

# 季铵盐阳离子辅助合成富含硫空位 MoS<sub>2</sub> 催化含硫硝基芳烃加氢性能

凌宗鹏, 陈海涛, 高红霞, 戴慧聪, 赵侦超, 杨启华  
(浙江师范大学化学与材料科学学院, 先进催化材料教育部重点实验室,  
浙江省固体表面反应化学重点实验室, 金华 321004)

**摘要** 催化含硫硝基芳烃加氢制备其相应的氨基化合物是实现药物中间体绿色催化转化的重要反应. 然而, 由于硫原子强配位作用会毒化过渡金属加氢催化剂, 抑制了催化剂活性的发挥. 本文选择具有本征抗硫中毒的 MoS<sub>2</sub> 作为催化剂, 利用具有不同有机链长季铵盐阳离子取代钼酸铵前驱体中铵离子来调节其硫化晶化行为, 制备了相应的 MoS<sub>2</sub> 催化剂. 电子顺磁共振(EPR)及 O<sub>2</sub> 滴定原位红外(IR)表征结果显示, 随季铵盐碳链增长 MoS<sub>2</sub> 的边缘硫空位显著增加. 在催化模型底物 5-硝基苯并噻唑(NBZ)加氢反应中, MoS<sub>2</sub> 的边缘硫空位可能是主要的活性中心. 所得最优催化剂的性能优于 Co-Mo-S 催化剂, 在固定床连续流反应器中, 在 80 °C, 0.3 MPa 条件下催化剂转化效率可达 49 mg<sub>NBZ</sub> · g<sub>cat</sub><sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>, 优于同等条件下的 Pt/TiO<sub>2</sub> 催化剂.

**关键词** 硫化钼; 季铵盐阳离子; 硫空位; 含硫硝基芳烃; 催化加氢

中图分类号 O643.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250048

## Quaternary Ammonium Cation-assisted Synthesis of Sulfur Vacancy-rich MoS<sub>2</sub> for Catalyzing Hydrogenation of Sulfur-containing Nitroarenes

LING Zongpeng, CHEN Haitao, GAO Hongxia, DAI Huicong,  
ZHAO Zhenchao\*, YANG Qihua

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, Zhejiang Key Laboratory for  
Reactive Chemistry on Solid Surfaces, College of Chemistry and Materials Science,  
Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

**Abstract** The catalytic hydrogenation of sulfur-containing nitroaromatic hydrocarbons to their corresponding amino compounds is a crucial reaction for achieving green transformation in pharmaceutical intermediates. However, the strong coordination of sulfur atoms poisons transition metal hydrogenation catalysts, suppressing their catalytic activity. Herein, we selected intrinsically sulfur-resistant MoS<sub>2</sub> as the catalyst and modulated its sulfidation behavior by replacing ammonium ions in molybdate precursors with quaternary ammonium cations of varying organic chain lengths to synthesize corresponding MoS<sub>2</sub> catalysts. Electron paramagnetic resonance (EPR) and O<sub>2</sub> titration *in situ* infrared (IR) characterization reveal that edge sulfur vacancies in MoS<sub>2</sub> increase with the elongation of quaternary ammonium salt carbon chains. In the hydrogenation of the model substrate 5-nitrobenzothiazole (NBZ), the catalyst's activity is closely related to edge S vacancies. The optimized catalyst outperforms the currently reported Co-Mo-S catalysts. In a fixed-bed continuous flow reactor under 80 °C, 0.3 MPa, the catalyst achieves a conversion efficiency of

收稿日期: 2025-02-21. 网络首发日期: 2025-04-21.

联系人简介: 赵侦超, 男, 博士, 副教授, 主要从事多相催化方面的研究. E-mail: zhaocnc@zjnu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22472153)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 22472153).

49 mg<sub>NBZ</sub>·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, surpassing the performance of the supported noble metal catalyst Pt/TiO<sub>2</sub> under identical conditions. This study demonstrates that long-chain organic quaternary ammonium cations significantly enhance edge S vacancies in MoS<sub>2</sub>, highlighting their potential application value in hydrogenating sulfur-containing nitroaromatic compounds.

**Keywords** MoS<sub>2</sub>; Quaternary ammonium cation; S vacancy; Sulfur-containing nitroarene; Catalytic hydrogenation

苯胺及其衍生物是合成医药、农药和染料等精细化学品的重要中间体,目前主要通过其对应硝基化合物的催化选择性加氢得到<sup>[1]</sup>.含硫氨基芳香化合物作为重要的医药中间体,目前仍主要通过使用化学计量的NaBH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, Fe/Sn-HCl等还原剂还原其相应硝基化合物来制备<sup>[2,3]</sup>.化学计量还原原子经济性低、会产生额外污染物排放,不符合绿色化学发展的要求.因此,亟需开发高效催化含硫硝基芳香化合物加氢催化剂.

负载型金属催化剂(如Pt, Pd, Ni, Co等)是目前用于硝基芳香化合物选择性加氢的主要催化剂<sup>[4-6]</sup>.然而,含硫底物中硫原子在金属催化剂表面的强吸附,覆盖了催化剂的活性中心,显著抑制了催化剂的加氢性能.为了提高催化剂的抗硫性能,人们采取了多种策略<sup>[7]</sup>,如微孔材料封装策略,是将金属纳米粒子封装在多孔碳、分子筛和金属有机框架(MOF)等材料中<sup>[8-12]</sup>,利用微孔孔道的择形选择性,抑制含硫分子在金属纳米粒子上吸附,通过溢流实现金属纳米粒子上解离活性氢的转移,进而提高催化剂抗硫中毒能力,然而由于底物无法与金属活性中心直接接触活化,其活性会有一定程度降低.金属和载体之间的强相互作用(SMSI),利用高温H<sub>2</sub>或室温NaBH<sub>4</sub>还原来调节Pt/TiO<sub>2</sub>催化剂中Pt与TiO<sub>2</sub>之间的相互作用,发现SMSI可显著提高Pt/TiO<sub>2</sub>催化5-硝基苯并噻唑加氢反应性能<sup>[13]</sup>.类似地,将Ru/TiO<sub>2</sub>在高温下还原,使TiO<sub>2</sub>覆盖在Ru纳米粒子表面形成SMSI,纳米粒子表面形成的TiO<sub>2-x</sub>薄层也可作为催化加氢的活性中心,可显著提高催化剂的抗硫中毒能力<sup>[14]</sup>.通过形成金属合金、金属磷/硫化物等也可显著提高催化剂的抗硫中毒性能,如Ru<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>, Pd<sub>5</sub>P<sub>2</sub>/CNFs等催化剂在含硫硝基化合物加氢反应中表现出优异的性能<sup>[15-17]</sup>.然而,目前报道的抗硫负载型金属催化剂主要集中在贵金属,过渡金属Ni, Co等抗硫中毒性能较弱,在含硫化合物加氢反应中应用较少.

过渡金属硫化物(如MoS<sub>2</sub>和WS<sub>2</sub>)是石油化工中加氢脱硫催化剂<sup>[18,19]</sup>,具有独特的氢气活化性能<sup>[20]</sup>,可替代贵金属用于催化加氢反应<sup>[21]</sup>.其催化活性中心被认为是配位不饱和的边缘或面内硫空位<sup>[22-25]</sup>.常规MoS<sub>2</sub>催化剂由于暴露的硫空位数目有限,因而加氢脱硫反应通常在300 °C以上进行.如何有效调控MoS<sub>2</sub>的硫空位,进一步提高其催化性能,是该催化剂研究的热点之一<sup>[26-28]</sup>.目前报道的MoS<sub>2</sub>硫空位的调控策略主要有:(1)剥层法,将MoS<sub>2</sub>剥离成单层<sup>[25]</sup>;(2)Co, Ni等杂原子掺杂,直接合成Co(Ni)-Mo-S<sup>[29]</sup>;(3)极端高温水热合成法<sup>[26]</sup>;(4)碳插层法<sup>[30]</sup>.Liu等<sup>[25]</sup>利用锂插层法将商业MoS<sub>2</sub>剥离成单层MoS<sub>2</sub>,吸附Co离子后,产生大量的面内硫空位,在生物质模型化合物加氢脱氧反应中,单层MoS<sub>2</sub>的转化率是商业MoS<sub>2</sub>的11.7倍.在金属掺杂方面,Sorribes等<sup>[29]</sup>采用一锅水热法制备了Co-Mo-S催化剂,该催化剂具有大量的硫空位,可以在双键和三键、醛、酮等不饱和官能团存在下,高选择性加氢还原硝基获得相应的胺.Hu等<sup>[26]</sup>利用400 °C高温水热法制备出富含面内硫空位MoS<sub>2</sub>,在低温CO<sub>2</sub>加氢制甲醇反应中表现出优异的性能.Huang等<sup>[30]</sup>以蔗糖为碳源制备碳插层MoS<sub>2</sub>,比常规合成的MoS<sub>2</sub>在非加氢反应中表现出明显增强的活性.综上,有效控制MoS<sub>2</sub>中硫空位的含量和类型是获得高效加氢催化剂的关键.

本文利用有机季铵盐阳离子与钼酸根阴离子间静电作用进行预组装<sup>[31]</sup>,再进行高温水热硫化控制MoS<sub>2</sub>晶化过程;研究了不同链长有机铵阳离子调控MoS<sub>2</sub>的生长行为,获得具有不同比表面积及硫空位含量的催化剂;通过催化模型底物5-硝基苯并噻唑考察了其在催化含硫硝基化合物加氢反应中的性能.研究结果为新型高效抗硫加氢催化剂的设计提供了参考.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB, 纯度≥99.0%), 毕得医药科技有限公司; 5-硝基苯并噻唑(纯

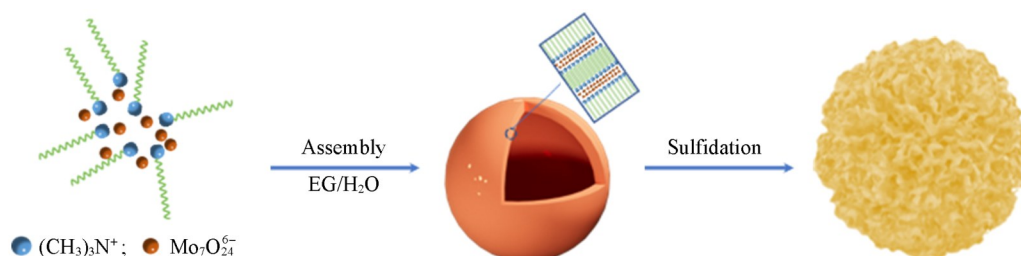
度 $\geq 99.0\%$ )和4-硝基苯硫酚(纯度 $\geq 99.0\%$ ),上海皓鸿生物医药科技有限公司;5-氨基苯并噻唑(纯度 $\geq 99.0\%$ )、四水合钼酸铵(纯度 $\geq 99.0\%$ )和2-硝基二苯硫醚(纯度 $> 95.0\%$ ),上海阿拉丁生化科技有限公司;硫脲(纯度 $> 98.0\%$ )、硝基苯(分析纯)、4-硝基氯苯(纯度 $96.0\%$ )、4-硝基茴香硫醚(纯度 $> 98.0\%$ )和十烷基三甲基溴化铵(DTAB,纯度 $\geq 98\%$ ),北京伊诺凯科技有限公司;1-溴-4-硝基苯(纯度 $95.0\%$ ),上海麦克林生化科技股份有限公司;乙醇、乙二醇(EG)和正丁醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水(电阻率 $\geq 18\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

BRUKER D8-Advance型X射线粉末衍射仪(XRD, Cu K $\alpha$ 射线源,  $2\theta=5^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ ),德国Bruker公司; Gemini-300型场发射扫描电子显微镜(FESEM, 工作电压 $5\text{ kV}$ ),德国Carl Zeiss公司; JEM-F200型透射电子显微镜(TEM, 工作电压 $200\text{ kV}$ ),日本电子株式会社; Nicolet iS50型配备MCT(汞镉碲)探测器的傅里叶变换红外光谱仪[FTIR, 使用Harric公司Pray Mantis漫反射样品池, 先将样品在 $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2(20\text{ mL}/\text{min})$ 中预处理 $30\text{ min}$ , 待其温度降到 $50^\circ\text{C}$ , 在 $\text{N}_2(30\text{ mL}/\text{min})$ 气氛下采集背景后, 切换至 $5\%\text{O}_2/\text{Ar}(10\text{ mL}/\text{min})$ , 每隔 $6\text{ min}$ 采集一次谱图, 直至谱图不发生变化], 美国Thermo Fisher Scientific公司; NETZSCH TG 209 F3型热重分析仪(TG,  $\text{N}_2$ 流速 $250\text{ mL}/\text{min}$ , 温度范围 $30\sim 800^\circ\text{C}$ , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ), 德国Netzsch公司; ASAP 2460型全自动物理吸附仪(吸附温度为 $77\text{ K}$ ,  $p/p_0=0.01\sim 0.99$ , 比表面积通过BET模型计算), 美国Micromeritics公司; Bruker EPR EMXplus-9.5/12型电子顺磁共振波谱仪(EPR), 德国Bruker公司; Agilent 8860B型气相色谱仪(GC), 美国Agilent公司.

## 1.2 催化剂合成

1.2.1 CTA-Mo $_7\text{O}_{24}$ 预组装复合物的制备 将 $5.8\text{ g}$  CTAB分散在 $50\text{ mL}$ 去离子水中, 然后加热至 $60^\circ\text{C}$ , 搅拌至其完全溶解. 在该温度下, 将 $10\text{ mL}$   $1.33\text{ mol}/\text{L}$  钼酸铵溶液逐滴加入上述溶液中(CTAB/Mo摩尔比为 $1.7$ ), 剧烈搅拌 $0.5\text{ h}$ , 使其混合均匀, 获得乳白色悬浮液, 随后, 将温度升至 $90^\circ\text{C}$ 并回流 $12\text{ h}$ , 冷却后离心分离得到白色固体, 分别用去离子水 and 无水乙醇各洗涤一次, 然后在 $80^\circ\text{C}$ 下干燥 $4\text{ h}$ , 研磨成粉末, 即可得到白色CTA-Mo $_7\text{O}_{24}$ 预组装复合物.

1.2.2 MoS $_2$ -CTA催化剂的制备 将 $2.8\text{ g}$  硫脲加入 $30\text{ mL}$ 去离子水中, 通过超声使其完全溶解, 再加入 $30\text{ mL}$  EG, 搅拌 $0.5\text{ h}$ 使其混合均匀. 将CTA-Mo $_7\text{O}_{24}$ 复合物与硫脲溶液混合后转移至容量为 $100\text{ mL}$ 聚四氟乙烯为内衬的不锈钢高压釜中. 将高压釜在电烘箱中加热至 $220^\circ\text{C}$ 并保持 $18\text{ h}$ , 待其冷却至室温, 离心后收集黑色产物, 并用去离子水、正丁醇和乙醇各洗涤 $3$ 次, 然后在 $80^\circ\text{C}$ 下干燥 $12\text{ h}$ , 将其标记为MoS $_2$ -CTA, 制备过程见Scheme 1. 含DTAB及无季铵盐合成的MoS $_2$ 分别记为MoS $_2$ -DTA和MoS $_2$ -NH $_4$ , 合成步骤与MoS $_2$ -CTA一致.



Scheme 1 Schematic diagram of quaternary ammonium cation-assisted assembly synthesis of spherical MoS $_2$  nanosheet aggregates

1.2.3 催化剂活化 将所得MoS $_2$ 装入U型石英管中, 通入 $30\text{ mL}/\text{min}$ 的 $\text{H}_2$ 气, 在管式炉中以 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速度升温至 $300^\circ\text{C}$ 并活化 $2\text{ h}$ .

## 1.3 催化剂加氢性能测试

在配有热电偶探头的不锈钢高压釜( $300\text{ mL}$ )中评价5-硝基苯并噻唑(NBZ)加氢性能. 在一个典型反应中, 将 $15\text{ mg}$  NBZ、 $3\text{ mg}$  催化剂、磁子及 $3\text{ mL}$ 乙醇放于 $5\text{ mL}$ 安瓿瓶中, 将安瓿瓶装入导热铝块后置于高压釜中. 用 $\text{H}_2$ 气置换 $6$ 次, 将压力调节至 $2\text{ MPa}$ , 将反应釜加热至 $120^\circ\text{C}$ , 反应在剧烈搅拌( $1000\text{ r}/\text{min}$ )条件下开始. 反应结束后, 使用注射器式有机过滤器滤出催化剂, 收集滤液, 在配备

DB-1701 毛细管柱(30 m×250 μm×0.25 μm)的 Agilent 8860B 型气相色谱仪上进行分析.

连续流固定床反应器上催化剂的 NBZ 加氢反应性能评价. 将催化剂粉末压片、破碎至 60~80 目, 装入石英反应管中, 利用高纯 H<sub>2</sub> 气将反应器背压至 0.3 MPa, 使用高压泵将 5 mmol/L NBZ 的乙醇溶液以 6 mL/h 的速率注入催化剂床层. 在 10 mL/min H<sub>2</sub> 气和 80 °C 条件下反应, 对反应流出物进行气相色谱分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的表征

十六烷基三甲基铵(CTA)、十烷基三甲基铵(DTA)的钼酸根复合物及直接使用钼酸铵合成 MoS<sub>2</sub> 的 XRD 谱图如图 1 所示. 新合成的 MoS<sub>2</sub> 均呈现出 4 个宽且弱的衍射峰[图 1(A)]. 其中, 2θ=8.6° 和 17.5° 处的衍射峰分别归属于 1T-MoS<sub>2</sub> MoS<sub>2</sub> 层间的 (001) 和 (003) 晶面<sup>[32]</sup>. 2θ=32.3° 和 57.6° 处的衍射峰分别对应于 MoS<sub>2</sub>(JCPDS No. 37-1492) 的 (100) 和 (110) 晶面<sup>[33]</sup>. 其中, 长链 CTA 阳离子合成的 MoS<sub>2</sub>-CTA 的 (001) 面衍射峰较弱, 说明该样品层间堆叠有序度较低. 经过 300 °C H<sub>2</sub> 气预处理活化后, 在 2θ=8.6° 和 17.5° 处的衍射峰消失, 在 2θ=13.6° 处出现了一个新衍射峰[图 1(B)], 对应于 2H-MoS<sub>2</sub> 的 (002) 晶面, 且其强度随碳链的增长而减弱. 这说明亚稳态的 1T-MoS<sub>2</sub> 在 H<sub>2</sub> 气活化后转变为较稳定的 2H-MoS<sub>2</sub><sup>[34]</sup>, 季铵盐阳离子可改变 MoS<sub>2</sub> 的层间堆叠有序度, 随着季铵盐的碳链增长其有序度降低.

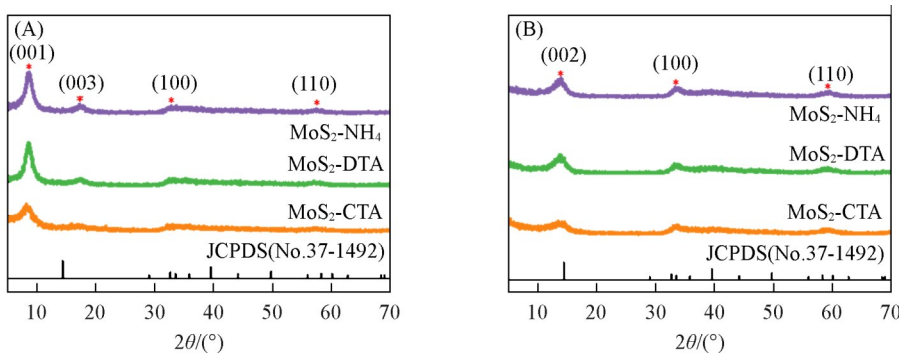


Fig. 1 XRD patterns of MoS<sub>2</sub>-CTA, MoS<sub>2</sub>-DTA, MoS<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>(A) and MoS<sub>2</sub>-CTA, MoS<sub>2</sub>-DTA, MoS<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub> activated by H<sub>2</sub> at 300 °C(B)

不同 MoS<sub>2</sub> 样品的 N<sub>2</sub> 气吸附-脱附曲线如图 2(A) 所示, 季铵盐阳离子前驱体合成的 MoS<sub>2</sub> 均在  $p/p_0 = 0.4 \sim 1.0$  范围内存在明显的回滞环, 说明其存在纳米级不规则的堆积孔道结构, 且其对应的孔体积随链长的增加而增加, 可能是由于季铵盐阳离子插入 MoS<sub>2</sub> 层间所致. MoS<sub>2</sub>-NH<sub>4</sub>, MoS<sub>2</sub>-DTA 和 MoS<sub>2</sub>-CTA 的 BET 比表面积分别为 21, 20 和 68 m<sup>2</sup>/g. N<sub>2</sub> 气氛下 TG 分析曲线如图 2(B) 所示, 可见, 所有样品在 100~400 °C 均有明显的失重峰, 该失重峰可能为 MoS<sub>2</sub> 层间铵离子及溶剂乙二醇等的脱附峰, 随着季铵

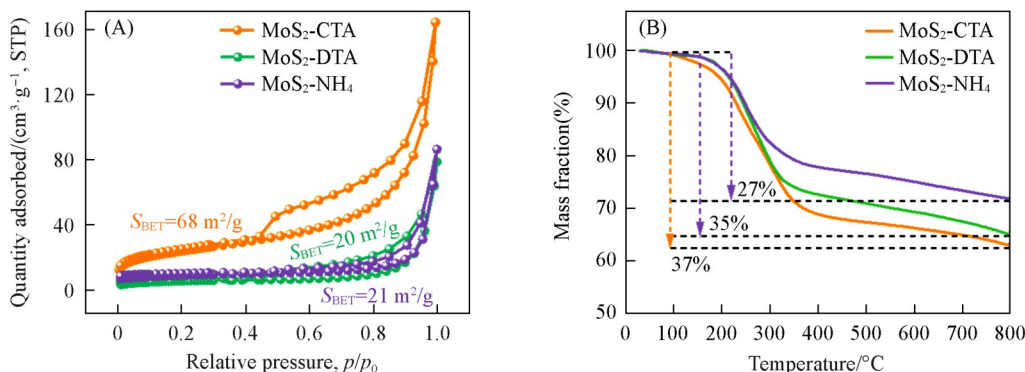


Fig. 2 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms(A) and TG profiles(B) of different MoS<sub>2</sub> catalysts

盐链长增加,其失重增加7%~10%,说明季铵盐阳离子可能插入 $\text{MoS}_2$ 层间,且层间插层物种含量随链长增加而增多.

不同 $\text{MoS}_2$ 的SEM照片如图3所示.以钼酸铵为前驱体合成的 $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$ 呈均匀的薄片状聚集体,圆片尺寸约200 nm[图3(A)和(B)]. $\text{MoS}_2\text{-DTA}$ 则呈现不规则空心聚集体,外壳表面以致密结构为主,包含部分嵌入片状结构[图3(C)和(D)]. $\text{MoS}_2\text{-CTA}$ 则由大小不一的空心椭球构成,外壳由纳米花状结构聚集而成[图3(E)和(F)].通过SEM照片可以推断,有机铵阳离子与钼酸根在溶液中可能组装成微米级球形聚集体(Scheme 1),其外壳则由季铵盐阳离子-钼酸根阴离子聚集的胶束构成,在高温水热条件下与硫脲发生硫化反应,形成聚集薄片状 $\text{MoS}_2$ .有机链的长短会影响乳液的稳定性及大小,因而表现出显著不同的形貌.

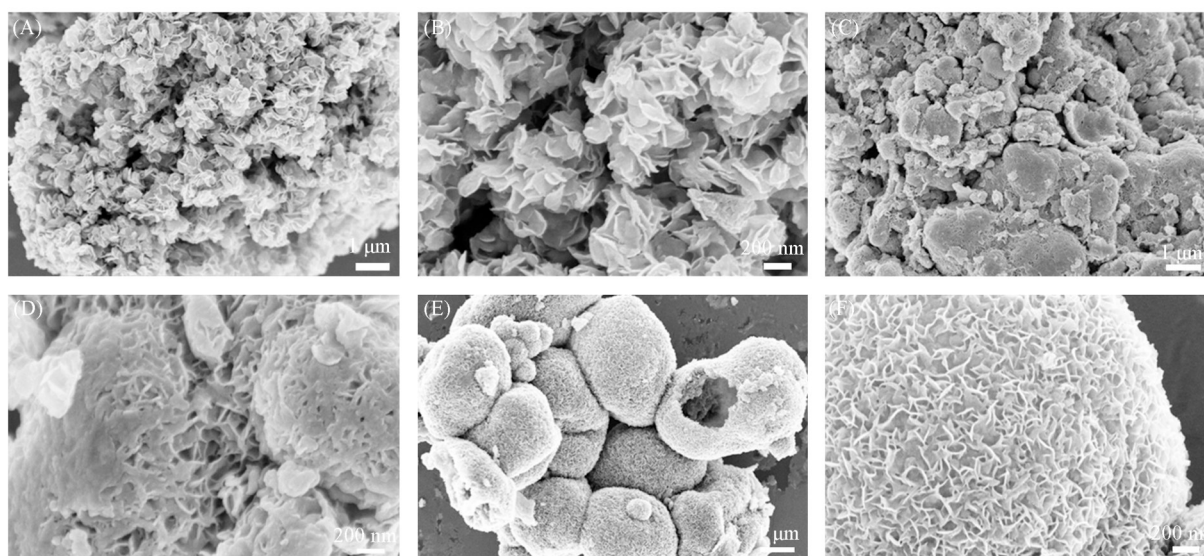


Fig. 3 SEM images of  $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$ (A, B),  $\text{MoS}_2\text{-DTA}$ (C, D) and  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$ (E, F)

为了获取不同 $\text{MoS}_2$ 的微观层堆积信息,进一步进行了TEM表征,结果如图4(A)~(F)所示,所有样品均呈现典型的层状结构,且 $\text{MoS}_2$ 的层间堆叠距离均为0.65 nm,与文献报道一致,并未发生明显的插层.但是,可以看出,随季铵盐链长增加 $\text{MoS}_2$ 堆叠的层数显著减少,从 $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$ 中的15层~25层之间[图4(A)和(B)]减少至 $\text{MoS}_2\text{-CTA}$ 中的8层~10层[图4(E)和(F)],且由 $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$ 的连续完整的片

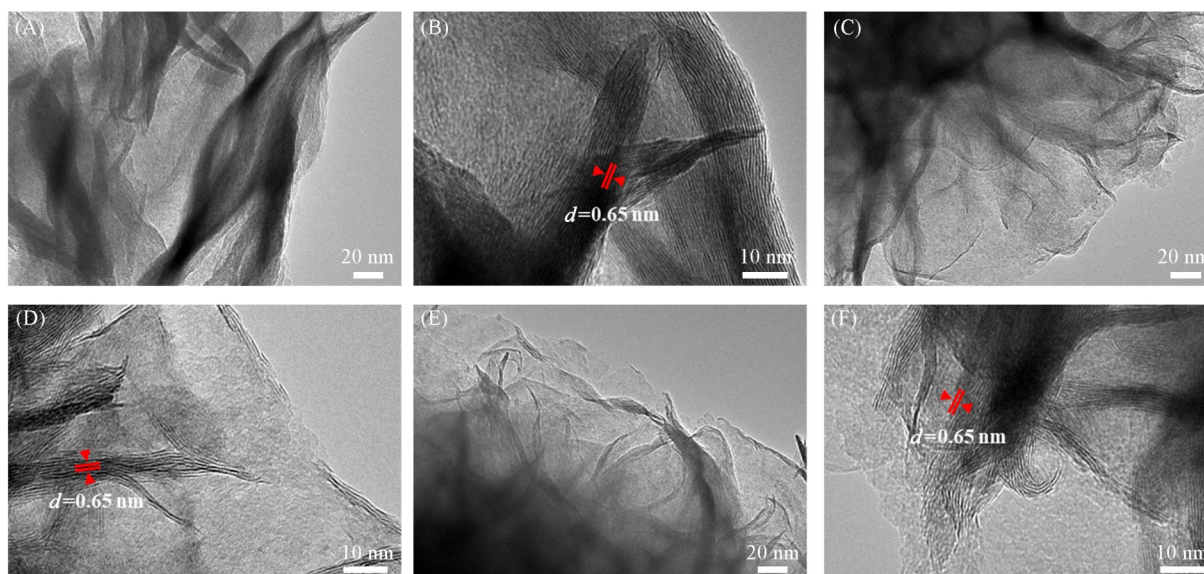


Fig. 4 TEM images of  $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$ (A, B),  $\text{MoS}_2\text{-DTA}$ (C, D) and  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$ (E, F)

层结构,演变成 $\text{MoS}_2$ -CTA中富含断面的片层结构.可能是由于季铵盐预组装钼前驱体限制了 $\text{MoS}_2$ 晶体生长过程中Mo的迁移扩散导致产生一定的缺陷位,这与XRD中(002)晶面衍射峰减弱一致.

一般认为, $\text{MoS}_2$ 催化剂的硫空位是其催化加氢的活性中心.氢气活化后样品的EPR表征结果显示,3个样品中均存在 $g=2.004$ 的信号[图5(A)],该信号源于硫空位上吸附 $\text{O}_2$ 的信号,因此该信号的强度反应了样品中硫空位的数目<sup>[25,26]</sup>.该信号强度随季铵盐碳链长的增加而增加,说明其对应的硫空位数目增加,这表明以较长碳链CTA合成的 $\text{MoS}_2$ 产生了较多的硫空位.在 $\text{MoS}_2$ 催化剂中主要有两类硫空位:边缘硫空位和面内硫空位.为了进一步确定不同样品中硫空位的类型,采用原位 $\text{O}_2$ 吸附的漫反射傅里叶变换红外光谱( $\text{O}_2$ -DRIFTS)进行表征[图5(B)~(D)].通过 $\text{O}_2$ 在边缘硫空位处形成 $\text{Mo}=\text{O}$ 结构以及在面内硫空位处形成 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 结构来区分硫空位类型及相对含量,它们分别对应于 $900\sim 980\text{ cm}^{-1}$ 及 $750\sim 850\text{ cm}^{-1}$ 处的红外振动峰<sup>[26,35]</sup>.原位 $\text{O}_2$ -DRIFTS结果显示, $\text{MoS}_2$ -CTA中归属于 $\text{Mo}=\text{O}$ 物种的信号峰占主导,仅观察到微弱的 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 吸收峰,这表明 $\text{MoS}_2$ -CTA富含边缘硫空位,较少面内硫空位[图5(D)]<sup>[26]</sup>.同样, $\text{MoS}_2$ -DTA和 $\text{MoS}_2$ - $\text{NH}_4$ 上也显示出类似的趋势[图5(B)和(C)],且 $\text{Mo}=\text{O}$ 和 $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ 物种的信号明显减弱,但仍然以边缘硫空位为主导.这些表征结果表明, $\text{MoS}_2$ - $\text{NH}_4$ , $\text{MoS}_2$ -DTA及 $\text{MoS}_2$ -CTA均以边缘硫空位为主,且硫空位数量随季铵盐碳链长的增加而增加,这与EPR结果一致.

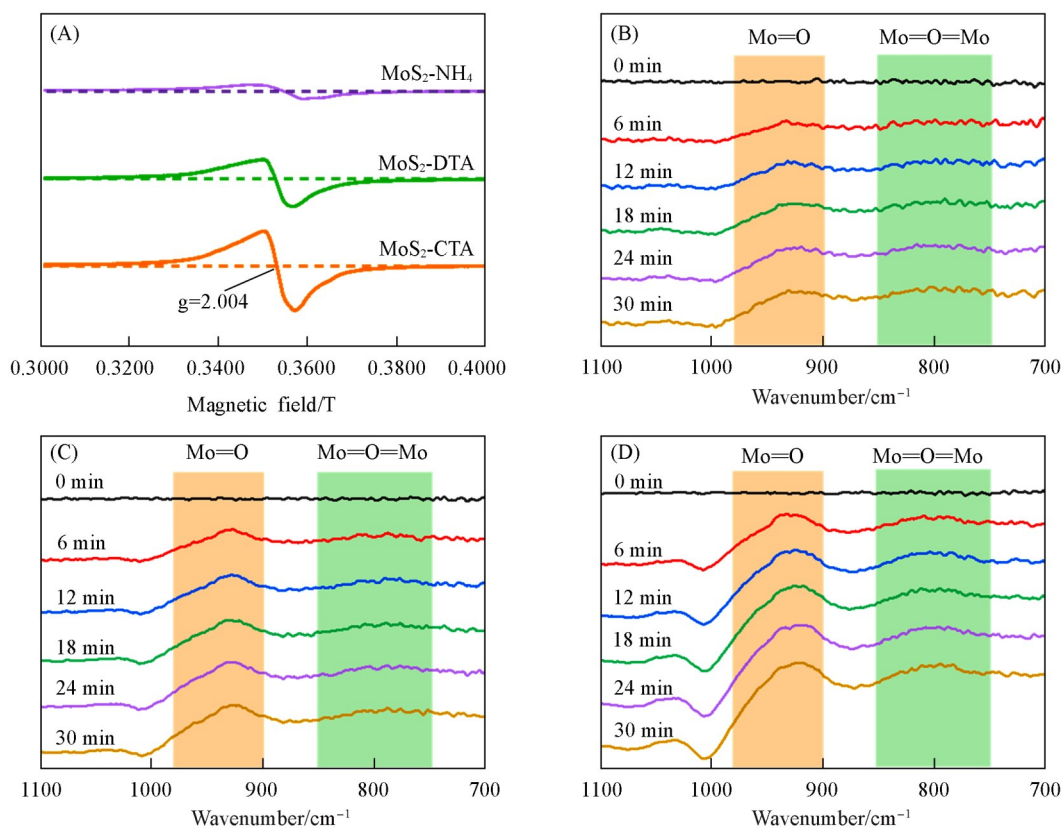


Fig. 5 EPR spectra of  $\text{MoS}_2$ - $\text{NH}_4$ ,  $\text{MoS}_2$ -DTA and  $\text{MoS}_2$ -CTA(A), *in situ* DRIFTS spectra of  $\text{O}_2$  titration of the vacancies of  $\text{MoS}_2$ - $\text{NH}_4$ (B),  $\text{MoS}_2$ -DTA(C) and  $\text{MoS}_2$ -CTA(D) catalysts

## 2.2 催化剂的性能

以5-硝基苯并噻唑加氢反应为含硫硝基化合物加氢的模型反应,3种不同 $\text{MoS}_2$ 催化剂的转化率随时间的变化如图6(A)所示.结果显示,产物选择性均达99%以上,未检测到脱硫产物. $\text{MoS}_2$ -CTA展现出最佳活性,在4 h内达到99%的转化率.在相同时间内, $\text{MoS}_2$ -DTA的转化率仅有45%,而钼酸铵直接合成的 $\text{MoS}_2$ - $\text{NH}_4$ 的转化率仅为12%.不同 $\text{MoS}_2$ 催化剂的活性与EPR及 $\text{O}_2$ 吸附红外光谱中显示的硫空位含量相关,说明 $\text{MoS}_2$ 上的边缘硫空位可能是催化硝基化合物加氢的主要活性中心.值得注意的

是, 催化剂的比表面积并不是影响活性的主要因素,  $\text{MoS}_2\text{-DTA}$  和  $\text{MoS}_2\text{-NH}_4$  虽具有接近的比表面积, 但  $\text{MoS}_2\text{-DTA}$  含有较多的硫空位是其活性较高的根本原因. 为了进一步考察催化剂长期使用的稳定性, 在连续流反应器中测试了  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$  长时间反应性能[图 6(B)], 在反应温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0.3\text{ MPa}$   $\text{H}_2$  气条件下, 将 NBZ 的初始转化率控制在 90% 左右. 在反应起始阶段催化剂的活性略有增加, 在 50 h 内基本维持不变. 转化率在 70 h 时开始下降到 80%, 这可能是在长期反应过程中  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$  发生部分硫流失导致催化剂结构发生改变所致. 计算该条件下催化剂的转化效率为  $49\text{ mg}_{\text{NBZ}} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , 优于同等条件下的贵金属催化剂  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  [13]. 进一步对  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$  进行其它硝基芳香化合物的加氢反应拓展. 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$  反应条件下, 该催化剂对硝基苯、硝基苯硫醚类底物均有较高的转化率, 且该催化剂的性能高于  $\text{Co-Mo-S}$  催化剂 [30], 但对硝基苯硫醇的转化率较低, 对卤素取代的硝基苯则无活性(表 1).

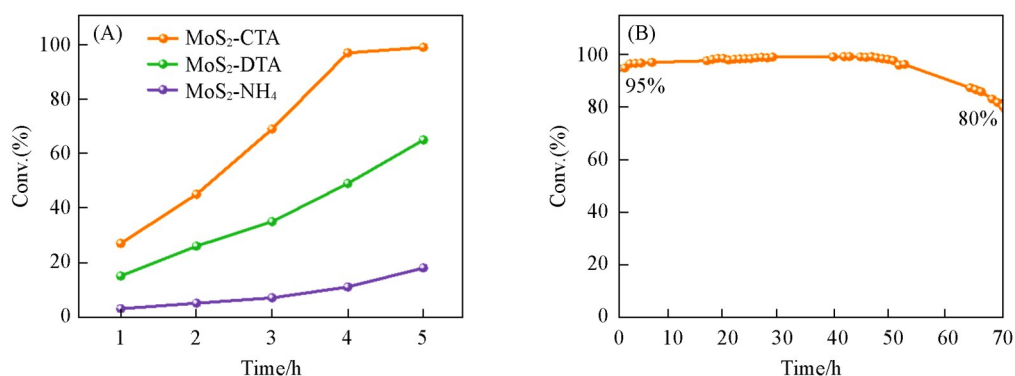
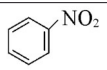
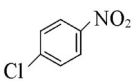
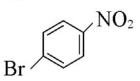
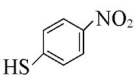
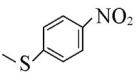
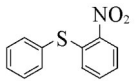


Fig. 6 Time on stream(TOS) reaction profiles of different  $\text{MoS}_2$  catalysts(A), TOS reaction profile of 5-nitrobenzothiazole over  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$  under continuous flow condition(B)

Table 1 Catalytic conversion of  $\text{MoS}_2\text{-CTA}$  for various substituted nitro benzenes and corresponding reaction conditions

Substrate	Cat./Sub. (mg/mg)	Temperature/ $^\circ\text{C}$	$P_{\text{H}_2}$ /MPa	Time/h	Conv. (%)
	3/12	120	2	4	92
	3/15	120	2	4	—
	3/19	120	2	4	—
	3/15	120	2	4	58
	3/16	120	2	4	99
	3/22	120	2	4	99

### 3 结 论

利用季铵盐阳离子-钼酸根阴离子复合物预组装调控  $\text{MoS}_2$  合成, 季铵盐阳离子可改变钼酸根前驱体的聚集状态, 形成球形聚集体, 同时季铵盐阳离子辅助插层, 促进  $\text{MoS}_2$  层间形成堆叠层错, 显著增加了所合成  $\text{MoS}_2$  的比表面积. EPR 及  $\text{O}_2$  吸附原位红外滴定结果表明,  $\text{MoS}_2$  的层间堆叠层错有助于  $\text{MoS}_2$  形成边缘硫空位. 富含边缘硫空位的催化剂在含硫模型化合物 5-硝基苯并噻唑加氢反应中表现出优异的性能, 其转化效率高于一  $\text{Co-Mo-S}$  催化剂, 甚至高于负载型贵金属催化剂. 通过有机阳离子组装钼酸根前驱体可有效调控  $\text{MoS}_2$  催化剂的形貌及硫空位含量. 研究结果表明, 利用长链有机季铵盐阳离子

子可显著提高 MoS<sub>2</sub> 的边缘硫空位, 并在含硫硝基芳香化合物加氢反应中表现出潜在的应用价值.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Corma A., Serna P., *Science*, **2006**, *313*(5785), 332—334
- [ 2 ] Formenti D., Ferretti F., Scharnagl F. K., Beller M., *Chem. Rev.*, **2019**, *119*(4), 2611—2680
- [ 3 ] Song J., Huang Z. F., Pan L., Li K., Zhang X., Wang L., Zou J. J., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *227*, 386—408
- [ 4 ] Blaser H. U., Steiner H., Studer M., *ChemCatChem*, **2009**, *1*(2), 210—221
- [ 5 ] Serna P., Corma A., *ACS Catal.*, **2015**, *5*(12), 7114—7121
- [ 6 ] Si Y., Jiao Y., Wang M., Xiang S., Diao J., Chen X., Chen J., Wang Y., Xiao D., Wen X., Wang N., Ma D., Liu H., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 4887
- [ 7 ] Chen H., Ling Z., Wang Y., Dai H., Zhao Z., Yang Q., *ChemCatChem*, **2025**, *17*, e202401506
- [ 8 ] Yang H., Chen H., Chen J., Omotoso O., Ring Z., *J. Catal.*, **2006**, *243*(1), 36—42
- [ 9 ] Kim H. J., Song C., *J. Catal.*, **2021**, *403*, 203—214
- [ 10 ] Zhai Z., Lu Y., Liu G., Ding W. L., Cao B., He H., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2024**, *40*(1), 3—19
- [ 11 ] Gao Y. P., Liu B., Kang J. N., Lu J. Q., Yu Z. G., Zhang Z. H., Gao W. X., *Chem. J. Chinese Universities*, **2024**, *45*(5), 20240040(高永平, 刘柏, 康家宁, 吕杰琼, 于泽广, 张志会, 高文秀. 高等学校化学学报, **2024**, *45*(5), 20240040)
- [ 12 ] Xie X. L., Liu Z., Lu J. M., Yu S., Li X. Y., Su B. L., Chen L. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2023**, *44*(10), 20230109(谢小兰, 刘湛, 吕佳敏, 余申, 李小云, 苏宝连, 陈丽华. 高等学校化学学报, **2023**, *44*(10), 20230109)
- [ 13 ] Liu X., Ren Y., Wang M., Ren X., Liu J., Yang Q., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(18), 11369—11379
- [ 14 ] Fan S., Yao Z., Cheng W., Zhou X., Xu Y., Qin X., Yao S., Liu X., Wang J., Li X., Lin L., *ACS Catal.*, **2023**, *13*(1), 757—765
- [ 15 ] Cheng M., Zhang X., Guo Z., Lv P., Xiong R., Wang Z., Zhou Z., Zhang M., *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *602*, 459—468
- [ 16 ] Ishikawa H., Nakatani N., Yamaguchi S., Mizugaki T., Mitsudome T., *ACS Catal.*, **2023**, *13*(8), 5744—5751
- [ 17 ] Guo Z., Wang R., Guo Y., Jiang J., Wang Z., Li W., Zhang M., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(24), 15193—15206
- [ 18 ] Huang T., Xu J., Fan Y., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2018**, *220*, 42—56
- [ 19 ] Mom R. A. O., Louwen J. N., Frenken J. W. M., Groot I. A. O., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*, 2546
- [ 20 ] Breyse M., Furimsky E., Kasztelan S., Lacroix M., Perot G., *Catal. Rev.*, **2002**, *44*(4), 651—735
- [ 21 ] Bekx-Schürmann S., Mangelsen S., Breuninger P., Antoni H., Schürmann U., Kienle L., Muhler M., Bensch W., Grünert W., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2020**, *266*, 118623
- [ 22 ] Travert A., Nakamura H., van Santen R. A., Cristol S., Paul J. F., Payen E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*(24), 7084—7095
- [ 23 ] Daage M., Chianelli R. R., *J. Catal.*, **1994**, *149*(2), 414—427
- [ 24 ] Wu K., Li X., Wang W., Huang Y., Jiang Q., Li W., Chen Y., Yang Y., Li C., *ACS Catal.*, **2022**, *12*(1), 8—17
- [ 25 ] Liu G., Robertson A. W., Li M. M. J., Kuo W. C. H., Darby M. T., Muhieddine M. H., Lin Y. C., Suenaga K., Stamatakis M., Warner J. H., Tsang S. C. E., *Nat. Chem.*, **2017**, *9*(8), 810—816
- [ 26 ] 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*(3), 242—250
- [ 27 ] Jiang Y., Wang D., Li J., Li M., Pan Z., Ma H., Lv G., Qu W., Wang L., Tian Z., *Catal. Sci. Technol.*, **2017**, *7*(14), 2998—3007
- [ 28 ] Lin G. X., Wang J. C., *Chem. J. Chinese Universities*, **2022**, *43*(9), 20220321(林高鑫, 王家成. 高等学校化学学报, **2022**, *43*(9), 20220321)
- [ 29 ] Sorribes I., Liu L., Corma A., *ACS Catal.*, **2017**, *7*(4), 2698—2708
- [ 30 ] Huang R., Yang C., Ta N., Ma H., Qu W., Wang C., Pan Z., Wang D., Tian Z., *Chem. Commun.*, **2023**, *59*(72), 10765—10768
- [ 31 ] Yao H. B., Li X. B., Liu S. J., Yu S. H., *Chem. Commun.*, **2009**, (44), 6732—6734
- [ 32 ] Kang L., Liu S., Zhang Q., Zou J., Ai J., Qiao D., Zhong W., Liu Y., Jun S. C., Yamauchi Y., Zhang J., *ACS Nano.*, **2024**, *18*(3), 2149—2161
- [ 33 ] Li Z., Han M., Zhang Y., Yuan F., Fu Y., Yu J., *Adv. Sci.*, **2023**, *10*(15), 2207234
- [ 34 ] Xie J., Zhang J., Li S., Grote F., Zhang X., Zhang H., Wang R., Lei Y., Pan B., Xie Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*(47), 17881—17888
- [ 35 ] Yuan Q., Gu Y., Chen W., Zhang Y., Song X., Ding Y., Li X., Zhu L., Jiang Z., Yan L., Ma J., Ding Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *63*(52), e202411632

(Ed.: F, K, S)