



卟啉基自组装膜同步光催化芳香醇选择性氧化和过氧化氢生成的性能研究

黄昌庚, 卜冬蕾*

(广东工业大学材料与能源学院/广州市低维材料与储能器件重点实验室, 广东 广州 510006)

摘要: 在温和的条件下实现对芳香醇选择性氧化是一个重大挑战。以中-四(4-羧基苯基)卟吩或中-四(4-羧基苯基)钴卟吩为有机配体、 Zn_2^{4+} 为无机金属节点、4,4'-联吡啶为连接体,通过分步方式制备自组装膜(分别命名为TCPP和TCPP-CoTCPP)。利用紫外可见吸收光谱和原子力显微镜对上述自组装膜的制备过程及组装结果进行表征。结果表明:TCPP-CoTCPP中光生电子-空穴对的分离效率和界面电荷迁移率较TCPP高,室温有氧条件下该自组装膜表现出良好的同步光催化芳香醇选择性氧化和过氧化氢生成性能;在优化的反应条件下,TCPP的过氧化氢产量为47.23 mmol,芳香醇氧化为芳香醛的选择性为48.4%;通过对自组装膜的有机配体调控,TCPP-CoTCPP过氧化氢产量提高到68.73 mmol,芳香醇氧化为芳香醛的选择性提升到84.2%。

关键词: 自组装膜;芳香醇;卟啉;光催化;选择性氧化

中图分类号:O6

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)02-0213-07

引文格式: 黄昌庚, 卜冬蕾. 卟啉基自组装膜同步光催化芳香醇选择性氧化和过氧化氢生成的性能研究[J]. 材料研究与应用, 2023,17(2):213-219.

HUANG Changgeng, BU Donglei. Porphyrin-Based Self-Assembled Film Photo-Catalysts with Simultaneous Selective Oxidation of Aromatic Alcohols and H_2O_2 Generation[J]. Materials Research and Application, 2023,17(2):213-219.

在追求碳中和、碳达峰的时代背景下,通过可再生资源生产具有附加价值的化学品备受关注^[1-2]。过氧化氢和芳香醛为医药工业和化学工业领域中重要的原料之一^[3],而有机化合物(如芳香醇)的选择性氧化是此原料重要来源。一直以来,芳香醛的制备是通过化学氧化处理及热处理,或者是使用有毒、带有腐蚀性的催化剂(如 $KMnO_4$ 、 Cr^{4+} 、 Cl_2 等)^[4-6],亦或是使用贵金属催化剂(如铂、铱等)^[7-8]来实现的,然而这些途径都存在巨大的不足。因此,开发更经济和更实用的催化剂一直是学术研究面临的重大挑战。光催化利用太阳能在有氧的条件下实现芳香醇选择性氧化,光催化芳香醇氧化具有环境友好、低成本及反应条件温和等优势^[4-6],能有效地弥补传统方法上的缺陷。目前,制备可见光激发的高活性光催化剂已成为该领域一直关注的重点。

卟啉是一种具有大共轭 π 体系的染料分子,由亚甲基连接的四个吡咯单元构成。作为一种仿生材料,因其出色的光物理化学性质深受科研工作者的青睐。近年来,卟啉MOFs作为一种有效的产生 1O_2 的光敏剂,在以 1O_2 为氧化剂的氧化反应中表现出良好的催化活性^[9-11]。此外,卟啉类化合物通过与金属离子团簇以配位键的形式连接而构成高度有序排列的有机分子发色团在太阳能转化方面具有特别吸引力^[12]。若其合成是通过分步自组装(Layer-By-Layer, LBL)方式完成的,那么膜厚可控制在接近单分子层的精度^[13-17],将可以实现对膜的组成、长度基结构有效的精准调控。

本文选用两种选择性氧化芳香醇的自组装卟啉膜(TCPP和TCPP-CoTCPP),以中-四(4-羧基苯基)卟吩或中-四(4-羧基苯基)钴卟吩作为有机配

收稿日期:2022-04-05

作者简介:黄昌庚,硕士研究生,研究方向为表面组装和光催化,Email:2687673697@qq.com。

通信作者:卜冬蕾,博士,副教授,研究方向为半导体材料及光电器件,Email:budonglei@gdut.edu.cn。

体、 Zn_2^{4+} 作为无机金属节点、4,4'-联吡啶作为连接体,通过分步自组装方式制备自组装膜。光致发光光谱和光电化学测试结果表明,相比于TCPP,TCPP-CoTCPP具有高的光生电-空穴对的分离效率,能促进界面高效的电荷转移,从而提高TCPP-CoTCPP光催化活性。

1 试验部分

1.1 原料

试验所用原料:中-四(4-羧基苯基)吡吩,安耐吉化学生产,纯度97%;中-四(4-羧基苯基)钴吡吩,安耐吉化学生产,纯度97%;烷基偶联剂(3-APTMS),Aladdin生产,纯度97%;4,4'-联吡啶,J&K生产,纯度99%;苯甲醇,安耐吉化学生产,纯度99.9%;对甲氧基苯甲醇,安耐吉化学生产,纯度99%;醋酸锌,Alfa Aesar生产,纯度 $\geq 99.9\%$;过氧化氢,光华试剂生产,浓度为30%;氨水,光华试剂生产,浓度为25%;乙醇,光华试剂生产,纯度99.5%;丙酮,光华试剂生产,纯度99%;石英玻璃,市场购买,规格 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 。

1.2 材料制备

1.2.1 石英玻璃的前处理

首先将石英玻璃置于去离子水、丙酮中,分别超声清洗20 min,然后将其转移到新配置的羟基化溶液(水、过氧化氢和氨水的体积比为5:1:1)中浸泡1 h,再用去离子水冲洗并用 N_2 吹干,最后浸泡于3-APTMS乙醇溶液(3-APTMS和EtOH的体积比为1:200)中进行功能化,过2 h后用乙醇冲洗并用 N_2 吹干,待用。

1.2.2 自组装膜TCPP的制备

将经3-APTMS功能化的石英玻璃置于 $0.1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸锌乙醇溶液中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴5 min后,依次转移到 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的中-四(4-羧基苯基)吡吩乙醇溶液和 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4,4'-联吡啶乙醇溶液中并分别浸泡10 min,即可得到一层以中-四(4-羧基苯基)吡吩为有机配体的自组装膜,重复组装20次,可得到自组装膜TCPP。在制备过程中,每次更换溶液时均需要用乙醇冲洗并以 N_2 吹干。

1.2.3 自组装膜TCPP-CoTCPP的制备

将3-APTMS功能化的石英玻璃置于 $0.1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸锌乙醇溶液中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴5 min后,依次转移到 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的中-四(4-羧基苯基)吡吩乙醇溶液和 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4,4'-联吡啶乙醇溶液中并分别浸泡10 min,然后再将其放置于 $0.1\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸锌乙醇溶液中,在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 下水浴

5 min,最后在 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 中-四(4-羧基苯基)钴吡吩乙醇溶液和 $2\text{ }\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的4,4'-联吡啶乙醇溶液中分别浸泡10 min。重复组装20次,即可得到奇数层以中-四(4-羧基苯基)吡吩为主、偶数层以中-四(4-羧基苯基)钴吡吩为主的交替有机配体自组装膜TCPP-CoTCPP。在制备过程中,每次更换溶液时均需要用乙醇冲洗并以 N_2 吹干。

1.3 仪器与表征

使用紫外-可见分光光度计(Ultraviolet-visible Spectrophotometer,UV-2600),对自组装膜的制备过程进行追踪及对光催化还原产物 H_2O_2 进行定性和定量分析;使用荧光分光光度计(HORIBA Instruments Incorporated,Fluorolog-3),测量样品的光致发光光谱(Photoluminescence,PL);使用原子力显微镜(Atomic Force Microscopy,AFM),对样品的形貌进行表征;使用超高效液相色谱(High Performance Liquid Chromatography,HPLC),对氧化产物对甲氧基苯甲醛进行定性和定量分析;使用辰华电化学工作站(CH1760E),对样品进行光电化学测试。

1.4 光电化学测试

光电流及电化学阻抗测试是在上海辰华电化学工作站(CH1760E)进行的。以在导电玻璃(ITO,其中导电一面镀有氧化铟锡,规格 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$)表面组装的TCPP或TCPP-CoTCPP作为工作电极、铂片作为对电极、Ag/AgCl作为参比电极组成三电极体系,在 $0.1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl电解质溶液中进行测量。其中:光电流测量时间为780 s,开/关光周期为60 s;电化学阻抗测量的频率范围设置为0.1—106 Hz,振幅为0.1 V。

1.5 催化性能测试

光催化性能测试在一个密闭的光催化反应器中进行,光源使用365 nm紫外汞灯(500 W)和氙灯(300 W)。光催化系统组成:反应液总体积为30 mL,由29.4 mL的去离子水、600 μL 的苯甲醇(对甲氧基苯甲醇)组成;以 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ 石英为基底,制备的自组装膜TCPP和TCPP-CoTCPP。反应前通氧气15 min,反应时间为4 h。借助紫外-可见分光光度计对生成的还原产物 H_2O_2 进行定性和定量分析,测试前将反应液与UV-reagent按一定比例混合(反应液和UV-reagent的体积比为1:3),而UV-reagent溶液按照文献[18]的方法配制的;利用超高效液相色谱仪,对产生的氧化产物(对甲氧基苯甲醛)进行定性和定量分析。 H_2O_2 生成实验使用的光源为紫外灯和氙灯,而对甲氧基苯甲醇选择性氧化成对甲氧基苯甲醛实验使用的光源为氙灯。

2 结果与讨论

2.1 TCP-CP和TCP-CP-CoTCP-CP的形貌分析

通过分步自组装方法制备的TCP-CP-CoTCP-CP和TCP-CP自组装膜,自组装膜的结构及形貌如图1

所示。从图1可以清晰看出:所得的自组装膜是由尺寸不一的颗粒堆叠而成,并且均匀分布于石英基底上;两种卟啉配体对自组装膜的形貌不会造成明显的影响,他们的形貌相似,表明由形貌可能引起的对光催化性能的差异可以忽略。

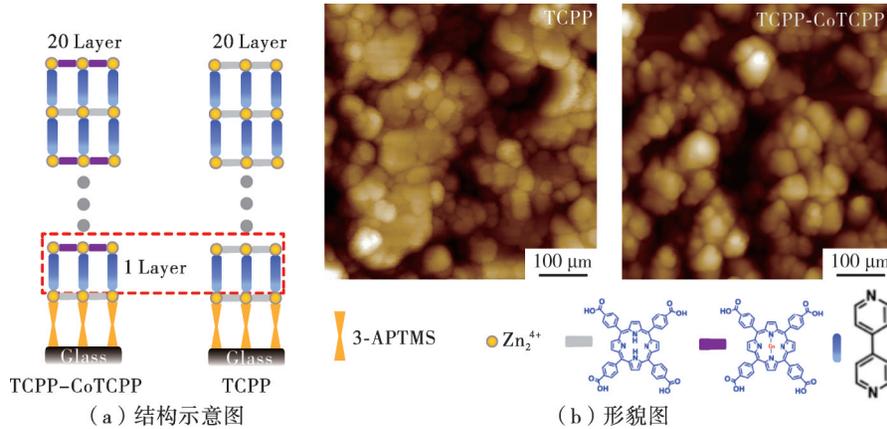


图 1 TCP-CP-CoTCP-CP和TCP-CP的自组装膜结构及AFM形貌图

Figure 1 Schematic diagrams of the TCP-CP-CoTCP-CP and TCP-CP self-assembled films, respectively, and AFM topographic images of TCP-CP and TCP-CP-CoTCP-CP, respectively

2.2 紫外-可见吸收光谱分析

利用紫外-可见吸收光谱法追踪了石英基底上TCP-CP和TCP-CP-CoTCP-CP膜的分步组装过程,图2

为TCP-CP和TCP-CP-CoTCP-CP自组装膜的紫外-可见吸收光谱及对应吸收峰强度与组装层数关系图。从图2(a)可见:在500—700 nm范围出现的4个吸收

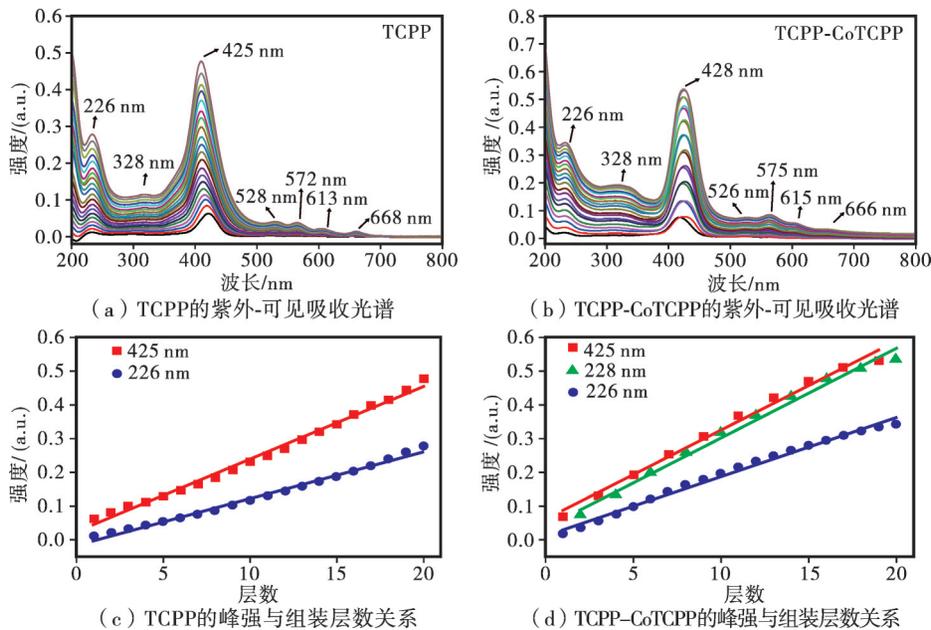


图 2 TCP-CP和TCP-CP-CoTCP-CP自组装膜的紫外-可见吸收光谱及对应吸收峰强度与组装层数关系图

Figure 2 UV-visible absorption spectra, and corresponding absorption peak intensity vs. assembly layer number for TCP-CP and TCP-CP-CoTCP-CP, respectively

峰均为卟啉的Q带的特征峰^[19],在425 nm处出现卟啉的S带的特征峰^[19],在226和328 nm处均出现联吡啶的特征吸收峰^[20];随着组装层数的增加,上述吸收峰位置及峰形保持不变,但其吸收峰强度在逐步增加,表明通过分步自组装方法,在石英基底上成功地制备了TCPP自组装膜。如果在组装过程中加入钴卟啉单元,即奇数层组装时使用卟啉单元,偶数层使用钴卟啉单元,其组装过程的紫外可见光谱图如图2(b)所示。从图2(b)可见,在226和328 nm处出现联吡啶的特征吸收峰,其强度随着组装层数的增加而变强;在425和428 nm处出现卟啉和钴卟啉的S带特征峰,卟啉的S带特征峰的强度随奇数层增加而增加,而钴卟啉的S带特征峰的强度随偶数层的增加无明显变化,这与结构设计相符;另外,由于卟啉金属化后,其Q带的特征峰由4个变成2个^[19],导致观察到的Q带特征峰变弱,表明通过分步自组装方法在石英基底上成功地制备了自组装膜TCPP-CoTCPP。从图2(c)–(d)的TCPP和TCPP-CoTCPP对应吸收峰强度与组装层数的关系图可见,TCPP和TCPP-CoTCPP自组装膜是等量组装的,这对于制备均匀的自组装膜是非常重要的。

2.3 光致发光(PL)光谱分析

光致发光(PL)测量,通常作为表征光生电子-空穴对辐射复合程度的有效手段^[21]。图3为TCPP和TCPP-CoTCPP自组装膜的PL光谱。从图3可见,TCPP及TCPP-CoTCPP自组装膜的主要的发射峰分别位于652和723 nm处,而且TCPP-CoTCPP的荧光发射强度远远弱于TCPP,前者的荧光发射强度仅为后者的0.36%,表明卟啉和金属钴卟啉的交替组装能有效地抑制电子空穴的辐射复

合,促进光生电子-空穴分离,这有利于提高其光催化性能^[21]。

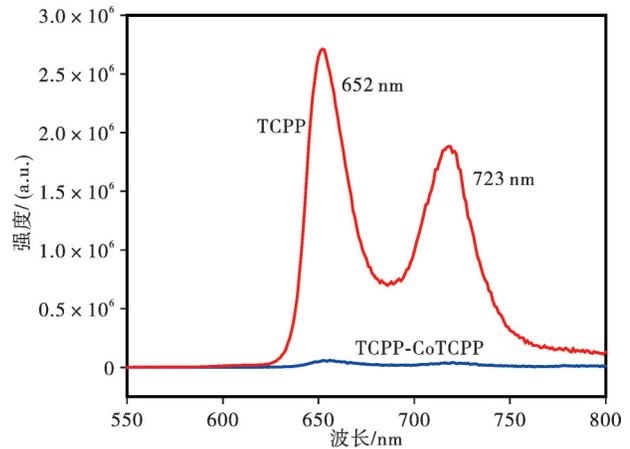


图3 TCPP和TCPP-CoTCPP自组装膜的PL光谱
Figure 3 PL spectra of TCPP and TCPP-CoTCPP self-assembled films, respectively

2.4 光电化学测试

为了进一步表征TCPP和TCPP-CoTCPP自组装膜的电荷分离效率,对样品的光电流和电化学阻抗进行了测量,其结果如图4所示。从图4可见:TCPP-CoTCPP的光电流密度约为TCPP的2倍,表明TCPP-CoTCPP的电子-空穴分离效率高于TCPP^[22];TCPP-CoTCPP的阻抗弧直径远小于TCPP,表明TCPP-CoTCPP中光生电子-空穴对分离效率和界面电荷转移速率高于TCPP。光电化学测试与上述的PL光谱测试结果高度一致,表明TCPP-CoTCPP的光生电荷分离效率高于TCPP,而较高的光生电荷分离效率有利于提高光催化反应的效率^[22]。

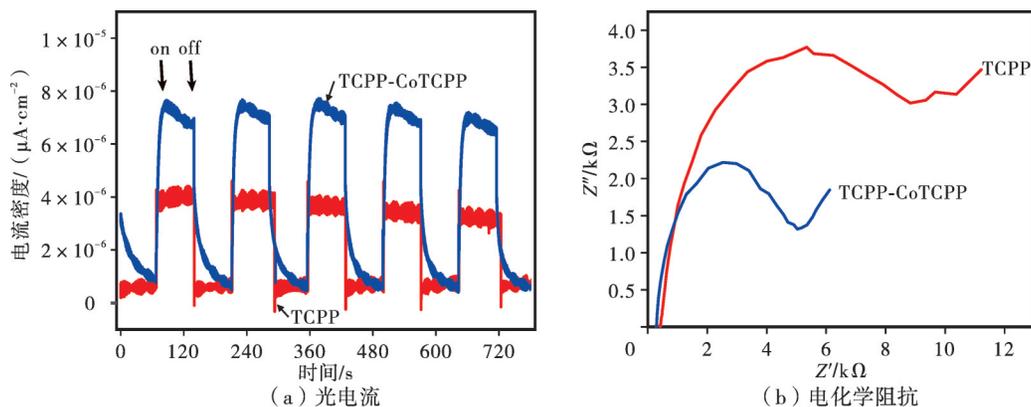


图4 TCPP和TCPP-CoTCPP自组装膜的电化学性能

Figure 4 Photocurrent and electrochemical impedance spectra of TCPP and TCPP-CoTCPP self-assembled films, respectively

2.5 同步光催化过氧化氢生成和芳香醇选择性氧化的性能分析

为了研究 TCPP 和 TCPP-CoTCPP 自组装膜在不同底物(苯甲醇和对甲氧基苯甲醇)和不同光源(紫外灯和氙灯)下的光催化过氧化氢生成的性能,借助 UV-vis 定量测量还原产物 H_2O_2 的产量,结果列于表 1。由表 1 可知,在相同的光源辐照下,当底物为对甲氧基苯甲醇时, H_2O_2 的产量明显高于以苯甲醇为底物时的产量。以 TCPP 为例:当底物为苯

甲醇且在氙灯照射下时,其还原产物 H_2O_2 的产量为 $8.69 \mu\text{mol}$,相同反应条件下当底物为对甲氧基苯甲醇时,其还原产物 H_2O_2 产量提高到 $47.23 \mu\text{mol}$,这是对甲氧基苯甲醇中给电子基团造成的。另外,由表 1 不难发现:当光源从紫外灯切换为氙灯时,还原产物 H_2O_2 的产量也得到了一定程度的提升;如底物为对甲氧基苯甲醇时,当 TCPP 分别暴露于紫外光和氙灯下, H_2O_2 的产量从 $38.96 \mu\text{mol}$ (紫外光)提高至 $47.23 \mu\text{mol}$ (氙灯)。

表 1 不同底物及光源下 H_2O_2 的产量

Table 1 Yields of H_2O_2 with different substrates under various light sources

底物	H_2O_2 的产量/ μmol			
	TCPP		TCPP-CoTCPP	
	紫外灯	氙灯	紫外灯	氙灯
苯甲醇	5.27	8.69	44.96	61.81
对甲氧基苯甲醇	38.96	47.23	64.44	68.73

根据表 1 结果,选择了在性能最佳的测试条件(催化底物为对甲氧基苯甲醇、光源为氙灯)下进行芳香醇选择性氧化性能测试,并利用高效液相色谱(HPLC)对芳香醇的氧化产物进行了定性及定量分析。选用对甲氧基苯甲醇作为底物,经检测发现,主要的氧化产物为对甲氧基苯甲醛。表 2 为对甲氧基

苯甲醛的产量及选择性。由表 2 可以看出,在相同反应条件下,TCPP-CoTCPP 自组装膜的氧化产物的产量略高于 TCPP,分别是 0.392 和 0.432 mmol ,但相比于 TCPP 48.4% 的选择性,TCPP-CoTCPP 可达 84.2%,显著优于 TCPP。

表 2 对甲氧基苯甲醛的产量及选择性

Table 2 Production and selectivity of p-methoxy benzaldehyde

底物	TCPP		TCPP-CoTCPP	
	产量/ mmol	选择性/%	产量/ mmol	选择性/%
对甲氧基苯甲醇	0.392	48.4	0.432	84.2

3 结论

本文在 3-ATPMS 功能化的石英基底上组装了含有 4,4'-联吡啶、 Zn_2^{4+} 及卟啉(或钴卟啉)单元的自组装膜(TCPP 和 TCPP-CoTCPP),并利用 UV-vis 和原子力显微镜对上述自组装膜的组装过程及组装结果进行了表征。光致发光光谱和光电化学测试结果表明,TCPP-CoTCPP 的光生电子-空穴对的分离效率和界面的电荷转移率较 TCPP 高。在室温有氧的条件下,所制备的自组装膜表现出良好的同步光催化芳香醇选择性氧化和过氧化氢生成的性能,在优化的反应条件下,TCPP 的过氧化氢产量为 47.23 mmol 、芳香醇氧化为芳香醛的选择性为 48.4%,通过对自组装膜的有机配体的调控,TCPP-CoTCPP 过氧化氢产量提高到 68.73 mmol 、

芳香醇氧化为芳香醛的选择性提升到 84.2%。

参考文献:

- [1] BESSON M L, GALLEZOT P, PINEL C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts [J]. Chemical reviews, 2014, 114(3): 1827-1870.
- [2] YOU B, LIU X, JIANG N, et al. A general strategy for decoupled hydrogen production from water splitting by integrating oxidative biomass valorization [J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, 138(41): 13639-13646.
- [3] MALLAT T, BAIKER A. Oxidation of alcohols with molecular oxygen on solid catalysts [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(6): 3037-3058.
- [4] ZHANG M, WANG Q, CHEN C, et al. Oxygen atom

- transfer in the photocatalytic oxidation of alcohols by TiO₂: oxygen isotope studies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 121(33): 6197-6200.
- [5] PATEL S, MISHRA B K. Oxidation of alcohol by lipophilic Cr (VI) : A mechanistic study [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71 (18) : 6759-6766.
- [6] PARK J, FENG D, YUAN S, et al. Photochromic metal-organic frameworks: Reversible control of singlet oxygen generation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(2): 440-445.
- [7] WANG J, RAO P, AN W, et al. Boosting photocatalytic activity of Pd decorated TiO₂ nanocrystal with exposed (001) facets for selective alcohol oxidations [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 195: 141-148.
- [8] HUANG X, AKDIM O, DOUTHWAITE M, et al. Au-Pd separation enhances bimetallic catalysis of alcohol oxidation [J]. *Nature*, 2022, 603: 1-8.
- [9] MUELLER J A, GOLLER C P, SIGMAN M S. Elucidating the significance of β -hydride elimination and the dynamic role of acid/base chemistry in a palladium-catalyzed aerobic oxidation of alcohols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(31): 9724-9734.
- [10] LIU Y, HOWARTH A J, HUPP J T, et al. Selective photooxidation of a mustard-gas simulant catalyzed by a porphyrinic metal-organic framework [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(31): 9129-9133.
- [11] CHEN X, ADDICOAT M, JIN E, et al. Locking covalent organic frameworks with hydrogen bonds: General and remarkable effects on crystalline structure, physical properties, and photochemical activity [J]. *Journal of the American chemical society*, 2015, 137 (9): 3241-3247.
- [12] GOSWAMI S, MA L, MARTINSON A B F, et al. Toward metal-organic framework-based solar cells: Enhancing directional exciton transport by collapsing three-dimensional film structures [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 45 (8) : 30863-30870.
- [13] SHEKHAH O. Layer-by-layer method for the synthesis and growth of surface mounted metal-organic frameworks (SURMOFs) [J]. *Materials*, 2010, 3 (2): 1302-1315.
- [14] ZACHER D, YUSENKO K, BTARD A, et al. Liquid-phase epitaxy of multicomponent layer-based porous coordination polymer thin films of [M (L) (P) 0.5] type: Importance of deposition sequence on the oriented growth [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(5): 1448-1455.
- [15] SO M C, JIN S, SON H J, et al. Layer-by-layer fabrication of oriented porous thin films based on porphyrin-containing metal-organic frameworks [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (42): 15698-15701.
- [16] SHEKHAH O, LIU J, FISCHER R A, et al. MOF thin films: Existing and future applications [J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(2): 1081-1106.
- [17] SHEKHAH O, FU L, SOUGRAT R, et al. Successful implementation of the stepwise layer-by-layer growth of MOF thin films on confined surfaces: mesoporous silica foam as a first case study [J]. *Chemical Communications*, 2012, 93 (48) : 11434-11436.
- [18] TANNER P A, WONG A Y S. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in rainwater [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 370(2-3): 279-287.
- [19] GOSWAMI S, MA L, MARTINSON A B F, et al. Toward metal-organic framework-based solar cells: Enhancing directional exciton transport by collapsing three-dimensional film structures [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 45 (8) : 30863-30870.
- [20] BU D, XIONG Y, TAN Y N, et al. Control of the rectifying effect and direction by redox asymmetry in Rh 2-based molecular diodes [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(29): 3632-3635.
- [21] LIU X, WEN D, LIU Z, et al. Thiocyanate-capped CdSe@ Zn1-XCdXS gradient alloyed quantum dots for efficient photocatalytic hydrogen evolution [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 402: 126178.
- [22] ZHAO W, FENG Y, HUANG H, et al. A novel Z-scheme Ag₃VO₄/BiVO₄ heterojunction photocatalyst: Study on the excellent photocatalytic performance and photocatalytic mechanism [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 245: 448-458.

Porphyrin-Based Self-Assembled Film Photo-Catalysts with Simultaneous Selective Oxidation of Aromatic Alcohols and H₂O₂ Generation

HUANG Changgeng, BU Donglei*

(School of Materials and Energy/Guangzhou Key Laboratory of Low-Dimensional Materials and Energy Storage Devices, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Achieving selective oxidation of aromatic alcohols under mild conditions is a major challenge. In this work, self-assembled films were prepared by a step-by-step approach, using meso-tetra(4-carboxyphenyl) porphine or meso-tetra(4-carboxyphenyl) porphine cobalt(II) ligands, zinc inorganic metal node, and 4,4'-bipyridine linker, named TCPP and TCPP-CoTCPP, respectively. The preparation process and assembly results of the above self-assembled films were characterized using UV-vis spectroscopy and atomic force microscopy. The results reveal that TCPP-CoTCPP demonstrated higher photo-generated electron-hole (e-h) separation and charge transfer efficiency than TCPP. Under aerobic conditions at room temperature, the TCPP-CoTCPP exhibited excellent simultaneous photocatalytic selective oxidation of aromatic alcohol and H₂O₂ generation. Under the optimized reaction conditions, the H₂O₂ evolution of TCPP was 47.23 mmol, and the selectivity of oxidation of aromatic alcohols to aromatic aldehydes was 48.4%. By regulating the organic ligand of the self-assembled membrane, the H₂O₂ evolution of TCPP-CoTCPP was increased to 68.73 mmol, and the selectivity of oxidation of aromatic alcohol to aromatic aldehyde was improved to 84.2%.

Keywords: self-assembled film; aromatic alcohol; porphyrin; photocatalysis; selective oxidation

(学术编辑:宋琛)