

探究 MoS₂ 水热合成因素对 CO₂ 加氢制甲醇的影响

文长宏¹, 丁明山², 刘娜¹, 黄雪莉¹, 黄河^{1*}

(1. 新疆大学 化工学院, 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 西北能源碳中和教育部工程研究中心, 新疆维吾尔自治区 乌鲁木齐 830017; 2. 新疆天雨煤化集团有限公司, 新疆维吾尔自治区 吐鲁番 838000)

摘要: MoS₂ 作为 CO₂ 催化加氢制甲醇的优异催化剂, 其活性受到催化剂结构的影响。采用水热法制备了结构可控的 MoS₂ 纳米片。研究了 Mo/S 摩尔比、前驱体溶液 pH 值和前驱体生长时间对 MoS₂ 纳米片结构和性能的影响。使用 XRD、SEM、BET 和 XPS 对 MoS₂ 纳米片进行了表征, 并考察了催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇反应中的催化活性。结果表明, Mo/S 摩尔比为 1/4、前驱体溶液 pH 为 1.4、前驱体生长时间为 12 h 时, 所制备的 MoS₂ 催化剂层状结构清晰, 结晶度较高, 表现出最佳 CO₂ 加氢制甲醇的催化活性, CO₂ 转化率为 4.35%, 甲醇选择性为 59.93%。该工作为相关催化剂材料的设计和研究提供了实验依据和理论基础。

关键词: MoS₂; 水热法; CO₂ 加氢; 甲醇

中图分类号: O643.36 文献标志码: A

DOI: [10.16084/j.issn1001-3555.2025.01.003](https://doi.org/10.16084/j.issn1001-3555.2025.01.003)

随着人口数量日益增长和工农业生产的持续发展, 全球 CO₂ 排放日益增大, 引发了一系列环境问题^[1]。CO₂ 虽是引起温室效应的“罪魁祸首”, 但也是不容忽略的碳资源库。CO₂ 的回收利用已成为科学的研究的重点和热点^[2]。将 CO₂ 转化为清洁燃料和高附加值化学品的多相催化 CO₂ 加氢被认为是降低大气中 CO₂ 含量的重要手段^[3-7]。甲醇不仅是一种高能量密度的绿色燃料, 还可以转化为乙烯、丙烯等其他高附加值化学品。CO₂ 热催化加氢制甲醇引起了人们的广泛兴趣^[8]。此类加氢常用的催化剂主要是金属氧化物 (In₂O₃ 和 ZnO/ZrO₂) 和金属/金属氧化物 (Cu/ZnO/Al₂O₃)。金属氧化物通常需要 300 °C 以上的温度才能通过氢辅助解离机制催化 CO₂ 加氢生成甲醇^[9-11]。而金属/金属氧化物的热催化 CO₂ 加氢伴随着竞争性的副反应——逆水煤气变换反应 (RWGS) 和过度加氢生成甲烷, 甲醇的选择性小于 60%^[12-13]。因此, 开发高选择性、长寿命、低能耗的催化剂仍是热催化 CO₂ 加氢制甲醇工业化的关键。

MoS₂ 是一种非常重要的金属硫化物, 因其特殊的二维层状结构, 拥有超大的比表面积, 丰富的催化活性位点^[14]。Wang 等^[13] 在 Ar 氛围保护条件下, 400 °C 水热合成法制备出薄层 MoS₂ 催化剂, 在 CO₂ 加氢

制甲醇方面表现出优异的催化活性, 同时证明了面内 S 空位是生成甲醇的主要活性位点, 而边缘 S 空位则会使 CO₂ 过度加氢生成甲烷。Zhang 等^[15] 通过一锅水热法在 Mo/S 摩尔比为 1/6 的条件下合成超薄 1T-MoS₂ 纳米片, 其氧掺杂和丰富的缺陷相结合的优势使 1T-MoS₂ 超薄纳米片是温和条件下还原 4-硝基苯酚的优良催化剂。Li 等^[16] 通过调节反应溶液 pH 值, 利用水热法制备出具有不同的理化性质的 MoS₂ 催化剂, 在降解罗丹明 B 方面具有优良的催化活性。MoS₂ 催化剂结构决定其催化性能^[17-18], 通过减小层数、增大层间距、改变相结构等方式暴露更多催化活性位点, 提高催化加氢性能。

本文通过两步水热法研究不同合成条件 (Mo/S 摩尔比、前驱体溶液 pH 和前驱体生长时间) 对 MoS₂ 催化剂结构与性能的影响, 通过 XRD、BET、SEM、XPS 等测试手段表征了催化剂的结构和物理化学性能; 并对其 CO₂ 加氢制甲醇反应催化性能进行了考察。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钼酸铵、浓盐酸 (天津鑫铂特化工有限公司);

收稿日期: 2024-12-13; 修回日期: 2025-01-09。

基金项目: 中央引导地方科技发展项目 (No. 20220812030)[Central Guided Local Science and Technology Development Project (No. 20220812030)]。

作者简介: 文长宏 (1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向 CO₂ 催化转化。E-mail: wch19s@163.com[Wen Changhong (1998-), male, master degree candidate,

mainly engaged in research of CO₂ catalytic conversion. E-mail: wch19s@163.com].

* 通信联系人, E-mail: xjuhuanghe@xju.edu.cn.

硫脲(天津致远化学试剂有限公司);高纯CO₂、H₂(新疆金红山气体检测有限责任公司)。水热反应釜(科密仪器有限公司);气-气多通道固定床催化剂评价装置(天津市鹏翔科技有限公司);气相色谱(安捷伦GC 8860,FID为19095P-S25,50 m×0.53 mm,TCD为MOLSieve 5A,1.83 m×2 mm,He载气)。

1.2 样品的制备

将浓盐酸用去离子水稀释成不同pH的稀酸液,量取300 mL稀酸液置于500 mL烧杯中,称取(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O和CH₄N₂S溶于稀酸液中,配置Mo浓度为0.1 mol·L⁻¹的反应溶液。将反应溶液置于25 °C恒温水浴锅中老化不同时间。待老化结束后,将反应溶液迅速倒入500 mL聚四氟乙烯内衬的不锈钢水热釜中,放置于180 °C烘箱中,反应12 h。待反应结束后,自然冷却至室温,打开反应釜,经离心处理得黑色固体产物,用去离子水和乙醇各洗涤3次。洗涤结束后,将产物转移至80 °C真空干燥箱中干燥12 h,经研磨,即得MoS₂粉末。

1.3 样品的表征

选用Bruker D8 Advance X射线衍射仪来测试材料的XRD,Cu K α 射线为光源,扫描速度为5(°)·min⁻¹。催化剂表面元素的化学组成和化学态用Thermo Fisher Scientific公司的ESCALAB 250Xi型光电子能谱仪(XPS)分析测得,采用Mg K α ($h\nu=1253.6\text{ eV}$),12 kV,12 mA,真空度 $2\times10^{-6}\text{ Pa}$,以C 1s结合能284.80 eV作为校正标准。采用HITACHI公司的SU 8010型场发射扫描电镜获得催化剂形貌,其加速电压为5.0 kV。采用JEOL Ltd公司的JEM-2100F型透射电子显微镜观察微观结构。采用牛津能谱仪(Ultim Max 100)观察元素分布情况。使用Micromeritics公司的ASAP 2020型物理吸附仪测试样品的比表面积,利用Barrett-Joyner-Halenda方法计算孔径分布。

1.4 催化剂活性评价

利用固定床评价装置检验催化剂性能,将1.0 g催化剂(粒径0.250~0.425 mm)的与2.0 g相同粒径的石英沙混合均匀装填在不锈钢管反应器中,以20 mL·min⁻¹的流量通入高纯H₂,在常压、300 °C条件下,对催化剂预处理3 h。结束后将其冷却至室温切换反应气(H₂/CO₂摩尔比为3),升压至3 MPa,在230 °C、气体体积空速(GHSV)为5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹下进行催化活性评价。出口气采用Agilent GC8860型气相色谱仪(GC)进行在线测定,催化性能以反

应稳定9 h后的测定值为依据,所有含碳成分均采用外标法进行校正和量化,CO₂选择性 $X(\text{CO}_2,\%)$ 、产物选择性 $S_{\text{product}}(\%)$ 和甲醇时空产率 STY_{MeOH} (g·g⁻¹·h⁻¹)的计算公式如下:

$$X(\text{CO}_2)=\frac{n(\text{CO}_2,\text{in})-n(\text{CO}_2,\text{out})}{n(\text{CO}_2,\text{in})}\times100\% \quad (1)$$

$$S_{\text{product}}=\frac{n_{\text{product}}}{\sum n_{\text{product}}}\times100\% \quad (2)$$

$$\text{STY}_{\text{MeOH}}=\frac{\varphi(\text{CO}_2)}{22.4}\times X(\text{CO}_2)\times S_{\text{MeOH}}\times M_{\text{MeOH}}\times \text{GHSV} \quad (3)$$

其中, $n(\text{CO}_2,\text{in})$ 和 $n(\text{CO}_2,\text{out})$ 为反应器入口和出口的CO₂的量(mol); n_{product} 为反应器出口生成物的量(mol);GHSV为气体空速(mL·g⁻¹·h⁻¹); $\varphi(\text{CO}_2)$ 为反应器入口CO₂摩尔分数(%); M_{MeOH} 是甲醇的分子量(g·mol⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构与组分分析

不同Mo/S摩尔比(以下简称“Mo/S”)对合成薄层MoS₂的影响。不同Mo/S能够影响催化剂产物的形貌、组成和催化性能^[19-20]。图1是不同Mo/S合成MoS₂的XRD图。其中2θ在32.8°、39.5°和57.9°处特征衍射峰与2H-MoS₂(JCPDS: 37-1492)中的(100)、(103)和(110)晶面相对应。2H-MoS₂的(002)特征衍射峰位于14.38°处,对应层间距为0.62 nm,这是源于MoS₂层之间沿c轴的干扰,代表MoS₂层在c轴上S-Mo-S层的有序堆叠^[14]。而MoS₂层间是通过弱的范德华力相互作用连接,使得其他分子容易进入到MoS₂层,扩大MoS₂的层间距,导致(002)晶面的特征衍射峰发生偏移^[21]。(002)特征衍射峰的位置和强度可用于判断样品的杂分子嵌入程度和结晶度^[22]。样品的(002)晶面对应的特征衍射峰均向左偏移5°左右,以Mo/S=1/4的MoS₂为例,(002)晶面对应的衍射峰左移至9.16°处,并在17.84°处出现了二级特征衍射峰,通过布拉格方程计算9.16°处特征衍射峰的晶面间距分别为0.97 nm,与标准卡片(002)晶面对应的层间距之差与NH₄⁺分子直径(0.35 nm)相近,说明NH₄⁺嵌入到MoS₂层中使层间距扩大和结构变形^[23],进而导致(002)特征衍射峰偏移和出现二级特征衍射峰^[24-25]。比较不同Mo/S合成得MoS₂,随Mo/S的增大,产物的结晶度先增大后减小,在Mo/S=1/4条件下制得

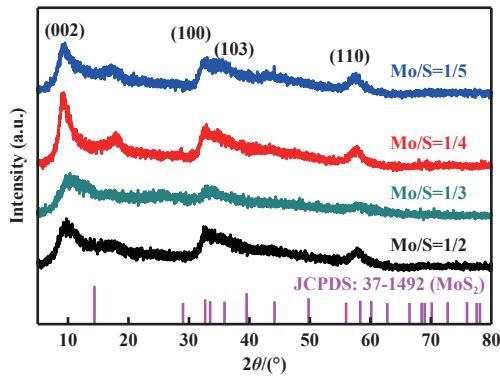


图 1 不同 Mo/S 合成 MoS₂ 的 XRD 图
Fig.1 XRD pattern of different Mo/S synthesized MoS₂

的 MoS₂ 结晶度最高。

由图 2 可知, 在不同 Mo/S 下合成产物均为纳米片, 但随着 Mo/S 比值减小, 纳米片尺寸也不断增大, 纳米片面积明显增加。Mo/S 较大时, 还原剂(硫脲)含量较低, MoS₂ 晶核生长不够彻底, 出现纳米片和颗粒堆叠共存的现象; Mo/S 较小时, 过多的硫脲会吸附到 MoS₂ 晶体表面, 影响晶体的进一步生长。当 Mo/S=1/4 时, MoS₂ 催化剂的层状结构最为明显(图 2(c)), 与其他的产物相比, 片状结构明显增大, 且纳米片厚度也有所降低。TEM 图像

进一步证明了该样品是由 MoS₂ 纳米片自组装而成的结构, 其直径在 300 nm 左右(图 3(a)), (002) 晶面的面层间距变为 0.68 nm(图 3(d))。Mapping 谱图(图 4)说明 N 均匀分布在整个连续的 Mo、S 元素背景上。

不同 pH 对 MoS₂ 的影响。对于水热法合成 MoS₂ 来说, 酸性环境在合成过程中起着重要作用^[26–27]。由 MoS₂ 合成机理可知, 钼酸铵水解形成 MoO₄²⁻, 而 MoO₄²⁻ 中 Mo—O 键较弱, 在硫化过程中 O 容易被亲核试剂 HS⁻取代, 逐渐形成四面体硫钼配合物 [MoO₄²⁻+nH⁺+nHS⁻↔MoO_{4-n}S_n²⁻+nH₂O(n=1–4)]^[28], 该过程依赖 H⁺浓度, H⁺浓度高有利取代反应进行。同时, 高 H⁺环境中, 硫钼络合物会抑制 MoS₂ 在(002) 晶面方向的生长^[26]。由图 5 可得出不同 pH 值条件下合成 MoS₂ 的形貌变化规律: 当 pH 为 1.0 时, H⁺浓度过高, 加快 H₂S 与 MoO₄²⁻ 的反应, 大量的前驱体 MoO_{4-n}S_n²⁻ 和 MoS₃ 生成, 水热生成的 MoS₂ 具有较小的晶粒, 但 H⁺浓度过高, 使得 MoS₂ 的(002) 方向的生长被抑制^[27], 从而削弱了纳米片结构。pH 为 1.4 时, 合成的 MoS₂ 纳米片弯曲生长呈球形层状结构, 层间清晰, 纳米片的直径较大。当 pH>1.4 时,

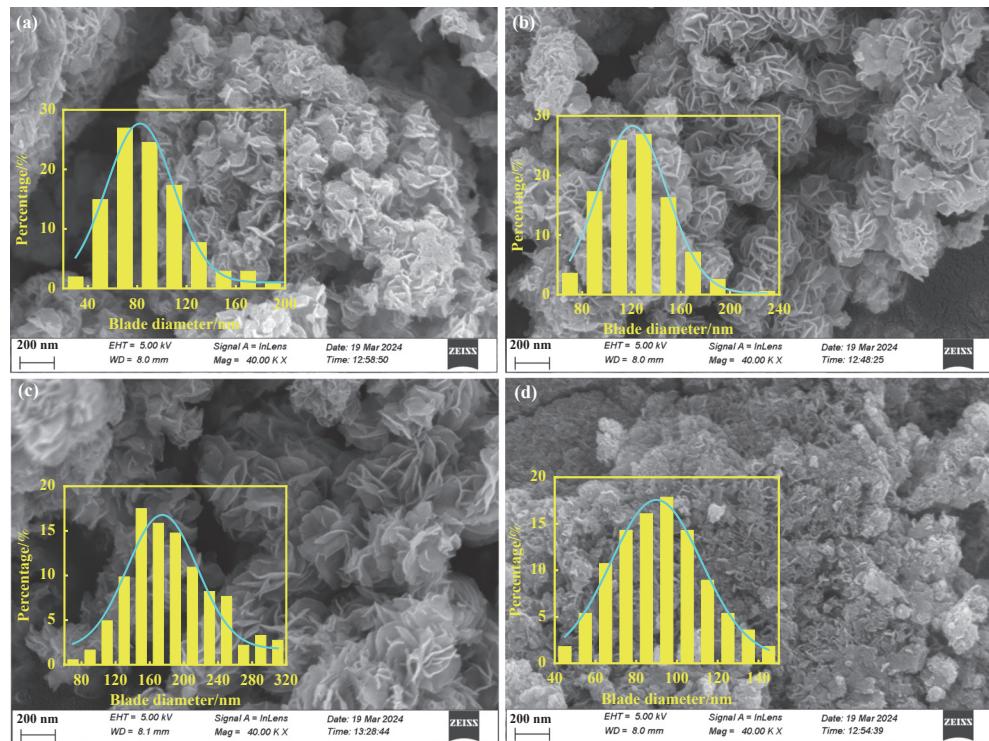


图 2 不同 Mo/S 比合成 MoS₂ 的 SEM 图
Fig.2 SEM images of synthesized MoS₂ with different Mo/S ratios

(a) Mo/S=1/2, (b) Mo/S=1/3, (c) Mo/S=1/4, (d) Mo/S=1/5

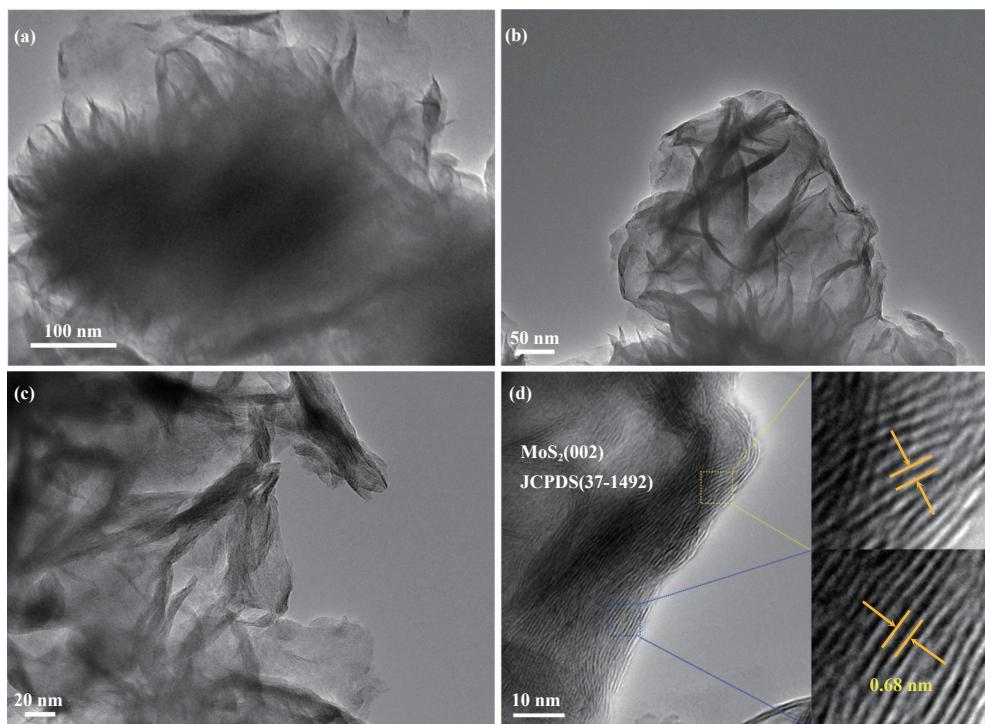


图3 Mo/S=1/4 合成 MoS_2 的 TEM 图
Fig.3 TEM image of Mo/S=1/4 synthesized MoS_2

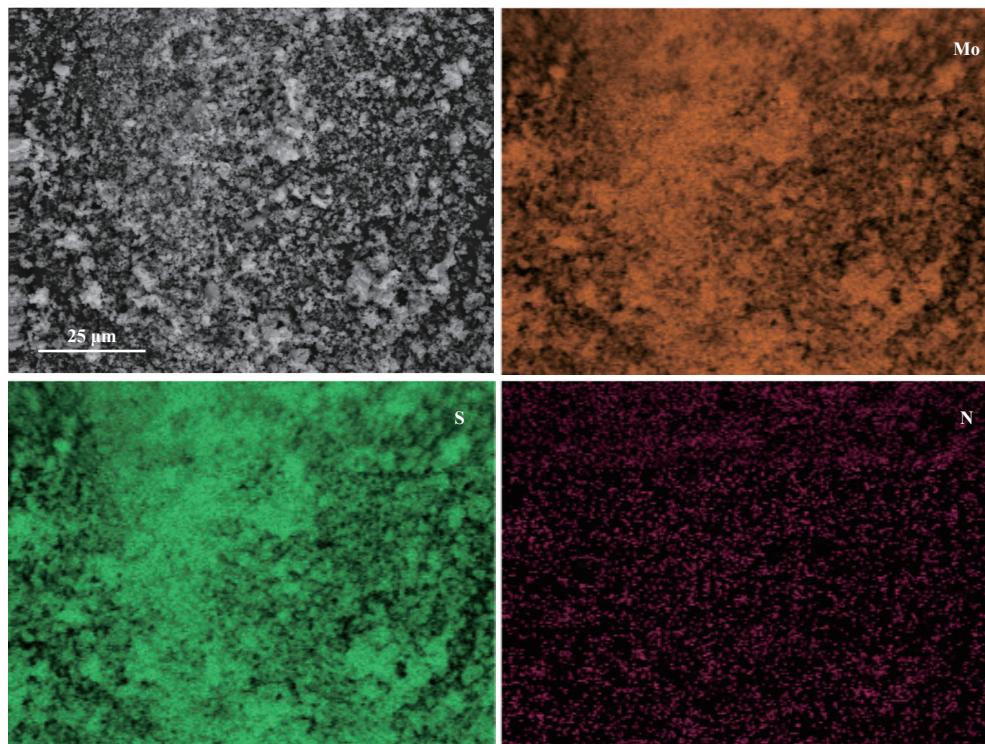
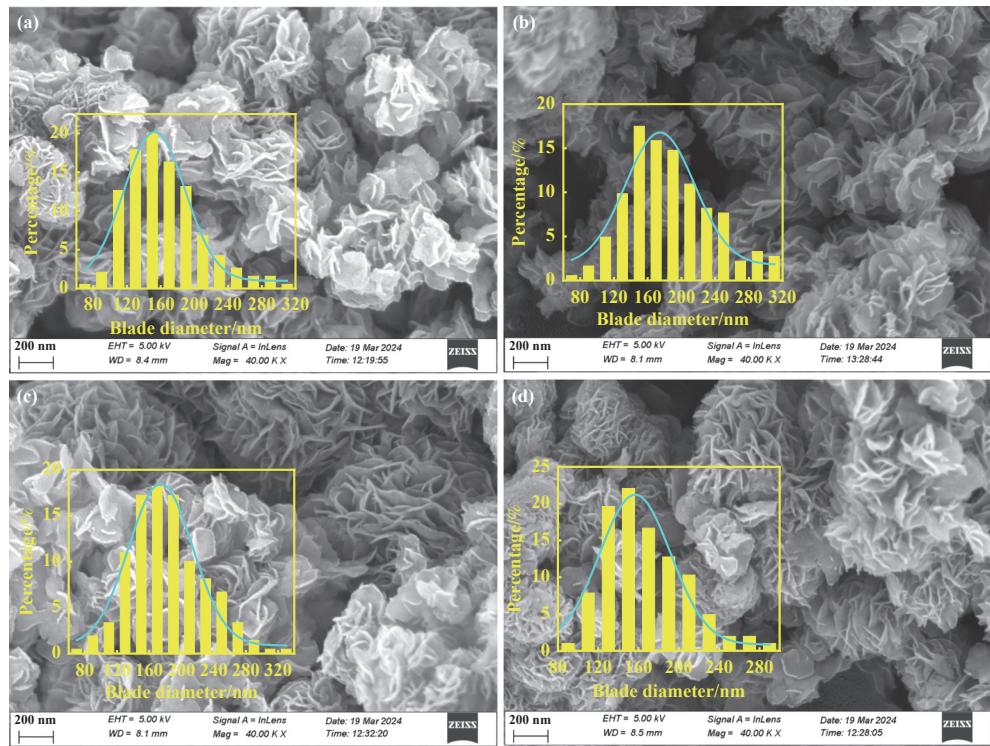


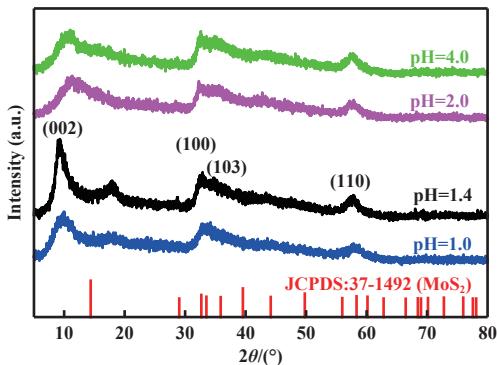
图4 Mo/S=1/4 合成 MoS_2 的 Mapping 图
Fig.4 Mapping of Mo/S=1/4 synthesized MoS_2

随 pH 增大, H^+ 浓度逐渐减小, MoO_4^{2-} 的硫化速率和前驱体生成速率降低, MoS_2 晶体生长缓慢, 反应不够彻底. 不同 pH 下合成的 MoS_2 催化剂的 XRD 图

谱如图 6 所示. 其中 $2\theta = 32.8^\circ$ 、 39.5° 和 57.7° 处特征衍射峰与 2H- MoS_2 标准卡片 (JCPDS:37-1492) 中的 (100)、(103) 和 (110) 晶面相对应, 其 (002) 晶面对

图 5 不同 pH 合成 MoS₂ 的 SEM 图Fig.5 SEM images of synthesized MoS₂ at different pH

(a) pH=1.0, (b) pH=1.4, (c) pH=2.0, (d) pH=4.0

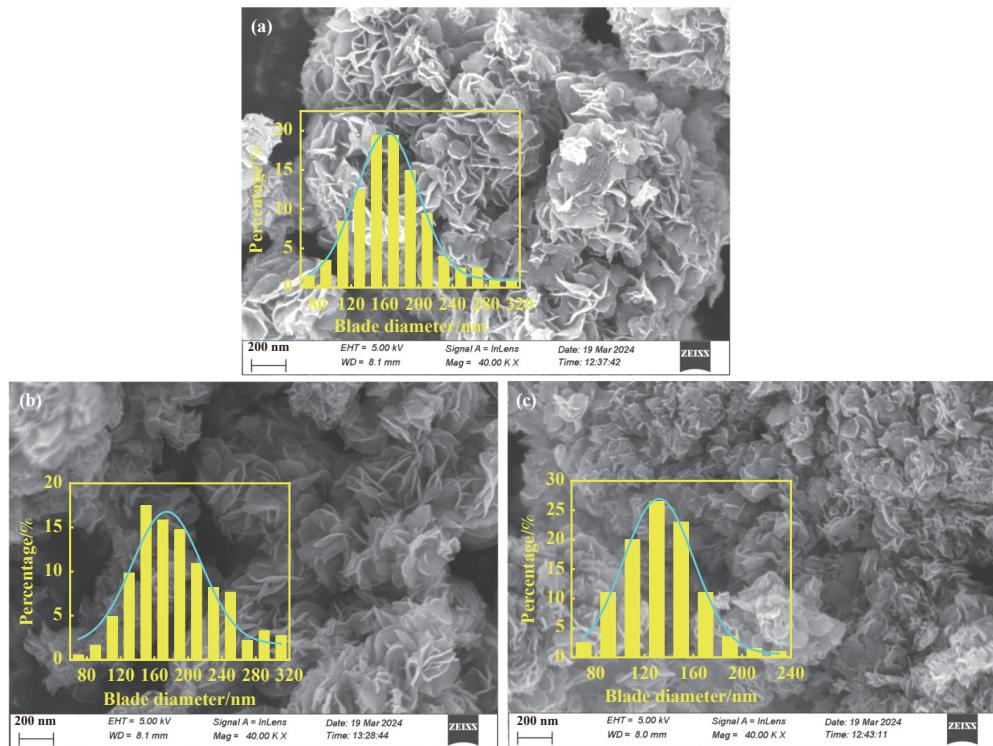
图 6 不同 pH 合成 MoS₂ 的 XRD 图Fig.6 XRD patterns of synthesized MoS₂ at different pHs

应的特征衍射峰均出现左移, 可能是 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ 中的 NH_4^+ 成功插入 MoS_2 的层间中, 扩大了层间距。
pH=1.4 合成的 MoS_2 的 (002) 晶面对应的特征衍射峰更强, 说明该条件合成的 MoS_2 结晶度最高。

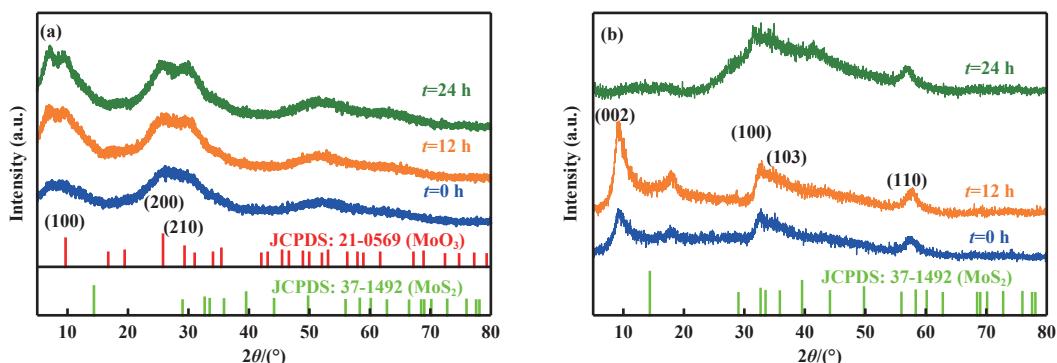
不同前驱体生长时间对 MoS_2 的影响。酸性条件下, 前驱体生长时间是制备 MoS_2 的重要因素。生长时间越长, 前驱体生成量越大, 生成晶核越多, 对产物形貌和晶体结构影响越大^[28]。当前驱体生长时间为 0 h 时(图 7(a)), 产物生长不彻底, 纳米片

直径较小, 有部分层状结构颗粒堆叠, 可能是反应溶液中只有少量前驱体 $\text{MoO}_{3-n}\text{S}_n$, 导致水热合成过程中 MoS_2 纳米片自组装过程缓慢。当前驱体生长时间为 12 h 时(图 7(b)), 产物的纳米片直径较大、片状结构清晰可见, 片状结构颗粒堆叠较少, 可能是反应溶液中前驱体 $\text{MoO}_{3-n}\text{S}_n$ 的量与水热合成过程消耗量持平, MoS_2 晶体生长较好。当前驱体生长时间为 24 h 时(图 7(c)), 产物有较多的片状颗粒堆叠, 层状 MoS_2 较少, 且纳米片直径较小, 可能是反应溶液含有过量的前驱体 $\text{MoO}_{3-n}\text{S}_n$, 使得水热合成过程中, 前驱体迅速转化成 MoS_2 晶核, 大量核堆积, 使得 MoS_2 的 (002) 方向的生长被限制, 从而削弱了层状结构。在酸性条件下, 一定的前驱体生长时间能够促进前驱体生成, 但前驱体生长时间过长, 大量晶核堆积, 会限制 MoS_2 层状结构生成。

图 8(a) 为不同生长时间的前驱体的 XRD 图, 其中 $2\theta = 9.6^\circ, 25.6^\circ, 29.5^\circ$ 和 52.3° 处特征衍射峰与 MoO_3 标准卡片 (JCPDS: 21-0569) 中的 (100)、(200)、(210) 和 (420) 晶面相对应。在酸性环境下, 随前驱体生长时间延长, MoO_3 样品沿着 (100) 晶面择优取向生长^[29]。图 8(b) 所示, 不同前驱体生长时间

图7 不同前驱体生长时间合成MoS₂的SEM图Fig.7 SEM images of MoS₂ synthesized with different precursor growth time

(a) 0 h, (b) 12 h, (c) 24 h

图8 不同生长时间的(a)前驱体和(b)MoS₂样品的XRD图Fig.8 XRD plots of (a) precursors, and (b) MoS₂ catalyst samples with different precursor growth time

合成的MoS₂催化剂的XRD图, 前驱体生长时间为0 h和12 h的XRD图谱在 $2\theta=20^\circ\sim60^\circ$ 范围内与2H-MoS₂的XRD标准卡片(JCPDS: 37-1492)相比基本一致, 且(002)晶面对应的特征衍射峰均出现前移, 表明该条件下成功合成层状结构MoS₂, 同时前者的(002)晶面对应的特征峰更尖锐, 说明前驱体生长时间为12 h合成的MoS₂催化剂结晶度更高。前驱体生长时间为24 h合成MoS₂催化剂的XRD图谱出现明显的(100)、(102)、(103)、(110)晶面的特征衍射峰, (002)晶面对应的特征衍射峰几乎

完全消失, 说明该催化剂的层状堆积层数很少, 由大量单层MoS₂堆积而成^[30-31], (100)晶面对应特征衍射峰为最强峰, 说明该环境下, 可能使催化剂沿着(100)晶面生长。由此可得知, 在酸性环境下, 随前驱体生长时间的增长, NH₄⁺逐渐进入MoS₂层间, 使层间距持续增大, 乃至脱离为单层MoS₂。

探究了前驱体生长时间对催化剂比表面积和孔径分布的影响。由图9可知, 样品的N₂吸附-脱附等温线在 $p/p_0=0.5$ 开始出现H3型滞后环, 是典型的IV型等温线, 说明样品均为介孔材料, 在高压

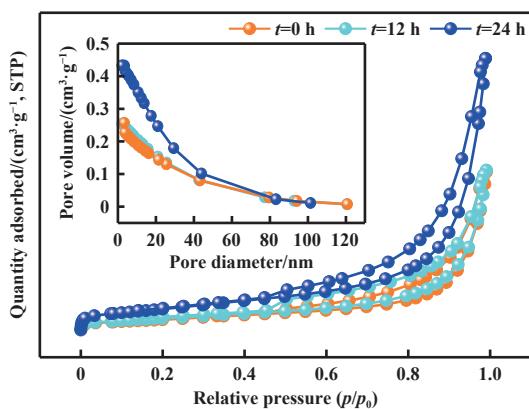


图 9 不同前驱体生长时间合成 MoS₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布图

Fig.9 N₂ adsorption-desorption curves and pore size distribution of MoS₂ synthesized with different precursor growth time

比 p/p_0 大于 0.9 曲线继续持续上升, 说明催化剂中不仅含有介孔, 还含有大孔^[32], 孔结构不规则说明样品可能存在裂缝或狭缝。根据孔径分布图可以看出孔径主要分布在 4~20 nm 之间, 以介孔结构居多。比表面积、孔容和平均孔径如表 1 所示, 随前驱体生长时间增大, 样品的比表面积和孔容增大, 孔径基本不变。

表 1 不同前驱体生长时间合成 MoS₂ 的比表面积、平均孔径和孔容

Table 1 Specific surface area (S_{BET}), average pore size (D_{pore}), and pore volume (V_{pore}) of MoS₂ synthesized with different precursor growth time (t)

t/h	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_{\text{pore}}/(\text{nm})$	$V_{\text{pore}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
0	47.57	15.69	0.253
12	52.07	15.20	0.255
24	87.26	15.30	0.431

利用 X 射线光电子能谱 (XPS) 技术分析对 Mo/S 摩尔比为 1/4、前驱体溶液 pH 为 1.4 和前驱体生长时间为 12 h 条件下制得 MoS₂ 催化剂的表面化学组成和表面元素价态进行了研究, 测试结果如图 10 所示。图 10(a) 为 MoS₂ 催化剂的 XPS 全谱扫描图, 显示出 Mo、S、C 和 O 的信号, 其中 C 和 O 可能是合成过程中或与空气接触产生的^[33]。如图 10(b) 的 Mo 3d 谱图所示, 归属于 Mo⁴⁺ 的 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 其对应的结合能分别位于 228.69 和 231.86 eV 处, 其峰值对应于 Mo-S 键^[34]。结合能为 229.51 232.40 eV 的两个峰对应于 Mo 3d_{5/2} 和 Mo 3d_{3/2}, 归属于 Mo⁵⁺。Mo⁵⁺ 的存在可能是原料中 Mo⁶⁺ 还原不彻底或暴露和储存在空气中时表面 Mo⁴⁺ 原子被部

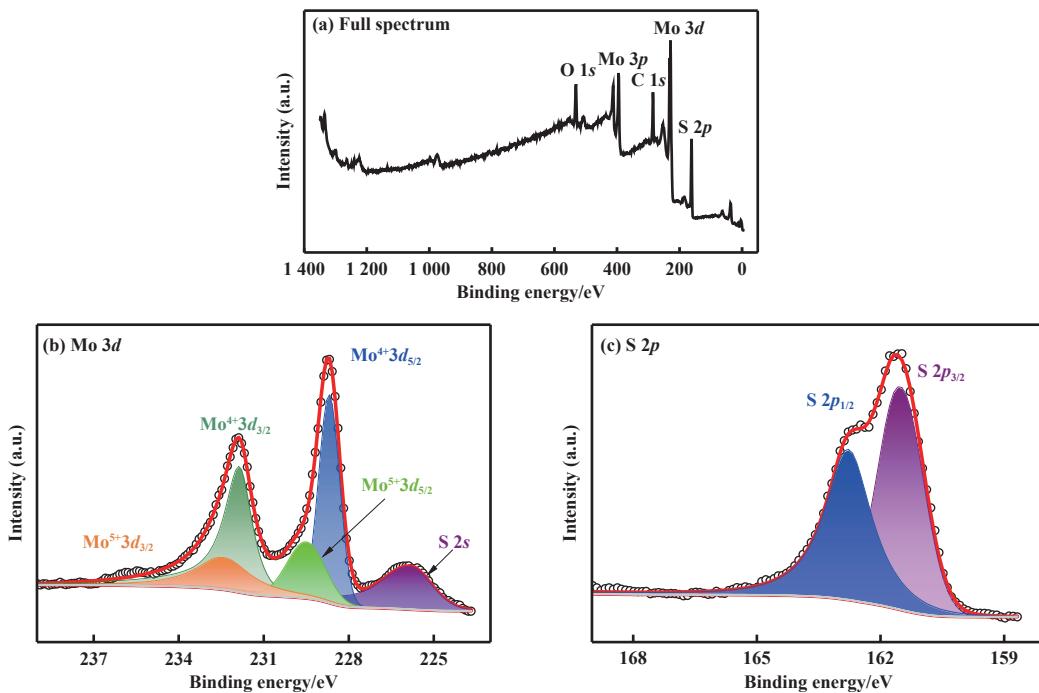


图 10 MoS₂ 催化剂的 XPS 谱图

Fig.10 XPS spectra of MoS₂ catalyst

(a) Full spectrum, (b) Mo 3d, (c) S 2p

分氧化^[34]。225.82 eV 处的峰为 MoS₂ 晶体结构中二价硫化物(S²⁻)的 S 2s 电子轨道。如图 10(c) 的 S 2p 谱图所示, 161.51 eV 和 162.78 eV 处的两个峰分别归因于 MoS₂ 晶体结构中 S²⁻ 的 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2} 电子轨道^[35]。

2.2 CO₂ 催化加氢性能

如图 11 所示, 在 230 °C、3 MPa、H₂/CO₂ 摩尔比为 3、GHSV=5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 条件下, 评价了不

同条件下合成 MoS₂ 催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇的催化性能。随着 Mo/S 的增大, CO₂ 转化率(图 11(e))和甲醇选择性(图 11(a))呈先增加后减小的趋势。Mo/S=1/4 的催化剂具有最高的甲醇选择性。由此可推测, 硫脲作为还原剂和硫源, 能够促进 Mo⁴⁺ 的生成, 提高产物的催化性能, 但是 Mo⁴⁺ 含量也存在阈值; 同时硫脲能够促进纳米片的生长, 但是硫脲过多会吸附在催化剂表面影响晶体生长和覆盖反应活

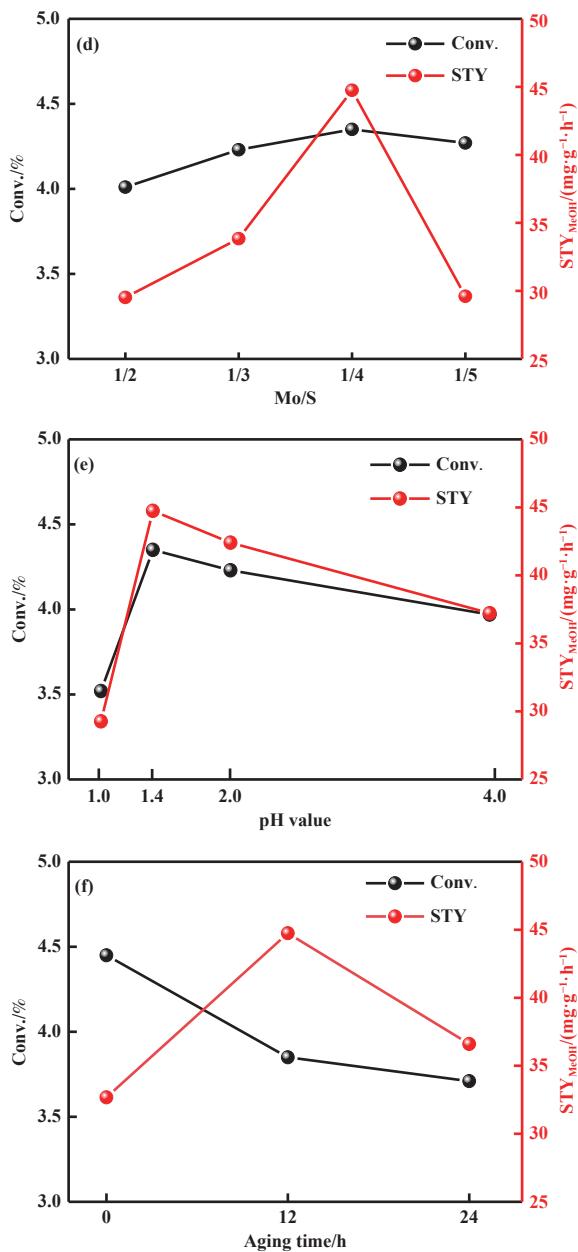
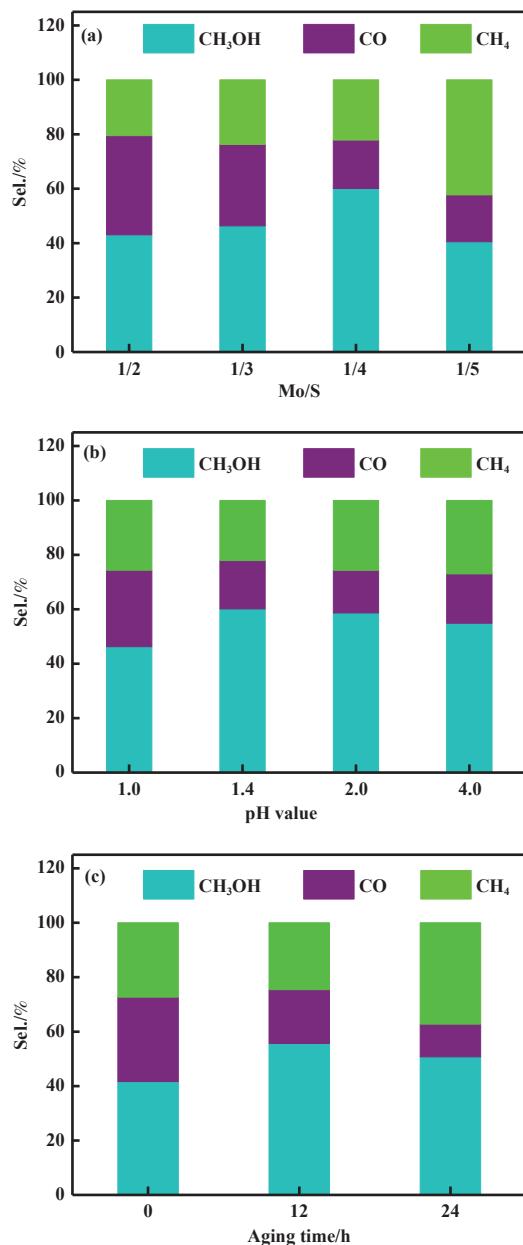


图 11 不同条件下合成 MoS₂ 催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇过程中甲醇选择性(a, b, c)用 CO₂ 转化率和甲醇时空产率(e, d, f)

Fig.11 Methanol selectivity (a, b, c), CO₂ conversion and methanol temporal and spatial yields (e, d, f) of synthesized MoS₂ catalysts for CO₂ hydrogenation to methanol process under different conditions

Reaction conditions: 230 °C, 3 MPa, CO₂/H₂=1/3, GHSV=5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹

性位点, 抑制主反应的进行^[36–40].

前驱体溶液 pH 值的增大, CO₂ 转化率(图 11(b))和甲醇选择性(图 11(e))呈先增加后减小的趋势。pH=1.4 的催化剂具有最高的甲醇选择性, 与表征结果相互验证, 即较低 pH 值条件能够加快结晶过程, 能够提高 MoS₂ 结晶度, 增大纳米片直径, 提供更多的面内 S 空位活性位点^[13], 有助于加氢主反应进行。当 pH 小于 1.4 时, H⁺ 浓度过高, 使得 MoS₂ 纳米片自组装过程明显加强, 团簇现象明显增强, 纳米片直径减小, 面内活性位点减少, CO₂ 转化率和甲醇选择性减低。

前驱体生长时间的增大, CO₂ 转化率(图 11(f))和甲醇选择性(图 11(c))呈先增加后减小的趋势。前驱体生长时间 12 h 的催化剂具有最高的甲醇选择性, 说明在酸性环境下, 前驱体生长时间较短时, 生成的 MoS₂ 纳米片直径较小, 且有片状结构颗粒堆叠, 使得面内 S 空位活性位点少, 催化剂活性低; 当前驱体生长时间过长时, MoS₂ 层间涌入大量 NH₄⁺, 使层间距持续增大, 被剥离为单层 MoS₂, 在水热合成过程中, 大量单层 MoS₂ 颗粒堆积生长, 面内活性位点(S 空位)被覆盖, 催化剂加氢效果减弱。

3 结论

通过调控 MoS₂ 合成因素(Mo/S 摩尔比、前驱体溶液 pH 和前驱体生长时间), 采用水热合成法制备了一系列 MoS₂ 催化剂, 并对其进行了相关表征, 分析了最佳制备条件下 MoS₂ 催化剂的物化结构, 考察了催化剂对 CO₂ 加氢制甲醇的催化性能, 得到以下结论。

(1) 通过调控 Mo/S 摩尔比, 控制还原剂-硫脲的量, 实现 NH₄⁺嵌入扩层和 MoS₂ 晶体生长; 前驱体溶液 pH 越低, 促进 MoO₄²⁻ 中 O 被亲核试剂 HS⁻ 取代, 加速中间体生成; 调控前驱体生长时间, 控制中间体 MoO_{3-n}S_n 的堆积, 实现 MoS₂ 晶体的可控生长和暴露更多活性位点。通过控制 Mo/S、pH 和前驱体生长时间可以有效缩短催化剂制备时间, 具有大规模生产潜力。

(2) 通过固定床评价装置检验催化剂性能, 在压 力 3.0 MPa、温度 230 °C、空速 5 000 mL·g⁻¹·h⁻¹ 的反应条件下, CO₂ 转化率达到 4.35%, 甲醇选择性达到 59.93%。

参考文献:

- [1] Cox P M, Betts R A, Jones C D, et al. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model[J]. *Nature*, 2000, **408**(6809): 184–187.
- [2] Dang S S, Yang H Y, Gao P, et al. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation[J]. *Catal Today*, 2019, **330**: 61–75.
- [3] Yergaziyeva G, Kuspanov Z, Mambetova M, et al. Advancements in catalytic, photocatalytic, and electrocatalytic CO₂ conversion processes: Current trends and future outlook[J]. *J CO₂ Util*, 2024, **80**: 102682.
- [4] 李江圆, 李健, 廖昌民, 等. 粉煤灰基 Y 型分子筛的制备及其对 CO₂ 加氢性能的研究 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 245–253. [Li J Y, Li J, Tuo C M, et al. Preparation of fly ash-based Y-type molecular sieves and their performance for CO₂ hydrogenation[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 245–253.]
- [5] 王诗怡, 罗明生, 张子扬, 等. MOFs 材料在 CO_x 加氢制醇反应中的研究进展 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(4): 386–398. [Wang S Y, Luo M S, Zhang Z Y, et al. Research progress in the application of MOFs materials in CO_x hydrogenation to alcohols[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 386–398.]
- [6] 曹铭洋, 刘冰, 张泽会, 等. Pd/Zn/C-N 催化 CO₂ 加氢合成甲醇性能研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 473–483. [Cao M Y, Liu B, Zhang Z H, et al. The study of CO₂ hydrogenation to methanol over Pd/Zn/C-N catalysts[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 473–483.]
- [7] 王炜泽, 刘璐, 胡延岗, 等. 氮掺杂石墨烯负载单原子 Zr 催化 CO₂ 加氢的密度泛函理论研究 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(5): 419–427. [Wang W Z, Liu L, Hu Y G, et al. Density functional theory calculation of CO₂ hydrogenation over single Zr atom incorporated N doped graphene[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(5): 419–427.]
- [8] Atsbha T A, Yoon T, Seongho P, et al. A review on the catalytic conversion of CO₂ using H₂ for synthesis of CO, methanol, and hydrocarbons[J]. *J CO₂ Util*, 2021, **44**: 101413.
- [9] Wang J Y, Zhang G H, Zhu J, et al. CO₂ hydrogenation to methanol over In₂O₃-based catalysts: From mechanism to catalyst development[J]. *ACS Catal*, 2021, **11**(3): 1406–1423.
- [10] Yang C S, Pei C L, Luo R, et al. Strong electronic oxide-support interaction over In₂O₃/ZrO₂ for highly

- selective CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, **142**(46): 19523–19531.
- [11] Li K Z, Chen J G G. CO₂ hydrogenation to methanol over ZrO₂-containing catalysts: Insights into ZrO₂ induced synergy[J]. *ACS Catal*, 2019, **9**(9): 7840–7861.
- [12] Kattel S, Ramírez P J, Chen J G, et al. Active sites for CO₂ hydrogenation to methanol on Cu/ZnO catalysts[J]. *Science*, 2017, **355**(6331): 1296–1299.
- [13] Wang Y H, Kattel S, Gao W G, et al. Exploring the ternary interactions in Cu-ZnO-ZrO₂ catalysts for efficient CO₂ hydrogenation to methanol[J]. *Nature Commun*, 2019, **10**(1): 1166.
- [14] 吴北成. MoS₂结构稳定化第一性原理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019. [Wu B C. First principle study on structural stabilization of MoS₂[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2019.]
- [15] Zhang C, Zhang Y C, Zhang Y M, et al. One-pot synthesis of ultrathin 1T-MoS₂ nanosheets as efficient catalyst for reduction of 4-nitrophenol[J]. *Mater Lett*, 2022, **314**: 131794.
- [16] Li M X, Li Y H, Nan R B, et al. Efficient Rhodamine B degradation with molybdenum disulfide nano-flowers as monopersulfide activator under varying precursor solution pH[J]. *Desalin Water Treat*, 2022, **262**: 227–234.
- [17] Liu C, Cui X Y, Song Y H, et al. The active nature of crystal MoS₂ for converting sulfur-containing syngas[J]. *ChemCatChem*, 2019, **11**(3): 1112–1122.
- [18] Takahashi Y, Nakayasu Y, Iwase K, et al. Supercritical hydrothermal synthesis of MoS₂ nanosheets with controllable layer number and phase structure[J]. *Dalton Trans*, 2020, **49**(27): 9377–9384.
- [19] Nayak D, Kumar A, Thangavel R. Synthesis of MoS₂ nanoflowers for photocatalytic degradation of organic dyes[J]. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, **6**(20): 19476–19490.
- [20] Belhadj H, Messaoudi Y, Khelladi M R, et al. Function-oriented design of amorphous MoS₂ with abundant active sites for high-efficiency hydrogen evolution reaction[J]. *ChemistrySelect*, 2024, **9**(6): e202302564.
- [21] Wang J, Zhang J F, Ni S, et al. Cation-intercalated lamellar MoS₂ adsorbent enables highly selective capture of cesium[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2023, **15**(42): 49095–49106.
- [22] Singh V, Kumar P P. Effect of precursors' concentration on structural and electronic properties of ammonium ions (NH₄⁺) intercalated 1T/2H phase MoS₂[J]. *Indian J Eng Mater Sci*, 2023, **30**(5): 719–723.
- [23] Wang J W, Zheng X J, Dong Y Y, et al. Reactant conversion-intercalation strategy toward interlayer-expanded MoS₂ microflowers with superior supercapacitor performance[J]. *Dalton Trans*, 2023, **52**(14): 4537–4547.
- [24] Shen J D, Li M S, Lv J, et al. Examination of tunable edge sites and catalyst deactivation in the MoS₂-catalyzed methanation of syngas[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2019, **58**(48): 21996–22005.
- [25] 李涛, 曹鹏飞, 胡力涛, 等. NH₄⁺扩层 MoS₂的制备及其储锌性能研究[J]. *无机材料学报*, 2023, **38**(1): 79–86. [Li T, Cao P F, Hu L T, et al. NH₄⁺ assisted interlayer-expansion of MoS₂: Preparation and its zinc storage performance[J]. *J Inorg Mater*, 2023, **38**(1): 79–86.]
- [26] Lee S J, Son Y S, Choi J H, et al. Morphology and catalytic performance of MoS₂ hydrothermally synthesized at various pH values[J]. *Catalysts*, 2021, **11**(10): 1229.
- [27] Hu W H, Han G Q, Dai F N, et al. Effect of pH on the growth of MoS₂ (002) plane and electrocatalytic activity for HER[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(1): 294–299.
- [28] Zhang H P, Lin H F, Zheng Y, et al. The catalytic activity and chemical structure of nano MoS₂ synthesized in a controlled environment[J]. *React Chem Eng*, 2016, **1**(2): 165–175.
- [29] Yusuf B, Hashim M R, Halim M M. The role of pH solution in depositing MoO₃ film by spray pyrolysis as hole selective contact on silicon-based heterojunction devices[J]. *Results Phys*, 2023, **45**: 106229.
- [30] Shang X, Hu W H, Li X, et al. Oriented stacking along vertical (002) planes of MoS₂: A novel assembling style to enhance activity for hydrogen evolution[J]. *Elec trochim Acta*, 2017, **224**: 25–31.
- [31] Van Nguyen T, Tekalgne M, Nguyen T P, et al. Control of the morphologies of molybdenum disulfide for hydrogen evolution reaction[J]. *Int J Energy Res*, 2022, **46**(8): 11479–11491.
- [32] Xiao X, Wang Y H, Cui B W, et al. Preparation of MoS₂ nanoflowers with rich active sites as an efficient adsorbent for aqueous organic dyes[J]. *New J Chem*, 2020, **44**(11): 4558–4567.
- [33] Sun T H, Li Z P, Liu X H, et al. Facile construction of 3D graphene/MoS₂ composites as advanced electrode materials for supercapacitors[J]. *J Power Sources*, 2016, **331**: 180–188.

- [34] Hou S Y, Lian Y, Xu Z Y, et al. Construction of ball-flower like NiS₂@MoS₂ composite for high performance supercapacitors[J]. *Electrochim Acta*, 2020, **330**: 135208.
- [35] An T C, Wang Y, Tang J, et al. Interlaced NiS₂-MoS₂ nanoflake-nanowires as efficient hydrogen evolution electrocatalysts in basic solutions[J]. *J Mater Chem A*, 2016, **4**(35): 13439–13443.
- [36] Xie J F, Zhang H, Li S, et al. Defect - rich MoS₂ ultra-thin nanosheets with additional active edge sites for enhanced electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Adv Mater*, 2013, **25**(40): 5807–5813.
- [37] 郑欢, 高玮, 刘泽邦, 等. 氮掺杂的有序介孔碳负载钴纳米颗粒用于脂肪酰胺的催化加氢 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(3): 208–214. [Zheng H, Gao W, Liu Z B, et al. Nitrogen-doped ordered mesoporous carbon supported Co nanoparticles catalyzed hydrogenation of aliphatic amides[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(3): 208–214.]
- [38] 张炜, 王金鼎, 张金玉, 等. 镍基催化剂上 2-甲基呋喃气相加氢: 载体的影响 [J]. *分子催化*, 2024, **38**(4): 331–341. [Zhang W, Wang J D, Zhang J Y, et al. 2-Methylfuran vapor-phase hydrogenation on nickel-based catalysts: The effect of support[J]. *J Mol Catal (China)*, 2024, **38**(4): 331–341.]
- [39] 何东城, 李腾, 柳淑娟, 等. 1,10-菲啰啉修饰 Cu/Al₂O₃ 催化肉桂醛羰基高效选择性加氢 [J]. *分子催化*, 2023, **37**(3): 213–224. [He D C, Li T, Liu S J, et al. N-ligand regulated heterogenous copper catalyst for selective hydrogenation of cinnamal-dehyde[J]. *J Mol Catal (China)*, 2023, **37**(3): 213–224.]
- [40] 李贵贤, 田涛, 张琪, 等. 纳米催化剂在 CO₂ 加氢制甲醇中的研究进展 [J]. *分子催化*, 2022, **36**(2): 190–198. [Li G X, Tian T, Zhang Q, et al. Recent advances of nano-materials in hydrogenation of CO₂ to methanol[J]. *J Mol Catal (China)*, 2022, **36**(2): 190–198.]

Investigating the Effect of MoS₂ Hydrothermal Synthesis Factors on CO₂ Hydrogenation to Methanol

WEN Changhong¹, DING Mingshan², LIU Na¹, HUANG Xueli¹, HUANG He^{1*}

(1. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Engineering Research Center of Northwest Energy Carbon Neutrality, School of Chemistry Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 2. Xinjiang Tianyu Coal Chemical Group Co., Ltd., Turpan 838000, China)

Abstract: The activity of MoS₂ as an excellent catalyst for the catalytic hydrogenation of CO₂ to methanol is influenced by the catalyst structure. The preparation of structurally controllable MoS₂ nanosheets was conducted via the hydrothermal method. The impact of varying the Mo/S molar ratio, the pH of the precursor solution and the duration of the precursor growth phase on the structure and properties of the MoS₂ nanosheets was examined. The MoS₂ nanosheets were characterized using XRD, SEM, BET analysis and XPS, and the catalytic activity in the CO₂ hydrogenation to methanol reaction was investigated. The results showed that the prepared MoS₂ catalysts with clear layered structure and high crystallinity at Mo/S molar ratio of 1/4, precursor solution pH of 1.4 and precursor growth time of 12 h exhibited the best catalytic activity for CO₂ hydrogenation to methanol, with a CO₂ conversion of 4.35% and a methanol selectivity of 59.93%. This work provides an experimental basis and theoretical foundation for the design and research of related catalyst materials.

Key words: MoS₂; hydrothermal process; CO₂ hydrogenation; methanol