高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
研究论文

用于二氧化碳加氢制甲醇的改性二硫化钼催化剂

程耀扬[1]，林伟志[1]，乐　宇[1]，李松涛[2]，李如金[2]，康金灿[1]
（1. 厦门大学化学化工学院，醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室，厦门 361005；
2. 中海石油化学股份有限公司，北京 100029）

摘要　考察了不同钼源、硫源和水热条件对二硫化钼催化剂性能的影响. 结果显示，以四水合钼酸铵作钼源，硫脲作硫源，水热温度为190 ℃时其催化性能最优，CO_2转化率为13.7%，CH_3OH选择性为82.0%. 对二硫化钼催化剂进行改性发现，Zn的引入可提高CO_2加氢性能，1%Zn/MoS_2催化剂具有最优催化性能，CO_2转化率为14.8%，CH_3OH选择性为90.5%. 该催化剂在150 h内CO_2转化率相对稳定，CH_3OH选择性随反应进行逐渐提升并趋于稳定. 催化剂表征结果表明，水热法合成的二硫化钼催化剂平均层数为5.5层，层数较少；而Zn的引入既增强了催化剂活化H_2的能力，提高了CO_2转化率，又增加了硫空位数量，有利于甲醇的选择性生成.

关键词　二氧化碳加氢；甲醇合成；二硫化钼催化剂；锌改性
中图分类号　O643；TQ032　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20250307

Modified Molybdenum Disulfide Catalyst for Hydrogenation of Carbon Dioxide to Methanol

CHENG Yaoyang[1], LIN Weizhi[1], LE Yu[1], LI Songtao[2], LI Rujin[2], KANG Jincan[1*]
(*1. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen* 361005, *China*;
2. China BlueChemical Ltd., Beijing 100029, *China*)

Abstract　In this paper, we reported a comprehensive study on MoS_2-based catalysts and their modification for this reaction. First, the effects of different Mo and S precursors as well as hydrothermal conditions on catalytic performance were systematically screened. The optimal catalyst prepared from ammonium tetramolybdate and thiourea at 190 °C delivered a CO_2 conversion of 13.7% with an exceptional CH_3OH selectivity of 82.0%. Subsequent modification revealed that the introduction of Zn significantly boosts CO_2 hydrogenation activity. The 1%Zn/MoS_2 catalyst exhibited the best performance, achieving CO_2 conversion of 14.8% and CH_3OH selectivity of 90.5%. Over 150 h on-stream, the CO_2 conversion remained stable, while CH_3OH selectivity gradually increased and then plateaued. Characterization results showed that the hydrothermally synthesized MoS_2 possessed an average layer number of *ca.* 5.5, indicative of few-layered nanosheets. The incorporation of Zn not only enhanced H_2 activation, thereby raising CO_2 conversion, but also generated additional sulfur vacancies that are beneficial for the methanol formation. These findings provide crucial guidance for the rational design of robust catalysts with simultaneously high activity, selectivity and stability for conversion of CO_2 to methanol.

Keywords　Carbon dioxide hydrogenation; Methanol synthesis; Molybdenum disulfide catalyst; Modified by Zn

收稿日期：2025-10-21. 网络首发日期：2025-12-11.
联系人简介：康金灿，男，博士，高级工程师，主要从事碳一化学和能源催化方面的研究. E-mail: kangjc@xmu.edu.cn
基金项目：国家重点研发计划项目(批准号：2023YFB4103103)和国家自然科学基金(批准号：22372136, 22172123)资助.
Supported by the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFB4103103) and the National Natural Science Foundation of China(Nos.22372136, 22172123).

化石燃料等不可再生资源的大规模使用导致大量二氧化碳排放，加剧了温室效应，引发海洋酸化、海平面上升等生态环境问题．为了应对这一挑战，我国于2020年正式提出“碳达峰、碳中和”战略目标．在此背景下，发展碳捕集、利用与封存技术显得尤为重要．该技术不仅能有效降低大气中的CO_2浓度，减缓温室效应，还可实现碳资源利用，是推动未来可持续发展的重要技术路径之一[1]．

将CO_2耦合绿氢转化为甲醇意义重大．我国甲醇年需求近1亿吨，此举不仅能实现CO_2的大规模资源化利用，更能驱动传统化工走向绿色低碳．开发性能优异的CO_2加氢制甲醇催化剂是推动其产业化规模生产的关键．目前报道较多的催化剂包括Cu基、金属氧化物、Pd基催化剂等[2~11]．铜基催化剂因其具有高活性和价廉易得的特点被广泛研究，但由于逆水煤气变换(RWGS)的存在，产物中会生成大量CO，造成甲醇选择性偏低，且由于Cu物种易团聚烧结的特性，造成催化剂稳定性较差．金属氧化物催化剂适用于较高的反应温度，但普遍面临转化率较低、活性组分烧结及热稳定性不足等挑战．贵金属Pd基催化剂在反应条件下，Pd纳米颗粒易发生迁移和团聚，导致活性表面积减小，催化性能下降．在热力学有利的低温反应区间，如何提升催化剂的活性、选择性和稳定性仍极具挑战．

近年来，研究人员报道了一种具有硫空位的二硫化钼(MoS_2)催化剂，能有效提升甲醇选择性和稳定性．2021年，王野课题组和邓德会课题组[12]报道了具有丰富硫空位的少层MoS_2催化剂，其在低温(180 ℃)下具有94.3%的甲醇选择性和12.5%的CO_2转化率，优于工业$Cu/ZnO/Al_2O_3$催化剂，且可稳定运行3000 h．2022年，Zeng等[13]报道了一种空心的、边缘被ZnS微晶限制的类单层MoS_2催化剂(h-MoS_2/ZnS)，其在260 ℃、5 MPa、空速15000 h^{-1}条件下，CO_2转化率达9.0%，甲醇选择性为67.3%．2023年，Zhou等[14]设计了一种具有类富勒烯结构的、含原子Cu的介孔SiO_2包覆的MoS_2催化剂，选择性地暴露更多面内硫空位，促进了甲醇的生成，CO_2转化率为12.7%，甲醇选择性为72.5%．其它金属(如Pt，Ga，Cd等)负载于二硫化钼可强化加氢反应进程[15~17]；K金属可提高甲醇选择性[18]，In的引入可提高甲醇选择性且具有良好稳定性[19]．综上，硫化钼催化剂能在较低反应温度下催化CO_2加氢制甲醇反应，且有效避免RWGS反应的发生，获得较高甲醇选择性．然而，尽管通过精细调控MoS_2催化剂的微观结构可优化CO_2加氢制甲醇性能，但甲醇的选择性普遍维持在70%左右，仅极少量研究获得相对较高的甲醇选择性，总体上，所报道MoS_2催化剂的CO_2加氢活性和甲醇的产率不高；另一方面，多数研究采用复杂或苛刻的合成方法来制备MoS_2，导致合成成本较高或难以进一步实际应用．因此，简单、低成本合成硫化钼催化剂，并实现高转化率、高选择性合成甲醇是硫化钼催化剂研究的关键挑战．

二硫化钼的合成方法主要包括机械剥离法[20]、超声剥离法[21]、高温水热法[5]、锂离子插层法[22]和化学气相沉积法(CVD)[23]等．其中，水热法制备工艺简单、成本低、易于制备不同形貌和结构的MoS_2．因此，本文采用水热法制备MoS_2催化剂，通过等体积浸渍法合成金属负载MoS_2催化剂，并于固定床中测试其CO_2加氢制甲醇的催化性能，同时表征了催化剂的构效关系．

1 实验部分

1.1 试 剂

四水合钼酸铵[$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$]、二水合钼酸钠($Na_2MoO_4\cdot2H_2O$)、六水合硝酸锌[$Zn(NO_3)_4\cdot2H_2O$]、氧化钼(MoO)、硫代乙酰胺($C_2H_5NS$)和硫氰化钾(KSCN)，均为分析纯，购自国药集团化学试剂有限公司；硫脲(C_2H_5NS，纯度99.99%)购自上海吉至生化科技有限公司；去离子水(电导率：0.01 μS/cm)．

1.2 催化剂的制备

采用水热合成法制备二硫化钼催化剂[24]，以钼/硫摩尔比1∶2为例，具体制备方法如下：首先，将13.9 g四水合钼酸铵和12.0 g硫脲加入100 mL去离子水中，室温下搅拌1 h，得到浅蓝色澄清溶液．然后，将得到的澄清溶液转移至聚四氟乙烯内胆中，随后将内胆装入高压反应釜中．将反应釜置于190 ℃烘箱中晶化20 h．待反应釜完全冷却后，在9000 r/min下进行离心分离得到固体，用去离子水和乙醇分别洗涤4次，于80 ℃真空干燥10 h．将干燥后的黑色固体置于研钵中研磨5 min，在流动氮气气氛中，以4 ℃/min的速率升温至400 ℃并焙烧4 h，得到黑色固体粉末，记为MoS_2．

采用等体积浸渍法制备金属负载型二硫化钼催化剂[25]，使用金属硝酸盐进行等体积浸渍，以1%（质量分数）Zn负载为例，具体制备方法如下：首先，将0.0457 g六水合硝酸锌和1 mL纯水加入烧杯中，于室温下搅拌至溶液澄清，完全溶解．将1 g水热合成的MoS_2加入另一烧杯中，随后将上述金属硝酸盐溶液逐滴加入盛有MoS_2粉末的烧杯中，边滴加边搅拌，搅至糊状；然后，将烧杯转移至超声清洗器中超声1 h，然后于80 ℃真空干燥过夜．将干燥后的黑色固体置于研钵中研磨5 min，在流动氮气气氛中，以4 ℃/min的速率升温至400 ℃并焙烧4 h，得到黑色固体粉末，记为1%Zn/MoS_2.

对负载型二硫化钼催化剂进行不同钼/硫比和不同负载金属种类及含量的调变时，仅需改变钼源和硫源的投料量及负载金属种类以及投料量即可．

1.3 催化剂的表征

采用日本理学株式会社Rigaku Ultima IV型转靶X射线衍射仪（XRD）对样品进行测试，2θ=10°~90°，扫描速率为10 °/min，电压40 kV，电流30 mA，使用XRD分析软件Jade6.0对测试样品进行分析．

H_2-D_2同位素交换实验在Micromeritics Auto Chem II 2920全自动吸附仪上进行测试，并通过Pfeiffer Vacuum ThermoStar GSD 301多通道质谱仪检测信号．具体操作如下：（1）将催化剂置于研钵中研磨5 min，用压片机对其进行压片，将片状样品破碎后过筛30~60目；（2）将0.2 g大小为30~60目的催化剂装入U型管中，在300 ℃下采用N_2气吹扫1 h，对催化剂进行除水；（3）通入还原气（10%H_2+90%N_2）在300 ℃下还原2 h．还原完成后，待反应炉降温至220 ℃，关闭还原气，通入H_2气吹扫，直至质谱仪基线平稳；（4）待基线稳定后，采集质谱信号，并将定量环中的D_2通过H_2带入反应管中．于220 ℃反应温度下，H_2在催化剂表面解离成H^*物种，并与D_2发生交换反应生成HD气体，每个催化剂D_2脉冲5次．在计算H_2-D_2交换速率时，取5次HD气体峰面积（m/z=3）的质谱信号的平均值来计算催化剂H_2-D_2交换能力，以研究催化剂解离活化H_2的能力．

Micromeritics Auto Chem II 2920全自动吸附仪：美国麦克默瑞提克公司．Pfeiffer Vacuum ThermoStar GSD 301多通道质谱仪：德国普发公司．GC2014气相色谱仪：上海锐敏仪器有限公司．X射线光电子能谱（XPS）分析在美国Thermo Fisher公司Thermo Scientific ESCALAB Xi+型光电子能谱仪上进行，Al $K\alpha$作为X射线辐射源，以C_{1s}结合能284.6 eV为标准来校正荷电子效应．

使用日本电子株式会社JEOL JEM-F200透射电子显微镜（TEM）对催化剂样品进行表征分析，操作电压设置为200 kV.

电子顺磁共振（EPR）表征在德国布鲁克公司Bruker EMXplus-9.5/12仪器上进行，测试条件如下：仪器温度为100 K，工作频率为X波段，微波频率为9.32 GHz，微波功率为10 mW，功率衰减为20.0 dB．仪器标样信号校准物质为苯自由基络合物（BDPA）．

1.4 催化反应评价

将0.5 g催化剂装入下端铺有石英棉的反应管中，将石英玻璃反应管装入不锈钢固定床反应器中．通入还原气（10%H_2+90%N_2），流速设为50 mL/min，启动反应炉升温程序，通过5 ℃/min的速率升温至300 ℃，还原时间为4 h，随后自然冷却至室温．向催化剂评价装置中通入反应原料气（4%Ar+72%H_2+24%CO_2）并增压至反应所需压力，待装置压力稳定后，将反应原料气流速设为所需值．启动反应炉升温程序，升温至所需反应温度后保持恒定．运行GC2014气相色谱仪开始采集，对产物和未反应原料进行分析，计算催化反应性能．

2 结果与讨论

2.1 不同钼源、硫源制备的二硫化钼催化剂性能

分别以四水合钼酸铵、二水合钼酸钠、氧化钼作为钼源，硫脲、硫代乙酰胺、硫氰化钾作为硫源，考察了不同合成原料、190 ℃下水热20 h制备的MoS_2催化剂的CO_2加氢反应性能，以四水合钼酸铵和硫脲合成的催化剂命名为MoS_2-AT；以二水合钼酸钠和硫代乙酰胺合成的催化剂命名为MoS_2-ST；以二水合钼酸钠和硫脲合成的催化剂命名为MoS_2-SMT；以三氧化钼和硫氰化钾合成的催化剂命名为

MoS_2-MP. 由表1中催化性能评价结果可知，MoS_2-AT催化剂上CO_2转化率超过10%，而另外3种催化剂的CO_2转化率低于10%；4种催化剂上CH_3OH的选择性相近，均在80%~90%之间. 综合甲醇收率，MoS_2-AT催化剂最高. 下面以四水合钼酸铵为钼源、硫脲为硫源合成的MoS_2催化剂为例展开研究.

Table 1　Catalytic performances of MoS_2 catalysts synthesized by different molybdenum and sulfur sources for CO_2 hydrogenation*

Catalyst	CO_2 conv.(%)	Selectivity(%)			
		CO	CH_3OH	CH_4	Other
MoS_2-AT	12.3	9.9	83.7	6.0	0.4
MoS_2-ST	7.5	11.3	84.5	3.9	0.3
MoS_2-SMT	8.5	14.8	82.3	2.2	0.7
MoS_2-MP	8.7	9.8	87.5	2.5	0.2

* Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; gas hourly space velocity(GHSV)=3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; time on stream=6 h.

2.2　不同水热温度制备的二硫化钼催化剂性能

MoS_2的结构与形貌尺寸对其理化性质有显著影响，这些特征决定了其在实际应用中的性能[26]. 通过调整水热温度制备了一系列MoS_2催化剂，并将其标记为MoS_2-*T*(其中*T*代表水热温度)，并考察了这一系列催化剂CO_2加氢制甲醇的催化性能，结果列于表2. 可见，随着水热温度升高，CO_2转化率呈先升高而后下降的趋势，当水热温度为190 ℃时，CO_2转化率达到最高，为13.7%；对比CH_3OH选择性可以发现，不同水热温度下合成的MoS_2催化剂的CH_3OH选择性相近，均在80%左右. 可见，190 ℃为水热合成的最适宜温度. 在后续研究中，采用此条件合成的MoS_2催化剂为例展开研究.

Table 2　Catalytic performances of MoS_2 catalysts synthesized under different hydrothermal temperatures for CO_2 hydrogenation*

Catalyst	CO_2 conv.(%)	Selectivity(%)			
		CO	CH_3OH	CH_4	Other
MoS_2-180	12.3	9.9	83.7	6.0	0.4
MoS_2-190	13.7	8.5	82.0	9.0	0.5
MoS_2-200	13.0	9.7	83.3	6.6	0.4
MoS_2-210	11.4	6.9	79.9	12.8	0.4
MoS_2-220	11.5	7.3	82.1	10.1	0.5

* Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; GHSV=3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; time on stream=6 h.

2.3　金属改性二硫化钼的催化性能

为了进一步提高催化活性，对MoS_2进行负载金属改性，研究了金属助剂对MoS_2催化剂结构和CO_2加氢制甲醇反应性能的影响.

2.3.1　不同金属负载二硫化钼催化剂的催化性能　利用水热合成法合成MoS_2，并通过等体积浸渍法负载金属，包括Cu，In，Zn，K，Pt，Ga，Cd 7种金属，负载含量为1%(质量分数)，催化剂命名为1%X/MoS_2(X为负载的对应金属). 表3列出了不同金属负载二硫化钼催化剂的CO_2加氢制甲醇催化性

Table 3　Catalytic performances of 1%X/MoS_2 catalysts for CO_2 hydrogenation*

Catalyst	CO_2 conv.(%)	Selectivity(%)			
		CO	CH_3OH	CH_4	Other
MoS_2	13.7	8.5	82.0	9.0	0.5
1%Cu/MoS_2	12.2	12.9	81.2	5.0	0.9
1%In/MoS_2	12.1	3.9	90.3	5.5	0.3
1%Zn/MoS_2	14.8	5.0	90.5	4.0	0.5
1%K/MoS_2	14.1	13.2	80.0	6.4	0.4
1%Pt/MoS_2	17.8	35.6	57.2	6.9	0.3
1%Ga/MoS_2	12.9	3.9	88.9	6.0	1.2
1%Cd/MoS_2	13.6	4.1	87.9	7.4	0.6

* Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; GHSV=3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; time on stream=6 h.

能，可以看出，当引入Cu时，CO_2转化率和甲醇选择性均有所下降；引入In，Ga，Cd时，甲醇选择性均有提高，但CO_2转化率均有不同程度的下降；引入K时，CO_2转化率提升并不明显，甲醇选择性略有下降；引入Pt时，转化率提升明显，但产物CO增多，甲醇选择性下降；当负载Zn时，CO_2转化率由13.7%提升至14.8%，且甲醇选择性也由82.0%提升至90.5%.

2.3.2 不同金属负载二硫化钼催化剂的表征 由图1可知，7种金属改性的二硫化钼催化剂均在2θ=14.0°，33.7°，39.5°和58.9°处出现MoS_2的衍射峰（PDF# 75-1539），对应（002），（101），（103），（110）晶面[27]，且均未出现对应金属的衍射峰，推测是因为金属负载量较低，低于XRD检测限. 在1%Cu/MoS_2的XRD谱图中，在2θ=26.1°处出现MoO_2的微弱衍射峰，推测在合成过程中部分Mo被氧化.

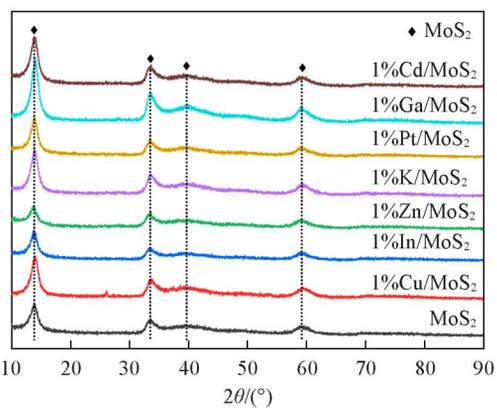


Fig. 1 XRD patterns of MoS_2 and modified MoS_2

采用电子顺磁共振（EPR）表征还原处理后的金属负载二硫化钼催化剂（图2），分析催化剂的硫空位（Sv）. 以1%Pt/MoS_2，1%Cu/MoS_2，1%In/MoS_2，MoS_2，1%Zn/MoS_2为例.

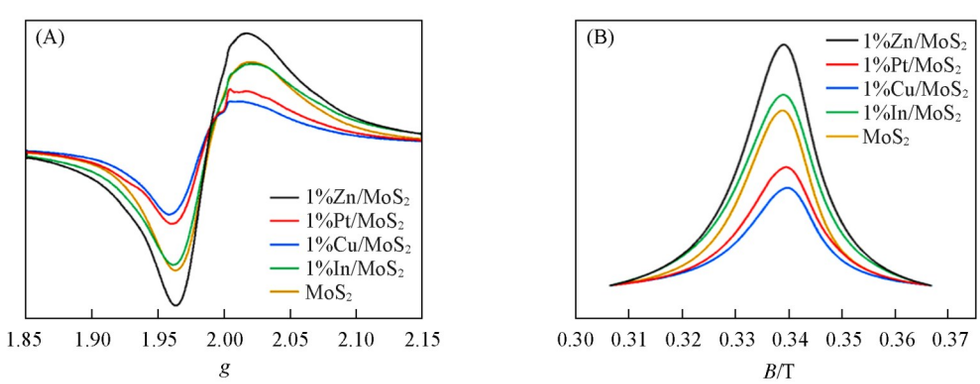


Fig. 2 EPR spectra of MoS_2 and modified MoS_2

(A) EPR spectra of MoS_2 and modified MoS_2. (B) The corresponding EPR absorption spectra derived from (A) through numerical integration and g-to-B axis conversion, where the peak areas were employed to semi-quantitatively evaluate the relative oxygen vacancy concentrations.

在EPR图谱中，g=2.003对应催化剂硫空位[28]. 由图2（A）可知，负载Pt，Cu，In后，催化剂硫空位浓度相较于MoS_2均有所下降，推测金属的引入占据了部分硫空位，这与1%Pt/MoS_2，1%Cu/MoS_2，1%In/MoS_2催化性能不理想的结果一致. 当负载1%Zn时，硫空位浓度有所增加，这可能是由于Zn的负载促进了ZnS的生成，从而导致硫空位数目增多. 进一步对各样品的EPR信号进行半定量分析. 将吸收谱的横轴由g值转换为磁场强度（B），对原始EPR谱进行数值积分得到相应的吸收谱，其积分面积与未成对电子数目（即缺陷相关自旋中心）成正比. 从图2（B）可以看出，相较于其它样品，1%Zn/MoS_2催化剂的吸收峰最强，进一步表明其Sv浓度最高，对应于1%Zn/MoS_2催化剂上CO_2转化率和甲醇选择性均为最高的实验结果.

采用H_2-D_2同位素交换表征还原处理后的不同金属负载MoS_2催化剂，通过H_2-D_2在MoS_2表面生成HD产物的能力研究不同金属负载二硫化钼活化H_2的能力，可知催化剂活化H_2的能力与HD的生成速率成正相关[29].

图3为MoS_2，1%Pt/MoS_2，1%Cu/MoS_2，1%In/MoS_2，1%Zn/MoS_2的H_2-D_2交换实验HD的生成速率对比图. 可以看出，负载Pt，Cu，Zn或In金属后，相较于MoS_2本身均提高了催化剂活化H_2的能力. 相对而言，1%Pt/MoS_2和1%In/MoS_2的HD生成速率较高，活化H_2的能力较强；而1%Zn/MoS_2的HD生成速率较

低. 在CO_2加氢制甲醇反应中，催化剂活化H_2能力过强将导致CO_2过度加氢，进而生成CH_4[4]，造成甲醇选择性下降. 可见，相比于MoS_2催化剂，1%Zn/MoS_2催化剂适当提高了H_2活化能力，因此可提高CO_2转化率，但并未提高CH_4副产物的选择性.

2.4 不同锌含量对二硫化钼催化剂性能的影响

2.4.1 不同含量Zn改性MoS_2催化剂的催化性能 进一步探究了Zn的含量对Zn/MoS_2催化剂的CO_2加氢制甲醇反应性能的影响. 表4列出了不同Zn负载含量二硫化钼催化剂CO_2加氢制甲醇催化性能的数据，催化剂记为xZn/MoS_2(x为Zn的质量分数). 由表中数据可知，随着Zn负载量的增大，CO_2转化率和CH_3OH选择性均呈先升高后降低的火山型分布趋势. 负载1%Zn时，CO_2转化率由13.7%提升至14.8%，CH_3OH选择性也由82.0%提升至90.5%，催化性能最优. 另一方面，相较于未负载Zn的MoS_2催化剂，负载金属Zn后，CH_4选择性均下降，CH_3OH选择性均有提升，证明MoS_2上Zn的存在通过抑制其过度加氢生成CH_4，进而促进CO_2加氢生成甲醇.

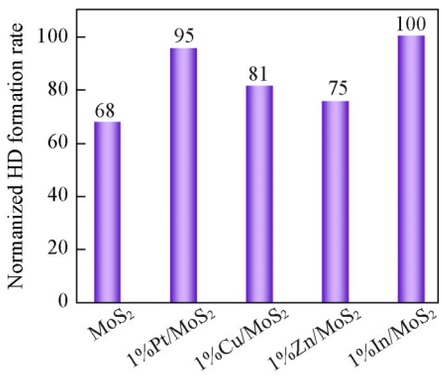


Fig. 3 Normalized HD formation rate of MoS_2 and modified MoS_2

Table 4 Catalytic performances of xZn/MoS_2 catalysts on CO_2 hydrogenation*

Catalyst	CO_2 conv.(%)	Selectivity(%)			
		CO	CH_3OH	CH_4	Other
MoS_2	13.7	8.5	82.0	9.0	0.5
0.5%Zn/MoS_2	13.9	5.5	88.1	5.8	0.6
1%Zn/MoS_2	14.8	5.0	90.5	4.0	0.5
2%Zn/MoS_2	13.7	5.5	91.2	3.0	0.3
3%Zn/MoS_2	12.8	5.1	89.7	4.8	0.4
4%Zn/MoS_2	11.6	6.2	88.9	4.5	0.4

* Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; GHSV=3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; time on stream=6 h.

2.4.2 不同含量Zn改性MoS_2催化剂的表征 采用EPR表征了还原处理后不同Zn含量改性的MoS_2催化剂，表征了催化剂硫空位，结果如图4所示. 由图4(A)和(B)表征结果可知，相较于未负载MoS_2，负载1%Zn催化剂硫空位有所增多，证明1%Zn的负载使MoS_2中的S原子与Zn结合生成了ZnS，使硫空位数量变多，对应CO_2加氢制甲醇催化性能的提升. 而当Zn负载含量由1%继续增加至4%时，硫空位数量逐渐递减，这可能是因为ZnS大量生成形成聚集现象，并覆盖在MoS_2催化剂表面，降低了催化剂表面的硫空位，从而降低催化剂的反应活性. 进一步对各样品的EPR信号进行标准化半定量分析，通过对图4(B)的吸收谱主峰进行拟合获得峰面积. 吸收峰面积与未成对电子的数量(即硫空位相关的自旋中心)成正比，因此可用于表征硫空位的相对丰度. 将各样品的峰面积以峰面积最大的样品为基准进行归一化处理[图4(C)]，然后将所得硫空位的相对浓度与各样品对应的时空产率(STY)进行关联[图4(D)]，建立硫空位数量与催化性能之间的定量关联. 通过图4的EPR数据可知，1%Zn/MoS_2的硫空位相对含量最多，且其硫空位浓度与甲醇的时空产率呈一定的线性关系，即硫空位浓度相对越多，甲醇的时空产率越高.

采用TEM表征还原处理后的MoS_2催化剂，探究MoS_2还原处理后的形貌、层数和层间距等参数. 由图5(A)可知，MoS_2整体形貌呈现层状结构，且不同区域层数厚薄不均. 由图5(B)~(D)可见，MoS_2呈清晰层状结构，其中一条弯曲实线对应MoS_2一个层数. 由TEM照片可知，MoS_2层数均在3~7层之间，经Digital Micrograph软件测量，MoS_2层间距为0.62 nm，对应MoS_2的(002)晶面[图5(D)插图][30].

探究了水热法合成的MoS_2催化剂平均层数，选取50张以上TEM照片对MoS_2层数进行统计分析，结果如图6所示.

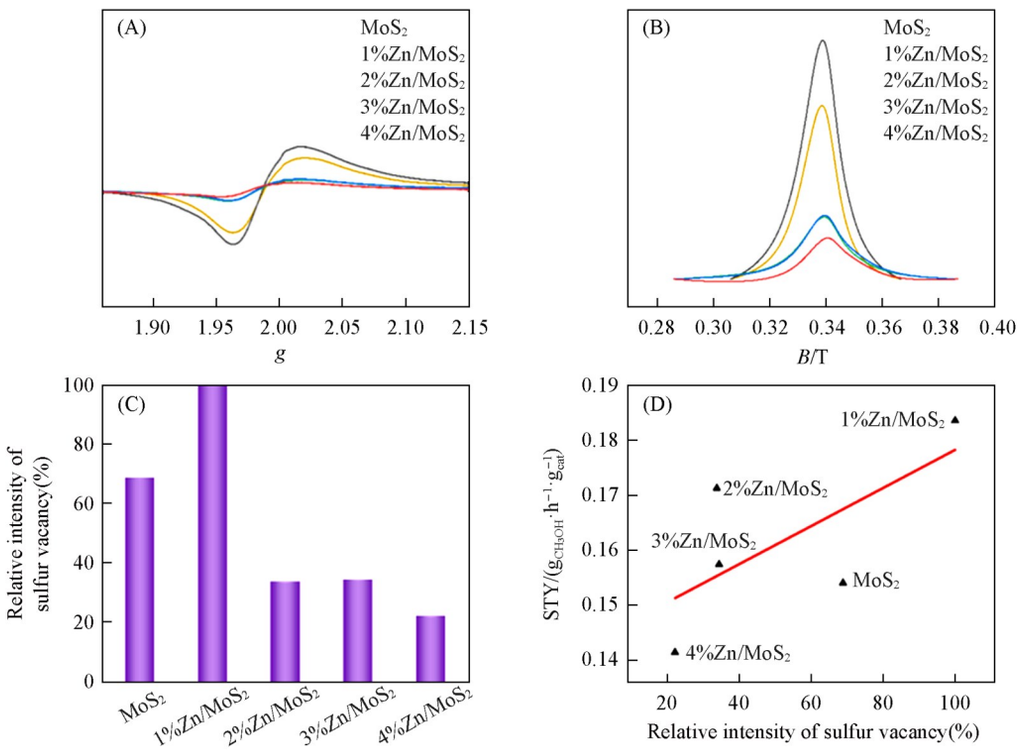


Fig. 4　EPR spectra of MoS_2 modified by Zn

(A) EPR spectra of MoS_2 modified with different Zn loadings. (B) Corresponding EPR absorption spectra derived from (A) through numerical integration and g-to-B axis conversion, where the peak areas were employed to semi-quantitatively evaluate the relative oxygen vacancy concentrations. (C) Semi-quantitative comparison of relative sulfur vacancy concentrations normalized to the sample with the highest vacancy density. (D) Linear correlation between STY of methanol and the relative sulfur vacancy concentration of catalyst.

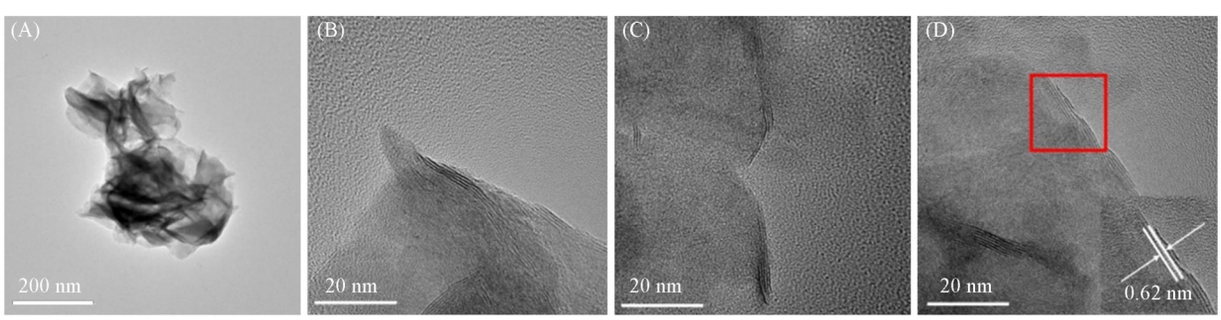


Fig. 5　TEM images of the reduced MoS_2 catalyst

在CO_2加氢制甲醇反应中，面内硫空位作为活性中心，MoS_2层数越少，暴露出的面内硫空位越多，因而越有利于反应的进行[4]. 由MoS_2层数的统计结果得知，水热法合成的MoS_2平均层数为5.5层，层数较少，对应催化剂的活性较好.

采用TEM表征还原处理后的2%Zn/MoS_2催化剂(Zn负载量为1%时，负载量较少，Zn高度分散，未观察到明显的金属颗粒，因此选择2%Zn/MoS_2催化剂进行研究)，结果如图7所示.

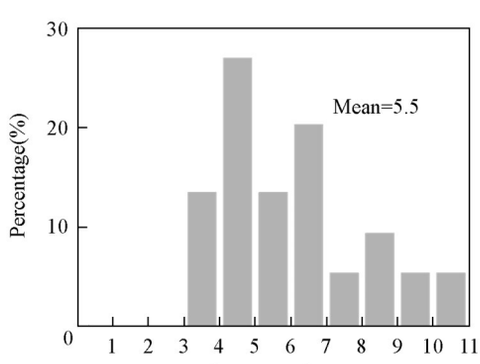


Fig. 6　Layer number statistics of MoS_2 from TEM images

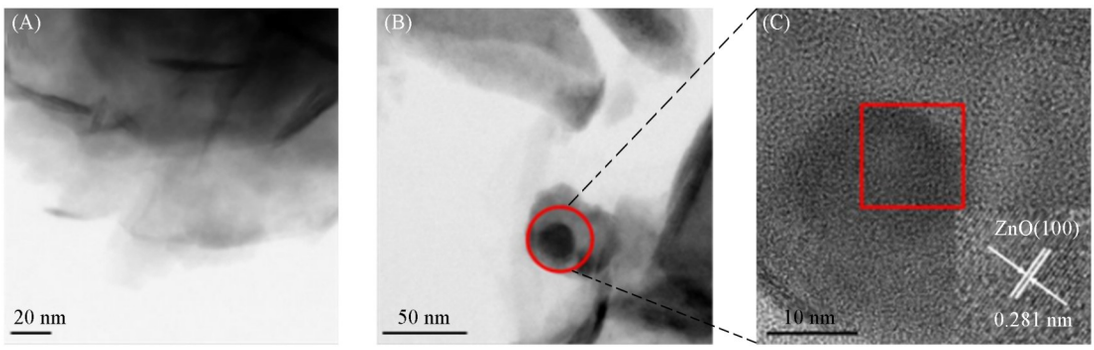


Fig. 7　TEM images of the reduced 2%Zn/MoS_2 catalyst

由图7(A)可知，2%Zn/MoS_2催化剂颗粒边缘存在明显的层状结构，且层数较少．在图7(B)中，在2%Zn/MoS_2催化剂颗粒边缘观察到明显的金属颗粒(图中圆圈标记处)．对该区域切换更高倍数观察[图7(C)]，可见，该金属颗粒晶格条纹清晰，经Digital Micrograph软件测得晶格条纹间距为0.281 nm，对应ZnO的(100)晶面[图7(C)插图][31]．

图8(A)和(B)~(F)分别为2%Zn/MoS_2催化剂的暗场扫描透射电子显微镜(STEM)照片和能量色散谱(EDS) mapping图．在图8(C)和(D)中观察到Mo元素和S元素呈均匀分布，证明结晶良好的MoS_2的存在．由图8(B)和(E)可知，Zn元素和O元素呈均匀分布，证明中心区域为ZnO，与图7(C)中晶格条纹对应ZnO的结果相一致．

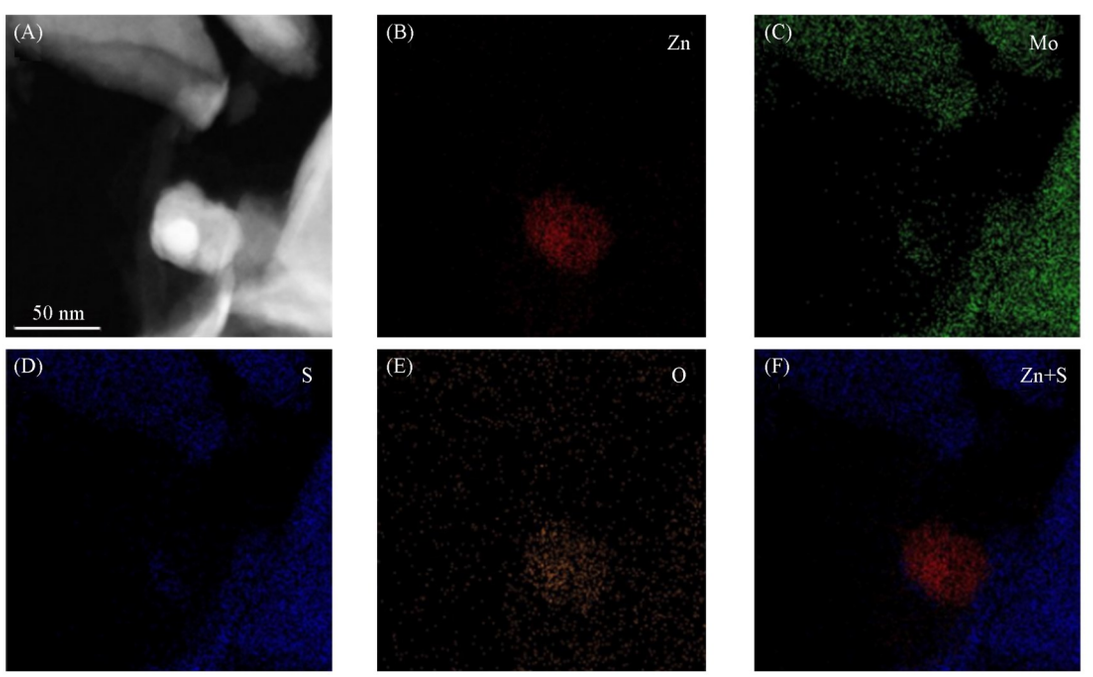


Fig. 8　STEM image(A) and EDS elemental mapping images of Zn(B), Mo(C), S(D), O(E) and Zn+S(F) of reduced 2%Zn/MoS_2 catalyst

采用XPS表征Zn负载前后的MoS_2催化剂，探究催化剂的元素组成和化学价态，结果如图9所示．由图9(A)可知，在1%Zn/MoS_2和MoS_2的XPS总谱图中，均存在Mo_{3d}，S_{2p}和O_{1s}轨道的峰型，证明催化剂中Mo^{4+}和S^{2-}的存在[32]，同时存在Zn_{2p}轨道的峰型，证明催化剂中Zn^{2+}的存在；如图9(B)所示，Zn_{2p} XPS光谱中存在$Zn_{2p_{1/2}}$，$Zn_{2p_{3/2}}$ 2个自旋轨道峰，对应的结合能分别为1045.57和1022.52 eV，证明Zn^{2+}的存在；如图9(C)所示，1%Zn/MoS_2的Mo_{3d} XPS光谱中存在两组$Mo_{3d_{3/2}}$，$Mo_{3d_{5/2}}$自旋轨道峰，对应的结合能分别为236.10和233.05，232.78和229.65 eV，分别归因于Mo^{6+}和Mo^{4+}．MoS_2的Mo_{3d}光谱也存在两组

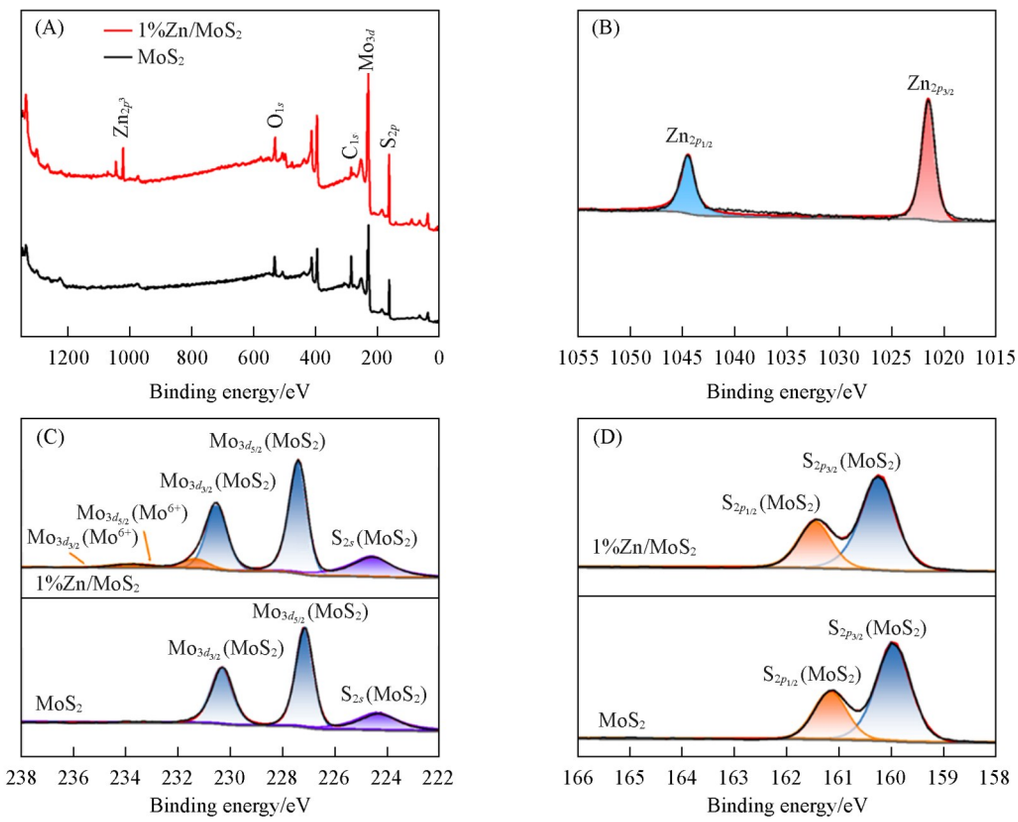


Fig. 9　XPS spectra of MoS_2 and 1%Zn/MoS_2 catalysts

(A) Survey; (B) Zn; (C) Mo; (D) S.

$Mo_{3d_{3/2}}$, $Mo_{3d_{5/2}}$自旋轨道峰，对应的结合能分别为236.26和233.21 eV. 掺杂Zn后可以发现，Mo_{3d}轨道向低结合能偏移，这是由于Sv的形成导致的Mo价态降低所致[33]. 同时观察到1%Zn/MoS_2的S_{2p} XPS光谱存在2个$S_{2p_{1/2}}$, $S_{2p_{3/2}}$自旋轨道峰，对应的结合能分别为163.6和162.42 eV，归因于表面低配位的S^{2-}和金属-硫键. MoS_2的S_{2p}光谱对应的结合能为163.95和162.76 eV. Zn掺杂后，S_{2p}峰向低结合能方向进行移动[图9(D)]. 这是因为Sv的出现导致配位不足的Mo电子数量增加，并增加了与其配位的S电子的数量[34]. 进一步证实了负载金属后，MoS_2催化剂的Sv数量增多.

结合EPR和XPS表征结果可以得出，在掺杂Zn后，MoS_2催化剂中的Sv数量得到增加，而Sv空位数量增加则促进了MoS_2催化剂的活性位点数量，提高了催化剂的催化活性. 随着Sv空位相对浓度的增加，甲醇的时空产率逐渐上升.

2.5　反应条件对1%Zn/MoS_2催化剂性能的影响及稳定性

2.5.1　*反应压力、反应温度和反应空速对催化性能的影响*　由图10中数据可知，当反应压力由2.0 MPa增加到6.0 MPa时，CO_2转化率逐渐升高，从7.8%提高到16.9%；甲醇选择性先升高后降低，在5.0 MPa下甲醇选择性达到最高，为90.5%. 可见，适度提高反应压力，有利于目标产物甲醇的生成，而过高的反应压力会导致产物中CH_4变多，造成甲醇选择性下降.

探究了反应温度对1%Zn/MoS_2催化剂性能的影响，结果如图11所示. 可以看出，反应温度从190 ℃升高到230 ℃时，CO_2转化率从9.6%提高到16%. CH_4和CO的选择性均随温度升高而不断增加，CH_3OH选择性则从99%降低至81%. 这是因为CO_2加氢制甲醇作为主反应是放热反应，较高的反应温度不利于甲醇生成的正向进行；而逆水煤气变换作为副反应是吸热反应，温度升高有利于CO_2甲烷化反应和RWGS反应的正向进行，造成产物中CO和CH_4变多. CH_3OH的时空产率随温度升高先增大后减小，在220 ℃下甲醇时空产率达到最大值，为0.14 $g\cdot g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$.

通过改变CO_2加氢制甲醇的反应空速，探究对催化性能的影响，结果如图12所示. 由图中数据可

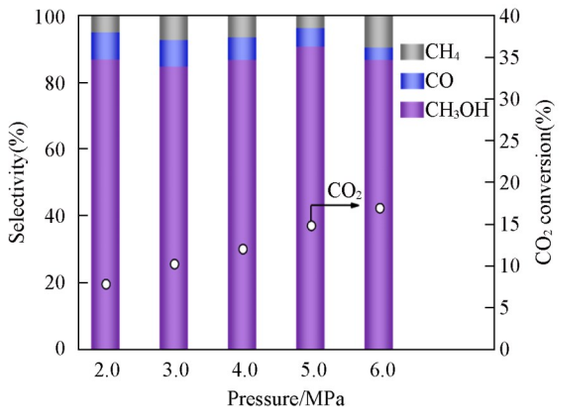


Fig. 10 Catalytic performances of 1%Zn/MoS_2 for CO_2 hydrogenation under varied pressures

Reaction conditions: 220 ℃; 3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; 6 h.

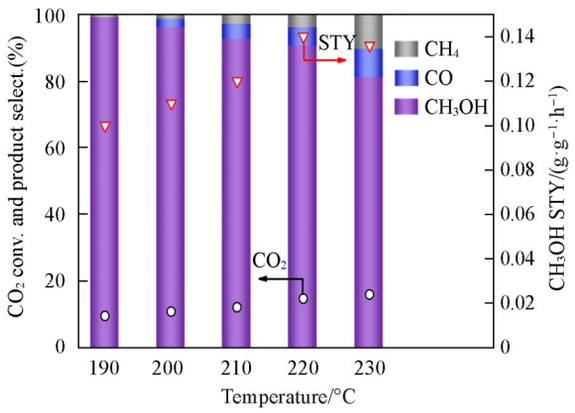


Fig. 11 Catalytic performances of 1%Zn/MoS_2 for CO_2 hydrogenation under different temperatures

Reaction conditions: 5.0 MPa; 3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; 6 h.

知，随着反应空速由1500 h^{-1}增加到12000 h^{-1}，CO_2转化率逐渐下降，从15.3%降低至8%. CH_4和CO的选择性均随着反应空速的增加不断降低，CH_3OH选择性从84.8%升高至98.5%. 这是因为随着空速的增加，原料气在固定床反应器的停留时间变短，导致原料气未能充分与催化剂床层接触并反应，进而导致CO_2转化率下降. 空速增加的同时也会抑制副反应逆水煤气变换的进行以及抑制CO_2的甲烷化，造成产物中CO和CH_4选择性下降，进而CH_3OH选择性升高. CH_3OH时空产率随着空速的增加不断增大，从空速为1500 h^{-1}时的0.07 $g\cdot g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$增加到空速为12000 h^{-1}时的0.33 $g\cdot g_{cat}^{-1}\cdot h^{-1}$.

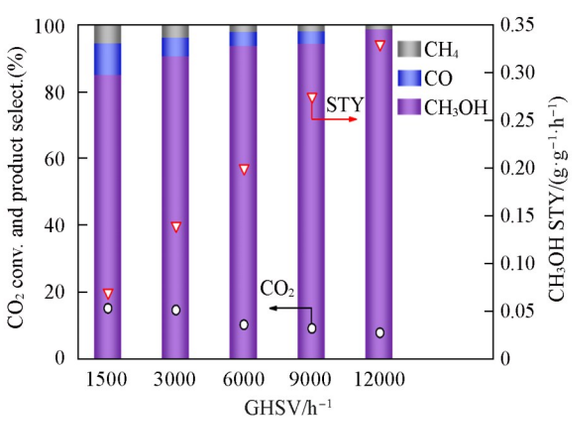


Fig. 12 Catalytic performances of 1%Zn/MoS_2 for CO_2 hydrogenation under different GHSV

Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1; 6 h.

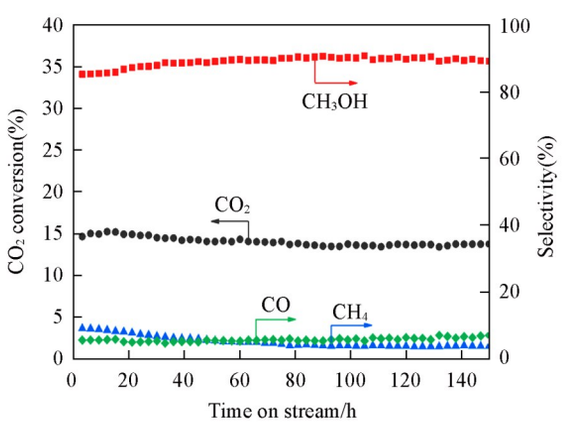


Fig. 13 Stability test of 1%Zn/MoS_2 for CO_2 hydrogenation

Reaction conditions: 220 ℃; 5.0 MPa; GHSV=3000 h^{-1}; $V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1.

2.5.2 1%Zn/MoS_2催化剂的稳定性 在对1%Zn/MoS_2催化剂进行反应压力、反应温度和反应空速等反应条件进行优化后，进一步对1%Zn/MoS_2催化剂CO_2加氢制甲醇的稳定性进行评价，反应条件为220 ℃，5 MPa，GHSV=3000 h^{-1}，$V(H_2)/V(CO_2)$=3∶1，结果如图13所示. 可以看出，1%Zn/MoS_2催化剂在反应时间150 h内，CO_2转化率相对稳定，维持在14%左右. 在反应初始阶段，CH_3OH选择性随反应时间的延长而逐渐增大，CH_4选择性逐渐下降，CO选择性保持稳定；反应30 h后，CH_3OH产物的选择性趋于稳定，此后催化活性和选择性未出现下降趋势. 结果表明，1%Zn/MoS_2催化剂的稳定性良好.

2.6 Zn/MoS_2催化剂的作用机制

CO_2加氢反应网络复杂，包括生成CH_3OH，CO和CH_4等多个平行和串联路径. 研究表明，MoS_2催化剂的边缘Sv更倾向于生成CH_3^*和OH^*，而面内的Sv位点则更倾向于CH_3OH^*的脱附生成甲醇[12,35]，同

时较高的Sv密度使得甲醇生成速率增加[36]. 结合表征结果，Zn掺入后，Sv增加，推测可能是面内的Sv位点有所增加，提升了CH_3OH的生成速度，抑制了在Mo边缘Sv上发生的甲烷化反应，使得CH_3OH选择性上升. 因此掺杂Zn调控了MoS_2的Sv数量，促进了CO_2转化和甲醇的选择性生成.

Zn的加入改变了MoS_2的电子结构. 从XPS结果分析，负载Zn后MoS_2的Mo_{3d}轨道峰向低结合能移动，表明Mo的价态降低或电子云密度增高，这与此前报道的Sv的生成使得Mo原子得到电子，从而提高Mo的电子密度的结果相一致[37]. 电子结构的改变使得CO_2的吸附得到增强，提高了催化性能[35].

另一方面，Zn的引入起到了活化H_2的作用. 从H_2-D_2交换的结果上看，Zn的引入增强了催化剂活化H_2的能力，尽管其增强幅度小于Pt，但足以提供反应所需的活性氢物种，但又不会导致CO_2过度加氢生成CH_4. 而MoS_2本身，特别是Sv，是活化CO_2并导向甲醇的活性位点，能够有效吸附和活化CO_2形成关键中间体，促进反应沿着生成甲醇的路径进行[36]. 在Zn/MoS_2中，MoS_2负责CO_2活化，Zn促进高效解离H_2. 二者的协调效应避免了单一活性位点同时承担H_2和CO_2活化时可能导致的副反应(如RWGS和甲烷化)，从而促进目标反应的进行，并提升甲醇的选择性.

3 结　　论

对比不同钼源、硫源制得的MoS_2的催化性能，优化了水热合成条件. 研究发现，以四水合钼酸铵为钼源、硫脲为硫源、水热温度为190 ℃时其催化性能最优，CO_2转化率为13.7%，甲醇选择性为82.0%. 通过等体积浸渍法引入金属对MoS_2进行改性，发现Zn的引入可提高CO_2加氢性能，1%Zn/MoS_2催化剂的催化性能最优，CO_2转化率由13.7%提升至14.8%，甲醇选择性也由82.0%提升至90.5%. 由TEM表征结果可知，MoS_2层数较少，层数在5~6层之间，层间距为0.62 nm. 由H_2-D_2同位素交换和EPR表征结果可知，引入Zn后既增强催化剂活化H_2的能力，又增加了硫空位数量，更有利于甲醇的生成. 研究了反应压力、温度和空速对催化剂活性和选择性的影响，结合转化率、甲醇选择性和时空产率等多方面因素考虑，1%Zn/MoS_2催化剂最适宜的反应条件为：反应压力为5 MPa，温度为220 ℃，空速为3000 h^{-1}. 该催化剂在150 h内CO_2转化率相对稳定，维持在14%左右，CH_3OH选择性维持在90%左右，催化剂稳定性良好. 本文制备的金属锌改性二硫化钼催化剂具有高甲醇选择性的特点，为提高CO_2转化率、CH_3OH选择性和稳定性等催化指标的催化剂设计和开发提供了重要参考，极具应用前景.

参　考　文　献

[1] McLaughlin H., Littlefield A. A., Menefee M., Austin K., Tobias H., Benjamin K., Morgan D., Jinsoo K., Steven G., *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2023**, *177*, 113215
[2] Ye J., Dimitratos N., Rossi L., Thonemann N., Beale A., Wojcieszak R., *Science*, **2025**, *387*, eadn9388
[3] Behrens M., Studt F., Kasatkin I., Kühl S., Hävecker M., Abild P. F., Zander S., Girgsdies F., Kurr P., Kniep B., Tovar M., Richard W., Jens K., Robert S., *Science*, **2012**, *336*, 1219831
[4] Zhang B., Liu R., Li L., Guo W., Zhang B., Chen B., Yuan W., Li P., Zhang S., Wang J., Yang J., Luo Z., Guo Y., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*, 7847
[5] Jaroslav P., Jan B., Jirí V., Jan S., Tomas H., Jhonatan R., Milos S., *React. Funct. Polym.*, **2025**, *217*, 106478
[6] Hu J., Cai Y., Xie J., Hou D., Yu L., Deng D., *Chem*, **2024**, *10*, 1084—1117
[7] Xu Z., Ying X., Lei W., *Nano Res.*, **2024**, *17*, 960—981
[8] Ding S., Duan J., Chen S., *EcoEnergy*, **2024**, *2*, 45—82
[9] Wang Y., Wang L., Zhang J., Cai X., Diao J., Yang L., Liu H., *EcoEnergy*, **2023**, *1*, 207—214
[10] Shi Y., Zhang D., Miao H. F., Wu X. K., Wang Z. C., Zhan T. R., Lai J. P., Wang L., *Sci. China Chem.*, **2022**, *65*, 1829—1837
[11] Xiong H., Kunwar D., Jiang D. E., García V. C., Li H., Du C., Canning G., Pereira H. X., Wan Q., Lin S. C., Purdy S. T., Miller J., Leung K. S., Chou S. H., Brongersma H., Veen R., Huang J., Guo H., Wang Y. K., Datye A., *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 830—839
[12] Hu J., Yu L., Deng J., Wang Y., Cheng K., Ma C., Zhang Q., Wen W., Yu S., Pan Y., Yang J., Ma H., Qi F., Wang Y., Zheng Y., Chen M., Huang R., Zhang S., Zhao Z., Mao J., Meng X., Ji Q., Hou G., Han X., Bao X., Wang Y., Deng D., *Nat. Catal.*, **2021**, *4*, 242—250
[13] Zhou S., Zeng H., *ACS Catal.*, **2022**, *12*, 9872—9886
[14] Zhou S., Ma W., Anjum U., Kosari M., Xi S., Kozlov M. S., Zeng H., *Nat. Commun.*, **2023**, *14*, 5872

[15] Li Y., Wang S., Hu Y., Zhou X., Zhang M., Jia X., Yang Y., Lin B., Chen G., *J. Mater. Chem. A*, **2022**, *10*, 5273—5279
[16] Li X., Huang J., Yuan M., Zhao Y., Li M., Du J., Li J., Wu F., You Z., *Appl. Catal. B: Environ.* , **2026**, *382*, 125970
[17] Lei Y., Hou J., Wang F., Ma X., Jin Z., Xu J., Min S., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *420*, 456—464
[18] Yang F., Zhou W., Yang C., Zhang T., Huang Y., *Acta Physico-Chim. Sin.*, **2024**, *40*, 2308017
[19] Jiang X., Li X., Xiong S., Liu W., Yan J., Duan X., Song S., Cheng Q., Tian Y., Li X., *Carbon Capture Science Technology*, **2025**, *14*, 100376
[20] Li H., Yin Z., He Q., Li H., Huang X., Lu G., Fam D., Tok A., Zhang Q., Zhang H., *Small*, **2012**, *8*, 63—67
[21] Halim U., Zheng C. R., Chen Y., Lin Z., Jiang S., Cheng R., Huang Y., Duan X., *Nat. Commun.*, **2013**, *4*, 2213
[22] Zhu X., Su Z., Wu C., Cong H., Ai X., Yang H., Qian J., *Nano Lett.*, **2022**, *22*, 2956—2963
[23] Amani M., Burke R. A., Ji X., Zhao P., Lien D., Taheri P., Ahn G., Kirya D., Ager W. J., Yablonovitch E., Kong J., Dubey M., Javey A., *ACS Nano*, **2016**, *10*, 6535—6541
[24] Garcia-Esparza A. T., Park S., Abroshan H., Paredes A. O., Vinson J., Abraham B., Kim R. T., Nordlund D., Gallo A., Alonso-Mori R., Zheng X., Sokaras D., *ACS Nano*, **2022**, *16*, 6725—6733
[25] Ye L., Xu H., Zhang D., Chen S., *Mater. Res. Bull.*, **2014**, *55*, 221—228
[26] He F., Luo J., Liu S., *Chem. Eng. J.*, **2016**, *294*, 362—370
[27] Marinov A. D., Bravo P. L., Shah A. R., Miller T. S., Howard C. A., Hinds G., Shearing P. R., Cullen P. L., Brett D., *ACS Nano*, **2023**, 17, 5163—5186
[28] Niu Z., Gao X., Lou S., Wen N., Zhao J., Zhang Z., Ding Z., Yuan R., Dai W., Long J., *ACS Catal.*, **2023**, *13*, 2998—3006
[29] Chen K., Wang F., Wang Y., Zhang F., Huang X., Kang J., Zhang Q., Wang Y., *JACS Au*, **2023**, *3*, 2894—2904
[30] MaY., Leng D., Zhang X., Fu J., Pi C., Zheng Y., Gao B., Li X., Li N., Chu P., Luo Y., Huo K., *Small*, **2022**, *18*, 2203173
[31] Yang S. D., Zheng Y. X., Yang L., Liu Z. H., Zhou W. J., Wang S. Y., Zhang R. J., Chen L. Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2017**, *421*, 891
[32] Hou S., Lian Y., Xu Z., Wang D., Ban C., Zhao J., Zhang H., *Electrochimica Acta*, **2020**, *330*, 135208
[33] Zhang Z., Zuo J., Luo L., Yang X., Ma Z., Jin H., Yuan Y., Qian Q., Chen Q., Luo Y., *J. Catal.*, **2024**, 436, 115621
[34] Fei H., Liu R., Wang J., Guo T., Wu Z., Wang D., Liu F., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*, 2302501
[35] Zhang S., Wang H., *Joule*, **2021**, *5*, 1038—1040
[36] Huang F., Wang S., Zhang L., *Sep. Purif. Technol.*, **2025**, 365, 132681
[37] Qin L., Gao Y., Han C., Zhu M., Wang S., *J. Mater. Chem. A*, **2024**, *12*, 20107

(Ed.: F, K, S)