Vol.32, No.3 Jun. 2018

文章编号: 1001-3555(2018)03-0261-07

# 碳球担载二硫化钴纳米复合电催化剂的 制备及其析氢性能研究

高森,杨茂夏,李绍敏,梅军,谢松\*,刘 吴\*

(中国工程物理研究院成都科学技术发展中心绿色能源与绿色制造研发中心,四川成都 610207)

摘要:采用一步水热法,通过引入载体碳球(CSs)和表面活性剂CTAB,将二硫化钴(CoS<sub>2</sub>)纳米颗粒均匀负载在CSs表面.相比于单独的CoS<sub>2</sub>,改性后CSs 担载的CoS<sub>2</sub>(CoS<sub>2</sub>/A-CSs)展现出了更好的电催化活性.在电解液为0.5mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中,电流密度为10mA·cm<sup>-2</sup>条件下,其析氢反应过电位仅为154mV.经过12h的稳定性测试,CoS<sub>2</sub>/A-CSs 析氢反应过电位为180mV,这表明其仍具有良好的电化学催化析氢反应活性.这种复合电催化剂的优良性能主要归因于CSs的高导电性和其对CoS<sub>2</sub>纳米颗粒的均匀分散;此外,CTAB的引入,促使CSs与CoS<sub>2</sub>之间结合的更加紧密,进而加快了活性位点间的电子传导.

关键词: 析氢反应; CoS<sub>2</sub>; 碳球; 纳米复合材料; 电催化剂

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

由于传统化石能源日渐减少和环境问题的日趋 严重,人们急需开发可再生的、无碳的清洁能 源[1-3]. 作为一种二次能源, 氢能被人类称为终极 能源,通过电解水制备氢气在近年来引起了广泛的 关注[4]. 众多电催化剂中, 铂等贵金属催化剂具有 最优良的电催化析氢性能,但由于其自然储备低和 高昂的成本严重阻碍其大规模应用,这也迫使人们 开发新的可替代铂的非贵金属电催化剂<sup>[5-6]</sup>.在析 氢反应非贵金属电催化剂的研究中,过渡金属硫化 物以其自然储量丰富且具有较高的析氢电催化活性 引起了人们的注意[7-8]. 最近研究表明, 无论是在 酸性还是中性介质中, CoS,的析氢性能要优于 FeS, 和 NiS,. 这其中有一部分原因是黄铁矿构型的过渡 金属硫化物中 FeS,和 NiS,的导电性是半导体性质 的, 而 CoS, 是金属性质的导电性<sup>[9]</sup>. Faber 等<sup>[10]</sup> 通 过电子束蒸镀形成金属薄膜,并用单质硫为硫源直 接热硫化形成黄铁矿晶型的 FeS,、NiS,、CoS,以及 过渡金属元素 Fe、Co、Ni 的复合型二硫化物应用 于 HER 反应中. 经过电化学等测试发现, CoS,展现 出最为优异的电催化析氢性能,并表明通过合金化 引入结构性缺陷可以增加催化剂的活性位面密度, 从而导致催化性能提高.他们还通过构建 CoS<sub>2</sub>的薄 膜、微米线和纳米线,研究了 CoS<sub>2</sub>结构对 HER 活 性及稳定性的影响<sup>[11]</sup>.他们发现,通过材料结构的 微纳米化可以增大电极有效活性面积以提高析氢活 性,而且微/纳米结构的 CoS<sub>2</sub>有利于电极表面所产 生气泡的释放,进而增强其稳定性.Peng 等<sup>[12]</sup>通过 构建 CoS<sub>2</sub>纳米片生长在石墨烯和碳纳米管上用于 电催化析氢反应.这种纳米复合材料展现出较高的 催化活性,这是因为复合材料具有较大的比表面 积、高导电性和 3D 纳米多孔结构.

相比于碳布、纳米碳管和石墨烯等碳材料, CSs可以通过较为简单的水热法大量制备,是一种 较为理想的电催化剂载体材料.我们通过简单的水 热法,以CSs为载体、CoS<sub>2</sub>为催化活性材料,并进 一步控制CoS<sub>2</sub>和CSs之间的连接,使CoS<sub>2</sub>高度分散 并有效的分布生长在CSs表面.并对复合材料的晶 体结构、微观形貌以及电化学析氢性能进行测试 分析.

收稿日期: 2018-03-11;修回日期: 2018-04-10.

**基金项目:**中国博士后科学基金(2015M582572);中国工程物理研究院科学基金会资助(China Postdoctoral Science Foundation (2015M582572); China Academy of Engineering Physics Science Foundation).

作者简介:高森(1991-),男,在读硕士研究生,电催化析氢电极材料(Gao Sen(1991-), Male, Graduate student, Electrocatalytic electrode material of hydrogen evolution).

<sup>\*</sup> 通讯联系人, E-mail:mliuhao@gmail.com;xiesongam@163.com.

### 1 实验部分

#### 1.1 样品的制备

1.1.1 CSs 的制备与表面基团重构 CSs 的合成: 称取 1.2 g 葡萄糖溶于 80 mL 的去离子水中. 然后 将溶液转入 85 mL 的 Teflon 高压反应釜内胆中,在 190 ℃烘箱中保温 11 h. 反应结束后将产物通过抽 滤收集. 抽滤过程中分别用水和酒精交替冲洗 3 次,直到滤液澄清. 将抽滤后所得的产物放置在 60 ℃真空干燥箱中,真空干燥 10 h.

CSs 的煅烧与表面基团重构:将干燥后的 CSs 放置在小瓷舟中,然后将其转移至管式炉中煅烧, 煅烧过程温度设定为 900 ℃ 下煅烧 2 h,升温速率 是 9 ℃ · min<sup>-1</sup>,并保持在 Ar 气氛下煅烧.然后将 煅烧后所得 CSs 进行酸化处理(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和 HNO<sub>3</sub> ( $v_{H_2SO_4}$ : $v_{HNO_3}$ =3:1))并超声 6 h,然后收集酸化后 的 CSs,抽滤清洗至 pH 值>6,干燥备用.

1.1.2 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 制备 将 CTAB(0.05 g)溶于 70 mL 的去离子水中,然后加入 0.25 g 煅烧后酸化 的 CSs (A-CSs),并在 40 ℃温度下超声 40 min.待 形成墨水状溶液后,将 0.43 g C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> · Co · 4H<sub>2</sub>O 溶解于上述溶液中,搅拌,然后将 1.5 g Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5H<sub>2</sub>O 加入搅拌溶液中,并持续搅拌 30 min,然后 将其转移至 85 mL 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压 釜中,密封.在 200 ℃烘箱中恒温 12 h.反应结束后 随烘箱温度自然冷却,待降温至室温,将反应的产 物从高压釜中取出,将反应产物用去离子水和乙醇 交换清洗 3 次,待抽滤干燥后收集产物,然后将其 转移至真空烘箱中烘干.

将已制备获得的干燥后的产物放置在小瓷舟中, 然后将其转移至管式炉中煅烧, 煅烧过程温度设定为 500 ℃下煅烧 2 h 升温速率是 4 ℃ min<sup>-1</sup>. 煅烧过程中保持在 Ar 气氛下煅烧. 随炉温自然冷却后收集材料备用.

#### 1.2 表征与测试

实验中所制得的样品晶型、晶体结构通过 Rigaku的 D/MAX 2550 X 射线衍射仪(XRD)进行 表征. 样品的微观组织形貌通过型号为 Hitachi S-4800 的扫描电子显微镜(SEM)测得; 通过透射电 子显微镜(TEM)Hitachi H-8100 进一步观测复合电 催化剂的微观组织形貌及催化活性材料颗粒大小和 结构.

对于构建工作电极,首先称取5 mg的已合成

的催化剂,并将其与 20 μL Nafion 溶液(5 w Nafion) 和 980 μL 异丙醇混合后超声 30 min. 然后将 40 μL 混合液滴涂在玻碳电极(D=5 mm)表面,蒸干待用. 电催化材料载量约为 1.0 mg・cm<sup>-2</sup>.

所有的电化学测试都在 CHI 660D 电化学工作 站(中国上海的辰华仪器,中国上海)上进行的,配 置的测试电极为旋转圆盘电极(普林斯顿, Mod616A).电化学测试均在室温下进行,电解液为 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液,工作电极为玻碳电极(涂覆 不同催化活性材料),参比电极为饱和甘汞电极, 对电极为铂丝电极.析氢反应过电位的计算公式为 ( $E_{RHE} = E_{SCE} + 0.246 + 0.059 \text{ pH})^{[13]}$ .在测试之前,将 Ar/H<sub>2</sub>持续通入装有电解液的电解池中并保持 30 min,这是用来去除溶液中溶解的氧和平衡 H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 的氧化还原对的电位<sup>[14]</sup>.除了稳定性测试之外,所 有电化学测试的欧姆校正均是通过 CHI 软件修正.

### 2 结果与讨论

#### 2.1 XRD 分析

为了判断合成产物的组织成分和晶体结构,我 们对合成的不同材料进行了 XRD 表征.如图 1 所 示,合成的CoS<sub>2</sub>衍射峰与CoS<sub>2</sub>(JCPDS41-1471)完



图 1 CoS<sub>2</sub>、CTAB+CoS<sub>2</sub>和 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的 XRD 谱图 Fig.1 XRD patterns of CoS<sub>2</sub>、CTAB+CoS<sub>2</sub> and CoS<sub>2</sub>/A-CSs

全匹配,这表明水热法制备出的产物为纯相 CoS<sub>2</sub>. XRD 图谱中显示 CTAB+CoS<sub>2</sub>和 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 在衍射 角 2θ 为 30.5°、35.2°和 46.9°出现衍射峰,这与六 方晶系的 CoS(JCPDS 75-0605)标准卡片一致,这是 由于煅烧过程中 CTAB 和 A-CSs 的碳化将 CoS<sub>2</sub>部分 还原. 此外, 在复合催化材料 XRD 中并未出现明显的石墨化的碳峰, 这表明 A-CSs 结晶度较低, 其主要是由无定形碳组成<sup>[15]</sup>.

#### 2.2 SEM 分析

如图 2 所示,水热法制备的 CoS<sub>2</sub>趋于形成正八 面体的金字塔状的结构,其颗粒大小介于200 nm



图 2  $CoS_2(a)$ 、CTAB+CoS<sub>2</sub>(b)和 CoS<sub>2</sub>/A-CSs(c)的 SEM 成像 Fig.2 SEM images of CoS<sub>2</sub>(a), CTAB+CoS<sub>2</sub>(b) and CoS<sub>2</sub>/A-CSs (c)

左右.随着 CTAB 的引入, CoS<sub>2</sub>的形貌开始转变, 原 来的正八面体构型的 CoS<sub>2</sub>逐渐成球化, 颗粒尺寸明 显降低, 这样有助于更多的暴露催化活性晶面.当 引入载体 A-CSs 后, CoS<sub>2</sub>颗粒更为细化,并且均匀 的分布在 A-CSs 表面, 这有助于进一步提高催化析 氢活性位的暴露数量, 同时防止 CoS<sub>2</sub>纳米颗粒在催 化反应进程中发生聚集、迁移以及结构破坏.

#### 2.3 TEM 分析

 $CoS_2/A-CSs$  纳米复合材料的 TEM 和 HRTEM 成像如图 3 所示. 从图 3a 中可以看到  $CoS_2$ 纳米颗 粒嵌入到 A-CSs 表面,并均匀分布在 A-CSs 表面,

这与 SEM 中得到的结果一致. 如图 3b 所示, CoS<sub>2</sub> 纳米晶体呈现了清晰的晶格条纹,相应的晶粒间 距为 0.319 和 0.247 nm,这与面心立方结构的 CoS<sub>2</sub>的(111)和(210)晶面是相对应的.这个结果 同样可以通过快速傅里叶变换得到了证实(如图 3b 的插图).从图中也可以观测得到,CoS<sub>2</sub>纳米颗 粒的粒径大约在 8~15 nm 之间.上述结果表明, 在 A-CSs 表面的粒子发生的原位化学转化和反 应,促使最终生成的 CoS<sub>2</sub>纳米颗粒在 A-CSs 表面 上牢牢地固定,这将有利于提高催化剂的导电性 和稳定性.



图 3  $CoS_2/A$ -CSs 的 TEM 成像(a)和 HRTEM 成像(b)(插图为相应的快速傅里叶变换) Fig.3 TEM (a) and HRTEM (b) images of  $CoS_2/A$ -CSs (the insert of Fig.3b is fast Fourier transform)

#### 2.4 电催化性能

为了评价 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的电化学催化析氢性能, 我们在 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中进行了线性扫描伏 安法测试.此外,我们还测试了 CSs、商业 Pt/C (10 w Pt/XC-72)作为对比样.从图 4a 中可以得出 单一的CSs的电催化析氢活性几乎可以忽略不计,





插图为修正的 Randles 等效电路(d)

Fig.4 Polarization curves of various catalysts in 0.5 mol/L  $H_2SO_4$  solution with a sweep rate of 3 mV s<sup>-1</sup>

(a). Tafel plots of various catalysts (b). EDLC values of various catalysts at 100 mV vs. RHE as a function of sweep rate

(c). Nyquist plots of various catalysts at 170 mV vs. RHE, the inset is the modified Randles equivalent circuit (d)

相比之下商业 Pt/C 在电流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup>的 过电位为 24 mV.测试结果表明在电流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup>条件下, CoS<sub>2</sub>的析氢反应过电位为 212 mV,当引入表面活性剂 CTAB 后,析氢反应过 电位明显降低(183 mV),当进一步引入载体 CSs 后,复合材料 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 呈现出较低的开路过电 位(78 mV),并且其析氢反应过电位进一步下降至 154 mV.结合前文的复合材料的微观形貌可以推断 出,CoS<sub>2</sub>/A-CSs 具有最佳的催化性能可能是由于其 表面负载的催化活性材料 CoS<sub>2</sub>的电催化活性位点 的大量的、有效的暴露.并且由于 A-CSs 的良好的 物理化学稳定性和其较高的电子传导特性对材料本 身的析氢催化进程起到促进作用<sup>[16]</sup>.

为了了解析氢反应的演化机理以及对其速率决定步骤进行区分,我们对合成的混合催化剂 Tafel 图进行了分析.如图 4b 所示,Pt/C 的 Tafel 斜率为 31 mV dec<sup>-1</sup>,这与先前文献中所报道的值相近<sup>[17-18]</sup>.CoS<sub>2</sub>、CTAB+CoS<sub>2</sub>和 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的 Tafel 斜率分别为 77、88、64 mV dec<sup>-1</sup>.显然,由于 CSs 的引入使得复合电化学析氢材料的 Tafel 斜率明显降低,从而提高其催化活性.通常在酸性电解质下,电化学析氢反应包含三个反应步骤:Volmer、Hey-

rovsky 和 Tafel 反应. 反应方程式如(1~3)所示:

$H^+_{(aq)}$ +e <sup>-</sup> $\rightarrow$ Hads	Volmer	(1)
Hads + $H^+_{(aq)}$ + $e^- \rightarrow H_{2(g)}$	Heyrovsky	(2)
Hads + Hads $\rightarrow$ H <sub>2(g)</sub>	Tafel	(3)

对于所有的电化学析氢反应,H<sup>+</sup>的解离与其在 电极表面的吸附是最为初始的步骤也是必不可少的 一步(Volmer 反应). 在经过 Volmer 步骤之后, H, 可能由 Heyrovsky 或 Tafel 反应生成. Volmer、Heyrovsky 和 Tafel 反应的 Tafel 斜率的理论值分别为 120, 40 and 30 mV dec<sup>-1[19-20]</sup>. 因为复合电催化剂 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的 Tafel 斜率值为 64 mV dec<sup>-1</sup>, 其值在 Volmer、Heyrovsky 的理论值之间, 所以 CoS,/A-CSs 的反应机理为 Volmer-Heyrovsky 机理. 因为 CoS,/A-CSs 的 Tafel 斜率值远小于 Volmer 的理论值, 说明 氢离子在电极表面吸附生成氢吸附中间体(H<sub>ada</sub>)的 反应速率较快,进而表明 Volmer 反应是其快速反 应步骤.当 Volmer 反应速率较快、电极表面 H<sub>ad</sub>覆 盖度较低并且 H<sub>ads</sub>附近有足够的活性位点时, H<sub>ads</sub> 将更倾向于与一个质子和一个电子相结合,从而释 放一个 H,分子,这样析氢反应的决速步骤为 Heyrovsky 反应. 因为 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的 Tafel 斜率值略大 于 Heyrovsky 理论值,所以 Heyrovsky 反应是其析氢 过程的速率决定步骤.因此,对于复合电催化剂 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 来说, Volmer 反应是其快速反应步骤, Heyrovsky 反应是其析氢过程的速率决定步骤.

电化学活性表面积作为反映电催化剂催化活性的另一项重要指标通常用电催化剂的电化学双层电容来预估<sup>[21]</sup>.如图 4c 所示,与 CoS<sub>2</sub>(1.8 mF·cm<sup>-2</sup>)、CTAB+CoS<sub>2</sub>(8.4 mF·cm<sup>-2</sup>)相比, CoS<sub>2</sub>/A-CSs 拥有最大的电化学双电层电容值 114.1 mF·cm<sup>-2</sup>.这表明 CoS<sub>2</sub>/A-CS 对氢的吸附和解吸具有更多的电化学活性位点,对提高其性能起着至关重要的作用.这一现象也进一步表明了均匀分散在 CSs 表面的 CoS<sub>2</sub>纳米颗粒可以有效地提升催化剂的电化学有效表面积,进而得到良好的催化析氢性能.

电化学阻抗谱(EIS)可以进一步反映电催化剂 在催化析氢过程中的电极动力学特性.图 4d 给出 了不同催化活性材料的 Nyquist 图及与之相对应的 等效拟合电路.通过对该曲线的拟合,可以推算出 电极和电解质界面电荷转移能力的重要参数—电荷 转移电阻(Rct).相比于 CoS<sub>2</sub>(203.9 Ω)和 CTAB+ CoS<sub>2</sub>(109.8 Ω), CoS<sub>3</sub>/A-CSs 展现一个非常小的 Ret, 其值仅为 23.45  $\Omega$ . 这一结果表明, CTAB 的引 入促使 CSs 与 CoS<sub>2</sub>之间结合的更加紧密, 进而加快 活性位点间的电子传导.

对于一个理想电催化剂来说,它需要的不仅仅 是一个较小的析氢反应过电位,同时它还需要具有 一个良好的催化析氢稳定性<sup>[20]</sup>.因此,我们进一步 的探查 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的催化析氢耐受力(图 5).在电 流密度为 10 mA · cm<sup>-2</sup>测试 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 的催化析 氢稳定性,经过 12 h 析氢测试后,复合催化活性材 料仍旧保持较高的电催化活性(约 180 mV).这个 结果表明,合成出的 CoS<sub>2</sub>/A-CSs 析氢反应催化剂 具有优良的长程的电化学催化稳定性.



Fig.5 Stability test of  $CoS_2/A$ -CSs for HER

### 3 结论

通过简单的水热法成功制备出 CoS<sub>2</sub>纳米颗粒 均匀负载在 CSs 表面的析氢反应电催化剂.作为析 氢反应电催化剂, CoS<sub>2</sub>/A-CSs 纳米复合材料展现出 良好的催化活性以及催化稳定性.其开路过电位仅 为78 mV. 在电流密度为10 mA·cm<sup>-2</sup>下,其析氢反 应过电位为154 mV. 在长达12 h 的催化析氢稳定 性测试中, CoS<sub>2</sub>/A-CSs 仍旧保持较高的电催化析氢 活性. 这种复合电催化剂的优良性能归因于 CSs 对 CoS<sub>2</sub>纳米颗粒的均匀分散,这有效促进了催化剂析 氢活性位点的暴露. 而且, CSs 对 CoS<sub>2</sub>纳米粒子起 到支撑和固定作用,这有效缓解了活性物质在析氢 反应过程中发生的迁移和聚集.此外,由于 CTAB 引入后,促使 CSs 与 CoS<sub>2</sub>之间结合的更加紧密,进 而加快了活性位点间的电子传导.

#### 参考文献:

- Wang J, Xu F, Jin H, et al. Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: Fundamentals to applications [J]. Adv Mater, 2017, 29(14): 1605838.
- [2] Ren Hong-yan(任红艳), Liu Zheng-juan(刘郑娟), Xu Shan(许珊), et al. Rod-like ceria supported Pt as catalysts for Methanol oxidation (棒状 CeO<sub>2</sub>负载 Pt 催化剂 的合成及其电化学性能研究)[J]. J Mol Catal(China) (分子催化), 2015, 29(2): 173-178.
- [3] Hou Jing-jing(侯静静), Zhao Qing-hua(赵清华), Li Gang(李 刚), et al. Preparation and photocatalytic performance of composite semiconductor MoS<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O(复合 半导体 MoS<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O 的制备及其光催化性能研究)[J]. J Mol Catal(China)(分子催化), 2017, **31**(3): 258-266.
- [4] Xiong Kun(熊昆), Gao Yuan(高媛), Zhou Gui-lin (周桂林). Design and development of non-Pt catalysts in water electrolysis for hydrogen production(电解水析氢非 铂催化剂的设计与发展)[J]. Chin J Nonferrous Met (中国有色金属学报), 2017, 27(6): 1289-1301.
- [5] Zhu H, Zhang J, Yanzhang R, et al. When cubic cobalt sulfide meets layered molybdenum disulfide: a core-shell system toward synergetic electrocatalytic water splitting [J]. Adv Mater, 2015, 27(32): 4752-4759.
- [6] Chen Si(陈思), Sun Li-zhen(孙立臻), Shu Xin-xin (舒欣欣), et al. Graphene-based catalysts for efficient electrocatalytic applications(石墨烯基催化剂的设计合 成与电催化应用)[J]. Chin J Appl Chem(应用化学), 2018, 35(3): 272-285.
- Zhang H, Li Y, Zhang G, et al. Highly crystallized cubic cattierite CoS<sub>2</sub> for electrochemically hydrogen evolution over wide pH range from 0 to 14 [J]. Electrochim Acta, 2014, 148: 170–174.
- [8] Chang Jin-fa(常进法), Xiao Yao(肖瑶), Luo Zhaoyan(罗兆艳), et al. Recent progress of non-noble metal catalysts in water electrolysis for hydrogen production(水 电解制氢非贵金属催化剂的研究进展)[J]. Acta Phys -Chim Sin(物理化学学报), 2016, 32(7): 1556-1592.
- [9] Anantharaj S, Ede S R, Sakthikumar K, et al. Recent trends and perspectives in electrochemical water splitting with an emphasis on sulfide, selenide, and phosphide catalysts of Fe, Co, and Ni: a review [J]. ACS Catal, 2016, 6(12): 8069-8097.
- [10] Faber M S, Lukowski M A, Ding Q, et al. Earth-abundant metal pyrites (FeS<sub>2</sub>, CoS<sub>2</sub>, NiS<sub>2</sub>, and their alloys)

for highly efficient hydrogen evolution and polysulfide reduction electrocatalysis [J]. *J Phys Chem C*, 2014, **118** (37): 21347-21356.

- [11] Faber M S, Dziedzic R, Lukowski M A, et al. High-performance electrocatalysis using metallic cobalt pyrite (CoS<sub>2</sub>) micro-and nanostructures [J]. J Am Chem Soc, 2014, 136(28): 10053-10061.
- [12] Peng S, Li L, Han X, et al. Cobalt sulfide nanosheet/ graphene/carbon nanotube nanocomposites as flexible electrodes for hydrogen evolution [J]. Angew Chem Inter Ed, 2014, 126(46): 12802-12807.
- [13] Wan S, Liu Y, Li G D, et al. Well-dispersed CoS<sub>2</sub> nanooctahedra grown on a carbon fibre network as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction [J]. Catal Sci Technol, 2016, 6(12): 4545-4553.
- [14] Fei H, Yang Y, Peng Z, et al. Cobalt nanoparticles embedded in nitrogen-doped carbon for the hydrogen evolution reaction [J]. ACS Appl Mater Inter, 2015, 7(15): 8083-8087.
- [15] Duan X, Gao Z, Chang J, et al. CoS<sub>2</sub>-graphene composite as efficient catalytic counter electrode for dye-sensitized solar cell [J]. Electrochim Acta, 2013, 114: 173-179.
- [16] Wang D Y, Gong M, Chou H L, et al. Highly active and stable hybrid catalyst of cobalt-doped FeS<sub>2</sub> nanosheetscarbon nanotubes for hydrogen evolution reaction [J]. J Am Chem Soc, 2015, 137(4): 1587-1592.
- [17] Aslan E, Akin I, Patir I H. Highly active cobalt sulfide/ carbon nanotube catalyst for hydrogen evolution at soft interfaces [J]. Chem A Eur J, 2016, 22 (15): 5342-5349.
- [18] Zhang J, Xiao W, Xi P, et al. Activating and optimizing activity of CoS<sub>2</sub> for hydrogen evolution reaction through the synergic effect of N dopants and S vacancies [J]. ACS Ener Lett, 2017, 2(5): 1022-1028.
- [19] Zhang H, Li Y, Zhang G, et al. A metallic CoS<sub>2</sub> nanopyramid array grown on 3D carbon fiber paper as an excellent electrocatalyst for hydrogen evolution [J]. J Mater Chem A, 2015, 3(12): 6306-6310.
- [20] Cabán-Acevedo M, Stone M L, Schmidt J R, et al. Efficient hydrogen evolution catalysis using ternary pyritetype cobalt phosphosulphide [J]. Nat Mater, 2015, 14 (12): 1245-1251.
- [21] You B, Jiang N, Sheng M, et al. Microwave vs. solvothermal synthesis of hollow cobalt sulfide nanoprisms for electrocatalytic hydrogen evolution and supercapacitors
  [J]. Chem Commun, 2015, 51(20): 4252-4255.

## Preparation and Electrocatalysis Hydrogen Evolution Research of Cobalt Nanoparticles Supported on Carbon Spheres

GAO Sen, YANG Mao-xia, LI Shao-min, MEI Jun, XIE Song\*, LIU Hao\*

(Chengdu Green Energy and Green Manufacturing Technology R&D Center, Chengdu Science and Technology Development Center of CAEP, Chengdu 610207, China)

Abstract: With one-step hydrothermal method,  $CoS_2$  nanoparticles were fabricated on the surface of carbon spheres (CSs) by introducing the carrier carbon spheres and surfactant CTAB. Compared with  $CoS_2$ ,  $CoS_2/A$ -CSs present a good electrocatalytic activity. The overpotential to afford a current density of 10 mA  $\cdot$  cm<sup>-2</sup> in 0.5 mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is 154 mV. Moreover, the overpotential of  $CoS_2/A$ -CSs remained 180 mV after 12 h stability test, which indicates that it still has a good electrocatalytic activity to hydrogen evolution reaction (HER). The excellent properties of the composite electrocatalyst are attributed to the high conductivity of CSs and the highly uniform dispersive  $CoS_2$  nanoparticles. Due to the introduction of CTAB, the binding between CSs and  $CoS_2$  become more tightly, which accelerate electron conduction between active sites.

Key words: hydrogen evolution reaction; CoS<sub>2</sub>; carbon spheres; nanocomposite; electrocatalyst