

磷化钴和磷硫化钴的制备及其 萘加氢和电催化析氢性能

赵 峰, 于志庆, 黄文斌, 李 翔*

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:采用程序升温还原钴的磷酸盐前驱体制备了磷化钴, 并通过二甲基二硫醚 (DMDS) 硫化磷化钴及还原 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物的方法制备了含硫的磷化钴。结果表明: 还原磷/钴摩尔比 $[n(\text{P})/n(\text{Co})]$ 为 0.5 和 1.0 的磷酸盐分别得到 Co_2P 和 CoP 相。只有当 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 前驱体中磷大大过量时 $[n(\text{P})/n(\text{Co}) > 1.5]$ 才能制备纯相的 CoP 。DMDS 硫化法导致了磷化钴表面硫化, 而还原 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物则可能形成了磷硫化物相。这些催化剂催化萘加氢和电催化析氢反应 (HER) 活性有着相似的顺序, 按照前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比 1.0 > 1.6 > 0.5 的顺序递减。 Co_2P 的加氢和 HER 活性均低于 CoP 或 CoP 和 Co_2P 的混合物。还原适宜 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 和 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物前驱体制备的磷硫化物在两类反应中展现出最佳性能。

关键词: 磷化钴; 磷硫化钴; 硫化; 萘加氢; 析氢反应

中图分类号: TE624.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)S2-0066-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.S2.013

Preparation of cobalt phosphides and cobalt phosphosulfides for naphthalene hydrogenation and electrocatalytic hydrogen evolution reaction

ZHAO Feng, YU Zhi-qing, HUANG Wen-bin, LI Xiang*

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology,
Tianjin 300457, China)

Abstract: Cobalt phosphides were prepared by temperature-programmed reduction of cobalt phosphate precursors, and sulfur was introduced to the cobalt phosphides by the sulfidation of these catalysts with dimethyl disulfide (DMDS) and the reduction of mixtures of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The results showed that the reduction of cobalt phosphate precursors with P/Co molar ratios $[n(\text{P})/n(\text{Co})]$ of 0.5 and 1.0 yielded Co_2P and CoP , respectively. CoP was obtained by reducing the mixture of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with $n(\text{P})/n(\text{Co})$ above 1.5. The sulfidation of the cobalt phosphides with DMDS resulted in surface sulfidation, whereas the reduction of the mixtures of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is likely to form phosphosulfide phases. Depending on the $n(\text{P})/n(\text{Co})$ ratios of the precursors, the activity of these catalysts in naphthalene hydrogenation and hydrogen evolution reaction (HER) decreased in the same order 1.0 > 1.6 > 0.5. The hydrogenation and HER activities of Co_2P were lower than those of CoP and mixtures of CoP and Co_2P . The cobalt phosphosulfide prepared by reduction of the mixture of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ with proper $n(\text{P})/n(\text{Co})$ ratio showed the highest performances in the two reactions.

Key words: cobalt phosphide; cobalt phosphosulfide; sulfidation; naphthalene hydrogenation; hydrogen evolution reaction

等磷/金属比和富金属的过渡金属磷化物 (如 Ni_2P 、 Co_2P 、 CoP 、 MoP 和 WP 等) 是共价化合物, 具有金属性质^[1-2]。自 1996 年 Robinson 等^[3] 报道 Ni_2P 催化喹啉加氢脱氮 (HDN) 反应活性高于传统的 $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 硫化物催化剂之后, 过渡金属磷化物已发展成为能源领域一类新型高效的多功能催化剂^[4], 在加氢脱硫 (HDS)^[5]、加氢^[6]、加氢脱氧^[7]、

电催化析氢 (HER)^[8] 以及氧还原^[9] 等一系列重要反应中都表现出优异的性能。目前工业 HDS 催化剂是以 MoS_2 或 WS_2 为主活性组分、 Ni 或 Co 为助剂, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作载体的双金属硫化物, 但它们催化二苯并噻吩类含硫化合物 (馏分油中最难脱除的一类含硫化合物) 的 HDS 反应活性较低。 Pd 和 Pt 等贵金属以及过渡金属碳化物 (如 Mo_2C 、 W_2C) 和氮化

收稿日期: 2026-04-02; 修回日期: 2026-06-09

基金项目: 国家自然科学基金 (22108207); 重质油国家重点实验室开放基金 (SKLHOP202202005)

作者简介: 赵峰 (2001-), 男, 硕士生, 研究方向为加氢精制和电催化析氢, 13909614347@163.com; 李翔 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向为加氢精制和多孔催化材料等, 通讯联系人, lixiang@tust.edu.cn。

物(如 Mo_2N 、 W_2N)等催化剂具有很高的初始 HDS 活性,但容易因硫化而失活^[10-11]。过渡金属磷化物不仅 HDS 活性高于硫化物催化剂,而且硫对其活性表现出促进作用。原因在于硫嵌入到过渡金属磷化物中,形成了具有更高 HDS 活性的新活性相,即所谓的“磷硫化物”相^[12]。

电催化析氢能大幅度降低析氢过电位,具有能耗低、效率高、环境友好等优点,是制氢技术的发展方向。HDS 为高温高压热化学反应,而 HER 为常温常压电催化反应。Hinnemann 等^[13]在 2005 年报道纳米 MoS_2 可用于催化 HER 反应时,就认识到加氢精制和 HER 这两类不同反应之间可能存在某种内在联系。目前对该联系的一个理解是 2 个过程要求适中的氢吸附强度^[14-15]。氢吸附太强会影响氢的脱附和催化剂活性中心的释放,而氢吸附太弱则会影响电子转移速率或氢的活化。2005 年, Liu 等^[16]通过计算发现 Ni_2P 的(001)晶面对氢的吸附强度适中,推测 Ni_2P 可能是潜在的 HER 催化剂。Popczun 等^[17]通过实验验证了 Ni_2P 在酸性条件下的确表现出很高的 HER 活性。后续研究表明过渡金属磷化物构成了一族新型耐酸高活性 HER 催化剂^[8]。2014 年, Kibsgaard 等^[18]基于 HDS 和 HER 催化剂之间存在关联的假设,发现 Mo 的磷硫化物在酸性条件下表现出优异的 HER 活性,显著优于不含硫的 MoP 催化剂。我们最近的研究表明,HER 和 HDS 过程中涉氢反应(如加氢、脱氢和氢解等反应)有内在联系,但与不涉氢反应可能无关^[19]。

程序升温还原过渡金属磷酸盐前驱体(即 TPR 方法)是制备过渡金属磷化物催化剂最为常用的方法^[5]。过渡金属磷硫化物则主要采用硫化剂(如 H_2S 和二甲基二硫醚等)在氢气氛围下硫化过渡金属磷化物制得^[18,20-21]。由于磷酸盐中的磷价态最高(+5)且 P—O 键很强,因此磷酸盐还原制备磷化物需要很高的温度(>500℃)。在过渡金属磷化物中, Co_2P 表现出很低的 HDN、HDS 和 HER 活性^[22-23]。因此与其他磷化物相比,磷化钴没有受到足够关注。我们在前期研究中制备了纯相的 Co_2P 和 CoP ,发现 CoP 的活性远高于 Co_2P ,甚至高于 WP 等其他磷化物^[24]。此外,我们提出了还原硫代连二磷酸盐 $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 或 NiCl_2 与 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 混合物前驱体的制备方法,能够将 Ni_2P 制备温度显著降至 200℃ 左右^[25-26]。在这些研究基础上,本文采用程序升温还原 Co 的磷酸盐前驱体制备了多种磷化钴催化剂

(Co_2P 、 CoP 以及 Co_2P 和 CoP 的混合物)。通过硫化制备的磷化钴以及还原 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 与 CoCl_2 混合物 2 种方法将硫引入到磷化钴中。根据 HER 与 HDS 过程中涉氢反应存在联系这一假设,研究了以上催化剂萘加氢和酸性条件下 HER 性能,认识了它们的反应性能并探讨了催化剂构效关系及芳烃加氢和 HER 反应之间的联系。

1 实验部分

1.1 原料

磷酸氢二铵、三氯化磷、九水合硫化钠、异丙醇,购自福晨(天津)化学试剂有限公司;六水合硝酸钴、六水合氯化钴、二甲基二硫醚(DMDS)、萘、正庚烷、环己烷,购自上海麦克林生化科技股份有限公司;以上药品均为分析纯。质量分数 5.0%的 Nafion 溶液购自阿法埃莎(中国)化学有限公司。 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 由 $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 PCl_3 反应制得^[26]。

1.2 催化剂的制备

采用共沉淀法制备磷化钴的磷酸盐前驱体。将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水得溶液 A,按 P/Co 摩尔比 $[n(\text{P})/n(\text{Co})]$ 称取 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶于去离子水得溶液 B,室温下将 B 溶液缓慢滴入 A 溶液,再继续搅拌 1 h 后干燥 12 h,研磨后于马弗炉 500℃ 焙烧 3 h。取 0.10 g 的磷酸盐前驱体置于固定床中采用 TPR 方法制备催化剂, H_2 压力 1.0 MPa,流量 150 mL/min,由室温以 4℃/min 升至 120℃ 恒温 1 h,再以 10℃/min 升至 500℃,最后以 1℃/min 升至 600℃ 保持 2 h。制得催化剂记作 $\text{Co-P-T}(x)$, x 为前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比。

以 DMDS 作硫化剂硫化 $\text{Co-P-T}(x)$ 制得 $\text{Co-P-D}(x)$ 催化剂。首先在 600℃ 将磷酸盐前驱体还原为 $\text{Co-P-T}(x)$ 后,降温至 240℃, H_2 压力升至 4.0 MPa,流量 150 mL/min,然后通入质量分数 0.6%的 DMDS/环己烷溶液(重时空速 47 h^{-1})硫化 2 h。 $\text{Co-P-S}(x)$ 催化剂由还原 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合物制得。根据 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 称取 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 与 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,经研磨和干燥后取 0.30 g 前驱体置于 U 型管石英反应器,在 H_2 气氛下(常压,流量 100 mL/min)由室温以 4℃/min 升至 500℃ 保持 2 h,冷却至室温后用体积分数 0.5%的 O_2/Ar 混合气钝化 2 h,经去离子水洗涤除去 NaCl 后干燥。

1.3 萘加氢与 HER 反应

以质量分数 3.0%萘的正庚烷溶液为模型化合物,在内径 10 mm 固定床反应器中评价催化剂加氢

性能。磷酸盐前驱体压片破碎至 40~60 目后,取 0.10 g 前驱体与 1.0 g 石英砂混匀装入反应管恒温区。对于 Co-P-S(*x*) 催化剂,则称取 0.10 g U 型管石英反应器中还原钝化后的样品,按相同方法装填。反应前按 1.2 节升温程序还原和 DMDS 硫化制备 Co-P-T(*x*) 和 Co-P-D(*x*) 催化剂,Co-P-S(*x*) 催化剂需在 500℃ 再还原 1 h 去除钝化层。还原结束后将温度降至 340℃,调整 H₂ 压力 4.0 MPa,氢/油体积比 600,重时空速 41 h⁻¹。待反应稳定 2 h 后,间隔 1 h 取样,采用 Trace-1310 型气相色谱分析产物组成,按面积归一法计算萘转化率与产物选择性。

采用 CHI 760E 型电化学工作站评价催化剂的电催化析氢性能。以直径 6 mm 的玻碳电极为工作电极,饱和 Ag/AgCl 为参比电极,Pt 片为对电极,0.5 mol/L H₂SO₄ 为电解液,以 5 mV/s 扫速进行线性扫描伏安测试。按照 1.2 节方法制备催化剂用于 HER,催化剂还原后均用体积分数 0.5% 的 O₂/Ar 钝化 2 h。

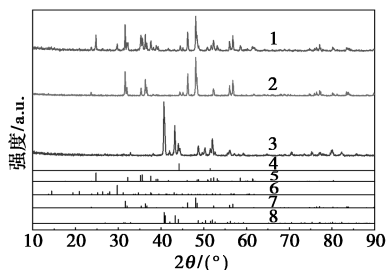
1.4 催化剂表征

采用 Shimadzu XRD-6100 型 X-射线衍射仪测定钝化后催化剂的 XRD 谱图,Cu K_α 辐射源,Ni 滤波,管电压 40 kV,电流 30 mA。采用 Thermo ESCALAB K-Alpha 型 X 射线光电子能谱测定催化剂的表面组成及其化学状态,Al-K_α (1486.7 eV) 光源,以 C 1s 结合能 284.8 eV 进行校正。所有催化剂进行表征之前均用 0.5% 的 O₂/Ar 混合气钝化 2 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

图 1 示出了 Co-P-T(*x*) 催化剂的 XRD 谱图。Co-P-T(0.5) 的特征衍射峰与 Co₂P 标准样品(PDF #32-0306)吻合,说明还原 *n*(P)/*n*(Co) 比

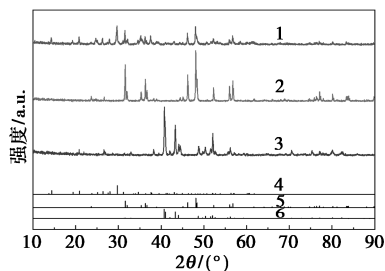


1—Co-P-T(1.6); 2—Co-P-T(1.0); 3—Co-P-T(0.5); 4—Co 标准谱图(PDF #07—7986); 5—CoP₂ 标准谱图(PDF #03—4573); 6—Co(PO₃)₂ 标准谱图(PDF #27—1120); 7—CoP 标准谱图(PDF #29—0497); 8—Co₂P 标准谱图(PDF #32—0306)

图 1 Co-P-T(*x*) 催化剂的 XRD 谱图

为 0.5 的前驱体可得到纯相 Co₂P。当前驱体 *n*(P)/*n*(Co) 比增加至 1.0 时,得到的是 CoP 以及微量的金属 Co。进一步将 *n*(P)/*n*(Co) 比提高至 1.6 后,除 CoP 外还检测到了 CoP₂ 以及微量的 Co(PO₃)₂ 和金属 Co。可以看出,通过程序升温还原 *n*(P)/*n*(Co) 比为 0.5 和 1.0 的前驱体分别得到了纯度较高的 Co₂P 与 CoP。但还原 *n*(P)/*n*(Co) 比较高磷酸盐前驱体时,产物主要为 CoP 和富磷的 CoP₂ 混合物。

图 2 为 Co-P-D(*x*) 催化剂的 XRD 谱图。Co-P-D(0.5) 与 Co-P-D(1.0) 的物相分别为 Co₂P 和 CoP,说明 DMDS 硫化没有改变 Co-P-T(0.5) 与 Co-P-T(1.0) 的组成。但是在 Co-P-D(1.6) 中除 CoP 外,还检测到了 Co(PO₃)₂,其衍射峰强度高于未硫化前 Co-P-T(1.6) 谱图中相应的衍射峰,说明硫化 *n*(P)/*n*(Co) 比较高的磷化钴会导致其物相组成的变化,这可能与富磷的磷化物热稳定性差有关^[27]。

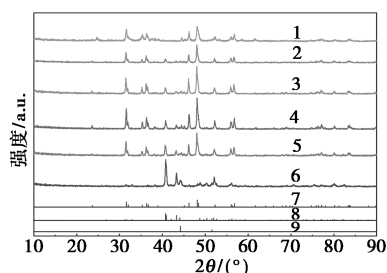


1—Co-P-D(1.6); 2—Co-P-D(1.0); 3—Co-P-D(0.5); 4—Co(PO₃)₂ 标准谱图(PDF #27—1120); 5—CoP 标准谱图(PDF #29—0497); 6—Co₂P 标准谱图(PDF #32—0306)

图 2 Co-P-D(*x*) 催化剂的 XRD 谱图

Co-P-S(*x*) 催化剂的 XRD 图谱示于图 3。还原 *n*(P)/*n*(Co) 为 0.5 的 CoCl₂ 和 Na₄P₂S₆ 混合物前驱体可以得到 Co₂P。当混合物前驱体 *n*(P)/*n*(Co) 增加至 1.0~1.5 时,得到的是 Co₂P 与 CoP 的混合物,同时还检测到微量金属 Co。混合物前驱体的 *n*(P)/*n*(Co) 进一步增加至 1.6 后,Co₂P 特征衍射峰消失,仅观察到 CoP 的特征衍射峰,表明得到了纯度较高的 CoP。可见,只有当 CoCl₂ 和 Na₄P₂S₆ 混合物前驱体中 *n*(P)/*n*(Co) 大于 1.5 即磷大大过量时,才能得到 CoP 相。我们前期的研究表明,硫代连二磷酸盐在 200℃ 以上会发生歧化反应,生成气态 PH₃,磷的损失可能较大,这可能是需要过量的 *n*(P)/*n*(Co) 比才能制得 CoP 的原因^[26]。与直接用 DMDS 硫化 Co-P-T(*x*) 得到的

Co-P-D(*x*) 催化剂不同的是,在 Co-P-S(*x*) 样品中没有检测到 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 。



1—Co-P-S(1.6); 2—Co-P-S(1.5); 3—Co-P-S(1.3);
4—Co-P-S(1.2); 5—Co-P-S(1.0); 6—Co-P-S(0.5);
7—CoP 标准谱图(PDF #29—0497); 8—Co₂P 标准谱图
(PDF #32—0306); 9—Co 标准谱图(PDF #07—7986)

图 3 Co-P-S(*x*) 催化剂的 XRD 谱图

图 4 为钝化后 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S(0.5) 催化剂的 XPS 谱图。由于轨道-自旋相互作用,Co 的 2p 轨道分裂为 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 两个能级,二者能级差约为 15~16 eV^[28]。在 Co-P-T(0.5) 催化剂的 Co 2p 谱图中,结合能位于 778.4 eV 和 793.4 eV 处的峰归属于 Co₂P 中带部分正电荷的 $\text{Co}^{\delta+}$ 物种,781.2 eV 与 797.2 eV 的峰对应氧化态 Co^{2+} 物种^[28],786.3 eV 与 802.2 eV 处的峰为卫星峰^[28]。在 Co-P-T(0.5) 催化剂的 P 2p 谱图中,129.6 eV 与 130.5 eV 处的峰对应磷化物中带部分

负电荷的 $\text{P}^{\delta-}$ 物种,133.3 eV 处的峰归属于氧化态 $\text{PO}_3\text{-4}$ 物种。Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S(0.5) 催化剂中 Co、P 物种分布及其结合能与 Co-P-T(0.5) 基本一致,表明两种硫化方式均未改变催化剂的主体物相组成。在 Co-P-S(0.5) 的 Co 2p 和 P 2p 谱图中,归属于磷化物中还原态 $\text{Co}^{\delta+}$ 和 $\text{P}^{\delta-}$ 物种峰强度较弱, $\text{Co}^{\delta+}$ 峰强度低于氧化态 Co^{2+} 物种的峰强度,说明在钝化过程中其表面更易氧化。Co-P-D(0.5) 中还原态 $\text{Co}^{\delta+}$ 和 $\text{P}^{\delta-}$ 物种的峰强度略高于 Co-P-T(0.5),表明 DMDS 硫化后可在一定程度上抑制 Co₂P 表面的氧化。在 Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S(0.5) 表面均检测到硫物种,对 S 2p 谱图进行分峰拟合可得到分别归属于 S^{2-} 和 S2-2 物种的 $2p_{3/2}$ 与 $2p_{1/2}$ 双峰^[26]。其中, S^{2-} 物种对应的双峰分别位于 160.1~161.8 eV 和 162.3~162.9 eV 处, S2-2 物种对应的双峰分别位于 162.3~162.9 eV 和 163.5~164.1 eV 处。Co-P-D(0.5) 的 S 2p 峰强度显著高于 Co-P-S(0.5) 并且主要硫物种为 S^{2-} ,说明其表面硫含量更高同时主要发生了表面硫化,生成了硫化物。Co-P-S(0.5) 中硫物种分布与 Co-P-D(0.5) 不同,主要硫物种价态较高,接近于 S2-2 物种,并且检测到氧化态硫物种。说明 Co 的磷硫化物相中硫物种价态接近于 -1 价,并且更易被氧化,这与 Co 2p 和 P 2p 谱图分析结论一致。

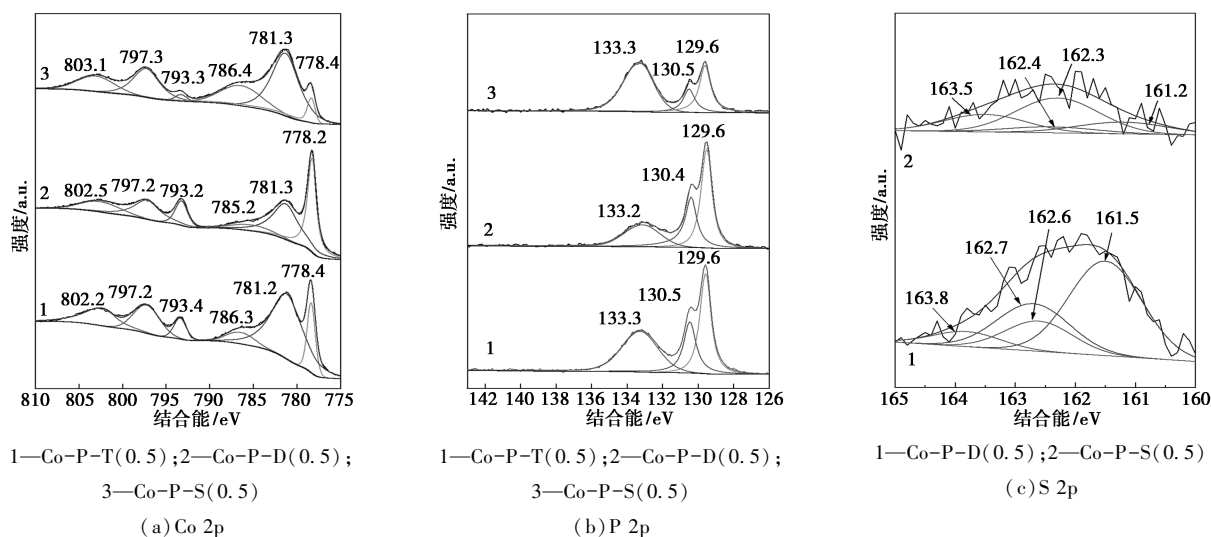


图 4 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S(0.5) 的 XPS 谱图

Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0) 和 Co-P-S(1.0) 催化剂的 XPS 谱图示于图 5。Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0) 和 Co-P-S(1.0) 催化剂 $\text{Co}^{\delta+}$ 物种结合能高于相应的 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S

(0.5) 催化剂,而 $\text{P}^{\delta-}$ 物种结合能则略低,同时 $\text{Co}^{\delta+}$ 和 $\text{P}^{\delta-}$ 物种的强度均高于氧化态物种的峰强度,说明 CoP 比 Co₂P 更难被氧化。Co-P-D(1.0) 与 Co-P-S(1.0) 表面的硫物种分布均与图 4 中对应样品基本相似。

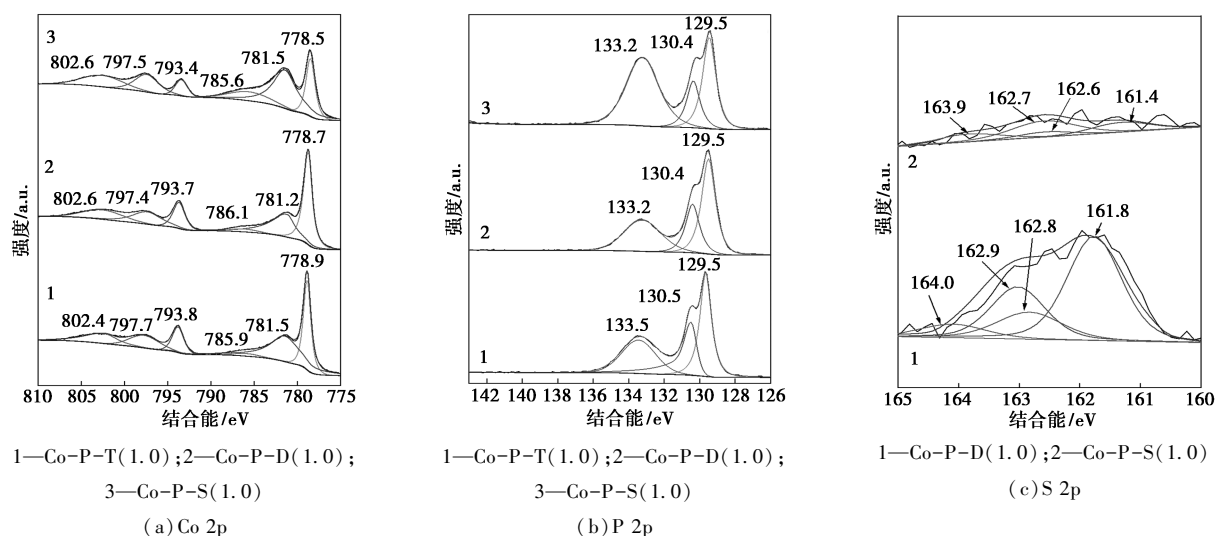


图 5 Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0)和 Co-P-S(1.0)的 XPS 谱图

Co-P-T(1.6)、Co-P-D(1.6)和 Co-P-S(1.6)催化剂的 XPS 谱图中(图 6), $\text{Co}^{\delta+}$ 峰结合能比 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5)和 Co-P-S(0.5)催化剂中相应 $\text{Co}^{\delta+}$ 峰高约 0.8 eV, 而 $\text{P}^{\delta-}$ 峰结合能则低了近 0.5 eV。这可能与它们不同物相以及组成有关。Co-P-T(1.6)、Co-P-D(1.6)和 Co-P-S(1.6)催化剂中主要物相为 CoP, 而 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5)和 Co-P-S(0.5)催化剂中物相为 Co_2P 。与富金属的 Co_2P 相比, CoP 中与 Co 结合的

P 更多, 电子密度向电负性高的 P 偏移更大, 因此 Co 的电子密度更低而 P 的电子密度则更高。Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0)和 Co-P-S(1.0)是 CoP 或 CoP 和 Co_2P 的混合物, 磷含量适中, 因此它们的 $\text{Co}^{\delta+}$ 和 $\text{P}^{\delta-}$ 结合能介于以上 2 类催化剂之间。在 Co-P-D(1.6)和 Co-P-S(1.6)催化剂 S 2p 谱中, 同样检测到了 S^{2-} 和 S2-2 物种, 但 Co-P-S(1.6)催化剂中硫物种的峰强度较 Co-P-S(1.0)增加, 这可能与前驱体中大大过量的 S 有关。

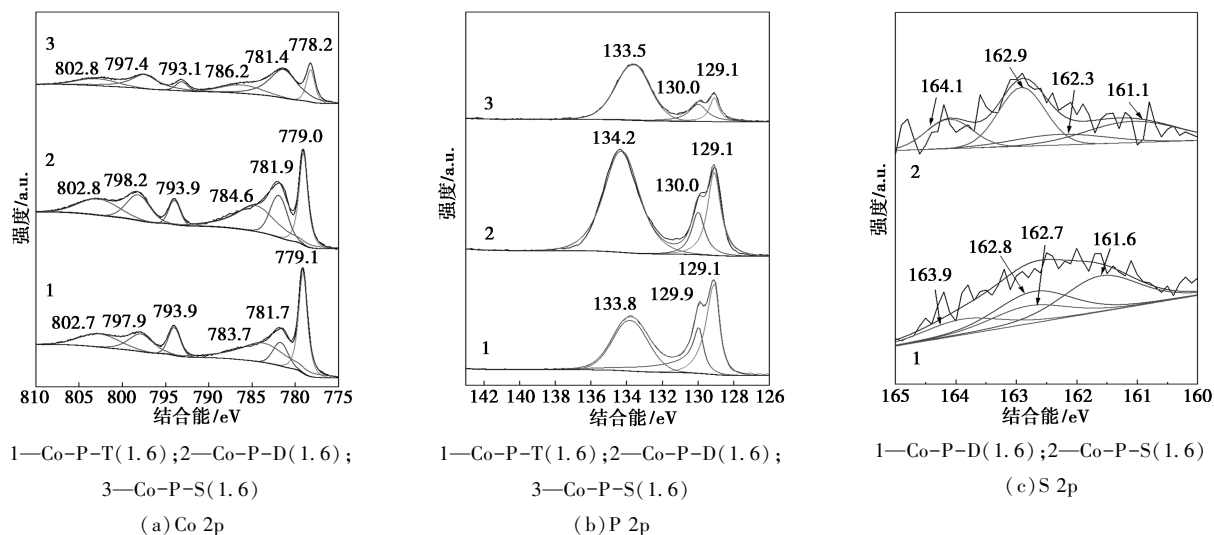


图 6 Co-P-T(1.6)、Co-P-D(1.6)和 Co-P-S(1.6)的 XPS 谱图

表 1 为 XPS 测得的各催化剂表面原子比(以 Co 为标准归一化得到)。Co-P-T(x) 样品随前驱体 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 从 0.5 增加到 1.6, 表面 P/Co 原子比从 0.81 提升至 2.29。各催化剂表面 P/Co 原子比均高于相应的体相 $n(\text{P})/n(\text{Co})$, 呈富磷状态。Co-

P-D(x) 样品表面 S/Co 比随磷含量升高而降低(0.16 降低至 0.05), 说明磷含量较高时可能会抑制表面硫化。而采用还原 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 混合物得到的 Co-P-S(x) 催化剂 P/Co 比略低于对应 Co-P-T(x) 样品, 表明部分 P 可能被 S 取代, 其

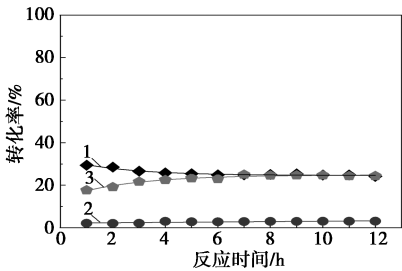
表面 S/Co 比先略有降低后显著增加。

表 1 XPS 测得的各催化剂表面组成

催化剂	表面原子比		
	Co	P	S
Co-P-T(0.5)	1	0.81	0.00
Co-P-D(0.5)	1	0.84	0.16
Co-P-S(0.5)	1	0.60	0.07
Co-P-T(1.0)	1	1.53	0.00
Co-P-D(1.0)	1	1.50	0.14
Co-P-S(1.0)	1	1.30	0.05
Co-P-T(1.6)	1	2.29	0.00
Co-P-D(1.6)	1	2.46	0.05
Co-P-S(1.6)	1	2.24	0.11

2.2 萘加氢反应

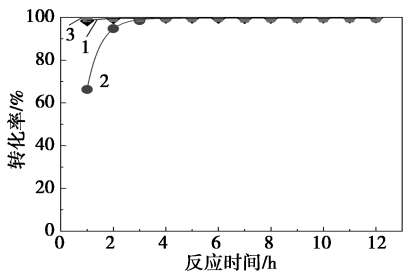
图 7 为 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 及 Co-P-S(0.5) 催化的萘加氢反应中,萘的转化率随反应时间的变化。3 种催化剂均在反应 5 h 后表现出良好稳定性,但催化活性均较低。其中,Co-P-T(0.5) 初始萘转化率约为 30.0%,随反应进行缓慢下降,稳定后转化率约为 25.4%;Co-P-S(0.5) 初始转化率略低于 Co-P-T(0.5),随反应时间延长缓慢上升,稳定后转化率与 Co-P-T(0.5) 基本相当;而经 DMDS 硫化的 Co-P-D(0.5) 催化剂活性很低,萘转化率始终小于 3.2%。



1—Co-P-T(0.5); 2—Co-P-D(0.5); 3—Co-P-S(0.5)

图 7 Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 和 Co-P-S(0.5) 上萘的转化率随反应时间的变化

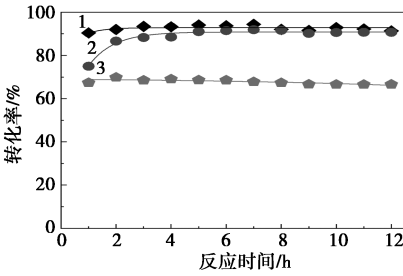
Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0) 及 Co-P-S(1.0) 则表现出很高的萘加氢活性,反应稳定后萘转化率都接近 100%(图 8)。其中 Co-P-T(1.0) 与 Co-P-S(1.0) 二者性能相似,反应初始阶段萘转化率即接近 100%,并在 12 h 内始终保持稳定,无明显失活,展现出优异的活性与稳定性;Co-P-D(1.0) 的初始萘转化率较低(约 65.0%),但随反应进行快速增加,3 h 后接近 100%。



1—Co-P-T(1.0); 2—Co-P-D(1.0); 3—Co-P-S(1.0)

图 8 Co-P-T(1.0)、Co-P-D(1.0) 和 Co-P-S(1.0) 上萘的转化率随反应时间的变化

Co-P-T(1.6)、Co-P-D(1.6) 及 Co-P-S(1.6) 催化剂的萘加氢活性(图 9)显著优于以 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 为 0.5 的前驱体制备的催化剂(图 7),但略低于 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 为 1.0 时的前驱体制备的催化剂(图 8)。Co-P-T(1.6) 活性略高于 Co-P-D(1.6),都明显高于 Co-P-S(1.6)。



1—Co-P-T(1.6); 2—Co-P-D(1.6); 3—Co-P-S(1.6)

图 9 Co-P-T(1.6)、Co-P-D(1.6) 和 Co-P-S(1.6) 上萘的转化率随反应时间的变化

萘在钴基磷化物及磷硫化物催化剂上的加氢产物以部分加氢的四氢萘和完全加氢的十氢萘为主。表 2 为反应 10 h 达到稳态后,各催化剂上两种产物的选择性。Co-P-T(0.5)、Co-P-D(0.5) 及 Co-P-S(0.5) 上主产物为四氢萘,十氢萘选择性均很低(小于 1.4%)。Co-P-T(1.0) 与 Co-P-T(1.6) 产物分布基本一致,十氢萘选择性为 9.6% 左右。二者经 DMDS 硫化后产物分布变化不大。但 Co-P-S(1.0) 上十氢萘选择性则显著增加至 29.2%。Co-P-S(1.6) 不仅活性低于 Co-P-S(1.0),而且十氢萘选择性也降低至 1.1% 左右。综合考虑活性和十氢萘选择性,Co-P-S(1.0) 在这些催化剂中表现出最佳的加氢性能,不仅活性高,而且十氢萘选择性最高,加氢饱和能力最强。比较以上催化剂加氢性能可以看出,Co₂P 的萘加氢活性最低,经 DMDS 硫化后几乎完全抑制了其加氢活性。而以适宜 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 前驱体制备的以 CoP 或 CoP 和 Co₂P 混合物

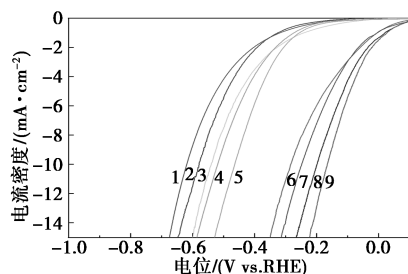
为主要物相的催化剂性能最佳。

表2 不同钴的磷化物和磷硫化物催化萘加氢反应
产物10 h时产物选择性

催化剂	四氢萘/%	十氢萘/%
Co-P-T(0.5)	99.8	0.2
Co-P-D(0.5)	100.0	0.0
Co-P-S(0.5)	98.6	1.4
Co-P-T(1.0)	90.3	9.7
Co-P-D(1.0)	94.1	5.9
Co-P-S(1.0)	70.8	29.2
Co-P-T(1.6)	90.4	9.6
Co-P-D(1.6)	88.3	11.7
Co-P-S(1.6)	98.9	1.1

2.3 HER 反应

图10为钴基磷化物及磷硫化物催化剂在酸性条件下催化电解水析氢反应的线性扫描伏安曲线,按活性总体上可以将催化剂分为3类,按照前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比 $1.0>1.6>0.5$ 的顺序递减,与这些催化剂催化萘加氢活性基本一致。 Co_2P 催化HER活性和萘加氢活性大大低于CoP以及CoP和 Co_2P 的混合物。当前驱体中磷含量大大过量时会抑制催化剂的HER和萘加氢活性。在 Ni_2P 催化的HDS反应中也观察到类似的现象。磷酸盐前驱体中过量的磷会抑制 Ni_2P 的HDS活性^[29]。Co-P-S(1.0)表现出最高的HER和萘加氢性能,说明磷硫化钴相催化这两种反应的性能优于磷化钴。Co-P-D(x)催化剂HER活性低于相同 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比的催化剂,其中Co-P-D(0.5)的HER活性最低,与之相对应的是其萘加氢活性也最低。根据XPS结果,可能的原因是DMDS硫化了Co-P-T(x)的表



1—Co-P-D(0.5); 2—Co-P-T(0.5); 3—Co-P-S(0.5);
4—Co-P-D(1.6); 5—Co-P-T(1.6); 6—Co-P-S(1.6);
7—Co-P-D(1.0); 8—Co-P-T(1.0); 9—Co-P-S(1.0)

图10 酸性条件下不同催化剂催化HER的
线性扫描伏安图

面,而没有形成磷硫化物。以上结果可见,芳烃加氢和HER反应之间可能存在内在联系。

Co-P-S(1.0)的物相为CoP和 Co_2P 混合物的磷硫化物,而Co-P-S(1.6)的物相为CoP的磷硫化物,但是Co-P-S(1.0)的加氢和HER性能均优于Co-P-S(1.6),可能的原因有2个:CoP和 Co_2P 的磷硫化物之间存在协同效应;CoP的磷硫化物可能具有更高的活性,但是以本文方法制备的Co-P-S(1.6)中P大大过量,这些过量的P可能抑制了其活性。类似的结果在 Ni_2P 催化剂中也有报道,磷酸盐前驱体中过量的P会抑制 Ni_2P 的HDS活性^[29]。要回答以上问题,需要在将来研究中进一步探索催化剂制备方法,能够调控催化剂中CoP和 Co_2P 物相比例以及磷和硫的含量。

3 结论

(1)程序升温还原 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比为0.5和1.0的磷酸盐前驱体分别得到了 Co_2P 和CoP相,而还原 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比为1.6的磷酸盐前驱体制备的催化剂中除CoP外还检测到少量的 CoP_2 以及微量的 $\text{Co}(\text{PO}_3)_2$ 和金属Co。DMDS硫化对Co-P-T(x)催化剂物相基本没有影响。还原 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 为0.5和1.0~1.5的 CoCl_2 和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 混合物前驱体得到的分别是 Co_2P 以及CoP和 Co_2P 的混合物,只有当混合物前驱体中P大大过量 $[n(\text{P})/n(\text{Co})>1.5]$ 时才能得到纯的CoP物相。

(2)XPS分析表明Co-P-D(x)和Co-P-S(x)催化剂表面S物种分布和含量有明显区别。DMDS硫化后催化剂表面主要硫物种 S^{2-} ,说明发生了表面硫化。而Co-P-S(x)表面主要硫物种价态接近-1,可能形成了磷硫化物相。Co-P-S(x)表面在钝化过程中比其他两种催化剂更容易被氧化。 Co_2P 物相中 $\text{Co}^{\delta+}$ 物种结合能小于CoP中的 $\text{Co}^{\delta+}$ 物种,而 Co_2P 物相中 $\text{P}^{\delta-}$ 物种结合能则高于CoP相。

(3)各催化剂在萘加氢与酸性HER反应中有着相似的活性顺序:按照前驱体中 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比 $1.0>1.6>0.5$ 的顺序递减,说明二者之间可能存在内在联系。 Co_2P 相催化萘加氢和HER活性低于CoP或CoP与 Co_2P 的混合物。DMDS硫化显著降低了磷化钴的加氢和HER活性。以适宜 $n(\text{P})/n(\text{Co})$ 比的 CoCl_2 和 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 混合物前驱体制备的Co-P-S(1.0)在两类反应中均表现最优,是潜在的性能优异的加氢和HER催化剂,且在萘加氢中活性与加氢深度均最高。

参考文献

- [1] Oyama S T. Novel catalysts for advanced hydroprocessing: Transition metal phosphides [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 216 (1/2): 343–352.
- [2] Oyama S T, Gott T, Zhao H, *et al.* Transition metal phosphide hydroprocessing catalysts: A review [J]. *Catalysis Today*, 2009, 143 (1/2): 94–107.
- [3] Robinson W, Van Gestel J, Korányi T, *et al.* Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in quinoline hydrodenitrogenation [J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 161 (2): 539–550.
- [4] Shi Y, Li M, Yu Y, *et al.* Recent advances in nanostructured transition metal phosphides: Synthesis and energy-related applications [J]. *Energy & Environmental Science*, 2020, 13 (12): 4564–4582.
- [5] Prins R, Bussell M E. Metal phosphides: Preparation, characterization and catalytic reactivity [J]. *Catalysis Letters*, 2012, 142 (12): 1413–1436.
- [6] Hu D, Duan A, Xu C, *et al.* Ni₂P promotes the hydrogenation activity of naphthalene on wrinkled silica nanoparticles with tunable hierarchical pore sizes in a large range [J]. *Nanoscale*, 2019, 11 (33): 15519–15529.
- [7] Yu Z, Yao Y, Wang Y, *et al.* A bifunctional Ni₃P/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by electroless plating for the hydrodeoxygenation of phenol [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 396: 324–332.
- [8] Morales-Guio C G, Stern L A, Hu X. Nanostructured hydrotreating catalysts for electrochemical hydrogen evolution [J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43 (18): 6555–6569.
- [9] Parra-Puerto A, Ng K L, Fahy K, *et al.* Supported transition metal phosphides: Activity survey for HER, ORR, OER, and corrosion resistance in acid and alkaline electrolytes [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9 (12): 11515–11529.
- [10] Niquille-Röthlisberger A, Prins R. Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene and dibenzothiophene over alumina-supported Pt, Pd, and Pt-Pd catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 242 (1): 207–216.
- [11] Wang H, Liu S, Govindarajan R, *et al.* Preparation of Ni-Mo₂C/carbon catalysts and their stability in the HDS of dibenzothiophene [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 539: 114–127.
- [12] Sawhill S J, Phillips D C, Bussell M E. Thiophene hydrodesulfurization over supported nickel phosphide catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2003, 215 (2): 208–219.
- [13] Hinnemann B, Moses P G, Bonde J, *et al.* Biomimetic hydrogen evolution: MoS₂ nanoparticles as catalyst for hydrogen evolution [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (15): 5308–5309.
- [14] Li F, Han G F, Noh H J, *et al.* Balancing hydrogen adsorption/desorption by orbital modulation for efficient hydrogen evolution catalysis [J]. *Nature Communications*, 2019, 10 (1): 4060.
- [15] Šarić M, Moses P G, Rossmeisl J. Relation between hydrogen evolution and hydrodesulfurization catalysis [J]. *ChemCatChem*, 2016, 8 (21): 3334–3337.
- [16] Liu P, Rodriguez J A. Catalysts for hydrogen evolution from the [NiFe] hydrogenase to the Ni₂P (001) surface: The importance of ensemble effect [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127 (42): 14871–14878.
- [17] Popczun E J, McKone J R, Read C G, *et al.* Nanostructured nickel phosphide as an electrocatalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135 (25): 9267–9270.
- [18] Kibsgaard J, Jaramillo T F. Molybdenum phosphosulfide: An active, acid-stable, earth-abundant catalyst for the hydrogen evolution reaction [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53 (52): 14433–14437.
- [19] Hu Y, Kuang S, Zhou X, *et al.* Insights into correlations among the hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation, and hydrogen evolution reactions over molybdenum phosphide catalysts modified by cerium oxide [J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13 (20): 13786–13803.
- [20] Bai J, Li X, Wang A, *et al.* Different role of H₂S and dibenzothiophene in the incorporation of sulfur in the surface of bulk MoP during hydrodesulfurization [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 197–200.
- [21] Duan X, Teng Y, Wang A, *et al.* Role of sulfur in hydrotreating catalysis over nickel phosphide [J]. *Journal of Catalysis*, 2009, 261 (2): 232–240.
- [22] Stinner C, Prins R, Weber T. Binary and ternary transition-metal phosphides as HDN catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 202 (1): 187–194.
- [23] 胡洋, 李翔, 盛强, 等. 过渡金属磷硫化物加氢精制及电催化析氢反应性能研究 [J]. *现代化工*, 2023, 43 (S2): 129–135.
- [24] Zhou X, Li X, Prins R, *et al.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over bulk CoP and Co₂P catalysts with stoichiometric P/Co ratios [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 394: 167–180.
- [25] Tian S, Li X, Wang A, *et al.* Facile preparation of Ni₂P with a sulfur-containing surface layer by low-temperature reduction of Ni₂P₂S₆ [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (12): 4030–4034.
- [26] He M, Li T, Li X, *et al.* Preparation of Ni₂P with a surface nickel phosphosulfide layer by reduction of mixtures of Na₄P₂S₆ and NiCl₂ [J]. *ChemCatChem*, 2024, 16 (19): e202400823.
- [27] Wang B, Huang X, Zhu Z, *et al.* Hydrothermal synthesis of nano nickel phosphides and investigation of their thermal stability [J]. *International Journal of Materials Research*, 2013, 104 (5): 507–510.
- [28] Rodríguez-Aguado E, Infantes-Molina A, Cecilia J, *et al.* Co_xP_y catalysts in HDO of phenol and dibenzofuran: Effect of P content [J]. *Topics in Catalysis*, 2017, 60 (15): 1094–1107.
- [29] Oyama S, Wang X, Lee Y K, *et al.* Effect of phosphorus content in nickel phosphide catalysts studied by XAFS and other techniques [J]. *Journal of Catalysis*, 2002, 210 (1): 207–217. ■