

金属有机框架材料(MOFs)的电子束辐射稳定性

刘泽鹏^{1,2} 蒙宇¹ 李林繁² 李景焯¹ 王自强² 虞鸣¹

¹(上海师范大学 上海 200234)

²(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

摘要 本研究在不同气氛(空气、氮气)、分散液(水、甲醇、乙醇)以及不同剂量条件下对4种典型的金属有机框架材料(MOFs)(MIL-101(Cr)、ZIF-8、UiO-66和UiO-66-NH₂)进行了电子束辐照处理。通过傅里叶变换红外光谱、X射线衍射谱和扫描电子显微镜等方法对MOFs材料在辐照前后的化学组成、晶体结构和表面形貌进行表征。结果表明,上述4种MOFs材料在高于5 000 kGy的剂量辐照后,其相应的红外特征峰、衍射峰和表面形貌特征均未产生显著变化,表现出了良好的辐射稳定性。这为MOFs材料在辐射环境下的进一步应用提供了研究基础。

关键词 金属有机框架材料(MOFs), 辐射稳定性, 辐照, 吸收剂量

中图分类号 TL13

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073

引用该文:

刘泽鹏, 蒙宇, 李林繁, 等. 金属有机框架材料(MOFs)的电子束辐射稳定性[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, 42(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.

LIU Zepeng, MENG Yu, LI Linfan, *et al.* Electron beam radiation stability of metal-organic frameworks[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, 42(1): 010203. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0073.



Electron beam radiation stability of metal-organic frameworks

LIU Zepeng^{1,2} MENG Yu¹ LI Linfan² LI Jingye¹ WANG Ziqiang² YU Ming¹

¹(Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

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

ABSTRACT In this study, four typical metal-organic frameworks (MOFs), (MIL-101 (Cr), ZIF-8, UiO-66, and UiO-66-NH₂) were irradiated using electron beam radiation under different atmospheres (air, nitrogen), and dispersion liquids (water, methanol, and ethanol). The chemical composition, crystal structure, and surface morphology of MOFs before and after irradiation were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction spectroscopy, and scanning electron microscopy. The results showed that the corresponding infrared characteristic peaks, diffraction peaks, and surface morphology characteristics of all four MOFs did not change significantly after irradiation at the dose of 5 000 kGy, showing good radiation stability. This provides the basis for

基金资助: 国家自然科学基金(11875313、12075153)资助

第一作者: 刘泽鹏,男,1996年4月出生,2023年于上海师范大学获得硕士学位

通信作者: 王自强,助理研究员, E-mail: wangziqiang@sinap.ac.cn; 虞鸣,副研究员, E-mail: yuming@shnu.edu.cn

收稿日期: 初稿 2023-09-04; 修回 2023-10-09

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

First author: LIU Zepeng (male) was born in April 1996 and received his master's degree from Shanghai Normal University in 2023

Corresponding author: WANG Ziqiang, assistant professor, E-mail: wangziqiang@sinap.ac.cn; YU Ming, associate professor, E-mail: yuming@shnu.edu.cn

Received 04 September 2023; accepted 09 October 2023

further application of MOFs in a radiation environment.

KEYWORDS Metal-organic frameworks (MOFs), Irradiation stability, Irradiate, Absorbed dose

CLC TL13

金属有机框架(MOFs)是一种由金属离子或金属簇与有机配体组成的多孔晶体材料,具有独特的孔结构、高比表面积和可调控性等特点,不仅在气体吸附、分离、催化、光学和生物医药等领域受到了广泛的关注和研究^[1-3],而且在核废料吸附与回收^[4-6]、核污水处理^[7-9]、辐射接枝功能改性^[10-12]等领域也有着巨大的应用前景。例如,北德克萨斯州大学马胜前和太平洋西北国家实验室 Niu 等^[13]报道了一种具有自调节的MOFs材料,实现了对核废料处理排放的气体中微量Xe和Kr分子的高效捕获;李历鸿等^[14]设计并合成了CaNDI-p OH和841-Mn-MOF两种MOFs材料,并对其应用于放射性核素离子 UO_2^{2+} 和 $^{99}\text{TcO}^+$ 的吸附性能进行了初步研究;李万新等^[15]将MOFs与丙烯酸羟乙酯(HEA)在尼龙织物上共辐射接枝,构建出以共价键连接

而成的三维网络结构,从而将MOFs微粒牢固结合到织物上,得到一种表面具有丰富纳米孔结构的尼龙纺织品。

在辐射环境下的应用,对MOFs材料的辐射稳定性有较高的要求^[16-17],然而MOFs材料辐射稳定性的研究尚未见有系统报道^[18-19]。

本研究合成了4种(MIL-101(Cr)、ZIF-8、UiO-66和UiO-66-NH₂)典型的MOFs材料^[20-21],中心金属离子包括铬(Cr)、锌(Zn)和锆(Zr),配体包括对苯二甲酸、2-甲基咪唑和2-氨基对苯二甲酸。化学结构如图1所示。探究在不同环境^[15,22-23]、不同剂量的条件下经电子束辐照后,这4种MOFs材料的化学组成、晶体结构和表面形貌的变化,为MOFs材料的进一步应用发展提供了研究基础。

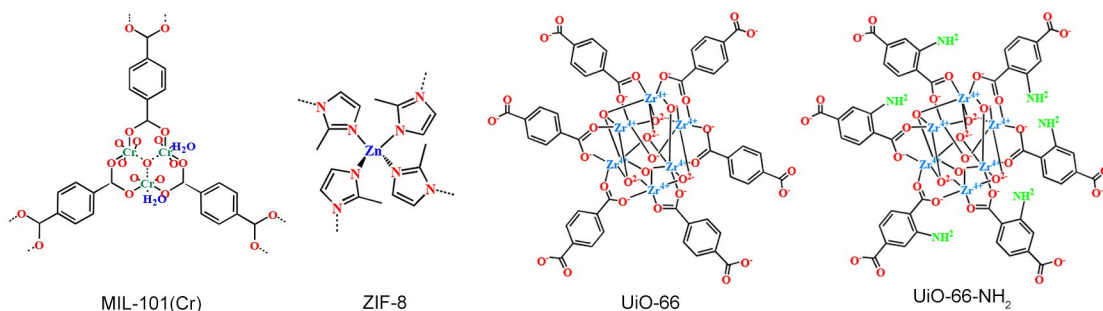


图1 MIL-101(Cr)、ZIF-8、UiO-66和UiO-66-NH₂的化学结构图
Fig.1 Chemical structure of MIL-101(Cr), ZIF-8, UiO-66 and UiO-66-NH₂

1 材料与方法

1.1 原料与试剂

九水硝酸铬、六水硝酸锌、四氯化锆、对苯二甲酸、2-甲基咪唑、2-氨基对苯二甲酸、甲酸钠、甲醇、丙酮和N,N-二甲基甲酰胺均购买自国药集团化学试剂有限公司;丙烯酸羟乙酯购买自东京化工有限公司。

1.2 仪器与设备

真空干燥箱, DZF-6020, 上海一恒科学仪器有限公司; 高速离心机, HC-3513, 四川中浪科技有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, BRUKER

TENSOR, 德国布鲁克公司; X射线衍射仪, D8 Advance 德国布鲁克公司; X射线光电子能谱仪, Ultra DLD, 英国奎托斯公司; 扫描电子显微镜, Merlin, 德国蔡司公司。

1.3 MOFs材料的制备及辐照处理

参考 Bromberg 等^[24]报道的方法制备 MIL-101(Cr), 取少量样品分别置于装有空气(湿度约70%)、氮气和去离子水的透明封口袋中进行电子束辐照, 吸收剂量均为50 kGy。参考 Cravillon 等^[25]的方法分别制备 ZIF-8, 取少量样品分别置于装有空气(湿度约70%)、氮气和无水乙醇的透明封口袋中进行电子束辐照, 吸收剂量均为50 kGy。参考 Cavka 等^[26]的方法制备 UiO-66和UiO-66-NH₂,

取少量样品分别置于装有空气（湿度约70%）、氮气和甲醇的透明封口袋中进行电子束辐照，吸收剂量均为50 kGy。

此外，在空气氛围（湿度约70%）中分别对上述4种MOFs材料进行电子束辐照，其吸收剂量为200 kGy、500 kGy、1 000 kGy和5 000 kGy。

1.4 表征方法

1.4.1 傅里叶变换红外光谱分析

傅里叶红外光谱(FTIR)分析采用溴化钾压片法。首先称取3 mg的待测样品和300 mg的溴化钾，然后将上述粉末用玛瑙研钵研细并混合均匀，取100 mg研好的粉末压片，然后上机测试，设置4 000~400 cm^{-1} 的波数范围进行扫描，分辨率为4 cm^{-1} ，扫描次数为32次。

1.4.2 X射线衍射分析

X射线衍射(XRD)分析过程：首先取一定量的待测样品置于样品台上，然后用玻璃片将样品压入样品台的凹槽内，使待测样品表面平整，再置于仪器内测试。测量条件为铜靶($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)、管电压40 kV、电流40 mA、扫描范围 $5^\circ\sim 90^\circ(2\theta)$ 、扫描速度8 ($^\circ$)/min。

1.4.3 扫描电子显微镜分析

扫描电子显微镜(SEM)分析过程：首先将导电胶粘贴至样品台上，然后取少量待测样品置于导电胶上，之后将样品台喷金处理，再将样品台

置于仪器中，设置扫描电压为10~15 kV。

2 结果与讨论

2.1 MIL-101(Cr)的辐射稳定性

由图2可知，本实验合成的MIL-101(Cr)的红外光谱图与文献相符^[27]。在1 550~1 430 cm^{-1} 附近-(O-C-O)-基团的振动特征峰是配体对苯二甲酸形成的二羧酸盐产生的，在1 660 cm^{-1} 处较强的吸收峰是水分子中O-H键的弯曲振动，这表明在合成的MIL-101(Cr)中存在大量的配位水分子^[28]。在1 200~700 cm^{-1} 之间的吸收峰与苯环的弯曲振动有关，589 cm^{-1} 处的峰可以归因于Cr-O键的振动^[29]。

图2(a)显示，MIL-101(Cr)在空气和氮气中辐照后，化学结构特征峰无明显变化，这首先说明了其晶体在接受电子束辐照中本身的化学键没有发生明显的断裂或裂解；另一方面由于空气密度远小于MIL-101(Cr)，进而吸收的剂量较小，辐解产生的臭氧很少，不易与MIL-101(Cr)反应，而又因氮气是惰性气体，所以MIL-101(Cr)的化学结构组成在空气和氮气气氛中辐照比较稳定。但在水中辐照时1 660 cm^{-1} 附近的吸收峰消失，这是由于MIL-101(Cr)中的配位水分子在辐照作用下从结合水变为游离水，在后处理中被除去^[30]。图2(b)显示，在不同的高剂量辐照后，MIL-101(Cr)的化学组成无明显变化，具有较好的辐射稳定性。

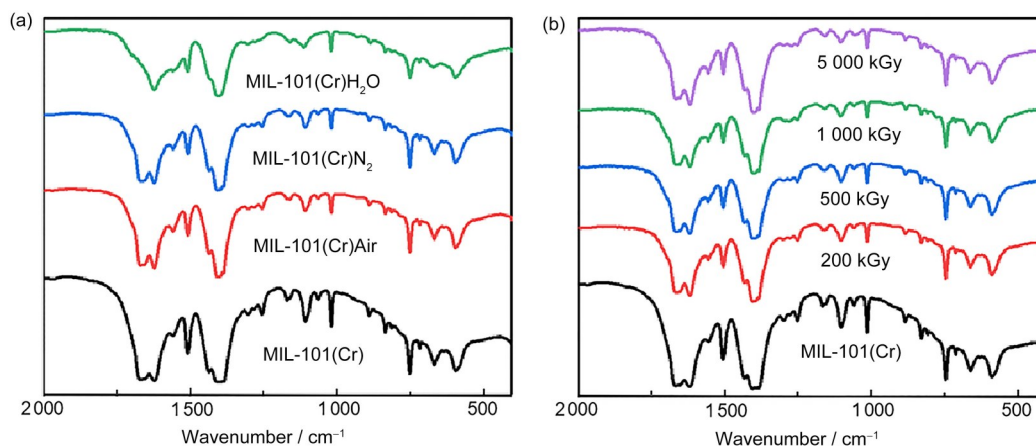


图2 MIL-101(Cr)及其不同条件下辐照后的红外光谱图
(a)为在不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量辐照

Fig.2 FTIR spectra of MIL-101(Cr) and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

由图3可知，合成的MIL-101(Cr)在 8.72° 和 9.35° 处显示出其晶体的基本结构特征峰，与文献报道基本一致^[27]。由图3(a)，MIL-101(Cr)在氮

气中辐照后，晶体结构无明显变化。而在空气和水中辐照后， $15^\circ\sim 20^\circ$ 之间的峰发生了变化，尤其是 17.4° 处的峰明显减弱甚至消失，这是由于MIL-

MIL-101(Cr)在辐照下失去了部分配位的水分子造成的^[27]。图3(b)为在空气气氛中不同的高剂量辐照后MIL-101(Cr)的XRD图,显示除了失去部分配位的水分子特征峰,其他无明显变化,说明MIL-101(Cr)的晶体结构具有较高的辐射稳定性。

图4(a)是合成的MIL-101(Cr)的扫描电镜图,其八面体结构与文献报道一致^[27]。图4(b)显示,MIL-101(Cr)在吸收剂量为5 000 kGy的电子束辐照后形貌特征变化不大,说明高剂量的电子束辐照并未对其形貌特征产生明显的影响。

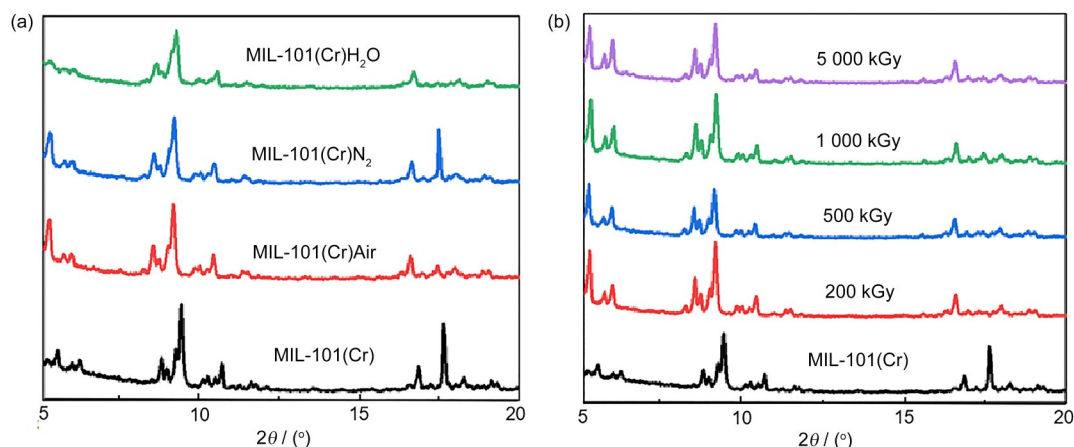


图3 MIL-101(Cr)及其不同条件下辐照后的X射线衍射谱图

(a)为不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.3 XRD spectra of MIL-101(Cr) and its irradiated products

(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

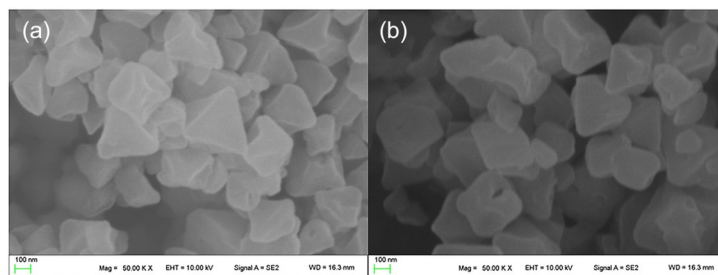


图4 (a)MIL-101(Cr)的扫描电镜图;(b)MIL-101(Cr)辐照后的扫描电镜图

Fig.4 SEM images of (a) MIL-101(Cr) and (b) its irradiated products

2.2 ZIF-8的辐射稳定性

由图5可知,本实验合成的ZIF-8的红外光谱与文献报道相符^[25]。图中的特征峰主要来自于配体2-甲基咪唑的红外吸收峰,其中 $1\ 584\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰可以归因于C=N键的拉伸,而咪唑环的拉伸产生的峰在 $1\ 350\sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 的范围内,在 $900\sim 1\ 350\ \text{cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰是咪唑环的面内弯曲产生的,而 $800\ \text{cm}^{-1}$ 以下的峰是其面外弯曲产生的,ZIF-8中的Zn-N键的拉伸产生的峰位于 $421\ \text{cm}^{-1}$ 处^[31-33]。从图5可以看出,ZIF-8分别在空气、氮气、无水乙醇的环境中以及不同剂量的辐照后,其特征峰均未发生明显变化,可见ZIF-8的

化学组成具有较高的辐射稳定性。

由图6可知,合成的ZIF-8在 7.35° 、 10.40° 、 12.75° 、 14.74° 、 16.49° 和 18.07° 处显示出其晶体的基本结构特征峰,与文献报道一致^[25]。同时,图6显示,ZIF-8在不同环境和不同吸收剂量的电子束辐照后,其相应的特征衍射峰变化不大,说明ZIF-8的晶体结构具有较高的辐射稳定性。

图7(a)是合成的ZIF-8的扫描电镜图,其菱形十二面体结构与文献报道一致^[25]。图7(b)显示,ZIF-8在吸收剂量为5 000 kGy的电子束辐照后形貌特征变化不大,说明高剂量的辐照并未对其形貌特征产生明显的影响。

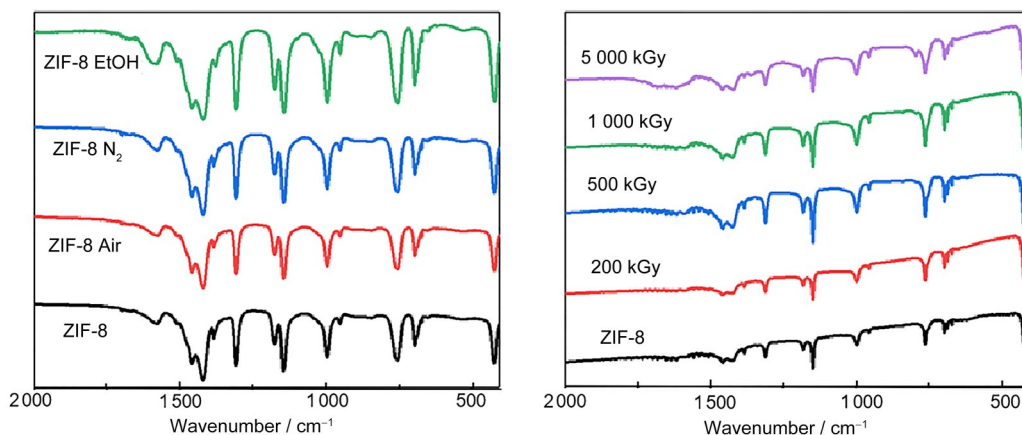


图5 ZIF-8及其不同条件下辐照后的FTIR谱图
(a)为不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.5 FTIR spectra of ZIF-8 and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

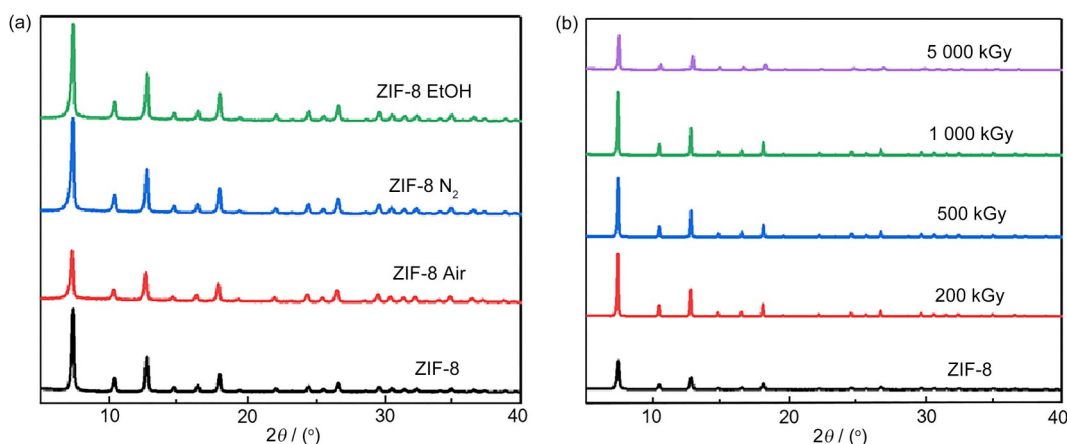


图6 ZIF-8及其不同条件下辐照后的X射线衍射谱图
(a)为不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.6 XRD spectra of ZIF-8 and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

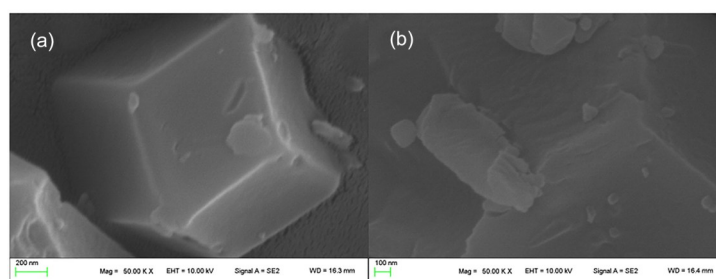


图7 ZIF-8及其辐照后的扫描电镜图,其中(a)为合成的ZIF-8,(b)为辐照后的ZIF-8

Fig.7 SEM images of (a) ZIF-8 and (b) its irradiated products

2.3 UiO-66的辐射稳定性

由图8可知,本实验合成的UiO-66的红外光谱与文献报道的相符^[26],在 $1\ 660\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是UiO-66中溶剂DMF所产生,而在 $1\ 587\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 398\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的两个较强的吸收峰则与羧酸盐基团的同向和异向的拉伸模式有关,在较低频率

的 $747\ \text{cm}^{-1}$ 、 $552\ \text{cm}^{-1}$ 和 $485\ \text{cm}^{-1}$ 处所产生的吸收峰是由于O-H键、C-H键弯曲振动与Zr-O键振动混合产生的^[22]。从图8可以看出,UiO-66在空气、氮气、甲醇的环境中以及不同剂量的辐照后,其特征峰均未发生明显变化,可见UiO-66的化学组成具有较高的辐射稳定性。

由图9可知,合成的UiO-66在7.34°和8.48°处显示出其晶体的基本结构特征峰,与文献报道一致^[26]。图9显示,UiO-66在不同环境中不同吸收剂量的电子束辐照后,其相应的特征衍射峰几乎无变化,说明UiO-66的晶体结构具有较高的辐射稳定性。

图10(a)显示了合成的UiO-66的扫描电镜图,其晶体形貌呈现为近似立方体的小颗粒团聚共生状态,与文献报道的一致^[34]。图10(b)显示,UiO-66在吸收剂量为5 000 kGy的电子束辐照后形貌特征变化不大,说明高剂量的辐照并未对其形貌特征产生明显的影响。

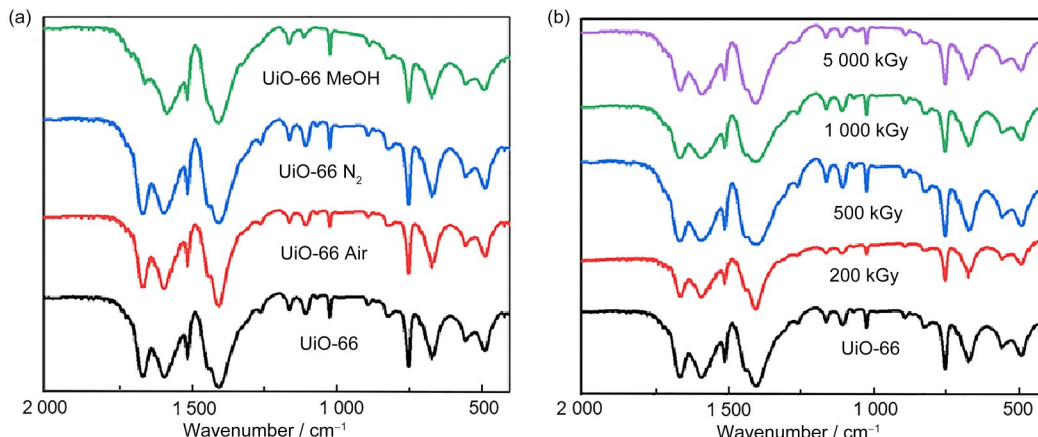


图8 UiO-66及其不同条件下辐照后的红外光谱图
(a)为不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.8 FTIR spectra of UiO-66 and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

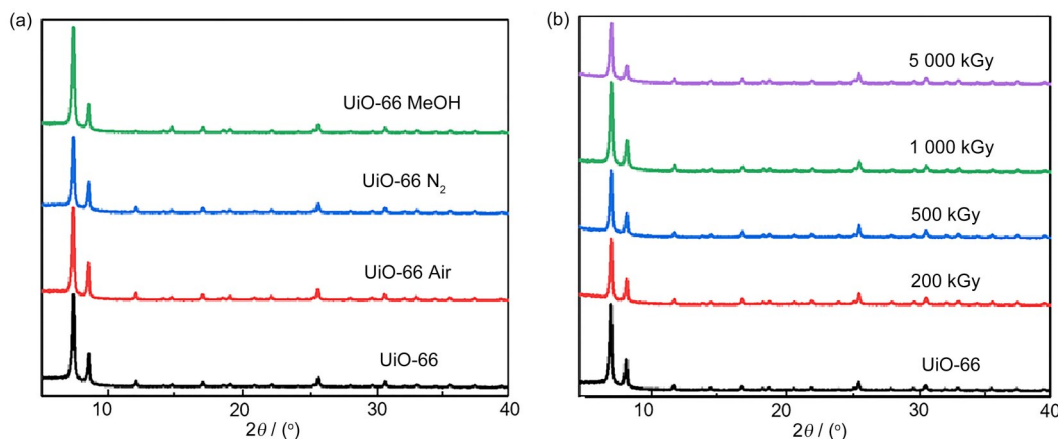


图9 UiO-66及其不同条件下辐照后的X射线衍射谱图
(a)为不同环境下辐照(吸收剂量为50 kGy);(b)为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.9 XRD spectra of UiO-66 and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

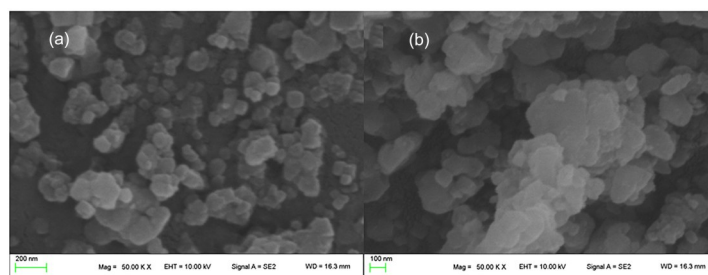


图10 UiO-66及其辐照后的扫描电镜,其中(a)为合成的UiO-66,(b)为辐照后的UiO-66
Fig.10 SEM images of (a) UiO-66 and (b) its irradiated products

2.4 UiO-66-NH₂的辐射稳定性

由图 11 可知, 本实验合成的 UiO-66-NH₂ 与 UiO-66 相似, 在 1 658 cm⁻¹、1 574 cm⁻¹、1 387 cm⁻¹、1 747 cm⁻¹、770 cm⁻¹、579 cm⁻¹ 和 485 cm⁻¹ 处出现相应的吸收峰, 而与 UiO-66 不同的是, 由于 N-H 键弯曲振动和 C-N 键伸缩振动分别在 1 618 cm⁻¹、1 260 cm⁻¹ 处产生了吸收峰, 其红外光谱与文献报道的相符^[35]。从图 11 可以看出, UiO-66-NH₂ 在空气、氮气、甲醇的环境中以及不同剂量的辐照后, 其特征峰均几乎没有变化, 可见 UiO-66-NH₂ 的化学组成具有较高的辐射稳定性。

由图 12 可知, 合成的 UiO-66-NH₂ 与 UiO-66 相似, 在 7.39° 和 8.53° 处显示出其晶体的基本结构衍

射峰, 与文献报道一致^[35]。图 12 显示, UiO-66-NH₂ 在不同环境中不同吸收剂量的电子束辐照后, 其相应的特征衍射峰几乎无变化, 由于对角连接体的存在与强连接体-无机块的相互作用, 导致 UiO-66-NH₂ 结构与 UiO-66 一样具有较高的刚性^[35], 说明 UiO-66-NH₂ 及 UiO-66 系列 MOFs 材料的晶体结构具有较高的辐射稳定性。

图 13(a) 是合成的 UiO-66-NH₂ 的扫描电镜图, 其晶体形貌呈现为近似立方体小颗粒团聚共生状态, 与 UiO-66 基本一致, 与文献报道相符^[35]。图 13(b) 显示, UiO-66-NH₂ 在吸收剂量为 5 000 kGy 的电子束辐照后形貌特征变化不大, 说明高剂量的辐照并未对其形貌特征产生明显的影响。

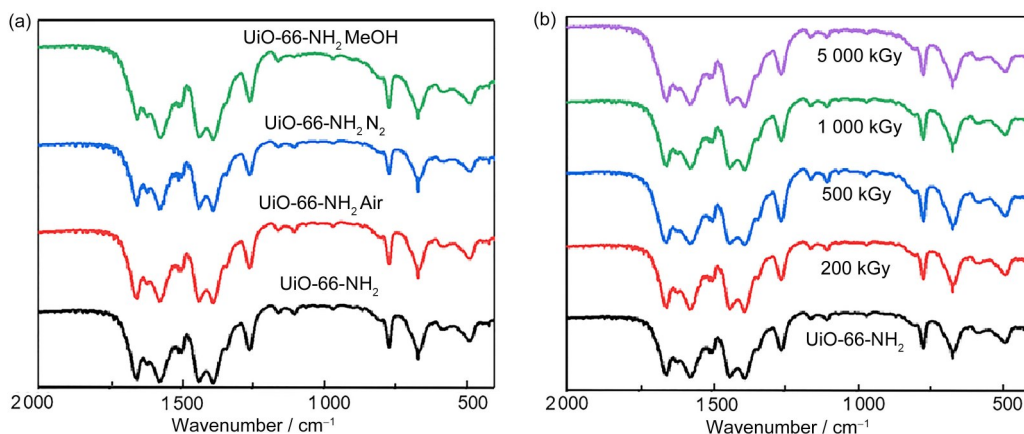


图 11 UiO-66-NH₂ 及其不同条件下辐照后的红外光谱图
(a) 为不同环境下辐照(吸收剂量为 50 kGy); (b) 为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.11 FT-IR spectra of UiO-66-NH₂ and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

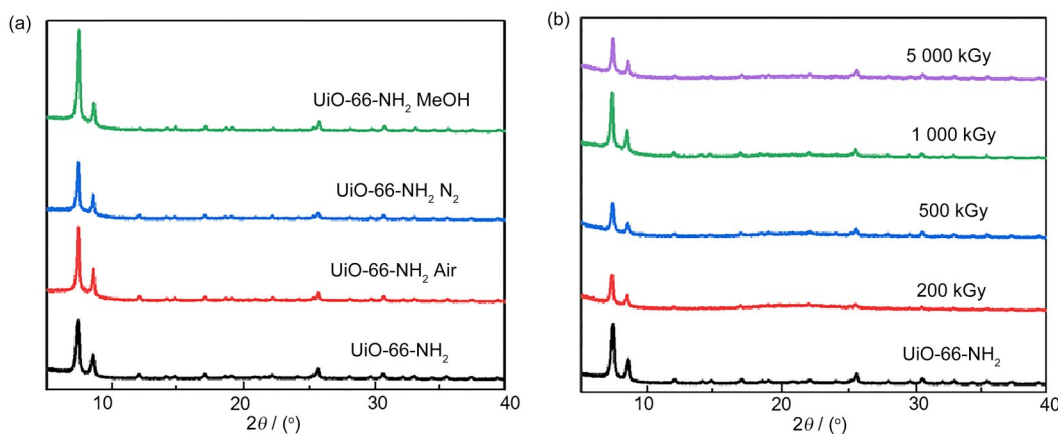


图 12 UiO-66-NH₂ 及其不同条件下辐照后的 X 射线衍射谱图
(a) 为不同环境下辐照(吸收剂量为 50 kGy); (b) 为在空气气氛中进行不同吸收剂量下辐照

Fig.12 XRD spectra of UiO-66-NH₂ and its irradiated products
(a) in different environments (at an absorbed dose of 50 kGy); (b) at different absorbed doses in the air atmosphere

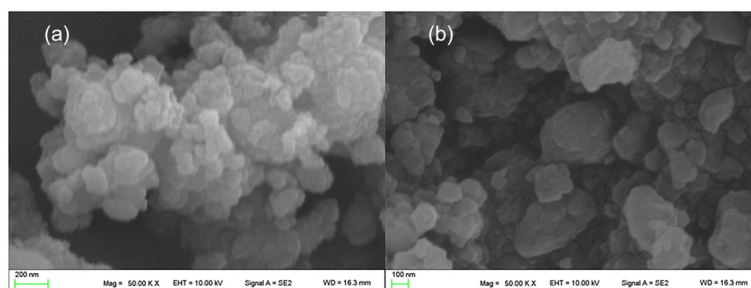


图13 UiO-66-NH₂及其辐照后的扫描电镜,其中(a)为合成的UiO-66-NH₂,(b)为辐照后的UiO-66-NH₂
Fig.13 SEM images of (a) UiO-66-NH₂ and (b) its irradiated products

3 结论

本研究在不同气氛(空气、氮气)、分散液(水、甲醇、乙醇)以及不同剂量条件下对4种典型的MOFs材料(MIL-101(Cr)、ZIF-8、UiO-66和UiO-66-NH₂)进行了电子束辐照。采用傅里叶变换红外光谱、X射线衍射谱和扫描电子显微镜分别表征其化学组成、晶体结构和表面形貌在辐照前后的变化。结果表明:电子束辐照无论是在不同环境中的低剂量,还是在空气中的高剂量,上述4种MOFs在化学组成、晶体结构和表面形貌等方面均未产生显著变化,具有较高的辐射稳定性。这为后续利用MOFs材料在核废水、核污水处理以及辐射接枝功能材料的进一步应用研究提供了基础。

作者贡献声明 刘泽鹏完成了本实验中MOFs材料的合成和不同条件下的辐照,并对其化学组成、晶体结构和表面形貌进行了表征,以及文章的初稿撰写工作;蒙宇对MOFs材料的表征做出了贡献;李林繁和李景焯为文章撰写提供了指导;王自强和虞鸣提出了本文的研究思路和实验方案,并对文章进行修改。全体作者均已阅读并同意最终的文本。

参考文献

- 1 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.
- 2 Zhao R, Wu Y X, Liang Z B, *et al.* Metal - organic frameworks for solid-state electrolytes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, **13**(8): 2386-2403. DOI: 10.1039/d0ee00153h.
- 3 Raptopoulou C P. Metal-organic frameworks: synthetic methods and potential applications[J]. *Materials*, 2021, **14**(2): 310. DOI: 10.3390/ma14020310.
- 4 Banerjee D, Simon C M, Plonka A M, *et al.* Metal-organic framework with optimally selective xenon adsorption and separation[J]. *Nature Communications*, 2016, **7**: ncomms11831. DOI: 10.1038/ncomms11831.
- 5 Pei J Y, Gu X W, Liang C C, *et al.* Robust and radiation-resistant hofmann-type metal-organic frameworks for record xenon/krypton separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, **144**(7): 3200-3209. DOI: 10.1021/jacs.1c12873.
- 6 Xu H, Cao C S, Hu H S, *et al.* High uptake of ReO₄⁻ and CO₂ conversion by a radiation-resistant thorium - nickel [Th₄₈Ni₆]nanocage-based metal - organic framework[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(18): 6022-6027. DOI: 10.1002/anie.201901786.
- 7 陈彬, 武山, 宋晓靓, 等. 用于氙氪吸附分离的金属-有机骨架材料耐辐照性能的初步研究[J]. *核技术*, 2022, **45**(1): 010302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.010302.
CHEN Bin, WU Shan, SONG Xiaojing, *et al.* Preliminary study on irradiation stability of metal-organic skeleton materials for the adsorption and separation of xenon and krypton[J]. *Nuclear Techniques*, 2022, **45**(1): 010302. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2022.hjs.45.010302.
- 8 Li J, Wang H, Yuan X Z, *et al.* Metal-organic framework membranes for wastewater treatment and water regeneration[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, **404**: 213116. DOI: 10.1016/j.ccr.2019.213116.
- 9 Liu X G, Shan Y Y, Zhang S T, *et al.* Application of metal organic framework in wastewater treatment[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, **8**(3): 698-721. DOI: 10.1016/j.gee.2022.03.005.
- 10 Yu M, Wang Z Q, Liu H Z, *et al.* Laundering durability of photocatalyzed self-cleaning cotton fabric with TiO₂ nanoparticles covalently immobilized[J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2013, **5**(9): 3697-3703. DOI: 10.1021/am400304s.
- 11 丁小军, 虞鸣, 王自强, 等. 棉纤维辐射接枝纳米粒子的绿色印染新思路[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2020, **38**(1): 011001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.011001.
DING Xiaojun, YU Ming, WANG Ziqiang, *et al.* "Green" dyeing of cotton fabric by radiation-initiated immobilizing nanoparticles[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2020, **38**(1): 011001. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2020.rj.38.011001.
 - 12 韩斐, 汪文睿, 李聃屹, 等. 银纳米团簇复合材料的辐射法制备及性能研究[J]. 核技术, 2023, **46**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.050202.
HAN Fei, WANG Wenrui, LI Danyi, *et al.* Preparation and properties of Ag nanocluster composites by radiation method[J]. Nuclear Techniques, 2023, **46**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.050202.
 - 13 Niu Z, Fan Z W, Pham T, *et al.* Self-adjusting metal - organic framework for efficient capture of trace xenon and krypton[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, **61**(11): e20117807. DOI: 10.1002/anie.202117807.
 - 14 李历鸿. 金属有机框架配合物对核素的吸附研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2022. DOI: 10.27232/d.cnki.gnchu.2022.004133.
LI Lihong. Study on adsorption of nuclides by organometallic framework complexes[D]. Nanchang: Nanchang University, 2022. DOI: 10.27232/d.cnki.gnchu.2022.004133.
 - 15 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.
 - 16 Elsaidi S K, Mohamed M H, Helal A S, *et al.* Radiation-resistant metal-organic framework enables efficient separation of krypton fission gas from spent nuclear fuel [J]. Nature Communications, 2020, **11**: 3103. DOI: 10.1038/s41467-020-16647-1.
 - 17 Hastings A M, Fairley M, Wasson M C, *et al.* Role of metal selection in the radiation stability of isostructural M-UiO-66 metal - organic frameworks[J]. Chemistry of Materials, 2022, **34**(18): 8403-8417. DOI: 10.1021/acs.chemmater.2c02170.
 - 18 Ding M L, Cai X C, Jiang H L. Improving MOF stability: approaches and applications[J]. Chemical Science, 2019, **10**(44): 10209-10230. DOI: 10.1039/c9sc03916c.
 - 19 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.
 - 20 Jiang Y Z, Liu C Y, Caro J, *et al.* A new UiO-66-NH₂ based mixed-matrix membranes with high CO₂/CH₄ separation performance[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, **274**: 203-211. DOI: 10.1016/j.micromeso.2018.08.003.
 - 21 Yaghi O M, Kalmutzki M J, Diercks C S. Introduction to reticular chemistry[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2019: 57-81.
 - 22 Deng B, Cai R, Yu Y, *et al.* Laundering durability of superhydrophobic cotton fabric[J]. Advanced Materials, 2010, **22**(48): 5473-5477. DOI: 10.1002/adma.201002614.
 - 23 Wu J X, Li J Y, Deng B, *et al.* Self-healing of the superhydrophobicity by ironing for the abrasion durable superhydrophobic cotton fabrics[J]. Scientific Reports, 2013, **3**: 2951. DOI: 10.1038/srep02951.
 - 24 Bromberg L, Diao Y, Wu H M, *et al.* Chromium(III) terephthalate metal organic framework (MIL-101): HF-free synthesis, structure, polyoxometalate composites, and catalytic properties[J]. Chemistry of Materials, 2012, **24**(9): 1664-1675. DOI: 10.1021/cm2034382.
 - 25 Cravillon J, Nayuk R, Springer S, *et al.* Controlling zeolitic imidazolate framework nano- and microcrystal formation: insight into crystal growth by time-resolved *in situ* static light scattering[J]. Chemistry of Materials, 2011, **23**(8): 2130-2141. DOI: 10.1021/cm103571y.
 - 26 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.
 - 27 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.
 - 28 Zorainy M Y, Alalm M G, Kaliaguine S, *et al.* Revisiting the MIL-101 metal-organic framework: design, synthesis, modifications, advances, and recent applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, **9**(39): 22159-22217. DOI: 10.1039/D1TA06238G.

- 29 Celeste A, Paolone A, Itié J P, *et al.* Mesoporous metal – organic framework MIL-101 at high pressure[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(35): 15012-15019. DOI: 10.1021/jacs.0c05882.
- 30 Qiu S Y, Wang Y, Wan J Q, *et al.* Enhancing water stability of MIL-101(Cr) by doping Ni(II) [J]. *Applied Surface Science*, 2020, **525**: 146511. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.146511.
- 31 Dilmaghani A, Hosseini K, Tarhriz V, *et al.* Synthesis of Zeolitic imidazolate frameworks-8@ layered double hydroxide polyhedral nanocomposite with designed porous voids as an effective carrier for anti-cancer drug-controlled delivery[J]. *IET Nanobiotechnology*, 2023, **17** (4): 326-336. DOI: 10.1049/nbt2.12125.
- 32 Wu C S, Xiong Z H, Li C, *et al.* Zeolitic imidazolate metal organic framework ZIF-8 with ultra-high adsorption capacity bound tetracycline in aqueous solution[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(100): 82127-82137. DOI: 10.1039/C5RA15497A.
- 33 Bergaoui M, Khalfaoui M, Awadallah-F A, *et al.* A review of the features and applications of ZIF-8 and its derivatives for separating CO₂ and isomers of C₃- and C₄-hydrocarbons[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2021, **96**: 104289. DOI: 10.1016/j.jngse.2021.104289.
- 34 Piscopo C G, Polyzoidis A, Schwarzer M, *et al.* Stability of UiO-66 under acidic treatment: opportunities and limitations for post-synthetic modifications[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015, **208**: 30-35. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.01.032.
- 35 Garibay S J, Cohen S M. Isoreticular synthesis and modification of frameworks with the UiO-66 topology[J]. *Chemical Communications*, 2010, **46**(41): 7700-7702. DOI: 10.1039/c0cc02990d.