http://pmse.scu.edu.cn

合成条件对MIL-88A活化H_2O_2降解DDBAC的光催化性能影响

高春梅[1,2]，孙张怡[1]，吴金健[1]，龚天敏[1]，甘富豪[1]，邢云青[1,2]，冀世锋[1,2]
（1. 上海海洋大学 海洋科学与生态环境学院，上海 201306；2. 上海海洋大学 海洋环境监测与评价中心，上海 201306）

摘要：采用水热溶剂法制备了MIL-88A，采用扫描电镜、X射线衍射、红外分析等手段表征了其结构性能，并深入探讨了合成原料比例、晶化温度和时间以及干燥温度和时间对MIL-88A光催化降解十二烷甲基苄基氯化铵（DDBAC）的影响。结果表明，制备的MIL-88A均呈六角棒状，在晶化温度为85 ℃，结晶时间2 h，富马酸与六水合三氯化铁的摩尔比1:1，干燥温度为100 ℃，干燥时间为10 h条件下制备的MIL-88A对苯扎氯氨的降解效率高达95%，为后续开展MIL-88A对其他有机物的降解提供了理论依据。

关键词：MIL-88A；光催化；十二烷甲基苄基氯化铵；降解
中图分类号：O644.1 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）03-0124-08

苯扎氯铵（Benzalkonium chlorides，BACs）是消毒剂中最常见的活性成分之一，目前环境中发现的BACs主要来自于医院废水和市政污水处理厂，其化学结构中存在苄基使其难以生物降解，导致BACs在常规处理工艺中常以生物固体形式存在或经过处理后作为微污染物释放到环境中[1]。毒理学研究表明，BACs对无脊椎动物、鱼类、藻类、水蚤、轮虫和原生动物表现出急性毒性，其半最大效应浓度EC_{50}为5.1~2940 μg/L[2~4]。虽然没有研究表明苯扎氯铵对人类健康有直接影响，但是长期存在会影响生态系统从而影响人类健康。因此，需要关注其在环境中的排放和危害。

传统的废水处理工艺如活性污泥法、吸附法和膜分离技术等存在成本高和效率低等问题。采用活性污泥生物处理法去除苯扎氯铵[5]，由于苯扎氯铵的生物毒性，活性污泥需要较长的适应时间，而且生物处理后含有苯扎氯铵的剩余污泥同样对环境有害，难以处理。也可使用活性炭或离子交换树脂（如琥珀酸盐）吸附法去除苯扎氯铵，但是也存在吸附剂对苯扎氯铵吸附效率较高导致的难以再生的问题[6,7]。相比之下，光催化技术是一种可以彻底清除污染物的环境修复方法，还可以利用太阳能实现可见光的降解，能够节约大量能源，是一种绿色环保型环境修复技术。光催化技术利用的重点是光催化材料的开发。

目前，多种光催化剂材料已经被合成并用于降解水中的有机污染物。传统的光催化材料有TiO_2，ZnO和g-C_3N_4等[8]。然而，这些传统的半导体光催化材料都有明显的局限性，存在比表面积小、易光腐蚀和光生电子-空穴复合快等问题[9]。金属有机骨架（Metal-organic frameworks，MOFs）是近年来发展起来的一种多功能多孔材料，由于MOFs具有模块化合成的特性，合成条件的改变能够使光催化剂在分子水平上进行特殊设计和微调。Viswanathan等[10]通过改变合成溶剂的种类和合成时间制备了棒状、菱形和纺锤形3种不同形貌的MIL-88A，研究结果证

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0047
收稿日期：2024-03-02
基金项目：上海海洋大学大学生创新创业训练计划项目（A1-3206-21-000404）；校企合作项目(D-8006-19-0063)；，上海市海洋局科研项目(上海2019-05)
通讯联系人：冀世锋，主要从事光催化降解难降解有机物方面的研究，E-mail: sfji@shou.edu.cn

明,棒状形貌具有较低的带隙、较高的比表面积和较低的电子空穴复合速率,使其能够光催化降解罗丹明B,表现出较高的光催化降解效果。Liao等[11]通过溶剂热法制备了棒状、纺锤状和钻石状3种形貌不同的MIL-88A,证实MIL-88A的暴露面决定了其催化性能。其中MIL-88A的棒状结构中的(100)面活化H_2O_2分解为·OH的能垒较低,决定了MIL-88A的类芬顿活性。

鉴于已有研究证明了合成溶剂对MIL-88A光催化活性的影响[10],本文主要考察了MIL-88A的合成条件对其光催化性能的影响,以DDBAC为目标污染物,构建了Visible/MIL-88A/H_2O_2光催化体系,并在可见光下考察了合成原料比例、晶化温度和时间以及干燥温度和时间对MIL-88A光催化效果的影响,以探究合成MIL-88A的最佳条件。

1　实验部分

1.1　主要原料

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$, CH_3COONH_4, $C_4H_4O_4$, $C_{21}H_{38}NCl$, C_2H_5OH, $C_2H_4O_2$, H_2O_2:市售分析纯;CH_3CN, $C_6H_{15}N$:市售色谱纯。

1.2　MIL-88A的合成

根据已报道的合成方法,采用典型的水热合成方法进行(Fig.1)。称取0.9744 g富马酸与2.2722 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (n(fumaric acid)/n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)=1:1) 溶解于42 mL去离子水。然后使用磁力搅拌器以400 r/min将溶液搅拌2 h,随后转移至具有100 mL聚四氟乙烯(PTFE)内衬的不锈钢高压釜中,并在烘箱中于85 ℃加热2 h。从烘箱中取出高压釜,冷却至室温。合成的MIL-88A分别用无水乙醇和超纯水各洗涤5次,然后在高速离心机5000 r/min下离心10 min回收沉淀。最后将沉淀在真空干燥箱中100 ℃干燥10 h获得纯MIL-88A粉末(命名为MIL-88A-0)。

1.2.1　*改变合成原料比例*:改变合成原料六水合三氯化铁与富马酸的比例,以研究不同原料配比对MIL-88A光催化性能的影响。将比例为(n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/n(fumaric acid)=1:1)合成的MIL-88A命名为MIL-88A-0。将2.2722 g的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$改变为4.5444 g (n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/n(fumaric acid) =2:1) 和6.8166 g (n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/n(fumaric acid)=3:1),其他条件均和上述条件一致,分别将其命名为MIL-88A-Y1&Y2。

保持$FeCl_3 \cdot 6H_2O$为2.2722 g不变,将0.9744 g Fumaric acid改变为1.9488 g (n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/n(fumaric acid) =1:2) 和2.9232 g (n($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)/n(fumaric acid)=1:3),其他合成条件保持不变,分别将其命名为MIL-88A-Y3&Y4。

1.2.2　*改变晶化温度和晶化时间*:改变晶化温度和晶化时间,以研究不同晶化温度和晶化时间对MIL-88A光催化性能的影响。将上述加热温度85 ℃改为60 ℃,100 ℃和120 ℃,其他合成条件不变,分别将其命名为MIL-88A-J1&J2&J3。

将上述加热时间2 h改为4 h,8 h和12 h,其他合成条件不变,分别将其命名为MIL-88A-JS1&JS2&JS3。

1.2.3　*改变干燥温度和干燥时间*:改变干燥温度和干燥时间,以研究不同干燥温度和干燥时间对MIL-88A光催化性能的影响。将上述干燥温度100 ℃改为60 ℃,140 ℃和180 ℃,其他合成条件不变,分别将其命名为MIL-88A-G1&G2&G3。

将上述干燥时间10 h改为6 h,14 h和18 h,其他合成条件不变,分别将其命名为MIL-88A-

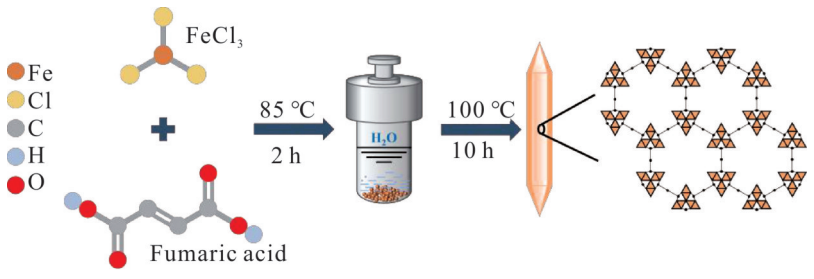


Fig. 1　Schematic of MIL-88A synthesis

GS1&GS2&GS3。

1.3 测试与表征

1.3.1 MIL-88A的表征：MIL-88A的形态通过SU5000型扫描电子显微镜观察。晶体结构通过D8-ADVANCE型X射线衍射进行鉴定。官能团通过Fisher Scientific 6700型傅里叶变换红外光谱分析仪在450~4000 cm^{-1}范围内进行研究。

1.3.2 DDBAC浓度的分析：使用带有DAD二极管阵列检测器的HPLC检测DDBAC的浓度。分离柱为Agilent TC-C C8色谱柱（4.6 mm×250 mm，5 μm）。DDBAC的定量波长为262 nm。流动相为体积比70/30的乙腈和5 mmol/L乙酸铵溶液（用乙酸调节pH值至4.0，含1%三乙胺），进样量为50 μL，柱温为30 ℃，流速为1 mL/min。

1.3.3 DDBAC的降解试验：将不同条件下合成的MIL-88A作为光催化剂对DDBAC溶液进行光Fenton氧化，以探究不同条件下合成的MIL-88A的光催化性能。所有实验均在室温（25±1）℃ 500 mL烧杯中进行。使用光强度约为800 mW/cm^2的300W氙灯作为可见光源，光源与装有MIL-88A和DDBAC溶液的烧杯之间的距离固定为10 cm。在整个实验过程中，以400 r/min速度磁力搅拌含有试验溶液的烧杯。将MIL-88A（62.5 mg）分散到250 mL DDBAC水溶液（pH=5.0）中，其中DDBAC的初始浓度为40.0 mg/L。首先在黑暗中磁力搅拌溶液30 min，以实现MIL-88A和DDBAC之间的吸附-解吸平衡。然后在可见光照射前加入225 μL H_2O_2。可见光照射后，每5 min抽取2 mL反应溶液，并通过0.22 μm水相针式过滤器过滤，加入20 μL异丙醇（IPA）以消除未反应的·OH，然后储存至琥珀色液相小瓶后进行高效液相色谱（HPLC）分析。

2 结果与讨论

2.1 SEM分析

Fig.2为MIL-88A在不同合成条件下的SEM。从整体来看，不同条件下合成的MIL-88A形貌均为六角棒状，此为MIL-88A的典型形貌，表明晶化温度和晶化时间的改变对MIL-88A的形貌影响不大。从单个样品图对比可以看出，晶化温度和晶化时间会影响催化剂的尺寸。当合成温度较低且合成时间较短时，从Fig.2(a)可以观察到，大部分的材料还处于生长状态，催化剂的尺寸大小不均匀。随着合成温度提高到85 ℃，从Fig.2(b)中可以发现，MIL-88A的六角棒状形貌更加清晰，所有材料的尺寸大小基本相同，这证明MIL-88A已经处于合成完全状态。对比MIL-88A-0和MIL-88A-J3的扫描电镜图(Fig.2(c))，可以观察到合成时间对催化剂尺寸大小的影响。当合成时间从2 h提高到8 h，催化剂的分布大

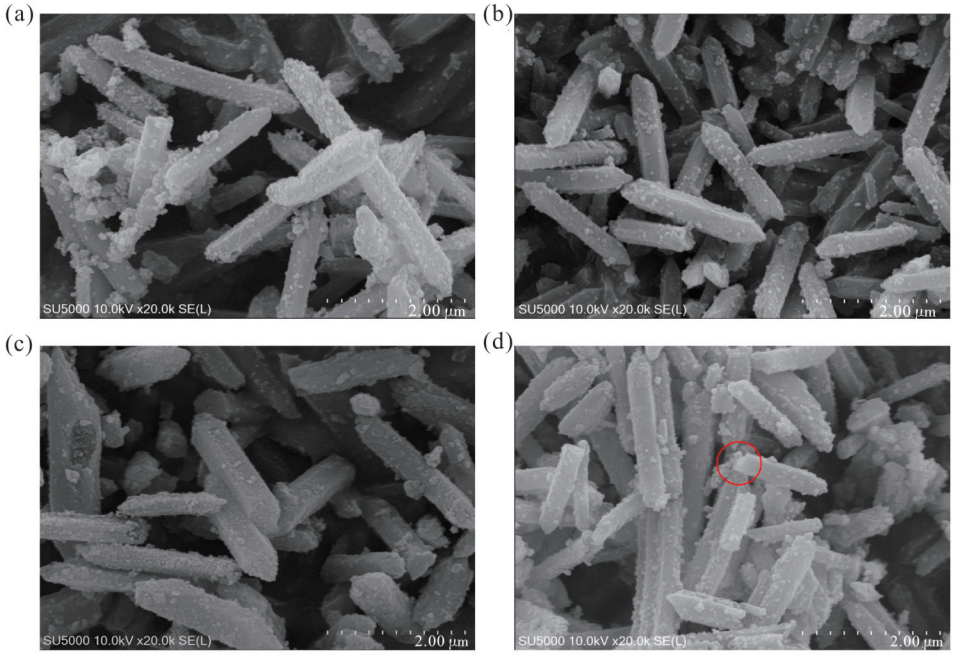


Fig. 2 SEM images of MIL-88A under different synthesis conditions: (a) MIL-88A-J1; (b) MIL-88A-0; (c) MIL-88A-JS2; (d) MIL-88A-J3

小仍保持均匀,但尺寸表现出逐渐变大的趋势,催化剂的长度略微的缩短,催化剂的直径逐渐增大。然而,当随着合成温度进一步升高到120 ℃ (Fig.2(d)),图片中出现很多MIL-88A断裂的部分,表明MIL-88A在高温下由于催化剂不稳定而解体导致结构发生改变。同时,催化剂的解体也会导致活性位点的丧失。以上结果表明,MIL-88A这类Fe-MOFs不适合在较高的温度下合成,考虑到能耗其合成时间也不必过长。

2.2　XRD分析

使用XRD表征催化剂的晶体结构(Fig.3)。研究表明,材料的结晶度和XRD图谱受晶化温度、合成时间、pH和压力等因素的影响[12,13]。虽然在不同条件下的XRD谱图不同,但是其主要的特征峰的位置没有发生显著变化,只是特征峰的强度有所不同,XRD谱图显示存在10.2° ((100)晶面) 和11.6° ((101)晶面)[11, 14]。对比MIL-88A-J1/0/J3的XRD图谱,发现在不同温度下合成的MIL-88A的XRD图谱基本上没有什么变化,说明温度对MIL-88A的结晶结构影响不大。然而,对比MIL-88A-0/JS2/JS3的XRD图谱,发现在不同合成时间下合成的催化剂的XRD图谱峰的数量和强度有明显差异。因此,XRD谱图结果表明,在不同的合成条件下合成的MIL-88A的主要物相是相同的,但因为含量不同导致峰的强度有所不同,可能的衍生物或者杂质导致出现了新的峰。不同条件下合成的MIL-88A的SEM也证实了这一点。此外,本文合成的MIL-88A与前人报道的XRD图谱保持高度的一致[14, 15],因此可以认为成功合成了MIL-88A。

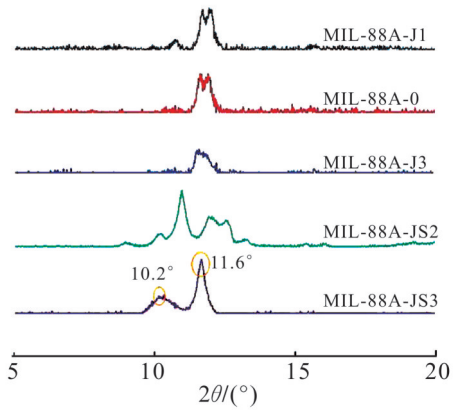


Fig. 3　XRD patterns of MIL-88A under different synthesis conditions

2.3　FT-IR分析

通过傅里叶变换红外光谱对在不同条件下合成的MIL-88A的化学结构进行分析(Fig.4)。在不同条件下合成的MIL-88A的红外光谱图非常相似,仅仅是吸收峰的强度有所不同。1396 cm^{-1}和1602 cm^{-1}的峰分别来自富马酸中羧基(—COOH)的对称和不对称振动[16],674 cm^{-1}处的峰归属于羰基[17]。1203 cm^{-1},976 cm^{-1}和554 cm^{-1}的峰分别归属于富马酸中C—O的伸缩振动、C—H的弯曲振动和Fe—O的伸缩振动[18]。红外光谱也进一步证实了MIL-88A的成功合成。因此,结合前面分析得出:虽然合成条件不同,但最终都成功合成了MIL-88A。

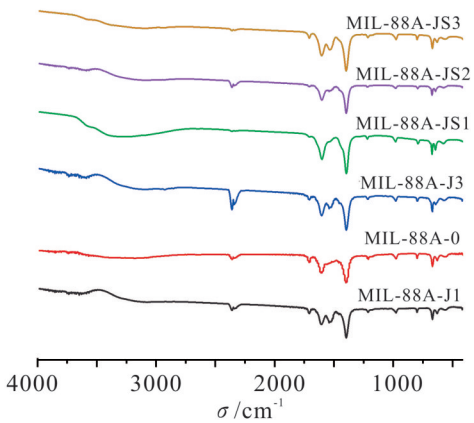


Fig. 4　FT-IR spectra of MIL-88A under different synthesis conditions

2.4　不同合成条件对MIL-88A光催化性能的影响

2.4.1　*原料配比的影响*:铁基金属有机骨架MIL-88A由一定比例的$FeCl_3 \cdot 6H_2O$和富马酸制备而成,所以合成原料的配比对所合成的催化剂的光催化性能有很大的影响,而且最佳原料配比的研究对于实现光催化剂的产出效益最大化同样非常重要。Fig.5(a)显示了在不同原料配比下合成的MIL-88A活化H_2O_2光催化降解DDBAC的性能。从DDBAC的降解效率发现,$FeCl_3 \cdot 6H_2O$和富马酸的摩尔比为1:1时,MIL-88A的光催化性能最好。无论是增加$FeCl_3 \cdot 6H_2O$还是富马酸的量,对DDBAC的去除效果均有不同程度的下降,证明不同原料配比对催化剂的光催化性能具有一定的影响。这种现象可能是由于任何一种合成原料的增加都会导致合成的催化剂的质量增大和尺寸增大,催化剂的纯度变低,而这将会导致催化剂表面的活性位点减少和整个反应体系

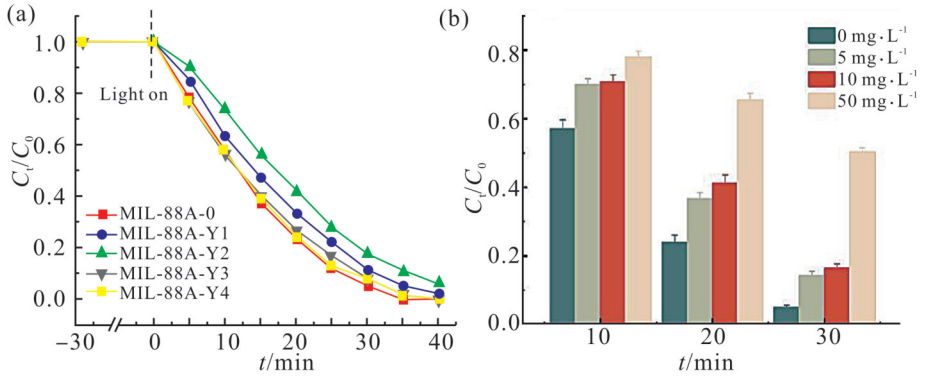


Fig. 5 (a) Effect of MIL-88A synthesized with different feedstock ratios on the photocatalytic degradation of DDBAC; (b) effect of different fumaric acid concentrations on the photocatalytic degradation of DDBAC

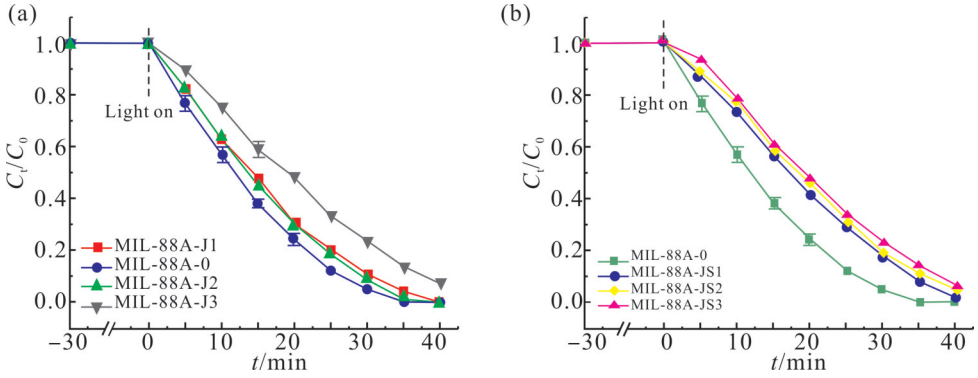


Fig. 6 (a) Effect of MIL-88A synthesized at different temperatures on the photocatalytic degradation of DDBAC; (b) effect of MIL-88A with different crystallization time on the photocatalytic degradation of DDBAC

中有效活性位点数量的减少。

其中，增加富马酸的含量对MIL-88A光催化性能的抑制效果更加明显，出现这种现象可能是由于存在于MIL-88A孔道中的过量富马酸从溶液中浸出所致。尽管制备好的催化剂用无水乙醇和水清洗多遍，但仍有少量富马酸存在于催化剂的表面和孔道中并随着反应的进行而不断浸出。为此，开展了溶液中不同富马酸浓度对DDBAC降解反应的影响。从Fig.5(b)可以观察到，随着溶液中初始富马酸的浓度从0 mg/L逐渐增加到50 mg/L，DDBAC的降解率下降幅度逐渐增大。当溶液中初始富马酸的浓度为50 mg/L时，光照30 min后DDBAC的降解率只有50%。由此可知，富马酸对光催化反应体系具有抑制作用，其可能的作用机制如式(1)所示。Wang等[19]在合成MIL-88A用于活化过硫酸盐降解橙黄G的实验中同样发现了类似的现象。此时溶液中过量的富马酸作为一种有机物和DDBAC竞争反应体系中的羟基自由基，因此会降低DDBAC的降解率。以上结果表明，MIL-88A的最佳原料配比为1:1，而且过量的原料不参与合成。

$$\text{Fumaric acid} + \cdot OH \rightarrow OH^- + \ldots \quad (1)$$

2.4.2 晶化温度和结晶时间的影响：在水热法制备铁基金属有机骨架的过程中，晶化温度和结晶时间会影响催化剂的尺寸大小，因此这也是影响光催化性能的一个重要因素。首先考察晶化温度对所制备催化剂的光催化性能的影响。如Fig.6(a)所示，分析了不同晶化温度下MIL-88A的光催化活性。结果显示，MIL-88A在85 ℃时具有最高的光催化活性，温度过高或者过低都会降低催化剂的光催化性能，其中在晶化温度120 ℃对光催化性能的抑制效果最明显，光照30 min后DDBAC的降解率相比于晶化温度为85 ℃时降低了20%。出现这个结果的原因可以从扫描电镜的表征分析观察到，当晶化温度为60 ℃时，由于温度较低，大部分材料都还处于生长阶段，因此光催化性能较低。随着晶化温度进一步升高到120 ℃时，样品出现裂纹甚至断裂，这必然会

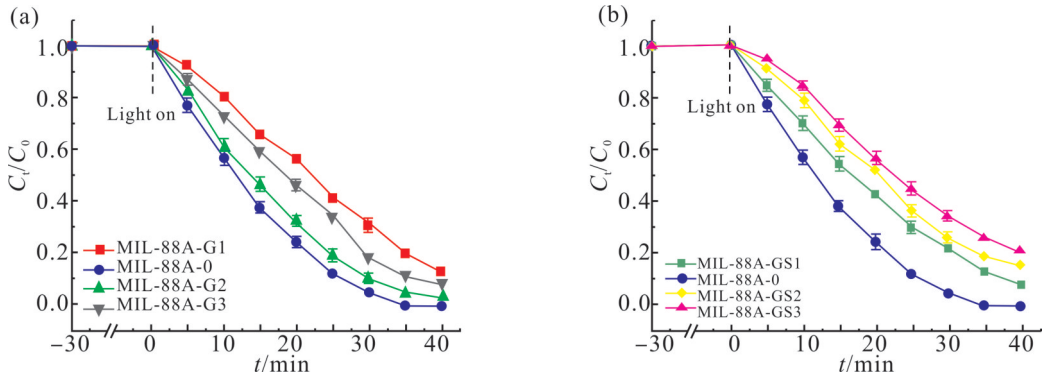


Fig. 7 (a) Effect of MIL-88A on the photocatalytic degradation of DDBAC at different drying temperatures; (b) effect of MIL-88A with different activation time on the photocatalytic degradation of DDBAC

Tab. 1 Summary of photocatalytic degradation of organic pollutants by MIL-88A

Fe-MOFs	Targeted pollutant	Reaction situation	Time/min	Efficiency/%	Reference
MIL-88A(Fe)	Rhodamine B	Visible light+H_2O_2	80	40	[21]
MIL-88A@GO-9	Rhodamine B	Visible light+H_2O_2	80	100	[21]
MIL-88A(Fe)	Bisphenol A	Visible light+H_2O_2	60	100	[22]
MIL-88A(Fe)	DDBAC	Visible light+H_2O_2	30	95	trial

对催化剂的结构造成破坏,从而导致催化剂表面活性位点的丧失而降低光催化性能。因此,在水热法制备铁基金属有机骨架过程中晶化温度的控制很重要,合适的温度才能合成更高效的催化剂。

对合成催化剂的结晶时间进行评估,分别考察了结晶时间为2 h/4 h/8 h/12 h时MIL-88A的光催化性能。Fig.6(b)显示,在结晶时间为2 h时,对DDBAC的降解效果最好。随着结晶时间的延长,DDBAC在光照30 min内的降解率从95%降低到77%,这可能是由于随着结晶时间的延长材料的尺寸变大所致。对比MIL-88A-0和MIL-88A-JS2的SEM (Fig.2(b),Fig.2(c))可以发现,当结晶时间较长时,所有材料都处于生长完全状态,随着时间的增长,催化剂的尺寸逐渐变大。对比MIL-88A-0,MIL-88A-JS2和MIL-88A-JS3的XRD图(Fig.3)可以发现,随着时间的延长,会有新的杂峰出现,这意味着杂质的生成会影响催化剂的纯度从而影响催化剂的催化性能。还有一种可能的原因是结晶时间和晶化温度的改变引起孔容和比表面积的改变。Wang等[19]研究发现,随着MIL-88A结晶时间的延长,MIL-88A的比表面积逐渐减小。Li等[12]也发现,比表面积越大吸附性能越好。催化剂的吸附性能越好,吸附更多H_2O_2而活化产生的羟基自由基的浓度就越高。因此,结晶过长或者过短都会影响催化剂的催化性能。

2.4.3 干燥温度和干燥时间的影响:Fig.7(a)显示了MIL-88A分别在活化温度为60 ℃,100 ℃,140 ℃和180 ℃时对光催化降解DDBAC性能的影响。Fig.7(b)显示了MIL-88A分别在干燥时间为6 h,10 h,14 h和18 h时对DDBAC的光催化降解性能。整体而言,随着MIL-88A活化温度从60 ℃升高到180 ℃,DDBAC的降解率呈现先上升后下降的趋势,在干燥温度为100 ℃(MIL-88A-0)时,30 min内DDBAC的降解效率达到最高(95%),在干燥温度为60 ℃(MIL-88A-G1)时,30 min内DDBAC的降解效率达到最低(69%)。干燥时间的影响呈现同样的趋势,当干燥时间低于10 h,DDBAC的降解效率降低,当干燥时间高于10 h,干燥时间的延长对MIL-88A光催化活性的抑制作用增强。30 min内DDBAC的降解率如下所示:MIL-88A-0(95%)>MIL-88A-GS1(78%)>MIL-88A-GS2(74%)>MIL-88A-GS3(66%)。

上述结果表明,适当提高活化温度和干燥时间有利于MIL-88A光催化活性的提高,过高的活化温度和过长的干燥时间均会抑制MIL-88A的光催化活

性。较低的活化温度和较短的干燥时间导致MIL-88A光催化活性降低可以归因于孔道内结晶水和有机溶剂的去除不够充分。孔道内的水和有机溶剂会降低材料的比表面积，从而降低有效活性位点的暴露比。较高的温度会使催化剂的晶型结构发生改变从而降低光催化活性。对于过长的干燥时间对催化剂催化活性的抑制作用，Pu等[20]发现Fe(II)的相对含量的增加会增加催化剂的活性位点，从而提高催化剂的光催化活性。因此，合适的活化温度和干燥时间更有利于最大程度发挥催化剂的催化性能。

2.5 MIL-88A降解有机物对比

水中的大部分有机污染物都不易生物降解，而光催化技术能够对其有效降解并提高废水的可生化性，方便后续在污水处理厂中的生物处理。因此，利用MOFs材料光催化降解水中有机污染物的研究越来越受到重视。Tab.1总结了使用MIL-88A光催化降解有机物的应用。

从表中可以看出，本文在30 min内对DDBAC的光催化降解效率可达95%，为其催化降解其他难降解有机物提供了理论依据。

3 结论

近几年传染病的频发导致消毒剂的广泛使用，为此开展以DDBAC为主要污染物的研究具有很重要的研究意义。合成条件的不同对MIL-88A的结构和性能有一定的影响，通过实验得出在晶化温度为85 ℃、结晶时间为2 h、富马酸与六水合三氯化铁的摩尔比为1:1、干燥温度为100 ℃、干燥时间为10 h合成的六角棒状MIL-88A性能最佳。在可见光下降解DDBAC实验发现，MIL-88A对DDBAC的吸附性能较弱，主要以光催化降解为主。在光的照射下MIL-88A可有效活化H_2O_2，从而产生更多具有强氧化性的·OH，在30 min内对DDBAC的降解效率可达95%，有效降低了苯扎氯铵排入水体中的浓度，从而降低对生物的影响，研究结果为日用消毒产品的处理提供了理论依据和支撑，后续可进一步考虑开展MIL-88A对其他难降解有机物的光催化降解性能，考察其普适性，也为其工业化生产提供理论依据。

参考文献：

[1] Yu X B, Kamali M, Vanaken P, *et al*. Advanced oxidation of benzalkonium chloride in aqueous media under ozone and ozone/UV systems - degradation kinetics and toxicity evaluation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 413: 127431.

[2] Lavorgna M, Russo C, D'abrosca B, *et al*. Toxicity and genotoxicity of the quaternary ammonium compound benzalkonium chloride (BAC) using Daphnia magna and Ceriodaphnia dubia as model systems[J]. Environmental Pollution, 2016, 210: 34-39.

[3] Mataraci- Kara E, Ataman M, Yilmaz G, *et al*. Evaluation of antifungal and disinfectant-resistant candida species isolated from hospital wastewater[J]. Archives of Microbiology, 2020, 202: 2543-2550.

[4] Sanjeeb Mohapatra,Lin Y T, Giek Goh S, *et al*. Quaternary ammonium compounds of emerging concern: cassification, occurrence, fate, toxicity and antimicrobial resistance[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 445:130393.

[5] 朱派金. 基于碳氮材料的水体有机污染物光催化/吸附去除技术研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2019.
Zhu P J. Carbon and nitrogen- based materials for removal of organic pollutants in water by photocatalytic degradation/adsorption[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2019.

[6] Tanada M, Miyoshi T, Nakamura T, *et al*. Adsorption removal of benzalkonium chloride by granular activated carbon for medical waste water treatment[J]. Asia- Pacific Journal of Public Health, 1991, 5: 27-31.

[7] Turku I, Sainio T. Modeling of adsorptive removal of benzalkonium chloride from water with a polymeric adsorbent[J]. Separation and Purification Technology, 2009, 69: 185-194.

[8] 刘洋, 拜雪梅, 陈美娟, 等. 可见光激发下具有增强抑菌作用的聚乙烯醇/石墨氮化碳复合纳米纤维膜[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(2): 71-79.
Liu Y, Bai X M, Chen M J, *et al*. Fabrication and visible-light-activated bacteriostasis of polyvinyl alcohol/g- C_3N_4 composite nanofiber membranes[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(2): 71-79.

[9] Qiu J, Zhang X, Feng Y, *et al*. Modified metal-organic frameworks as photocatalysts[J]. Applied Catalysis B- Environmental, 2018, 231: 317-342.

[10] Viswanathan V P, Mathew S V, Dubal D P, *et al*. Exploring the effect of morphologies of Fe(III) metal-organic framework MIL-88A(Fe) on the photocatalytic degradation of Rhodamine B[J]. Chemistry Select, 2020, 5: 7534-7542.

[11] Liao X Y, Wang F, Wang F, *et al*. Synthesis of (100) surface oriented MIL- 88A- Fe with rod- like structure and its enhanced Fenton- like performance for phenol removal[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 259:118064.

[12] Li X H, Guo W L, Liu Z H, *et al*. Fe-based MOFs for efficient

adsorption and degradation of acid orange 7 in aqueous solution via persulfate activation[J]. Applied Surface Science, 2016, 369: 130-136.

[13] Chalati T, Horcajada P, Gref R, *et al*. Optimisation of the synthesis of MOF nanoparticles made of flexible porous iron fumarate MIL-88A[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 2220-2227.

[14] Lin K Y A, Chang H A, Hsu C J. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of Rhodamine B in water[J]. RSC Advances, 2015, 5: 32520-32530.

[15] El A R, Baalbaki A, Abou K Z, *et al*. Iron-based metal organic framework MIL-88-A for the degradation of naproxen in water through persulfate activation[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 126701-12718.

[16] Andrew L K Y, Chang H A, Hsu C J. Iron-based metal organic framework, MIL-88A, as a heterogeneous persulfate catalyst for decolorization of Rhodamine B in water[J]. RSC Advances, 2015, 5: 32520-32530.

[17] Li Q W, Li L M, Long X Y, *et al*. Rational design of MIL-88A (Fe)/Bi_2WO_6 heterojunctions as an efficient photocatalyst for organic pollutant degradation under visible light irradiation[J]. Optical Materials, 2021, 118: 111260.

[18] Yu D Y, Li L B, Wu M H, *et al*. Enhanced photocatalytic ozonation of organic pollutants using an iron-based metal-organic framework[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2019, 251: 66-75.

[19] Wang J M, Wan J Q, Ma Y W, *et al*. Metal-organic frameworks MIL-88A with suitable synthesis conditions and optimal dosage for effective catalytic degradation of Orange G through persulfate activation[J]. RSC Advances, 2016, 6: 112502-112511.

[20] Pu M J, Ma Y W, Wan J Q, *et al*. Activation performance and mechanism of a novel heterogeneous persulfate catalyst: metal-organic framework MIL-53(Fe) with Fe-II/Fe-III mixed-valence coordinatively unsaturated iron center[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7: 1129-1140.

[21] Liu N, Huang W Y, Zhang X D, *et al*. Ultrathin graphene oxide encapsulated in uniform MIL-88A(Fe) for enhanced visible light-driven photodegradation of RhB[J]. Applied Catalysis B-Environmental, 2018, 221: 119-128.

[22] Fu H F, Song X X, Wu L, *et al*. Room-temperature preparation of MIL-88A as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for degradation of rhodamine B and bisphenol a under visible light [J]. Materials Research Bulletin, 2020, 125:110806.

Effect of Synthesis Conditions on the Photocatalytic Performance of MIL-88A Activated H_2O_2 for the Degradation of DDBAC

Chunmei Gao[1,2], Zhangyi Sun[1], Jinjian Wu[1], Tianmin Gong[1], Fuhao Gan[1], Yunqing Xing[1,2], Shifeng Ji[1,2]

(*1. College of Oceanography and Ecological Science, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China; 2. Marine Environment Monitoring and Evaluation Center, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China*)

ABSTRACTS: MIL-88A was prepared by hydrothermal solvent method, its structure and properties were characterized by SEM, XRD and FT-IR. The effects of raw material ratio, crystallization temperature and time, as well as drying temperature and time, on the degradation of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride(DDBAC) by MIL-88A were further investigated. The results show that MIL-88A prepared is hexagonal in shape, and under the conditions of crystallization temperature of 85 ℃, crystallization time of 2 h, *n*(fumaric acid)/*n*($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)=1:1, drying temperature of 100 ℃, and drying time of 10 h has a degradation efficiency of up to 95% for benzalkonium chloride. This provided a theoretical basis for the subsequent degradation of other organic compounds by MIL-88A.

Keywords: MIL-88A; photocatalysis; dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride; degradation