 CPF-5-Mn 的后合成修饰及其催化应用研究[J]. *山东化工*, 2022, **51**(14): 59-61. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.14.054.
- WU Mengqing, WANG Le. Study on postsynthetic modification and catalytic application of crystalline porous material CPF-5-Mn[J]. *Shandong Chemical Industry*, 2022, **51**(14): 59-61. DOI: 10.19319/j.cnki.issn.1008-021x.2022.14.054.
- Wei Y S, Zhang M, Zou R Q, *et al.* Metal - organic framework-based catalysts with single metal sites[J]. *Chemical Reviews*, 2020, **120**(21): 12089-12174. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00757.
- 刘书源. 荧光和催化功能导向的晶态多孔材料的设计构筑与性能研究[D]. 西安石油大学, 2024. DOI: 10.27400/d.cnki.gxasc.2024.001009.  
LIU Shuyuan. Design, construction, and performance study of crystalline porous materials guided by fluorescence and catalytic functions[D]. Xi'an Shiyou University, 2024. DOI: 10.27400/d.cnki.gxasc.2024.001009.
- Zhang L, Wang S, Yang Q C, *et al.* Radioactive diselenide bonded covalent organic framework[J]. *Advanced Materials*, 2025, **37**(52): 2413002. DOI: 10.1002/adma.202413002.
- Das S, Verma A, Bouobda Moladje G F, *et al.* Global self-organization of solute induced by ion irradiation in polycrystalline alloys[J]. *Communications Materials*, 2025, **6**: 39. DOI: 10.1038/s43246-025-00761-y.
- Bhatia G, Acharya A D, Patidar M M, *et al.* Tuning of structural, morphological, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub> by indium inclusion[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2021, **44**(3): 187. DOI: 10.1007/s12034-021-02449-8.
- Ortiz V H, Jiang W L, Casella A M, *et al.* Thermal conductivity of irradiated tetragonal lithium aluminate[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2025, **606**: 155585. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2024.155585.
- Guan Q L, Li S L, Li K, *et al.* Mechanisms of  $\gamma$ -ray irradiation induced oxidation corrosion in SnBi eutectic solder joints: insights from first-principles calculations [J]. *Materials & Design*, 2025, **254**: 113999. DOI: 10.1016/j.matdes.2025.113999.
- Guo Y J, Liu G, Yin W H, *et al.* Precise defect engineering g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabrication to improve hydrogen production performance[J]. *Fuel*, 2024, **362**: 130743. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130743.
- Ren F, Xu Z W, Wu Y Y. Optimization of carbon irradiation parameters for creating spin defects in hexagonal boron nitride[J]. *Nanotechnology and*

- Precision Engineering, 2025, **8**(3): 033014. DOI: 10.1063/10.0036119.
- 19 Wang Q T, Huang L Q, Liu H P, *et al.* Defect engineering of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> through different doses of ion irradiation to boost hydrogen evolution reaction performance[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, **4**(8): 8465-8474. DOI: 10.1021/acsaem.1c01675.
- 20 Selim F A, Liedke M O, Ayyappan S, *et al.* Defect interactions with the microstructure in multi-principal element alloys and the role of phase separation and precipitation[J]. npj Materials Degradation, 2026, **10**: 11. DOI: 10.1038/s41529-025-00723-2.
- 21 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.
- 22 张明星, 陈俊畅, 张仕通, 等. 室温下电子束辐照快速合成共价有机框架[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(5): 051001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.051001.  
ZHANG Mingxing, CHEN Junchang, ZHANG Shitong, *et al.* Rapid synthesis of covalent organic frameworks at room temperature through electron beam irradiation[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(5): 051001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.051001.
- 23 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.
- 24 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.
- 25 Patterson J P, Abellan P, Denny M S, *et al.* Observing the growth of metal - organic frameworks by *in situ* liquid cell transmission electron microscopy[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, **137**(23): 7322-7328. DOI: 10.1021/jacs.5b00817.
- 26 Jo Y M, Jo Y K, Lee J H, *et al.* MOF-based chemiresistive gas sensors: toward new functionalities[J]. Advanced Materials, 2023, **35**(43): 2206842. DOI: 10.1002/adma.202206842.
- 27 Hamdi-Mohammadabad P, Tohidi T, Talebzadeh R, *et al.* Preparation and characterization of gamma irradiated ZnO/PANI hybrid films[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2021, **330**(3): 785-796. DOI: 10.1007/s10967-021-08053-8.
- 28 Li J F, Zhang N, Wang Q W, *et al.*  $\gamma$ -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.
- 29 Fairley M, Gilson S E, Hanna S L, *et al.* Linker contribution toward stability of metal-organic frameworks under ionizing radiation[J]. Chemistry of Materials, 2021, **33**(23): 9285-9294. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c02999.
- 30 Hanna S L, Rademacher D X, Hanson D J, *et al.* Structural features of zirconium-based metal-organic frameworks affecting radiolytic stability[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, **59**(16): 7520-7526. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b06820.
- 31 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.
- 32 Jamalzadeh M, Sobkowicz M J. Review of the effects of irradiation treatments on poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, **206**: 110191. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110191.
- 33 Zhang M X, Gao Q H, Yang C G, *et al.* Preparation of amidoxime-based nylon-66 fibers for removing uranium from low-concentration aqueous solutions and simulated nuclear industry effluents[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, **55**(40): 10523-10532. DOI: 10.1021/acs.iecr.6b02652.
- 34 Xu X, Ding X J, Ao J X, *et al.* Preparation of amidoxime-based PE/PP fibers for extraction of uranium from aqueous solution[J]. Nuclear Science and Techniques, 2019, **30**(2): 20. DOI: 10.1007/s41365-019-0543-0.
- 35 Chen J C, Zhang M X, Shu J, *et al.* Radiation-induced *de novo* defects in metal-organic frameworks boost CO<sub>2</sub> sorption[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, **145**(43): 23651-23658. DOI: 10.1021/jacs.3c07778.
- 36 Liu W H, Tang B J, Huang K, *et al.* Radiation-synthesized metal-organic frameworks with ligand-induced lewis pairs for selective CO<sub>2</sub> electroreduction[J]. Small, 2024, **20**(52): 2408688. DOI: 10.1002/smll.202408688.

- 37 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.
- 38 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.
- 39 Chmielewski A G, Haji-Saeid M, Ahmed S. Progress in radiation processing of polymers[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2005, **236**(1/2/3/4): 44-54. DOI: 10.1016/j.nimb.2005.03.247.
- 40 Al Lafī A G, Assfour B, Assaad T. Spectroscopic investigations of gamma-ray irradiation effects on metal organic framework[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, **56**(21): 12154-12170. DOI: 10.1007/s10853-021-06051-5.
- 41 Pajović J, Škipina B, Langner E H G, *et al.* Enhanced depolarization energy release in gamma-irradiated LDPE/ZIF-8 composite *via* increased charge trapping[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2025, **236**: 112895. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2025.112895.
- 42 Mehta K, Kumar V, Rai B, *et al.* Silver nanoparticles-immobilized-radiation grafted polypropylene fabric as breathable, antibacterial wound dressing[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2023, **204**: 110683. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2022.110683.
- 43 Gao J, Wei W, Yin Y, *et al.* Continuous ultrathin UiO-66-NH<sub>2</sub> coatings on a polymeric substrate synthesized by a layer-by-layer method: a kind of promising membrane for oil - water separation[J]. *Nanoscale*, 2020, **12**(12): 6658-6663. DOI: 10.1039/c9nr10049k.
- 44 Zhong S C, Wang Y, Lan J H, *et al.* Radiation-assisted synthesis of crown ether-modified covalent organic frameworks for lithium isotope separation[J]. *CCS Chemistry*, 2024, **6**(10): 2594-2606. DOI: 10.31635/ccschem.024.202303787.
- 45 Wang Y, Xie M S, Lan J H, *et al.* Radiation controllable synthesis of robust covalent organic framework conjugates for efficient dynamic column extraction of <sup>99</sup>TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>[J]. *Chem*, 2020, **6**(10): 2796-2809. DOI: 10.1016/j.chempr.2020.08.005.
- 46 Mezenov Y A, Bruyere S, Kulachenkov N K, *et al.* Probing the dynamics of Cu nanoparticle growth inside metal-organic frameworks upon electron beam irradiation [J]. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 2020, **41**: 100832. DOI: 10.1016/j.photonics.2020.100832.
- 47 Ahlenhoff K, Preischl C, Swiderek P, *et al.* Electron beam-induced surface activation of metal-organic framework HKUST-1: unraveling the underlying chemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, **122**(46): 26658-26670. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b06226.
- 48 张明星, 陈俊畅, 王爻凹. 共价有机框架材料的辐射合成和功能化研究进展[J]. *辐射研究与辐射工艺学报*, 2024, **42**(6): 060101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0096.  
ZHANG Mingxing, CHEN Junchang, WANG Shu'ao. Research process of radiation-induced synthesis and functionalization of covalent organic frameworks[J]. *Journal of Radiation Research and Radiation Processing*, 2024, **42**(6): 060101. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0096.
- 49 Gilson S E, Fairley M, Julien P, *et al.* Unprecedented radiation resistant thorium-binaphthol metal - organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(31): 13299-13304. DOI: 10.1021/jacs.0c05272.
- 50 Volkringer C, Falaise C, Devaux P, *et al.* Stability of metal-organic frameworks under gamma irradiation[J]. *Chemical Communications*, 2016, **52**(84): 12502-12505. DOI: 10.1039/c6cc06878b.
- 51 Khalil M, Shehata M M, Ghazy O, *et al.* Synthesis, characterization and  $\gamma$ -rays irradiation of cobalt-based metal-organic framework for adsorption of Ce(III) and Eu(III) from aqueous solution[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, **190**: 109811. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2021.109811.
- 52 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.