

电子顺磁共振在原位固液光催化中的应用——

光重整甲醇溶液直接制甲酸甲酯反应机理研究

介绍

甲酸甲酯是生产甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙二醇、氯甲酸三氯甲酯、乙二酸酯的原料，还可以作为甲酰化剂、杀菌剂、乙酸钠纤维素的溶剂等使用，在化工生产中有不可替代的作用。过去数十年，甲酸甲酯的生产方式一般在高温高压下通过甲醇直接或间接氧化脱氢制得，光催化甲醇制甲酸甲酯作为一条新的“绿色合成路线”逐渐成为研究热点，具有潜在的实际应用价值。石墨相氮化碳(g-C₃N₄)作为一种可见光响应的半导体光催化剂，具有光催化活性高、性质稳定、原料便宜的优点，在负载铂族贵金属后，在甲酸甲酯反应中光催化活性提高，产率提升。

电子顺磁共振(EPR)是研究未成对电子物质的重要工具，其工作原理是测量可变磁场中特定共振频率下未配对电子的能级跃迁，近年来在光催化反应机理研究中具有重要的应用。由于光催化反应中产生的自由基大部分是不稳定的，为了使自由基相对稳定且能达到一定浓度，通常使用自旋捕获技术，在反应体系中加入自旋捕获剂，生成寿命较长的自旋加合物，以用于 EPR 检测，本实验中使用的自旋捕获剂为 N-叔丁基- α -苯基硝酮(PBN, N-t-Butyl- α -phenylnitron)。国仪量子拥有多款高性能电子顺磁共振谱仪产品，本实验使用 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100，测试甲酸甲酯合成光催化反应中的自由基信号，证明了在该过程中贵金属负载的 g-C₃N₄ 催化剂能够促进-CH₃O 自由基的生成，从而提高甲酸甲酯产率。

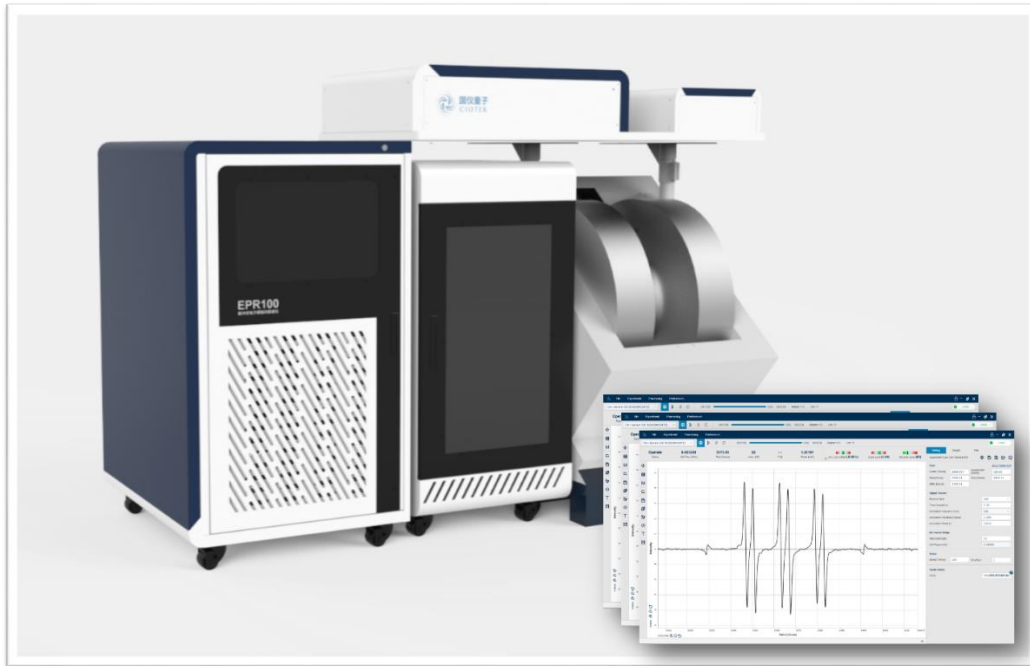


图 1. 国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100

实验部分

光催化反应体系

- (1) 样品为贵金属负载 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 催化剂+甲醇+自旋捕获剂 PBN，超声 5min 后，使用 PerfectLight PLS-SXE300/300UV 氙灯照射 10 分钟，原位检测 EPR 样品管溶液中光催化反应自由基信号。

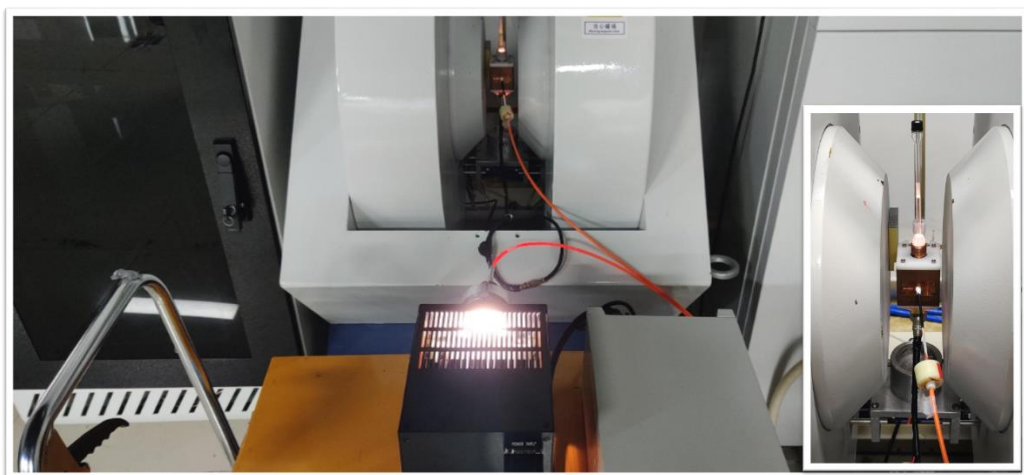


图 2. 国仪量子电子顺磁共振谱仪原位光催化实验系统

EPR 谱仪

本实验使用国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100 测量甲酸甲酯合成光催化反应的 EPR 信号。为实现 EPR 信号的准确测量，应合理优化实验条件，具体如下：

检测平台	国仪量子 EPR100
测试样品	催化剂+甲醇+ PBN
Cavity Option	高 Q 连续波探头
氙灯光源	PerfectLight PLS-SXE300/300UV
磁场扫描范围	3305 - 3425 Gauss
Receiver Gain	100
Time Constant	0.1 s
Modulation Frequency	100 kHz
Modulation Amplitude	0.2 Gauss
MW Power	2 mW
Sweep Time	100 s

实验结果与分析

贵金属负载在 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 表面形成纳米级原子簇，它通过改变体系中电子的分布，实现催化剂的修饰，从而提升光催化性能。由于贵金属与 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 的费米能级不同，当时用费米能级比 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 低的金属负载，电子会从 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 向金属迁移，直至两者能级相同。在两者接触之后形成的空间电荷层中，金属表面将获得多余的负电荷，富集的电子密度有利于甲醇的还原，从而大大提高光催化电子传输的速率，增强了光催化反应。

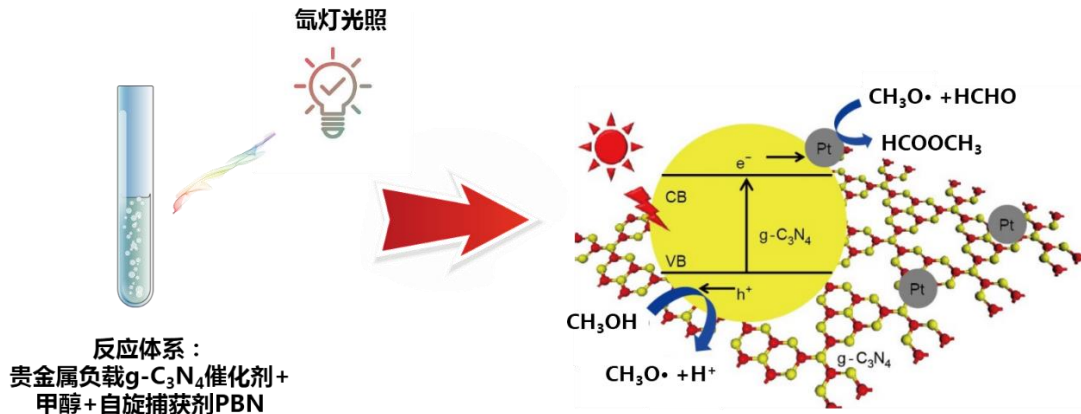


图 3. 甲醇直接脱氢制甲酸甲酯光催化反应机理

甲醇在贵金属负载 $g-C_3N_4$ 上光氧化生成甲酸甲酯，我们利用电子顺磁共振谱图证明了该过程中甲氧自由基的生成。根据相关文献，甲醇氧化的第一步是氧氢键的热活化分解，即甲醇分子吸附在催化剂表面并发生 CH_3O-H 键的断裂，并生成大量甲氧基 $CH_3O\cdot$ 。随后甲氧基在催化剂表面生成甲醛，接下来甲醛产生瞬态 $HCO\cdot$ ， $HCO\cdot$ 与表面残留的甲氧基 $CH_3O\cdot$ 偶联生成甲酸甲酯。本实验中，使用自旋捕获剂 PBN 捕获反应中的甲氧基 $CH_3O\cdot$ ，在 EPR 谱图中清晰的观察到了甲氧基 $CH_3O\cdot$ 的六重峰（外侧两个小峰为 Mn 标的信号峰），证明了该反应的部分实验机理。这一实验使我们对贵金属负载 $g-C_3N_4$ 催化剂的光化学特性有了更深入的了解，并为检测甲酸甲酯绿色合成途径的中间产物提供了有效的分析手段。

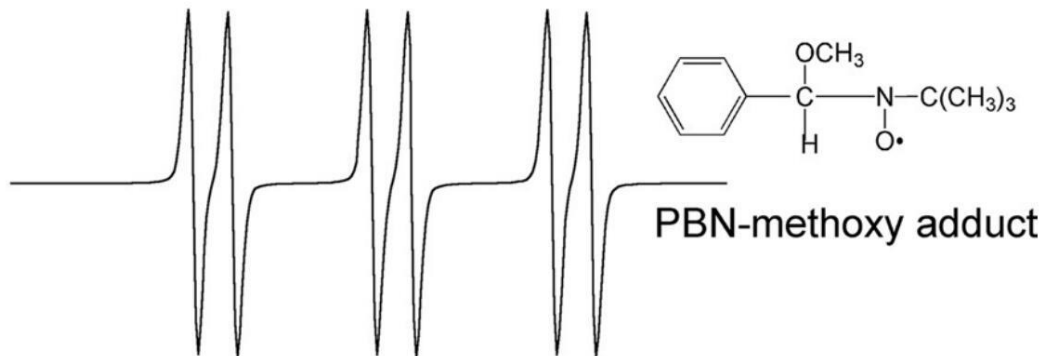


图 4. PBN- $CH_3O\cdot$ 加合物的 EPR 理论谱图



图 5. 国仪 EPR100 检测的 PBN-CH₃O· 加合物的 EPR 谱图

总结

光催化研究是新材料和化学领域的前沿课题，在新能源（光解水制氢）和环境保护方面具有广阔的应用前景。实验结果表明，使用自旋捕获技术和电子顺磁共振技术能够提供了一种快速可靠的光催化反应机理研究方法，该方法能够实现原位光照固液光催化反应自由基的检测，研究发生在催化剂表面的微观物理和化学过程，并通过机理的研究来指导高效光催化剂的合成。由于生物体系和化学反应中产生的自由基大部分是不稳定的，因此常使用自由基捕获剂（如 DMPO、PBN、DPPH、TEMPO）与短寿命的羟基自由基（·OH）、超氧阴离子自由基（·O₂⁻）、硫酸根自由基（·SO₄⁻）等特定的结合，从而形成长寿命的自由基加合物，根据产生的 EPR 谱图就能判断产生的自由基种类。

国仪量子 X 波段脉冲/连续波电子顺磁共振谱仪 EPR100 具有高灵敏度（ $3 \times 10^9 \text{ spins} / (G \cdot \sqrt{\text{Hz}})$ ）、高磁场均匀性（优于 10 ppm）和稳定性（优于 10 mG/h）的特点，同时可配备多种高性能 EPR 探头和光照、低温、转角装置，能够满足客户的各种通用连续波和脉冲 EPR 测样需求，EPR-Pro 软件能够提供快捷的实验操作流程和科学的数据分析功能，帮助用户快速建立 EPR 测样实验方法。

参考文献

1. Baffa, Oswaldo , and A. Kinoshita . "Clinical applications of alanine/electron spin resonance dosimetry. " *Radiation and Environmental Biophysics* 53.2(2014):233-240.
2. Wang, Xinchun , et al. "Overall water splitting by Pt/g-C₃N₄ photocatalysts without using sacrificial agents." *Chemical Science* (2016):3062-3066.
3. 范乾靖等. "新型非金属光催化剂——石墨型氮化碳的研究进展." 化工进展 05(2014):1185-1194.
4. Phillips, Katherine R. , et al. "Sequential Photo-oxidation of Methanol to Methyl Formate on TiO₂(110)." *Journal of the American Chemical Society* (2013).
5. Takeshita, Keizo , et al. "In vivo monitoring of hydroxyl radical generation caused by x-ray irradiation of rats using the spin trapping/EPR technique. " *Free Radical Biology & Medicine* 36.9(2004):1134-1143.