

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.

可调氮的碳氮化物负载 CuO 用于高效炔醛反应

班丽君¹, 胡晓波¹, 冯林雁¹, 张瑶², 张因², 李海涛²(¹忻州师范学院化学系, 山西 忻州 034000; ²山西大学精细化学品研究中心, 山西 太原 030000)

摘要: 甲醛乙炔化制备 1, 4-丁炔二醇是煤制高附加值产品生产的关键环节, 可进一步延伸合成 1, 4-丁二醇、聚氨酯、生物降解塑料等高值化学品, 在药物合成与材料科学等领域具有重要应用价值。但传统用于甲醛乙炔化合成 1, 4-丁炔二醇催化剂存在效率低、活性相流失严重等局限性, 开发新型高效、稳定的催化剂成为研究重点。本工作聚焦可调氮的碳氮化物负载 CuO 纳米颗粒催化剂, 探究其在甲醛乙炔化反应中的应用。结果表明, CuO/C₃N_{5.76} 催化剂的催化性能要优于 CuO/C₃N_{5.22} 和 CuO/C₃N_{6.51} 催化剂, 在 90 °C 下实现了甲醛转化率为 55.4%, 1, 4-丁炔二醇收率为 50.1%。X 射线光电子能谱 (XPS) 和 CO₂-程序升温脱附 (CO₂-TPD) 表征发现, CuO/C₃N_{5.76} 中的碱性位点含量明显高于其它催化剂, 而碱性位点可吸附、活化反应物促进甲醛乙炔化反应。本工作为甲醛乙炔化反应中碱性位点结构设计和调控提供了新路径。

关键词: 催化剂; 多相反应; 甲醛乙炔化; 碳氮化物; 活化

中图分类号: TQ 203.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (XXXX) XX-0001-11

Nitrogen-tunable carbon nitride-supported CuO for efficient formaldehyde ethynylation

BAN Lijun¹, HU Xiaobo¹, FEN Linyan¹, ZHANG Yao², ZHANG Yin², LI Haitao²

(¹Department of Chemistry, Xinzhou Normal University, Xinzhou 034000, Shanxi, China; ²Research Center for Fine Chemicals, Shanxi University, Taiyuan 030000, Shanxi, China)

Abstract: The formaldehyde ethynylation for the synthesis of 1,4-butyne-2,3-diol is a key step in the production of high value-added products from coal, which can be further extended to synthesize high-value chemicals such as 1,4-butanediol, polyurethanes, and biodegradable plastics, with important application value in pharmaceutical synthesis, materials science and other fields. However, traditional catalysts have limitations including low efficiency and severe leaching of active phases, making the development of novel, highly efficient and stable catalysts a research focus. In this work, we synthesized CuO nanoparticles supported on nitrogen-modulated carbon nitrides and systematically investigated their catalytic performance toward formaldehyde ethynylation. The results showed that the catalytic performance of the CuO/C₃N_{5.76} catalyst is superior to that of CuO/C₃N_{5.22} and CuO/C₃N_{6.51}, achieving a formaldehyde conversion of 55.4% and a 1,4-butyne-2,3-diol yield of 50.1% at 90 °C. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and CO₂ temperature-programmed desorption (CO₂-TPD) characterizations indicated that the content of basic sites in CuO/C₃N_{5.76} is significantly higher than that in other catalysts, and these basic sites can

收稿日期: 2026-06-23 修回日期: 2026-08-22

通信作者: 李海涛 (1982—), 男, 博士, 副教授, htli@sxu.edu.cn

第一作者: 班丽君 (1992—), 男, 博士, 讲师, banlijun1992@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22075167, 22278252); 山西省基础研究计划项目 (202503021212251, 202303021212298) 引 言

引用本文: 班丽君, 胡晓波, 冯林雁, 张瑶, 张因, 李海涛. 可调氮的碳氮化物负载 CuO 用于高效炔醛反应[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1–11

Citation: BAN Lijun, HU Xiaobo, FEN Linyan, ZHANG Yao, ZHANG Yin, LI Haitao. Nitrogen-tunable carbon nitride-supported CuO for efficient formaldehyde ethynylation[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1–11

adsorb and activate reactants to promote formaldehyde ethynylation. This work provides a new pathway for the structural design and regulation of basic sites in formaldehyde ethynylation.

Keywords: catalyst; multiphase reaction; formaldehyde ethynylation; carbon nitrides; activation

1,4-丁炔二醇(BD)是煤基产业链延伸的关键中间体,可用于生产1,4-丁烯二醇、1,4-丁二醇,并向下游延伸合成四氢呋喃、 γ -丁内酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚丁二酸丁二醇酯等高附加值化学品与聚酯新材料,在电镀、医药、农药、新能源等领域具有重要应用^[1-4]。目前 Reppe 工艺是 BD 工业化生产的唯一方法,广泛采用铜物种负载于硅酸镁的催化剂,硅酸镁载体提供的一定碱性环境,可以提升催化剂活性^[5-7]。但酸性的反应环境,使催化剂存在碱性位活性相流失严重、效率低等局限性,开发新型稳定、高效的催化剂成为研究重点^[8-9]。

在 20 世纪早期, Alexei Favorskii 就报道了在碱催化下羰基类化合物与乙炔缩合生成炔醇类化合物的反应^[1]。近年来,在甲醛与乙炔的炔醛反应中,研究者通过对 Cu 基催化剂表面碱性调控以期提升催化性能。王志鹏等^[10]利用共沉淀法制备了 CuO、CuO-MgO 复合催化剂。由于 CuO 与 MgO 之间存在协同作用,且 MgO 作为改性助剂可显著增加催化剂表面碱性位点, CuO-MgO 复合催化剂的 BD 收率由 CuO 催化剂的 22.9% 提升到 60.4%。柳赛锋等^[11]制备了不同含量的 CuO/MgO 催化剂,发现 CuO/MgO-0.6(Cu: Mg 摩尔比为 0.6)的 BD 收率为 49.22%,而 CuO/MgO-1.0(Cu: Mg 摩尔比为 1)降低为 37.43%。表明适量的 MgO 引入能够降低催化剂表面的酸性位点,提高催化剂性能。本课题组前期工作中^[12]利用 CuZnMgAl-LDH 类水滑石构建了复合氧化物催化剂。发现 Mg 的引入可提高反应物分子的吸附和活化能力。与未添加 Mg 的催化剂相比, BD 的收率由 57.3% 提升至 68.2%。上述体系均依赖金属氧化物构筑碱性位点。前期本课题组提出了碳氮壳层包覆 CuO-ZnO 中空纳米反应器催化剂,首次将 N 元素作为碱性助剂引入催化体系,发现 N 元素的引入调变了催化剂的结构织构、表面碱性等物化性质, BD 收率由未添加 N 元素的 45.5% 提升至 54.1%^[8]。尽管碳氮基材料已应用于甲醛乙炔化反应体系,但受限于微观结构可控性差,而结构特征对表面碱性位点的形成与分布影响显著,所以催化剂结构调控改变碱性环境仍是提升反应效率的关键瓶颈。因此,开发兼具优异碱性强度、结构稳定性及可设计性的新型催化材料,对突破传统催化剂的性能局限

具有重要意义。

可调氮的碳氮化物(C_3N_5 、 C_3N_6 和 C_3N_7)是一种可调变碳氮比例的新颖材料,由于结构上存在氮官能团,因此具有稳定的结构和一定的碱性。这些材料的碱性是由于表面的氮类,如胺、亚胺、吡啶或吡咯基团。由于它们具有较强的碱性,碳氮化物被用作吸附剂来去除酸性 CO_2 分子,还可作为各种碱催化转化反应(如 Knoevenagel 缩合反应)的碱催化剂或载体^[13-18]。这些应用展示了碳氮化物(C_3N_5 、 C_3N_6 和 C_3N_7)催化剂在不同反应中的优势,其碱性位点无需金属氧化物参与即可调控催化剂碱性,有望成为甲醛乙炔化反应中区别于传统金属基的新型碱性催化载体。

本工作以 5-氨基-1H-四唑为前驱体,以二氧化硅为模板,经不同温度焙烧制备了碳氮化物,以水热法引入 Cu 物种,合成了可调氮的碳氮化物负载 CuO 纳米颗粒催化剂,深入研究了催化剂结构与性能的构效关系,以及氮物种可调的碳氮化物碱性环境在炔醛反应中的作用机制,为无金属碱性助剂型甲醛乙炔化催化剂的开发提供新策略。

1 实验材料和方法

1.1 催化剂制备

将 9.5 g 5-氨基-1H-四唑溶于 50 mL 去离子水,加入 3 g 二氧化硅均匀混合,放入 100 °C 烘箱保持 6 h,升高温度至 160 °C 继续保持 6 h。将得到的混合物在氮气中高温煅烧 3 h,得到淡黄色固体(二氧化硅与 C_3N_x 的复合物),浸入 200 mL NH_4HF_2 ($3 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 中搅拌 24 h,以蚀刻二氧化硅模板。离心、洗涤,去除残留 NH_4HF_2 成分,将分离的固体在 80 °C 下干燥 6 h,得到 C_3N_x 。合成 $C_3N_{6.51}$ 、 $C_3N_{5.76}$ 和 $C_3N_{5.22}$ 的煅烧温度分别为 300、400 和 500 °C^[19]。

称取 3 g C_3N_x ,加入 20 mL 去离子水和 20 mL 无水乙醇组成的混合液,超声 30 min 使 C_3N_x 均匀悬浮于溶液。称取 1.36 g $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 加入到以上的悬浮液进行搅拌,并向悬浮液逐滴加入 2 mL 浓氨水,生成深蓝色络合物。将混合物转移至 100 mL 反应釜,在 160 °C 下保持 4 h。待自然冷却至室温后,离心、洗涤,最后在 60 °C 下烘干。所得固体置于马

弗炉, 200 °C下加热 1 h, 得到催化剂并命名为 CuO/C₃N_x (x=5.22、5.76、6.51)。

1.2 催化剂表征

采用美国 Micromeritics ASAP 2020 型物理吸附仪进行氮气物理吸附测试, 通过 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 法计算比表面积。采用德国蔡司 Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 对催化剂形貌进行表征。采用日本电子 JEM-2100 型透射电子显微镜 (TEM) 在 200 kV 加速电压下观察样品微观结构, 并获取高分辨透射电镜 (HRTEM) 图像。采用德国 Bruker D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪 (Cu K α 辐射, $\lambda = 0.15406$ nm) 采集样品粉末 X 射线衍射 (XRD) 图, 测试条件为: 2 θ 扫描范围 10°~80°, 工作电压 40 kV, 工作电流 40 mA, 扫描速率 0.1°·s⁻¹。采用德国 Bruker Tensor 27 采集傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 图, 波数范围为 4000 到 400 cm⁻¹。采用日本岛津 Kratos AXIS ULTRA DLD 型能谱仪, 以单色化 Al K α (h ν =1486.8 eV) 为激发源, 进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析, 光谱中的结合能是由污染物碳 (C 1s = 284.8 eV) 校准。采用美国 Micromeritics AutoChem II 2920 系统进行 CO₂ 程序升温脱附 (CO₂-TPD) 测试。采用美国 ThermoFisher Scientific iCAP 7400 光谱仪, 通过电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 测定了元素含量。

1.3 催化剂活性评价

循环实验每 10 h 为一个反应周期, 分离出液体产物, 并加入 10 mL 新的甲醛水溶液继续反应。在 10 mL 的三口圆底烧瓶中加入 0.5 g 催化剂和 10 mL 甲醛 (38wt%) 水溶液。通入 N₂ 排尽烧瓶内的空气, 采用磁力搅拌, 恒温油浴控制反应温度并升温至 90 °C, 将 N₂ 切换为 C₂H₂ 进行甲醛乙炔化反应。待反应完, 通过离心将催化剂和液体产物分离。催化剂分别用去离子水和无水乙醇各洗 3 次, 置于 60 °C 真空干燥箱中过夜干燥。以 1,4-丁二醇为内标物, 采用 Agilent 7890A 型气相色谱仪 (DB-5 毛细管柱: 0.32 mm×50 m×0.52 μ m, FID 检测器) 进行定量分析, 反应液中未转化的甲醛采用碘量法测定^[20]。

$$X_{\text{HCHO}}(\%) = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{BD}}(\%) = \frac{Y_{\text{BD}}}{X_{\text{HCHO}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{BD}}(\%) = \frac{M_{\text{BD}} \times 2 \times 30}{m_0 \times 86} \times 100\% \quad (3)$$

式中, m_0 为加入的甲醛质量, g; m 为剩余的甲醛

质量, g; X_{HCHO} 为甲醛的转化率; M_{BD} 为 BD 的质量, g; Y_{BD} 为 BD 的产率; S_{BD} 为 BD 的选择性。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂组成与结构分析

2.1.1 N₂-吸附脱附等温线和孔径分布 所有催化剂都表现出相似的 N₂ 吸附-脱附等温线 (图 1)。各催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线均属于 IV 型, 存在 H3 型回滞环。低压区 ($P/P_0 < 0.8$): 三者吸附量随相对压力增加缓慢上升, 表明微孔 (或少量介孔) 的填充作用, 吸附量差异较小, 说明微孔贡献有限。高压区 ($P/P_0 \approx 0.8 \sim 1.0$): 曲线均呈陡峭上升, 显示毛细管凝聚现象, 对应介孔或大孔的氮气吸脱附, 表明催化剂存在明显的介孔/大孔结构。由表 1 可知, 所有催化剂的孔径分布均匀, 并随载体焙烧温度的升高孔径出现轻微增大, CuO/C₃N_{6.51} 催化剂的 3.20 nm 增加到 CuO/C₃N_{5.22} 催化剂的 3.61 nm。催化剂比表面积也随焙烧温度增加逐渐增大, CuO/C₃N_{6.51}、CuO/C₃N_{5.76} 和 CuO/C₃N_{5.22} 催化剂分别为 40.0 m²·g⁻¹、44.5 m²·g⁻¹ 和 48.6 m²·g⁻¹, 其中 CuO/C₃N_{5.22} 和 CuO/C₃N_{5.76} 催化剂因氮碳配比适宜形成了更丰富的介孔-大孔结构, 而 CuO/C₃N_{6.51} 可能因氮含量过高导致结构致密化使表面积较低, 这一现象与合成过程中前驱体分解、热解行为及骨架稳定性相关^[21]。

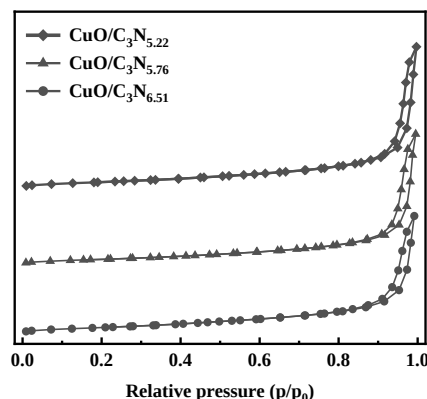


图 1 CuO/C₃N_{5.22}、CuO/C₃N_{5.76} 和 CuO/C₃N_{6.51} 催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线

Fig.1 N₂ adsorption-desorption isotherms of CuO/C₃N_{5.22}, CuO/C₃N_{5.76} and CuO/C₃N_{6.51} catalysts

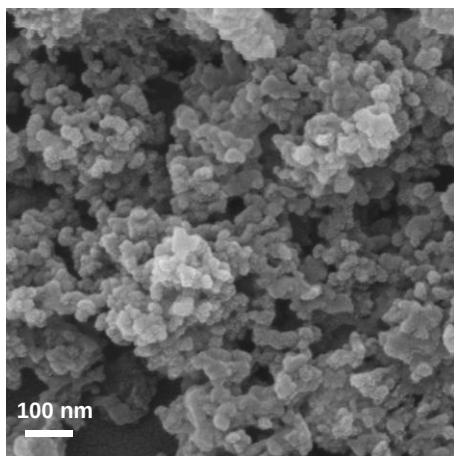
2.1.2 催化剂形貌分析 图 2a 为 CuO/C₃N_{6.51} 催化剂的 SEM 图, 呈现颗粒状形貌, 颗粒之间存在明显堆叠现象。CuO/C₃N_{5.76} 催化剂呈现棒状结构和颗粒状

表1 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的比表面积和平均孔径

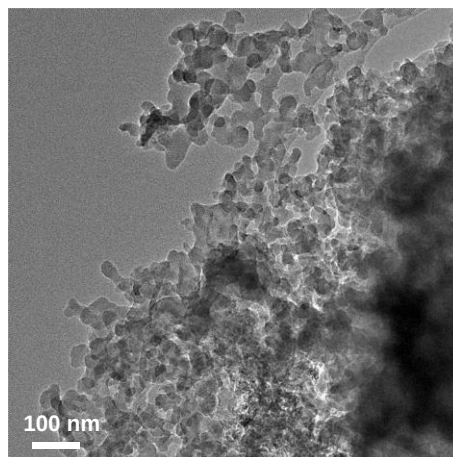
Table 1 The specific surface area and average pore size of the $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.22}$, $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.76}$ and $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ catalysts

催化剂	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_{ave} (nm)
$\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.22}$	48.6	3.61
$\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.76}$	44.5	3.53
$\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$	40.0	3.20

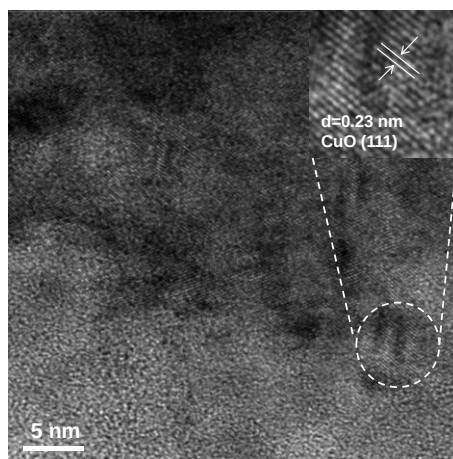
混合形貌,且棒状结构大量出现(图2d)。对于 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.22}$ 催化剂,其形貌以棒状结构为主,且棒状结构相互连接(图2g)。 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的TEM图显示,其具有随机分布且相互连接的二维类球形结构(图2b)。如图2e所示, $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂显示了大量的棒状结构,同时还有二维类球形结构。而在 $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.22}$ 催化剂几乎所有的结构都为棒状结构(图2h)。上述结果表明,焙烧温度的升高对催化剂的结构演变具有显著影响。HRTEM图中(图2(c, f, i))观察到的晶格条纹间距为0.23 nm,与 $\text{CuO}(111)$ 晶面间距一致,证实了 CuO 已被负载于 C_3N_x 载体^[20]。



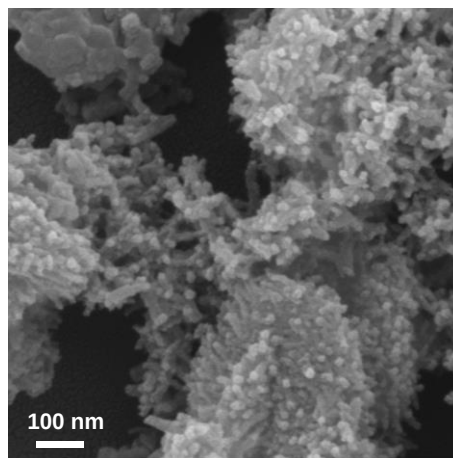
(a) $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的SEM图



(b) $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的TEM图



(c) $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的HRTEM图



(d) $\text{CuO}/\text{C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂的SEM图

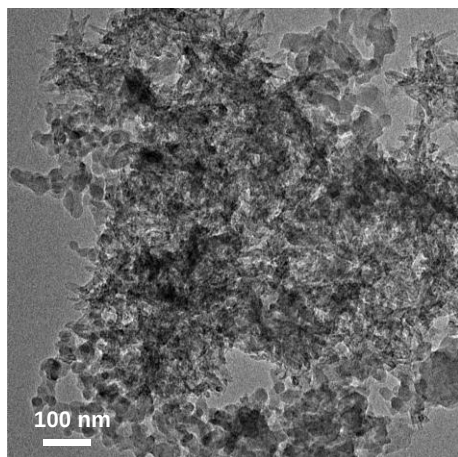
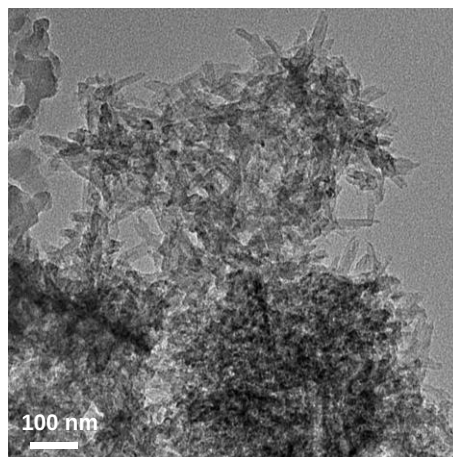
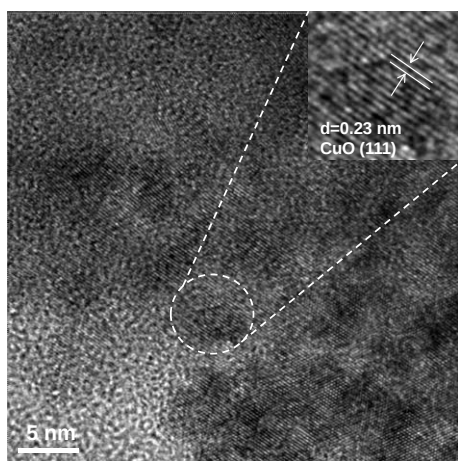
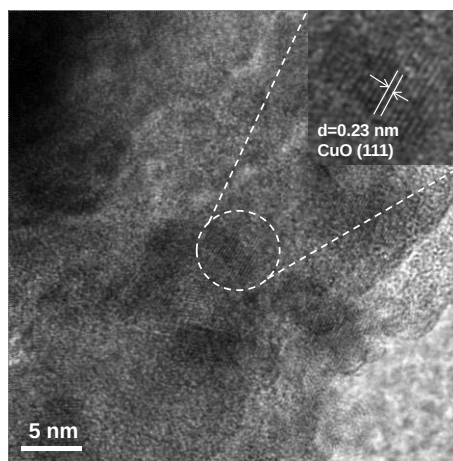
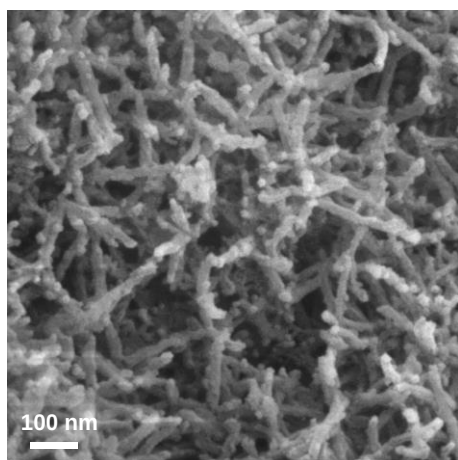
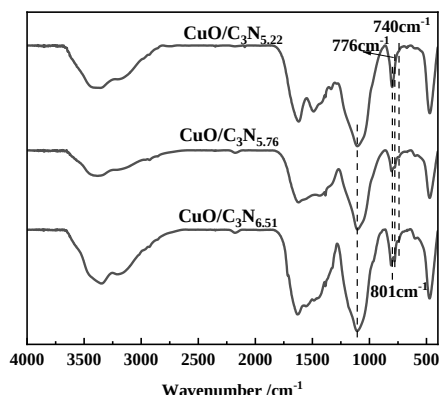
(e) CuO/C₃N_{5.76} 催化剂的 TEM 图(h) CuO/C₃N_{5.22} 催化剂的 TEM 图(f) CuO/C₃N_{5.76} 催化剂的 HRTEM 图(i) CuO/C₃N_{5.22} 催化剂的 HRTEM 图(g) CuO/C₃N_{5.22} 催化剂的 SEM 图

图2 催化剂的SEM、TEM和HRTEM图

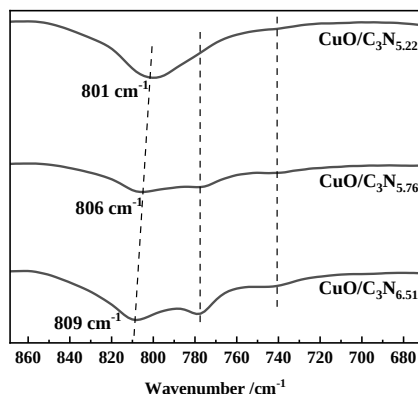
Fig.2 SEM, TEM and HRTEM images of catalysts

2.1.3 催化剂红外谱图分析 图3a为各催化剂的FTIR谱图。由图可知,所有催化剂在 740 cm^{-1} 至 810 cm^{-1} 、 1200 cm^{-1} 至 1700 cm^{-1} 以及 3000 cm^{-1} 至 3600 cm^{-1} 处有强烈的吸收带。在 3000 cm^{-1} 至 3600 cm^{-1} 产生特征吸收峰归属于羟基($-\text{OH}$)和氨基($-\text{NH}$)的伸缩振动,而 1200 cm^{-1} 至 1700 cm^{-1} 的特征吸收峰是由芳香碳氮环中的C-N和C=N所引起的^[22]。CuO/C₃N_{5.22}、CuO/C₃N_{5.76}和CuO/C₃N_{6.51}催化剂在 776 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 处出现的吸收峰归因于N-N异环的伸缩振动。这表明催化剂的结构不仅由三嗪部分组成,还包含四嗪和/或三唑部分。CuO/C₃N_{5.76}和CuO/C₃N_{6.51}催化剂中的 776 cm^{-1} 和 740 cm^{-1} 的吸收峰变得比CuO/C₃N_{5.22}催化剂更强^[23]。所有催化剂中观察到的 800 cm^{-1} 左右的峰值对应于凝聚态的C-N异环振动,此峰的位移可以表征催化剂结构的完整性。为此,观察了 680 cm^{-1} – 860 cm^{-1} 范围的放大图

(图3b), $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂分别在 801 cm^{-1} 、 806 cm^{-1} 和 809 cm^{-1} 处出现吸收峰, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 催化剂的波数最低, 这可能是由于催化剂中 C-N 键、C=N 键和三嗪环结构的破坏程度更大所致^[24]。



(a) $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的 FTIR 光谱



(b) 局部放大的 FTIR 光谱 ($660\text{--}880\text{ cm}^{-1}$)

图3 催化剂的 FTIR 光谱

Fig.3 FTIR spectra of catalysts

2.1.4 催化剂晶体结构分析 利用 XRD 表征了催化剂物相结构。如图 4 所示, 所有催化剂 XRD 图在 $2\theta=27.2^\circ$ 处出现有尖峰, d 间距为 0.316 nm , 这一尖峰是由于结构中 CN 层的层间堆叠造成的, 与 C_3N_x 的 [002] 晶相衍射有关, 与 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 相似^[25]。随载体焙烧温度升高该峰强度随之降低, $\text{C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 的 (002) 峰强度高、峰形尖锐, 结晶度好。此外, 所有催化剂在 35.5° 、 38.7° 、 58.3° 、 61.8° 、 66.2° 和 67.9° 处均出现了衍射峰, 分别与 CuO 的 (002)、(111)、(-202)、(202)、(-113) 和 (311) 晶格面有关 (JCPDS

no:45-0937), 这证实了 CuO 相的形成^[26]。

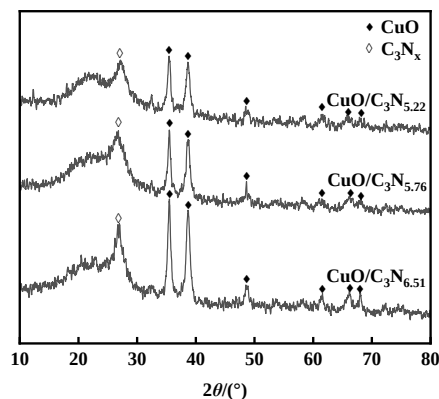


图4 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ and $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ catalysts

2.1.5 催化剂表面化学状态 为进一步研究催化剂的化学成分和价态结构, 对催化剂进行了 XPS 表征。所有催化剂的 XPS 全谱图都存在 Cu、O、C 和 N 四种元素 (图 5a)。由表 2 可知, 当碳化温度从 300°C 升高至 500°C 时, 样品的 N/C 比从 2.17 降至 1.74, 表明 C_3N_x 材料壁内 CN 局部结构发生了显著变化。这也反映出 C_3N_x 结构由 $\text{C}_3\text{N}_{6.51}$ 转变为 $\text{C}_3\text{N}_{5.22}$ 。如图 5b 所示, 所有催化剂都在 934.1 eV 和 954.1 eV 附近出现归属于 Cu^{2+} 的 $\text{Cu } 2p_{3/2}$ 和 $\text{Cu } 2p_{1/2}$, 以及在 942.1 eV 和 962.4 eV 附近出现属于 Cu^{2+} 的卫星峰。这表明催化剂中的 Cu 物种存在 Cu^{2+} 物种^[27]。Cu $2p_{3/2}$ 峰强度存在明显差异, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 相较于 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂 Cu 2p 峰强度更高, 这可能是催化剂表面 CuO 的结晶度高所致。所有催化剂都在 932.8 eV 出现肩峰, 这可能是催化剂制备过程中由于碳氮材料具有一定的还原性使得催化剂中的 Cu 物种一部分还原为一价态 Cu 物种所致^[28, 29]。

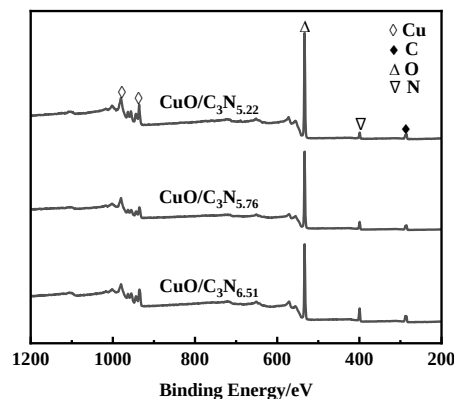
为深入探究各催化剂氮物种的分布状况, 对 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂进行了 N 1s 精细谱图表征 (图 5c)。N 1s 谱图解卷积成 3 个不同结合能的峰, 分别对应三种不同类型的 N 原子: C=N-C 基团中氮的峰在 398.3 eV 处, 吡咯氮基团中氮的峰在 400.1 eV 处, 石墨氮中氮的峰在 401.4 eV ^[30, 31]。由文献可知, 这三种氮物种碱性强弱由强到弱依次为: 吡咯氮 > 石墨氮 > C=N-C。不同氮物种的含量分布对材料表面碱性质具有重要调控作用^[32-34]。各个催化剂中的氮物种的分布状况存在较

大差异,不同催化剂中各氮物种所占N元素之比数据示于表3。 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂中吡咯氮原子的含量分别为12.9%、17.5%和10.1%。由于吡咯氮物种作为催化剂中碱性强度的主导地位,基于物质结构与性能的关联性,可合理推断 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 相较于 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂,在碱强度性能方面表现更优。 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂具有较高的酸性反应物吸附能力,主要是由于其具有较高的比表面积和最高的吡咯氮含量^[18]。

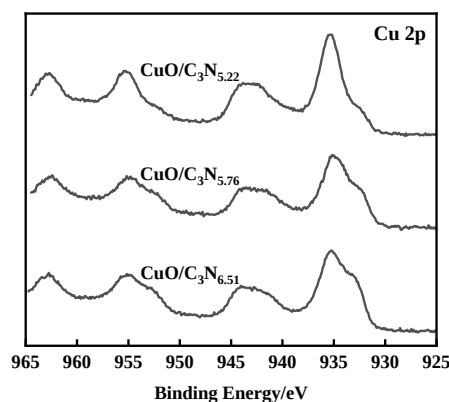
2.1.6 催化剂的 CO_2 -TPD 利用 CO_2 -TPD对催化剂的碱性进行表征,图6为催化剂 CO_2 -TPD图。由图可知,所有催化剂均在75 °C至350 °C处显示出脱附峰,观察到解吸的 CO_2 量存在显著差异。在较低温度下,这些解吸量来自弱吸附的 CO_2 分子,归因于弱碱性位点。化学吸附的 CO_2 在高温下(150 °C–350 °C)开始从催化剂中脱附,这与中等强度的碱性位点有关。在所有催化剂中, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂解吸的 CO_2 量高于其它催化剂,表明催化剂的中等强度的碱性位点也高于其它催化剂。这可能是由于催化剂表面存在氨基三唑部分,为催化剂提供了更多数量的碱性位点^[35]。催化剂表面的碱性基团可与酸性分子形成络合物,这对碱性影响的催化转化反应至关重要。 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂所具备更丰富的中等强度碱性位点,可有效促进酸性分子的吸附与活化过程^[15, 18]。因此,结合XPS表征推断 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂在甲醛乙炔化反应中有望表现出更优的反应物吸附-活化性能。

2.2 催化剂性能评价

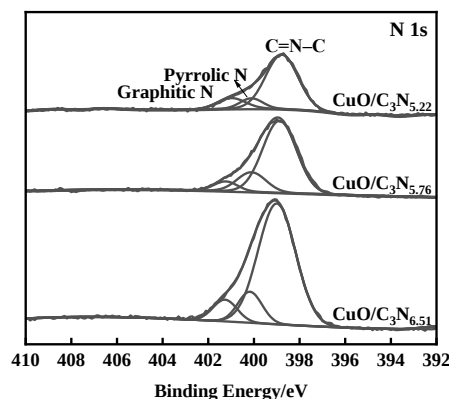
由于乙炔的溶解度较低,且反应溶液中甲醛的含量相对较高,甲醛乙炔化反应的主要产物是BD。 $\text{CuO/C}_3\text{N}_x$ 催化剂对于甲醛乙炔化合成BD反应催化性能的结果示于表4。在90 °C的反应条件下, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 催化剂的甲醛的转化率为46.6%,BD选择性为88.5%,BD收率为41.2%;随着 C_3N_x 中N元素含量的提高, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂的甲醛的转化率为55.4%,BD选择性为90.5%,BD收率为50.1%;继续增加 C_3N_x 中N含量, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的甲醛的转化率为42.5%,BD选择性为89.2%,BD收率为37.9%。由表4可知, $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 催化剂表现出 $\text{CuO/C}_3\text{N}_x$ 催化剂最高的催化活性,但与 MgO 改性金属基催化剂相比BD收率存在一定差距。 MgO 作为碱性助剂可以极大提升催化剂的催化活性,但由于其结构不稳定,在五次循环实验中,CMA-O催化剂BD收率由



(a) $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的全谱



(b) $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的Cu 2p谱图



(c) $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的N 1s谱图

图5 催化剂的XPS谱图

Fig.5 XPS spectra of catalysts

62.6%降至33.3%, CuO/MgO/SiO_2 催化剂BD收率由59.9%降至24.9%^[12, 36]。为了研究 $\text{CuO/C}_3\text{N}_x$ 催化剂的稳定性,对三种催化剂($\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和

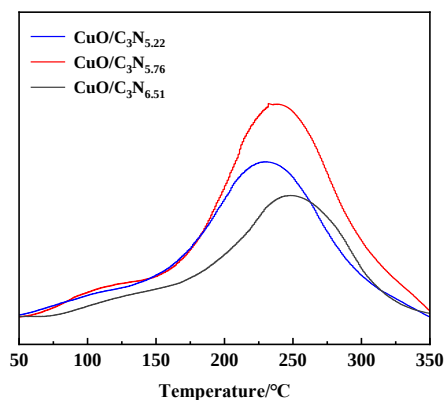
表2 C_3N_x 结构的原子组成

Table 2 Atomic composition of the C_3N_x structure				
催化剂	N (%)	C (%)	N/C	C_3N_x
CuO/ $C_3N_{5.22}$	63.5	36.5	1.74	$C_3N_{5.22}$
CuO/ $C_3N_{5.76}$	65.8	34.2	1.92	$C_3N_{5.76}$
CuO/ $C_3N_{6.51}$	68.4	31.6	2.17	$C_3N_{6.51}$

注: N原子和C原子相对含量(%)由XPS测定(除去C-C键的峰面积)。

表3 不同氮物种占总氮物种的百分比

Table 3 Percentage of various nitrogen species in total nitrogen			
Catalyst	C=N-C	吡咯 N	石墨 N
CuO/ $C_3N_{5.22}$	78.0	12.9	9.1
CuO/ $C_3N_{5.76}$	75.4	17.5	7.1
CuO/ $C_3N_{6.51}$	76.7	10.1	13.2

图6 CuO/ $C_3N_{5.22}$ 、CuO/ $C_3N_{5.76}$ 和CuO/ $C_3N_{6.51}$ 催化剂的 CO_2 -TPD图Fig.6 CO_2 -TPD profiles of CuO/ $C_3N_{5.22}$, CuO/ $C_3N_{5.76}$ and CuO/ $C_3N_{6.51}$ catalysts

CuO/ $C_3N_{6.51}$)进行了5次实验。各催化剂在稳定性实验中表现出色, BD收率并未出现明显下降(图7a)。对5次反应后催化剂进行表征发现, XRD谱图中CuO相消失并生成无定型的炔化亚铜^[12, 20], C_3N_x 载体衍射峰保持(图8a), ICP-AES测定反应后滤液中Cu溶出量低于 $35\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 表明催化剂具有较好结构稳定性。

炔化亚铜被认为是甲醛乙炔化的活性中心, 采用Cu LMM俄歇能谱对反应后催化剂进行表征(图8b)。结果显示, CuO/ $C_3N_{5.22}$ 、CuO/ $C_3N_{5.76}$ 和CuO/ $C_3N_{6.51}$ 催化剂在结合能915.7 eV处均出现归属于炔化亚铜物种的特征峰^[20]。基于峰面积计算的半定量分析表明, 三种催化剂表面炔化亚铜含量处于相近

表4 一些催化剂的评价结果

Table 4 Catalytic performance of some catalysts				
序号	催化剂	甲醛转化率 (%)	BD选择性 (%)	BD收率 (%)
1	CuO/ $C_3N_{5.22}$	46.6	88.5	41.2
2	CuO/ $C_3N_{5.76}$	55.4	90.5	50.1
3	CuO/ $C_3N_{6.51}$	42.5	89.2	37.9
4	CuO/ C_3N_4	39.8	88.4	35.2
5	CuO/ SiO_2	30.7	88.1	27.1
6	CuO/ Al_2O_3	34.6	87.6	30.3
9 ^[36]	CuO/MgO/ SiO_2	—	—	59.9
7 ^[10]	CuO-MgO	66.2	91.2	60.4
8 ^[12]	CMA-O	63.5	98.6	62.6

注: ①反应条件为甲醛10 mL、0.5 g催化剂、 C_2H_2 流量 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 和反应时间10 h。②副产物为甲酸、丙炔醇和多聚甲醛等。

水平, 由此推断BD收率的差异并非由炔化亚铜含量的不同所致。结合XPS的N 1s数据和 CO_2 -TPD表征结果, 可以推断碱性位点的含量与BD收率密切相关, C_3N_x 中吡咯氮的碱性性质可能是提高催化活性的关键因素。为此, 设计对比催化剂CuO/ C_3N_4 、CuO/ SiO_2 和CuO/ Al_2O_3 , 在10小时内的1,4-丁炔二醇收率分别为35.2%、27.1%和30.3%(表4), 这表明了碱性位点的贡献。此外, 图7b为CuO/ $C_3N_{5.22}$ 、CuO/ $C_3N_{5.76}$ 和CuO/ $C_3N_{6.51}$ 催化剂催化甲醛乙炔化反应的表观活化能(E_a), 分别约为 $25.28\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $24.36\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $26.72\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 也证明碱性对甲醛乙炔化反应的重要性。CuO/ $C_3N_{5.76}$ 催化剂活化能的降低表明, 碳氮化物中吡咯氮含量的升高显著降低了甲醛乙炔化反应中BD形成的活化能, 进一步强调了催化剂中较高的碱性强度可以最大程度的增强催化活性。

3 结论

将CuO负载于不同氮含量的 C_3N_x 载体($x=5.22$ 、 5.76 、 6.51), 合成了一系列CuO/ C_3N_x 催化剂。在制备过程中, C_3N_x 载体的氮含量调控表面氮物种分布, 尤其是吡咯氮含量, 对甲醛乙炔化反应催化性能产生显著影响。CuO/ $C_3N_{5.76}$ 催化剂表现出优异的催化活性, 甲醛转化率为55.4%, BD选择性达90.5%, BD收率为50.1%, 且经5次循环使用后稳定性良好, 而CuO/ $C_3N_{5.22}$ 和CuO/ $C_3N_{6.51}$ 催化剂活性相对较低。XPS和 CO_2 -TPD表征结果表明, 吡咯氮含量主导催化剂碱度, 丰富的中等碱性位点可强化反应物吸附活

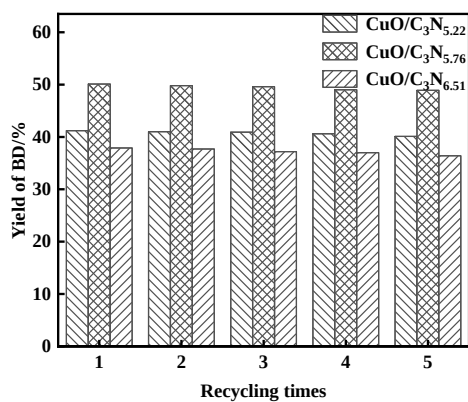
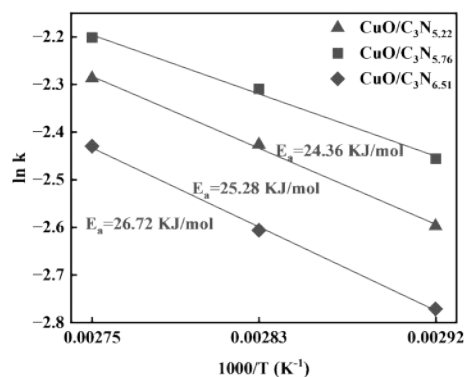
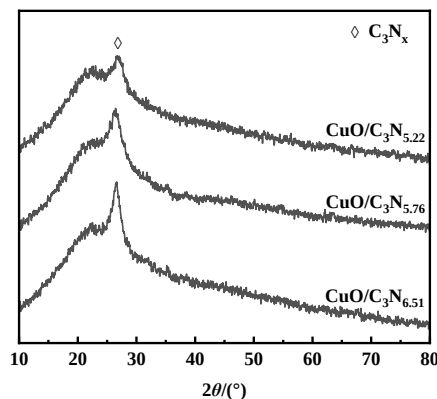
(a) CuO/C₃N_{5.22}、CuO/C₃N_{5.76}和CuO/C₃N_{6.51}催化剂的稳定性实验(b) CuO/C₃N_{5.22}、CuO/C₃N_{5.76}和CuO/C₃N_{6.51}催化剂的甲醛乙炔化反应动力学曲线

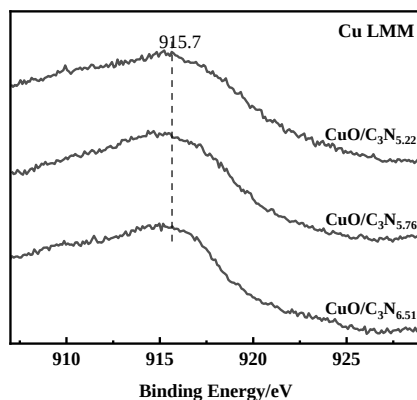
图7 催化剂的稳定性实验和反应动力学曲线

Fig.7 Catalyst stability experiments and reaction kinetic curves of formaldehyde ethynylation

化。本工作揭示了C₃N_x氮物种对催化性能的调控机制,该策略为定向设计温和、稳定的碱性甲醛乙炔化催化剂提供全新思路,也为各类碱催化反应载体开发提供参考。



(a) 反应后 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的 XRD 图



(b) 反应后 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.22}$ 、 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{5.76}$ 和 $\text{CuO/C}_3\text{N}_{6.51}$ 催化剂的 Cu LMM 俄歇谱图

图 8 反应后催化剂的 XRD 和 Cu LMM 俄歇谱图

Fig.8 XRD patterns and Cu LMM Auger spectra of the spent catalysts

参考文献

- [1] Trotsuş I T, Zimmermann T, Schüth F. Catalytic reactions of acetylene: a feedstock for the chemical industry revisited[J]. Chemical Reviews, 2014, **114**(3): 1761–1782.
- [2] Li H T, Zhao Y X, Gao C G, et al. Study on deactivation of Ni/Al₂O₃ catalyst for liquid phase hydrogenation of crude 1, 4-butanediol aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **181**: 501–507.
- [3] Nadgeri J M, Telkar M M, Rode C V. Hydrogenation activity and selectivity behavior of supported palladium nanoparticles[J]. Catalysis Communications, 2008, **9**(3): 441–446.
- [4] Zhang Q, Zhang Y, Li H T, et al. Heterogeneous CaO–ZrO₂ acid–base bifunctional catalysts for vapor–phase selective dehydration of 1, 4-butanediol to 3-buten-1-ol[J]. Applied Catalysis A: General, 2013, **466**: 233–239.
- [5] Reppe W, Keyssner E. Production of alkinols, US 2232867[P]. 1937.
- [6] Clayden J, Greeves N, Warren S G, et al. Organic Chemistry[M]. New York: Oxford University Press, 2001.
- [7] Hort E V. Ethynylation catalyst and method of producing alkynols by low pressure reactions, US 3920759[P]. 1972.
- [8] Ban L J, Li H T, Huang X, et al. Metal–organic-framework-derived CuO–ZnO@CN hollow nanoreactors: precise structural control and efficient catalytic performance[J]. Langmuir, 2024, **40**(47): 24832–24841.
- [9] 郑艳, 孙自瑾, 王永钊, 等. CuO–Bi₂O₃/SiO₂–MgO 催化剂的制备及炔化性能[J]. 分子催化, 2012(3): 233–238.
- [10] 王志成. Cu_xO–MO_y 二元催化剂的制备及其甲醛乙炔化性能的研究[D]. 太原: 山西大学, 2019.
- [11] 柳赛峰. 合成 1,4-丁炔二醇的高稳定性介孔催化剂研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2018.

- Liu S F. Study of high stability mesoporous catalyst for synthesis of 1,4-butyne-3-diol[D]. Shihezi: Shihezi University, 2018.
- [12] Ban L J, Li H T, Zhao J H, et al. Synergistic effects of CuZnMg-based catalysts for enhanced catalysis in alkyne-aldehyde coupling reactions[J]. *Applied Surface Science*, 2023, **640**: 158412.
- [13] Park J, Zafar F, Kim C H, et al. Synergy effects of basic graphitic- C_3N_4 over acidic Al_2O_3 for a liquid-phase decarboxylation of naphthenic acids[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, **184**: 36-44.
- [14] Park D H, Lakhi K S, Ramadass K, et al. Energy efficient synthesis of ordered mesoporous carbon nitrides with a high nitrogen content and enhanced CO_2 capture capacity[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2017, **23**(45): 10753-10757.
- [15] Sathish C, Premkumar S, Chu X Z, et al. Microporous carbon nitride ($C_3N_{5.4}$) with tetrazine based molecular structure for efficient adsorption of CO_2 and water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(39): 21242-21249.
- [16] Naidu Talapaneni S, Ramadass K, Ruban S J, et al. 3D cubic mesoporous C_3N_4 with tunable pore diameters derived from KIT-6 and their application in base catalyzed Knoevenagel reaction[J]. *Catalysis Today*, 2019, **324**: 33-38.
- [17] Rao C R, Pramoda K. Borocarbonitrides, $BxCyNz$, 2D nanocomposites with novel properties[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2019, **92**(2): 441-468.
- [18] Ruban S M, Sathish C I, Ramadass K, et al. Ordered mesoporous carbon nitrides with tuneable nitrogen contents and basicity for Knoevenagel condensation[J]. *ChemCatChem*, 2021, **13**(1): 468-474.
- [19] Wang Q Q, Sheng L, Wang F, et al. Mesoporous nitrogen-rich carbon nitride materials: synthesis and catalytic application as metal-free solid bases towards Knoevenagel condensation[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2025, **51**(6): 3067-3089.
- [20] Ban L J, Li H T, Zhang Y, et al. Importance of zinc oxide in Cu-based catalysts for the ethynylation of formaldehyde to 1, 4-butyne-3-diol[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2021, **125**(30): 16536-16549.
- [21] Fan J, Yu C Z, Lei J, et al. Low-temperature strategy to synthesize highly ordered mesoporous silicas with very large pores[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, **127**(31): 10794-10795.
- [22] Niu Y Q, Hu F G, Xu H L, et al. Exploration for high performance g- C_3N_4 photocatalyst from different precursors[J]. *Materials Today Communications*, 2023, **34**: 105040.
- [23] Kamalakannan S, Balasubramanian N, Neppolian B. Impact of phosphorus doping on triazine- and triazole-based mesoporous C_3N_5 , C_3N_6 , and C_3N_7 with excellent photocatalytic hydrogen production[J]. *Langmuir*, 2025, **41**(18): 11394-11406.
- [24] Shao Y Q, Liu C C, Ma H R, et al. Piezocatalytic performance difference of graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) derived from different precursors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2022, **801**: 139748.
- [25] Wu J Q, Hua W M, Yue Y H, et al. Swelling characteristics of g- C_3N_4 as base catalyst in liquid-phase reaction[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2020, **36**(1): 1904066.
- [26] 张吉利, 李双明, 王一雯, 等. CuO/石墨催化甘油氧化制乳酸研究[J]. *分子催化*, 2025, **39**(5): 438-445.
- Zhang J L, Li S M, Wang Y W, et al. Study on CuO/graphite catalyzed glycerol oxidation to lactic acid[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2025, **39**(5): 438-445.
- [27] 魏琛, 黄琼, 毛君杰, 等. TiO_2 涂层的CuMnCeO_x催化剂协同脱除氯苯和NO_x研究[J]. *分子催化*, 2025, **39**(3): 233-242.
- Wei C, Huang Q, Mao J J, et al. Synergistic removal of chlorobenzene and NO_x via TiO_2 -doped CuMnCeO_x catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2025, **39**(3): 233-242.
- [28] 卢强, 李曹龙, 王飞等. 新型花状Cu₂O制备及其可见光分解水产氢性能[J]. *分子催化*, 2016, **30**(6): 557-565.
- Lu Q, Li C L, Wang F, et al. Synthesis of novel flower-like Cu₂O photocatalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2016, **30**(6): 557-565.
- [29] Kang M S, Lee D H, Lee K J, et al. Porosity- and content-controlled metal/metal oxide/metal carbide@carbon (M/MO/MC@C) composites derived from MOFs: mechanism study and application for lithium-ion batteries[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, **42**(23): 18678-18689.
- [30] Kim I Y, Kim S, Premkumar S, et al. Thermodynamically stable mesoporous C_3N_7 and C_3N_6 with ordered structure and their excellent performance for oxygen reduction reaction[J]. *Small*, 2020, **16**(12): 1903572.
- [31] Talapaneni S N, Mane G P, Mano A, et al. Synthesis of nitrogen-rich mesoporous carbon nitride with tunable pores, band gaps and nitrogen content from a single aminoguanidine precursor[J]. *ChemSusChem*, 2012, **5**(4): 700-708.
- [32] Liu M J, Zhang H, Wang J Y, et al. Relationship between the structure and dehydrogenation of alcohols/hydrogenation of nitroarenes and base catalysis performance of Co - N - C catalyst [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2020, **129**(2): 865-881.
- [33] Vinu A. Two-dimensional hexagonally-ordered mesoporous carbon nitrides with tunable pore diameter, surface area and nitrogen content[J]. *Advanced Functional Materials*, 2008, **18**(5): 816-827.
- [34] Kim S, Singh G, Sathish C, et al. Tailoring the pore size, basicity, and binding energy of mesoporous C_3N_5 for CO_2 capture and conversion[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2021, **16**(23): 3999-4005.
- [35] Kim I Y, Kim S, Jin X Y, et al. Ordered mesoporous C_3N_5 with a combined triazole and triazine framework and its graphene hybrids for the oxygen reduction reaction (ORR)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, **57**(52): 17135-17140.
- [36] Wang Z P, Ban L J, Meng P F, et al. Ethynylation of formaldehyde over CuO/SiO₂ catalysts modified by Mg species: effects of the existential states of Mg species[J]. *Nanomaterials*, 2019, **9**(8): 1137.