

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

虞鸣¹ 刘泽鹏^{1,2} 刘莎³ 李万新² 王自强² 李林繁² 李景烨^{1,2}

¹(上海师范大学 化学与材料科学学院 上海 200234)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

³(南方科技大学 深圳 518055)

摘要 金属有机框架的比表面积和表面亲水性的改变常通过改变其中心金属离子和有机配体的类型来重新合成。本文利用辐射法将金属有机框架MIL-101(Cr)在四氢吡喃水溶液中进行表面改性,大量的羟基被引入到表面,有效地提高了材料的表面亲水性,并不改变中心金属离子和有机配体的情况下大幅提高了材料的比表面积。傅里叶变换红外光谱和X射线光电子能谱证明了四氢吡喃的辐解产物通过共价键结合到材料的表面,X射线衍射谱证明了材料的晶体结构在辐照后仍然保留,比表面积从1 520 m²/g大幅增长至3 247 m²/g,水接触角从超疏水的156.7°降低至亲水的53.7°。结果表明:辐照下金属有机框架MIL-101(Cr)与四氢吡喃的反应显著提高了材料的比表面积和亲水性。本研究有望将辐射法应用于简单快速改性制备各种性能的金属有机框架。

关键词 金属有机框架, MIL-101(Cr), 四氢吡喃, 辐解反应, 表面改性

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2022-0098

Surface modification of MIL-101(Cr) metal-organic framework in tetrahydropyran aqueous solution by radiolytic method

YU Ming¹ LIU Zepeng^{1,2} LIU Sha³ LI Wanxin² WANG Ziqiang² LI Linfan² LI Jingye^{1,2}

¹(College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

²(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

³(Southern University of Sciences and Technology, Shenzhen 518055, China)

ABSTRACT The specific surface area and surface hydrophilicity of metal-organic frameworks can be tailored by changing their central metal ions and organic ligands. In this study, the surface of the metal-organic framework MIL-101(Cr) was modified in an aqueous solution of tetrahydropyran via the radiolytic method. A large number of hydroxyl groups were introduced to the surface of MIL-101(Cr), thereby effectively improving its surface hydrophilicity and substantially increasing its specific surface area without changing its central metal ion and organic ligand. Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy demonstrated that the

基金资助: 国家自然科学基金(11875313、12075153)资助

第一作者: 虞鸣,男,1978年出生,2010年于中国科学院上海应用物理研究所获得博士学位

通信作者: 虞鸣,副研究员, E-mail: yuming@shnu.edu.cn; 李林繁,研究员, E-mail: lilinfan@sinap.ac.cn

收稿日期: 初稿 2022-09-21; 修回 2022-11-11

Supported by National Natural Science Foundation of China (11875313, 12075153)

First author: YU Ming (male) was born in 1978, and obtained his doctoral degree from Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, in 2010

Corresponding author: YU Ming, associate professor, E-mail: yuming@shnu.edu.cn; LI Linfan, professor, E-mail: lilinfan@sinap.ac.cn

Received 21 September 2022; accepted 11 November 2022

irradiation products of tetrahydropyran were bound to the surface of MIL-101(Cr) through covalent bonding. X-ray diffractometry demonstrated that the crystal structure of the material was retained after irradiation. The specific surface area of MIL-101(Cr) significantly increased, and water contact angle tests indicated that the surface changed from hydrophobic to hydrophilic after modification. These results show that the irradiation reaction of MIL-101(Cr) with tetrahydropyran significantly improves its specific surface area and hydrophilicity. This study provides guidance on the application of the irradiation method to prepare metal-organic frameworks with various properties by simple and rapid modification.

KEYWORDS Metal-organic frameworks, MIL-101(Cr), Tetrahydropyran, Irradiation reaction, Surface modification

CLC TL13

金属有机框架(MOFs)是一类具有网状多孔结构的晶体材料^[1]。它是由无机金属中心(包括金属离子或金属团簇)与有机配体连接形成的,因此其兼具无机材料的刚性和有机材料的柔性^[2],可以应用于吸附^[3]、催化^[4]和储能^[5]等领域。Yaghi等^[6]利用对苯二甲酸作为有机配体首次合成了MOF-5晶体材料,此后一系列的MOFs被合成出来。MOFs的特点是易于合成、结构可控且具有良好的多孔性和大的比表面积,同时含有大量的活性位点^[7]。MOFs的两个组成部分为中心金属离子和有机配体,分别扮演着结点和支柱的角色^[8]。由于MOFs中的中心金属离子和有机配体有许多可能的选择,所以MOFs的类型也极为丰富。这些不同类型MOFs的特性(如孔径大小、比表面积、表面亲水性等)都是由中心金属离子和有机配体的类型所决定的^[9]。为了改变MOFs的比表面积和亲水性,常规方法是通过改变中心金属离子和有机配体的种类并重新合成^[10],或通过化学反应对配体进行修饰来进行的^[11]。而寻找一种在不改变MOFs本身结构的情况下对MOFs进行改性的途径,从而增加其比表面积、改变其表面亲水性,将有助于MOFs材料更广泛的应用。

近年来,利用辐射技术开发具有优良性能的新材料或改性传统材料的方法已经逐渐发展成为了一种成熟的手段^[12]。辐射接枝法是利用高能辐射,如钴源产生的 γ 射线^[13]或加速器产生的电子束^[14]等,在聚合物基材上产生自由基活性中心,进而引发单体聚合,生成接枝链。共辐照接枝法是指将单体与聚合物基材混合后同时进行辐照,其优点是:(1)辐射接枝反应在室温下一步完成,易于操作^[15];(2)由于辐照在聚合物表面产生的自由基可以有效地引发接枝聚合,辐射能量可以得到最大限度利用^[16];(3)辐射的能量远远高于有机材料的键能,因

此,共辐照接枝法可以用于几乎所有类型聚合物的表面改性^[17]。抗菌棉布的制备^[18]和棉纺织品的绿色印染^[19]等领域都可以利用共辐照接枝法实现产品的简单快速制备。

用 γ 射线照射MOFs的有机配体可以产生自由基^[20],从而可以利用辐射法对MOFs进行表面改性。这不仅可以为MOFs的性能改变提供一种便捷的方法,还可以使普通种类的MOFs通过辐射法进行表面修饰,进而可以合成一些利用常规方法难以设计和合成的具有特殊性能的MOFs。本研究提供了一种通过辐射诱导水溶液中的四氢吡喃在金属有机框架MIL-101(Cr)上的加成反应来实现MOFs表面改性的新方法。通过将MIL-101(Cr)混合在四氢吡喃(THP)的水溶液中,然后利用 γ 射线在一定的吸收剂量下进行共辐照接枝反应,MIL-101(Cr)上产生的自由基可以与四氢吡喃辐解产生的自由基偶联,使得大量具有亲水性的含羟基基团通过共价键接枝到了MIL-101(Cr)的表面,改性后的MIL-101(Cr)(记为MIL-101(Cr)-g-THP)的比表面积和亲水性均得到了显著提高。

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

九水硝酸铬、对苯二甲酸、氢氟酸($\geq 40.0\%$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;四氢吡喃,分析纯,阿法埃莎(天津)化学有限公司。

1.2 MIL-101(Cr)的合成

MIL-101(Cr)是根据Férey等^[21]的方法通过水热反应合成的。首先将2.0 g九水硝酸铬溶于24 mL去离子水中,充分溶解后将0.83 g对苯二甲酸加入

溶液中,然后,将1.0 mL氢氟酸溶液滴加到该混合物中,再将得到的混合物倒入100 mL的聚四氟乙烯内胆中,然后装入不锈钢高压反应釜,并在烘箱中以1 °C/min的速度加热到220 °C。反应8 h后冷却,过滤,洗涤,并在60 °C下真空干燥,最后得到绿色粉末状晶体。

1.3 MIL-101(Cr)-g-THP的合成

MIL-101(Cr)-g-THP是将MIL-101(Cr)与四氢吡喃水溶液通过共辐照接枝反应制得的。首先称取一定质量的MIL-101(Cr)粉末,然后放入配制好的一系列不同浓度的四氢吡喃水溶液中。超声处理15 min后,将混合液用高速剪切匀浆机以30 000 r/min的速度剪切10 min以混合均匀。之后,在混合液中通氮气20 min以除去氧气,然后密闭辐照管。该反应利用⁶⁰Co源在室温下进行,吸收剂量和剂量率分别为30 kGy、1.76 kGy/h。反应后的产物用去离子水洗涤,再用高速离心机离心分离,然后进行干燥并称重。最后得到了MIL-101(Cr)与四氢吡喃的共辐照接枝反应产物MIL-101(Cr)-g-THP。

1.4 表征方法

1.4.1 接枝率的测定

将反应后MIL-101(Cr)增加的质量与原始MIL-101(Cr)的质量之比定义为四氢吡喃的接枝率(D_g)。由于MIL-101(Cr)与四氢吡喃的共辐照接枝反应仅在微粒表面进行,且粉末样品反应前后的质量之差很难通过称重法准确获得。因此,称取一定质量反应前后的样品进行微波消解,然后用ICP-AES测量消解产物中铬离子的浓度,再利用公式(1)就可以推算出四氢吡喃的接枝率。

$$D_g = \left(\frac{V_0 \times [\text{Cr}]_0}{m_0} \times \frac{m}{V \times [\text{Cr}]} - 1 \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: D_g 为四氢吡喃的接枝率,%; V_0 和 V 分别为MIL-101(Cr)和MIL-101(Cr)-g-THP微波消解后的溶液体积,L; $[\text{Cr}]_0$ 和 $[\text{Cr}]$ 分别为测得的铬离子的浓度,mg/L; m_0 和 m 分别为称得的MIL-101(Cr)和MIL-101(Cr)-g-THP的质量,mg。铬离子的浓度是在Perkinelmer Optima 800型等离子体发射器上测定的。测定过程:首先将称得的样品分散在浓硝酸中进行微波消解,再将消解液稀释成一定倍数的稀释液,然后在室温下测试。每个样品两个平行样本

进行测试,取平均值。

1.4.2 傅里叶变换红外光谱测试

傅里叶变换红外光谱(FTIR)是在BRUKER TENSOR 27型仪器上测试的。首先将样品在60 °C的真空烘箱中干燥24 h,以尽可能去除样品中的水分。然后称取3 mg样品和300 mg的溴化钾混合均匀后压片并上机测试。设置4 000~400 cm^{-1} 波数的范围进行扫描,分辨率为4 cm^{-1} ,扫描32次。

1.4.3 热重分析

热重分析(TGA)是在Perkinelmer Pyris 1型仪器上测试的。辐解前后样品的测试条件:40~800 °C的温度范围,10 °C/min的升温速度,20 mL/min的氮气气流速度。

1.4.4 X射线光电子能谱测试

X射线光电子能谱(XPS)是在Kratos Axis Ultra DLD型仪器上测试的。首先,将待测样品在真空烘箱中干燥24 h。然后设置测试条件为:单色化Al K_{α} 靶,电压8 kV,功率30 mW,全谱通能为160 eV,元素谱通能为40 eV,分析室压力为 10^{-8} ~ 10^{-7} Pa。

1.4.5 扫描电子显微镜测试

扫描电子显微镜(SEM)是在JEOL JSM-6700F型仪器上测试的。首先,在样品表面喷金,然后设置10 kV的扫描电压。

1.4.6 X射线衍射谱测试

X射线衍射谱(XRD)是在BRUKER D8 Advance型仪器上测试的。首先,将样品置于样品台凹槽内,再用玻璃片压平。测试条件为:Cu K_{α} 靶($\lambda=0.154$ nm),管电压40 kV,电流20 mA,扫描范围 3° ~ 80° ,扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。

1.4.7 比表面积测量

辐解产物的BET比表面积是在北京金埃谱科技有限公司的V-sorb 2800TP型比表面积测试仪上测试的。测试前先将待测样品在120 °C下预处理2 h。

1.4.8 水接触角测量

首先,将待测样品用压片机压成圆片,并置于玻璃片上。然后,在KSV THETA Optical Tensiometer型测试仪上进行水接触角测试。测试液滴为3 μL 的去离子水,测试温度为25 °C。每个样品都选取三个不同位置进行测试,然后将测得的接触角取平均值。

2 结果与讨论

2.1 反应机理分析

通过对 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)-g-THP 的各种表征分析,结合 Yu 等^[20]对 MIL-101(Cr) 辐照产生自由基的电子自旋共振(ESR)分析可知, MIL-101(Cr) 辐照产生的自由基是苯甲酰自由基。反应

机理如图 1 所示。水辐解产生的羟基自由基($\cdot\text{OH}$)、氢自由基($\cdot\text{H}$)和水合电子(e_{aq}^-)作为反应性粒子,与四氢吡喃反应后环被打开^[22],产生的新自由基与 MIL-101(Cr) 辐解产生的苯甲酰自由基偶联。因此,四氢吡喃的辐解产物通过共价键与 MIL-101(Cr) 颗粒结合。通过这一反应,大量含羟基的基团作为亲水性基团接枝到了 MIL-101(Cr) 颗粒的表面,提高了这种材料的表面亲水性。

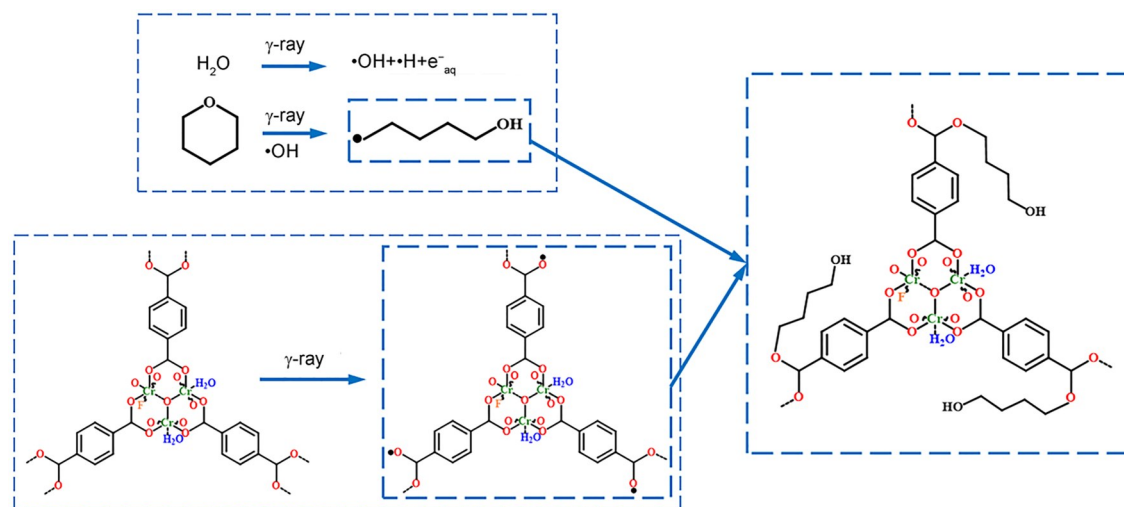


图1 MIL-101(Cr)与四氢吡喃的共辐照接枝反应机理

Fig.1 Mechanism of co-irradiation grafting reaction of MIL-101(Cr) with tetrahydropyran

2.2 MIL-101(Cr)与四氢吡喃辐解反应的接枝率研究

用公式(1)的方法计算了被辐解后的四氢吡喃在 MIL-101(Cr) 上的接枝率。如图 2 所示,四氢吡喃的接枝率在开始阶段随着四氢吡喃水溶液浓度而增加,然后缓慢趋于稳定。这说明在起始阶段,随着四氢吡喃水溶液浓度的增加,溶液中辐照产生的自由基也随之增加,进而有更多的自由基与 MIL-101(Cr) 被辐解后产生的苯甲酰自由基偶联。因此,接枝率也会随之增加。然而,当四氢吡喃水溶液的浓度增加到 10% 以上时,接枝率的增加逐渐趋于平缓。原因可能是:在体系中, MIL-101(Cr) 被辐解产生的苯甲酰自由基的浓度是一定的,虽然四氢吡喃水溶液浓度的增加导致溶液中辐照产生的自由基更多,但由于四氢吡喃被辐解产生的自由基主要与苯甲酰自由基偶联,所以,当溶液中有限的苯甲酰自由基与四氢吡喃被辐解产生的自由基反应后,四氢吡喃的接枝率增长就逐渐趋于平缓。

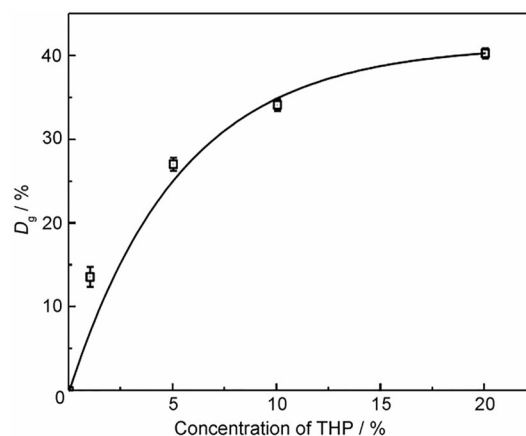


图2 四氢吡喃溶液浓度对接枝率的影响

Fig.2 Effect of THP concentration on the D_g

2.3 MIL-101(Cr)-g-THP 的成分分析

通过比较原始 MIL-101(Cr) 和 MIL-101(Cr)-g-THP 的 FTIR 可以知道,四氢吡喃的辐解产物部分接枝到了 MIL-101(Cr) 上,使其增加了一些羟基,图 3 显示了这种变化。在辐照条件下,四氢吡喃的碳氧键被打破,然后形成的自由基与 MIL-101(Cr) 产生的苯甲酰自由基偶联。氧原子上的孤对电子将从溶

液中带走氢原子,并形成一个羟基^[22]。正是通过这种机制,反应产物上的特征峰被引入。

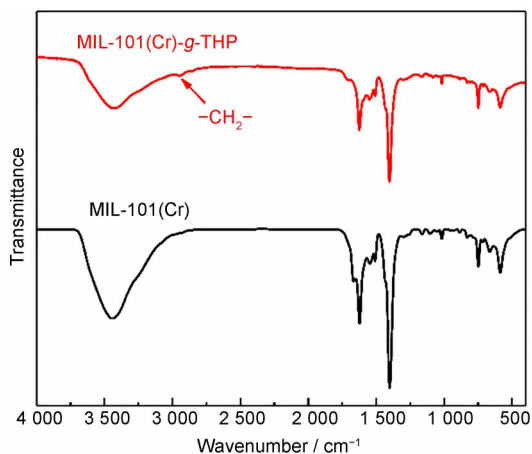


图3 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的傅里叶变换红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP

MIL-101(Cr)在共辐照接枝反应前后的热重分析曲线见图4。MIL-101(Cr)颗粒的分解约从250 °C开始,约在400 °C时基本完成。MIL-101(Cr)-g-THP颗粒的分解可以分为两个过程:首先在200~300 °C的温度范围内的分解主要是接枝链的分解;然后,在300~400 °C的温度范围内的分解主要是MIL-101(Cr)颗粒中铬离子的配位基团的失去和框架结构的瓦解^[21]。热重分析测试的结果表明,四氢吡喃的辐解产物被成功接枝到了MIL-101(Cr)颗粒上。

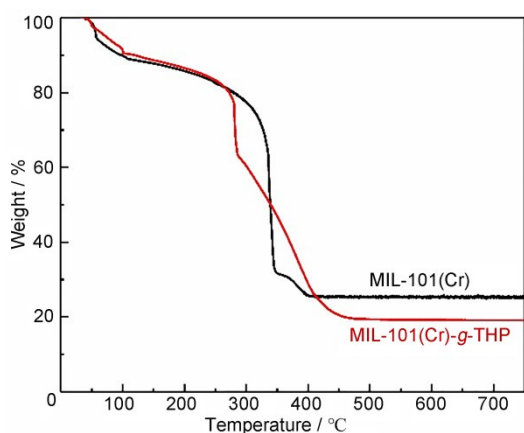


图4 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的热重分析曲线图

Fig.4 TGA curves of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP

对MIL-101(Cr)颗粒和共辐照接枝反应后的样品MIL-101(Cr)-g-THP的X射线光电子能谱进行了分析。从图5(a)可以看出,主要元素(如碳、氧和铬)的特征峰仍存在于反应后的产物中。从图5(b)中

MIL-101(Cr)和MIL-101(Cr)-g-THP的 C_{1s} 谱分峰曲线可以看出,反应后的样品有着5种不同的碳元素结合能。它们分别是苯环(284.6 eV)、烷烃上的亚甲基(284.8 eV)、碳碳单键(285.6 eV)、-C-OH(286.5 eV)和-COOH(288.7 eV)。结果表明,MIL-101(Cr)与四氢吡喃的共辐照接枝反应按预期顺利进行,反应后MIL-101(Cr)上增加了一些共价键连接的羟基。

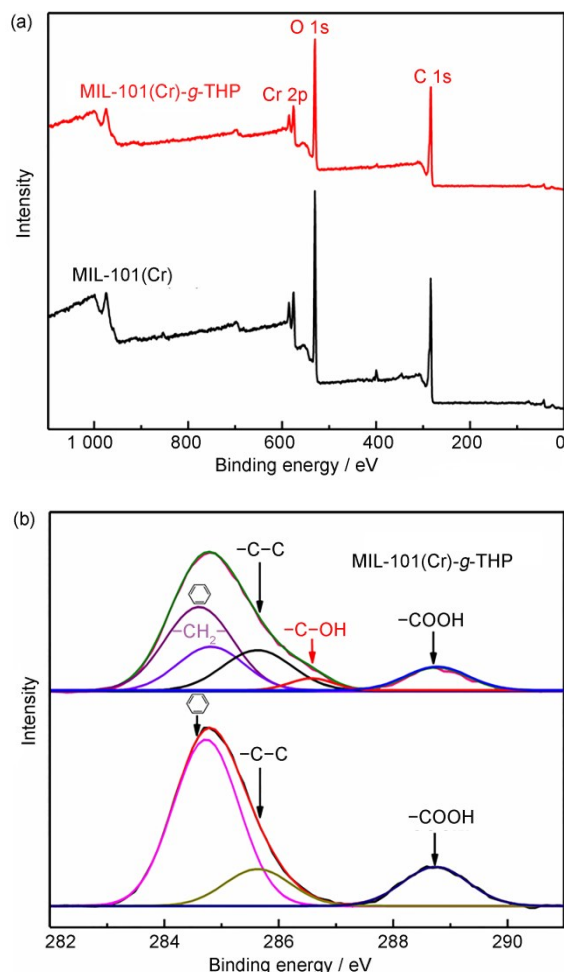


图5 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的X射线光电子能谱图:(a)全谱;(b) C_{1s} 谱

Fig.5 XPS spectra of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP: (a) full spectra; (b) C_{1s} spectra

2.4 MIL-101(Cr)-g-THP的形貌结构分析

图6(a)和(b)分别是MIL-101(Cr)和共辐照接枝反应产物MIL-101(Cr)-g-THP在30 000倍放大倍率下的扫描电子显微镜图片。从图6可以看出,MIL-101(Cr)颗粒形状规则,平均粒径约为540 nm^[20]。反应前后,MIL-101(Cr)的粒径发生变化,反应产物MIL-101(Cr)-g-THP的平均粒径增大

为 560 nm。这是由于共辐照接枝反应在 MIL-101

(Cr)颗粒的表面引入了大量的有机分子。

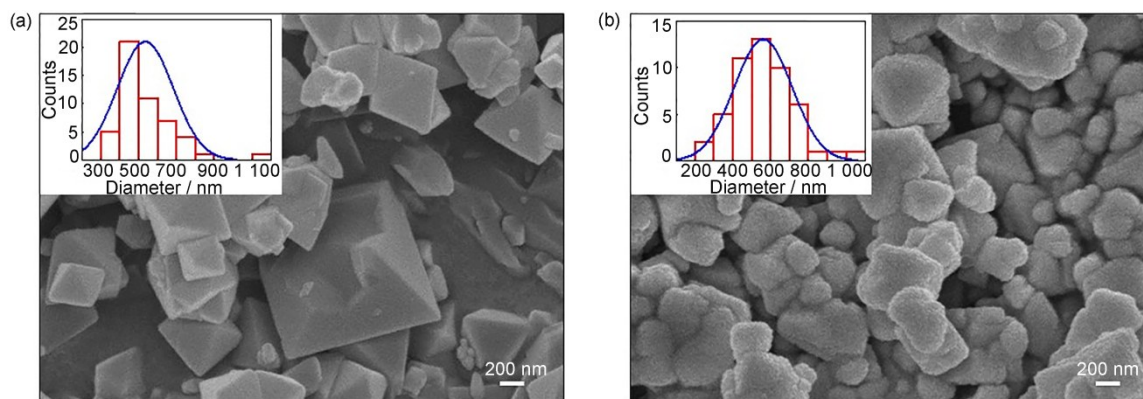


图6 (a) MIL-101(Cr)与(b) MIL-101(Cr)-g-THP的扫描电子显微镜图
Fig.6 SEM images of (a) MIL-101(Cr) vs. (b) MIL-101(Cr)-g-THP

图7显示了MIL-101(Cr)在不同条件下辐照后的XRD谱。在MIL-101(Cr)的XRD曲线上 3.35° 、 8.87° 和 9.56° 处出现的三个主要特征峰与文献报道相同^[21]，这证明了合成的材料是MIL-101(Cr)晶体。分别对MIL-101(Cr)颗粒在氮气和空气环境中进行吸收剂量为30 kGy的辐照，结果表明，其XRD特征峰的位置没有明显变化，说明该吸收剂量的辐照并未影响MIL-101(Cr)的晶体结构。从共辐照接枝反应后的产物MIL-101(Cr)-g-THP的XRD图中可以看出，MIL-101(Cr)的特征峰仍然存在，这说明了合成的MIL-101(Cr)-g-THP依然保留了原始MIL-101(Cr)晶体的特征结构。因此，可以认为该剂量的 γ 射线辐照并没有破坏MIL-101(Cr)的晶体结构。

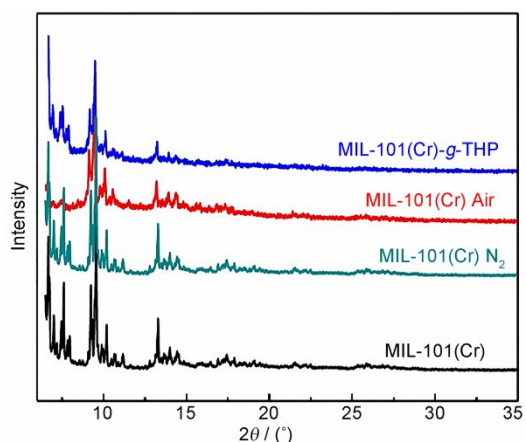


图7 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的X射线衍射图
Fig. 7 XRD patterns of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP

2.5 MIL-101(Cr)-g-THP的性能分析

BET比表面的测试结果如图8所示。原始的

MIL-101(Cr)颗粒的BET比表面积为 $1\,520\text{ m}^2/\text{g}$ 。然而，将MIL-101(Cr)在四氢吡喃水溶液中进行共辐照接枝反应后，产物MIL-101(Cr)-g-THP的BET比表面积达到了 $3\,247\text{ m}^2/\text{g}$ 。这个数值是反应前的两倍多，表明了共辐照接枝反应不仅没有破坏基体MIL-101(Cr)颗粒的纳米孔结构，还在颗粒表面引入了大量的有机分子接枝链，从而增加了比表面积。这与扫描电子显微镜的表征结果也可以互相印证。

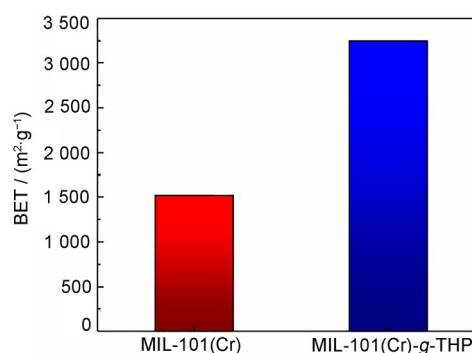


图8 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的BET比表面积测量

Fig.8 BET specific surface area measurement of MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP

反应前后样品的水接触角测量结果如图9所示。原始的MIL-101(Cr)的水接触角测试结果为 156.7° ，表现出超疏水特性，其原因是MIL-101(Cr)晶体的配体对苯二甲酸具有疏水性。相反，共辐照接枝反应产物MIL-101(Cr)-g-THP的水接触角大幅下降到 53.7° ，从超疏水变为亲水。这表明在与四氢吡喃的共辐照接枝反应后，基材MIL-101(Cr)颗粒的表面被引入了大量亲水性的羟基基团。

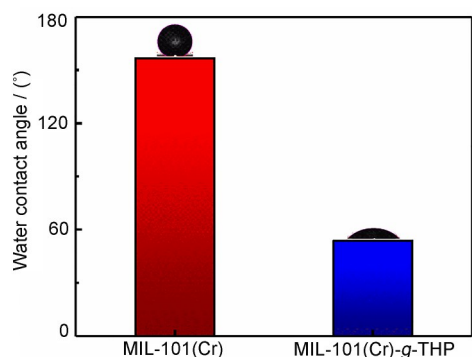


图9 MIL-101(Cr)与MIL-101(Cr)-g-THP的水接触角测量
Fig.9 Water contact angle measurement for MIL-101(Cr) and MIL-101(Cr)-g-THP

3 结论

研究了金属有机框架MIL-101(Cr)在四氢吡喃水溶液中的共辐照接枝反应,探讨了MIL-101(Cr)辐照产生的苯甲酰自由基与四氢吡喃在水溶液中辐解产生的自由基之间的偶联,成功制备出了MIL-101(Cr)-g-THP,实现了利用辐射法对MIL-101(Cr)的表面改性。各种表征分析表明:MIL-101(Cr)与四氢吡喃的共辐照接枝反应成功发生,这为MIL-101(Cr)颗粒的表面引入了许多有机小分子基团。特别是在本文所述的反应中,大量的羟基基团被接枝到了MIL-101(Cr)颗粒的表面,这在很大程度上提高了这种材料的比表面积和亲水性。此外,这种辐射接枝的方法在一定的吸收剂量下可以保持MIL-101(Cr)的晶体结构不被破坏,这使得本文所建立的利用共辐照接枝反应对MOFs进行表面改性的方法具有稳定性和通用性。由于电离辐射的高能量,它可以在几乎所有有机物的表面产生自由基。因此,该方法有望用于改性不同种类的MOFs。这为MOFs的表面改性提供了新方法。

作者贡献声明 虞鸣设计实验方案并和刘泽鹏共同撰写初稿;虞鸣、刘泽鹏、刘莎和李万新进行实验并收集数据;虞鸣和李万新整理数据并分析;王自强和李林繁提供实验所需的材料和仪器并进行指导;李景桦构思论文、提供经费支持并进行指导。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

- 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.
- Jiao L, Seow J Y R, Skinner W S, *et al.* Metal-organic

frameworks: structures and functional applications[J]. *Materials Today*, 2019, **27**: 43-68. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.10.038.

- Gándara F, Furukawa H, Lee S, *et al.* High methane storage capacity in aluminum metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136** (14): 5271-5274. DOI: 10.1021/ja501606h.
- Wang D K, Li Z H. Coupling MOF-based photocatalysis with Pd catalysis over Pd@MIL-100(Fe) for efficient N-alkylation of amines with alcohols under visible light[J]. *Journal of Catalysis*, 2016, **342**: 151-157. DOI: 10.1016/j.jcat.2016.07.021.
- Chen Z J, Li P H, Anderson R, *et al.* Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy[J]. *Science*, 2020, **368**(6488): 297-303. DOI: 10.1126/science.aaz8881.
- Tranchemontagne D J, Hunt J R, Yaghi O M. Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 [J]. *Tetrahedron*, 2008, **64**(36): 8553-8557. DOI: 10.1016/j.tet.2008.06.036.
- Janiak C, Vieth J K. MOFs, MILs and more: concepts, properties and applications for porous coordination networks (PCNs)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2010, **34** (11): 2366-2388. DOI: 10.1039/C0NJ00275E.
- Varma R S, Baul A, Wadhwa R, *et al.* Introduction to metal-organic frameworks (MOFs) [M]. *Metal-Organic Frameworks (MOFs) as Catalysts*. Singapore: Springer Nature Singapore, 2022: 3-42. DOI: 10.1007/978-981-16-7959-9_1.
- Yaghi O M, Kalmutzki M J, Diercks C S. Introduction to reticular chemistry: metal-organic frameworks and covalent organic frameworks[M]. Germany: Wiley-VCH, 2019: 57-82.
- Kim M, Cahill J F, Fei H H, *et al.* Postsynthetic ligand and cation exchange in robust metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134** (43): 18082-18088. DOI: 10.1021/ja3079219.
- Cohen S M. Modifying MOFs: new chemistry, new materials[J]. *Chemical Science*, 2010, **1**(1): 32-36. DOI: 10.1039/C0SC00127A.
- Gupta B, Anjum N. Development of membranes by radiation grafting of acrylamide into polyethylene films: Characterization and thermal investigations[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, **82**(11): 2629-2635. DOI: 10.1002/app.2115.

- 13 Zhao N, Peng J, Liu G, *et al.* PVP-capped CdS nanopopcorns with type-II homojunctions for highly efficient visible-light-driven organic pollutant degradation and hydrogen evolution[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, **6**(38): 18458-18468. DOI: 10.1039/C8TA03414A.
- 14 Wang H T, Jiang H Q, Shen R F, *et al.* Electron-beam radiation effects on the structure and properties of polypropylene at low dose rates[J]. *Nuclear Science and Techniques*, 2018, **29**(6): 87. DOI: 10.1007/s41365-018-0424-y.
- 15 Nasef M M, Hegazy E S A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films [J]. *Progress in Polymer Science*, 2004, **29**(6): 499-561. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2004.01.003.
- 16 Wang J P, Chen Y Z, Ge X W, *et al.* Gamma radiation-induced grafting of a cationic monomer onto chitosan as a flocculant[J]. *Chemosphere*, 2007, **66**(9): 1752-1757. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2006.06.072.
- 17 Guo L H, Li B, Wang H F. Effect of maleic anhydride/vinyltrimethoxysilane-co-grafting polypropylene on the properties of wood-flour/polypropylene composites by electron-beam preirradiation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**(1): 402-409. DOI: 10.1002/app.33626.
- 18 Yu M, Wang Z Q, Lv M, *et al.* Antisuperbug cotton fabric with excellent laundering durability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(31): 19866-19871. DOI: 10.1021/acsami.6b07631.
- 19 虞鸣, 王自强, 李景烨. 利用辐射接枝实现棉布无废水排放常温印染的研究[J]. *染整技术*, 2020, **42**(10): 13-16. YU Ming, WANG Ziqiang, LI Jingye. Non-effluent dyeing for cotton fabric at room temperature using radiation-induced graft polymerization technology[J]. *Textile Dyeing and Finishing Journal*, 2020, **42**(10): 13-16.
- 20 Yu M, Li W X, Wang Z Q, *et al.* Covalent immobilization of metal—organic frameworks onto the surface of nylon—a new approach to the functionalization and coloration of textiles[J]. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 22796. DOI: 10.1038/srep22796.
- 21 Férey G, Mellot-Draznieks C, Serre C, *et al.* A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area[J]. *Science*, 2005, **309**(5743): 2040-2042. DOI: 10.1126/science.1116275.
- 22 Yu C H, Zhao L, Wang S J, *et al.* One-step radiation-induced construction of multi-responsive self-assemblies using simple cyclic ethers[J]. *Soft Matter*, 2013, **9**(25): 5959-5965. DOI: 10.1039/C3SM50327E.