

УДК 541.145:542.943.7:547.968.1

ЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ К ВИДИМОМУ СВЕТУ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Cu–MOF–NH₂ – ВЫСОКО ЭФФЕКТИВНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР АЭРОБНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИЛОВОГО СПИРТА¹

© 2022 г. Samira Abdel-Azim^a, Delvin Aman^{b, c, *}, Eric Van Steen^{d, **}, Howaida Abd El Salam^e

^aProcess Development Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr city, Cairo, 11727 Egypt

^bCatalysis Laboratory, Refining Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr city, Cairo, 11727 Egypt

^cEPRI-Nanotechnology Center, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

^dCatalysis Institute, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, Private Bag X3, Rondebosch, 7701 South Africa

^eAnalysis and Evaluation Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

*e-mail: delvin.aman@epri.sci.eg

**e-mail: eric.vansteen@uct.ac.za

Поступила в редакцию 05.08.2021 г.

После доработки 12.12.2021 г.

Принята к публикации 12.01.2022 г.

Настоящее исследование направлено на сравнение активности полупроводниковых фотокатализаторов на основе диоксида титана, Cu–MOF и Cu–MOF–NH₂ (MOF = металлоорганическая структура) в фотокаталитическом окислении бензилового спирта в ацетонитриле при барботаже воздуха. Катализаторы охарактеризованы с помощью рентгеновской дифрактометрии, изотермы адсорбции–десорбции N₂, ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием, рамановской спектроскопии и ПЭМ. Фотокаталитическая конверсия бензилового спирта достигает ~100% после облучения четырех приготовленных катализаторов ртутной лампой мощностью 125 Вт в течение 240 мин. Бензальдегид образуется с умеренной селективностью (после 60 мин реакции она составляет примерно 30, 37 и 45% на катализаторах на основе диоксида титана, Cu–MOF и Cu–MOF–NH₂ соответственно). Предложен механизм образования электронно-дырочных пар на поверхности полупроводниковых наночастиц с последующей реакцией окисления. Начальная скорость окисления бензилового спирта равна 4.6 и 4.7 ммоль г⁻¹ мин⁻¹ для материалов на основе диоксида титана. Cu–MOF и Cu–MOF–NH₂ показывают более высокую начальную скорость реакции 6.1 и 9.1 ммоль г⁻¹ мин⁻¹. Согласно предварительным исследованиям, декорирование линкера MOF амином (MOF–NH₂) может улучшить сбор видимого света, разделение зарядов и транспорт электронов полученного катализатора, что приводит к повышению фотокаталитической активности. Настоящая работа предлагает некоторые идеи для разработки фотокатализаторов на основе MOF для органического синтеза.

Ключевые слова: бензиловый спирт, бензальдегид, бензилбензоат, фотокатализ, селективное окисление, Cu–MOF, Cu–MOF–NH₂

DOI: 10.31857/S0453881122030017

¹ Полная версия статьи опубликована в дополнительном выпуске “Kinetics and Catalysis” № 8–2021 г.

Visible-Light Responsive Cu–MoF–NH₂ for Highly Efficient Aerobic Photocatalytic Oxidation of Benzyl Alcohol

Samira Abdel-Azim¹, Delvin Aman^{2, 3, #}, Eric Van Steen^{4, ##}, and Howaida Abd El Salam⁵

¹Process Development Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

²Catalysis Laboratory, Refining Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

³EPRI-Nanotechnology Center, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

⁴Catalysis Institute, Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, Private Bag X3, Rondebosch, 7701 South Africa

⁵Analysis and Evaluation Department, Egyptian Petroleum Research Institute (EPRI), Nasr City, Cairo, 11727 Egypt

[#]e-mail: delvin.aman@epri.sci.eg

^{##}e-mail: eric.vansteen@uct.ac.za

The current study focuses on the photocatalytic oxidation of benzyl alcohol in acetonitrile under air bubbling conditions comparing titania-based materials, Cu–MOF, and Cu–MOF–NH₂ as semiconductor photocatalysts. The catalysts were characterized by XRD, N₂ adsorption–desorption isotherm, FTIR, Raman spectroscopy, and TEM. The photocatalytic benzyl alcohol conversion reached ~100% after exposing the four prepared catalysts to a 125 W mercury lamp for up to 240 min. Benzaldehyde is formed with a moderate selectivity (after a reaction time of 60 min. ca. 30, 37 and 45% over the titania-based catalysts, Cu–MOF, and Cu–MOF–NH₂, respectively). The formation of electron-hole pairs at the surface of the semiconductor nanoparticles followed by oxidation reaction was the suggested mechanism. The initial rate of benzyl alcohol oxidation was 4.6 and 4.7 mmol g⁻¹ min⁻¹ for titania-based materials. Cu–MOF and Cu–MOF–NH₂ showed a higher initial rate of reaction of 6.1 and 9.1 mmol g⁻¹ min⁻¹. According to preliminary research, decorating MOF linker by amine (MOF–NH₂) could improve visible-light harvesting, charge separation, and electron transport of the catalyst, resulting in increased photocatalytic activity. The current work offers some directions for the development of MOF-based photocatalysts for organic synthesis.

Keywords: benzyl alcohol, benzaldehyde, benzyl benzoate, photocatalysis, selective oxidation, Cu–MOF, Cu–MOF–NH₂