

2021-04-28

Application of Atomically Precise Metal Nanoclusters in Electrocatalysis

Zhi-Hua Zhuang

Wei Chen

1. *State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, Jilin, China*; 2. *University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China*; weichen@ciac.ac.cn

Recommended Citation

Zhi-Hua Zhuang, Wei Chen. Application of Atomically Precise Metal Nanoclusters in Electrocatalysis[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(2): 125-143.

DOI: 10.13208/j.electrochem.201246

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss2/6>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

原子数精确的金属纳米团簇在电催化领域的应用研究进展

庄志华^{1,2}, 陈卫^{1,2*}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 电分析化学国家重点实验室, 吉林 长春 130022;

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 金属纳米团簇(MNCs)是由几个到数百个金属原子组成,其尺寸一般小于 2 nm。金属纳米团簇在许多催化反应中表现出高的催化活性和选择性,这与金属纳米团簇具有高的比表面积、较多暴露的活性原子,以及与金属纳米粒子(MNPs)不同的电子结构有关。金属纳米团簇确定的组成和结构使其成为一种新型模型催化剂,对纳米团簇的催化性能研究有利于人们深入理解催化剂结构-性质之间的关系,更利于催化剂的理性设计与发展。结合近几年国内外和本课题组在金属纳米团簇电催化领域的研究进展和现状,本文对该领域的代表性工作进行了简要综述,并对其未来在电催化领域的应用前景和需要解决的关键问题进行了展望。

关键词: 金属纳米团簇;电催化;燃料电池;水分解反应;二氧化碳还原反应

1 引言

超小且具有精确原子排列的金属纳米团簇,由于其独特的电子结构和不同寻常的物理和化学性质,使其在催化、化学传感、电子、生物标记和生物医学等诸多领域具有广阔的应用前景,引起了科研工作者的广泛关注^[1,2]。当金属粒子尺寸接近于金属的费米波长(< 1 nm)时,其能级结构会发生急剧变化,费米能级附近的电子能级由准连续状态过渡为分立状态,能级结构的变化使得金属纳米团簇具有不同于宏观本体材料和微观分子化合物的独特性能。即,在金属纳米团簇中产生量子尺寸效应,最终表现出类似分子的行为,如离散的 HOMO-LUMO 能隙、强烈的荧光、量子充电、异常的氧化还原行为、手性结构、内磁性等。金属纳米团簇离散的能级结构,会导致强荧光的出现。传统的发光材料,如碳点、半导体量子点、有机荧光团、钙钛矿纳米晶体等往往存在溶解性和毒性问题,

而金属纳米团簇具有良好的生物相容性、多样的溶解性和良好的光稳定性,使其可以用于生物检测与成像、靶向药物运输与诊疗等领域。例如,华东师范大学田阳教授等人利用牛血清白蛋白合成的金纳米团簇作为一种比率型荧光探针^[3]。该 Au 纳米团簇可以对 Hela 细胞进行靶向成像,同时与叶酸偶联,可以在较宽线性范围内监测 Hela 细胞的 pH 值。以 Au 纳米团簇作为生物传感器具有良好的细胞渗透性、光稳定性、优异的循环稳定性以及低毒性。在催化性能方面,金属纳米团簇在许多重要反应中具有增强的催化活性。Graham J. Hutchings 课题组发现负载在氧化铁上的亚纳米尺寸的金纳米团簇(只含有大约 10 个金原子,直径约为 0.5 nm)对一氧化碳氧化具有优异的催化活性^[4]。我们课题组研究了负载在碳黑上的 Pd₆ 纳米团簇对 4-硝基苯酚还原为 4-氨基苯酚反应的催化性能。结果显示该 Pd₆ 纳米团簇具有高的催化效率、

引用格式: Zhuang Z H, Chen W. Application of atomically precise metal nanoclusters in electrocatalysis. *J. Electrochem.*, 2021, 27(2): 125-143.

优异的循环稳定性,且具有比商业 Pd/C 更高的质量活性^[5]。此外,由于金属纳米团簇具有高的分散性、确定的组成和原子精确且可调的表面结构和电子结构,其可以作为一种理想的模型纳米催化剂,有利于人们在原子水平上更好地认识和理解纳米催化剂结构与活性之间的关系。例如, Tatsuya Tsukuda 课题组通过将 $\text{Au}_{25}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 和 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}(\text{SC}_{12}\text{H}_{25})_{18}$ 吸附到碳纳米管(CNT)上,制备了碳纳米管负载的 Au_{25} 和单个钯原子掺杂的 $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}$ 纳米团簇催化剂,通过煅烧去除配体后,用于催化苜醇的有氧氧化^[6]。在该催化反应中, $\text{Pd}_1\text{Au}_{24}/\text{CNT}$ 的催化活性显著增强(PhCH₂OH 转化为 74%),而 $\text{Au}_{25}/\text{CNT}$ 的催化活性为 22%。该研究表明,钯单原子的取代效应显著,其主要原因是通过团簇内电子由钯原子转移到金原子而有效地调控整个团簇的电子结构。

为了进一步准确研究纳米团簇的量子尺寸效应,特别是结构-性能内在相关性,合成高质量、高产率、在原子尺度上尺寸单一的金属纳米团簇是基础。然而,相对于大尺寸金属纳米粒子,如何制备尺寸可控且具有确定结构的金属团簇是一大挑战。基于此,人们发展了各种合成技术和路线并成功应用于金属纳米团簇的制备。目前,金属纳米团簇的合成策略主要有两种:自下而上法和自上而下法。自下而上合成策略的典型代表为 Brust-Schiffrin 方法^[7](包括两相法与单相法)。在两相法中,金属前驱体盐首先溶解到水溶液中,然后通过有机相转移试剂(如四辛基溴化铵 TOAB)转移到有机溶剂(如甲苯)中。随后,将有机保护剂(如巯基化合物)和还原剂(如硼氢化钠)逐一加入到上述反应液中。最后得到金属纳米团簇。这一方法为金属纳米团簇的合成提供了一种简单有效的方法,被广泛地应用于合成具有不同尺寸和组成的金属纳米团簇^[8,9]。然而,利用该方法合成的金属纳米团簇大多具有一定的尺寸分布,且产率较低。所以,在合成过程中为了得到单分散的金属纳米团簇,往往需要通过复杂的分离过程(如分级结晶、层析法、溶剂萃取和聚丙烯酰胺凝胶电泳等)对产物进行后续纯化处理以得到单分散的金属纳米团簇。这些复杂的后处理过程需要消耗大量的时间和精力。此外,还有一些其它的典型制备方法,如模板法^[10]、电化学合成法^[11]、固体研磨法^[12]等也属于自下而上的策略。在自上而下策略中,代表

性的方法为配体刻蚀法^[13]。该方法是利用巯基配体与金属原子之间的强相互作用而合成超小纳米团簇的方法。通过加入过量的硫醇刻蚀大尺寸的金纳米粒子,最终得到单分散的金属纳米团簇。这种方法不仅用于单金属纳米团簇的合成^[14,15],也广泛应用于合金纳米团簇的合成^[16,17]。但此方法的刻蚀过程通常需要较长的时间,才能够得到具有特定尺寸的金纳米团簇,且目前对于刻蚀形成纳米团簇的路径尚不清楚。尽管近年来已经发展出十几种不同的合成技术,但仍然缺乏一种有效的方法来制备高质量、高产率、尺寸精确控制的纳米团簇。由于金属纳米团簇的性质强烈地依赖于其金属核的大小,单分散性和高纯度是纳米团簇合成的重点与难点。目前,需要仔细和复杂的合成后处理,以分离尺寸混合的金属纳米团簇。因此,如何制备尺寸可控的金属纳米团簇或如何更容易地对所合成的纳米团簇进行高效分离将是未来合成工作中具有挑战性的任务。目前的大多数研究集中在硫醇保护的金属纳米团簇上,但近几年在其它配体保护的银、铜、铂、钯等单金属纳米团簇,以及多种金属组成的合金纳米团簇方面也取得了重要进展。

电化学在未来能源转换和存储技术中,如水电解、燃料电池和金属-空气电池等,起着非常重要的作用。其中一些主要反应(如氧还原反应、氢析出反应、氧析出反应)的能垒过高,反应速率过慢,从而导致其能量转换效率低。为了解决这一问题,人们通常需要使用一些贵金属基的催化剂,以降低其反应能垒、加快其反应速率。但是,贵金属催化剂的使用会大大增加其成本,不适合大规模的发展与实际应用。因此,如何降低贵金属的使用量或者发展高效的非贵金属催化剂成为了大家关注的焦点。近年来,人们发现金属纳米团簇在电催化中具有巨大的潜在应用价值。例如, R. R. Adzic 课题组发现将金纳米团簇修饰在铂纳米粒子上,可以提高其在酸性条件下氧还原反应的稳定性。原位 X 射线吸收近边光谱和电化学伏安数据表明,金团簇通过提高铂的氧化电位而对下层的铂具有稳定效应^[18]。金纳米团簇除了可以提高铂催化剂的氧还原稳定性之外,它自身也是优异的氧还原催化剂。唐智勇课题组把表面洁净的金纳米团簇负载于石墨烯上(Au/rGO),该团簇表现出了优异的氧还原电催化活性,具有高的起始电位、好的抗甲

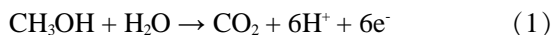
醇毒化能力和稳定性^[19]。除了金纳米团簇,其它的单金属以及合金纳米团簇在电催化中的应用也陆续被报道,如,银^[20]、铜^[21]、钯^[22]、金银合金^[23]、非贵金属的铱-钌双金属等纳米团簇^[24]都对氧还原反应具有较高的催化活性。而铂纳米团簇^[25,26]、铂钌合金纳米团簇^[27]可以用于催化氢析出反应,钯纳米团簇^[28]、镍纳米团簇^[29]可用于催化氧析出反应等。基于近几年人们对金属团簇电化学性能的研究及其在电催化反应中的应用,本文对原子数目明确的金属纳米团簇在不同电催化反应中的研究进展进行简要综述。

2 燃料电池电催化反应

随着全球能源危机和环境问题的不断加剧,寻求高效的能量转换和存储装置用以取代化石燃料能源变得越来越迫切。其中燃料电池具有高能量密度和高效率等优点,被认为是一类具有极大发展前景的能量转换装置。燃料电池能够将燃料中存储的化学能通过电化学反应有效地转换为电能,而对周围环境造成很小的污染或者零污染。另外,由于燃料电池装置简单,占地面积小,能量转换效率高,不经过热机过程,不受卡诺循环的限制,且具有低的操作温度和高的能量转换效率使其近年来得到了世界范围内的极大关注和研究。原理上,燃料电池是通过燃料分子(氢气、甲醇、甲酸等)在阳极的氧化和氧气分子在阴极的还原而产生电能。但是,为了加快电极反应,阴极和阳极都需要高效的催化剂才能达到特定的电流密度和输出电压。在众多已研究的电催化剂中,金属纳米团簇由于具有极小的尺寸、高的比表面积、明确的原子堆积结构以及高活性表面原子等优点,可以作为潜在的燃料电池电催化剂,提高燃料电池阴、阳极反应速率。

2.1 金属纳米团簇对燃料电池阳极反应的电催化性能

燃料电池阳极电催化反应过程取决于所用燃料类型。以甲醇为燃料的直接甲醇燃料电池是最重要的燃料电池之一。对于甲醇氧化,氧化电流密度和起始电位是衡量催化剂对甲醇电催化氧化性能的主要参数。甲醇氧化的反应可由下式表示^[30]:

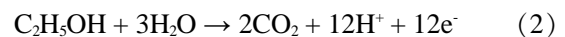


实际上,甲醇氧化是一个复杂的电化学反应过程,涉及多个反应步骤,包括甲醇的吸附、多步分解和多种可能中间物的氧化等。Biswarup Pathak 课题

组构建了一个具有立方体结构、且由低指数晶面构成的 Pt_{79} 纳米团簇模型,通过理论计算,系统研究了甲醇在 Pt_{79} 纳米团簇上的氧化过程^[31]。作者通过计算甲醇脱氢各步骤的反应热力学、活化势垒和随温度变化的反应速率,研究了甲醇的分解机理。他们发现位于桥联位置的高度不饱和结合位点是甲醇氧化的主要催化活性位点。同时,中间体以 de-sigma 平行的方式吸附最稳定。对速率常数的计算也表明,甲醇分解反应的前两步进行得非常快,不再是决速步。

除了直接甲醇燃料电池,直接乙醇燃料电池是另一种常见的醇类燃料电池。这种燃料电池是以乙醇作为阳极燃料。乙醇氧化的反应可以由如下公式表示:

在酸性电解质中:



在碱性电解质中:



针对乙醇氧化,我们课题组报道了一种负载在多壁碳纳米管上的 $\text{Pd}_5(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_{13}$ 纳米团簇,用于电催化乙醇氧化反应^[32]。研究结果如图 1 所示,当表面配体存在时, Pd_5 纳米团簇对乙醇氧化反应几乎没有催化活性,但是,通过热处理除去配体后, Pd_5 纳米团簇表现出了优异的催化活性。与商业 Pd/C 催化剂相比, Pd_5 纳米团簇对乙醇氧化具有更低的初始电位和峰电位,同时在相同电位下的电流密度也更大。我们也在乙醇氧化的初始电位和峰电位下对 Pd_5 纳米团簇电催化乙醇氧化进行了电化学阻抗谱测试,其中无配体保护的 Pd_5 纳米团簇具有更小的电荷转移电阻。该研究结果表明,金属纳米团簇表面配体对其电催化活性影响较大,对金属团簇表面进行适当处理可大大增强其电催化性能。

与甲醇燃料相比,甲酸能够在更负的电极电势下氧化,且甲酸通过聚合物质子交换膜的渗透能力要远低于甲醇燃料。因此,甲酸成为燃料电池中一种极具发展潜力的燃料。针对甲酸氧化,我们课题组通过在 Au_{25} 纳米团簇中掺杂单个 Pt 原子,合成了 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}$ 纳米团簇,研究了单个 Pt 原子掺杂对 Au_{25} 甲酸氧化电催化活性的影响。电化学结果表明,与 Au_{25} 低的甲酸氧化电催化活性相比, $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}$ 纳米团簇对甲酸氧化具有显著增强的电催化活性^[33],其中 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}$ 的质量活性达 $3.7 \text{ A} \cdot \text{mg}_{\text{Pt}+\text{Au}}^{-1}$, 约是

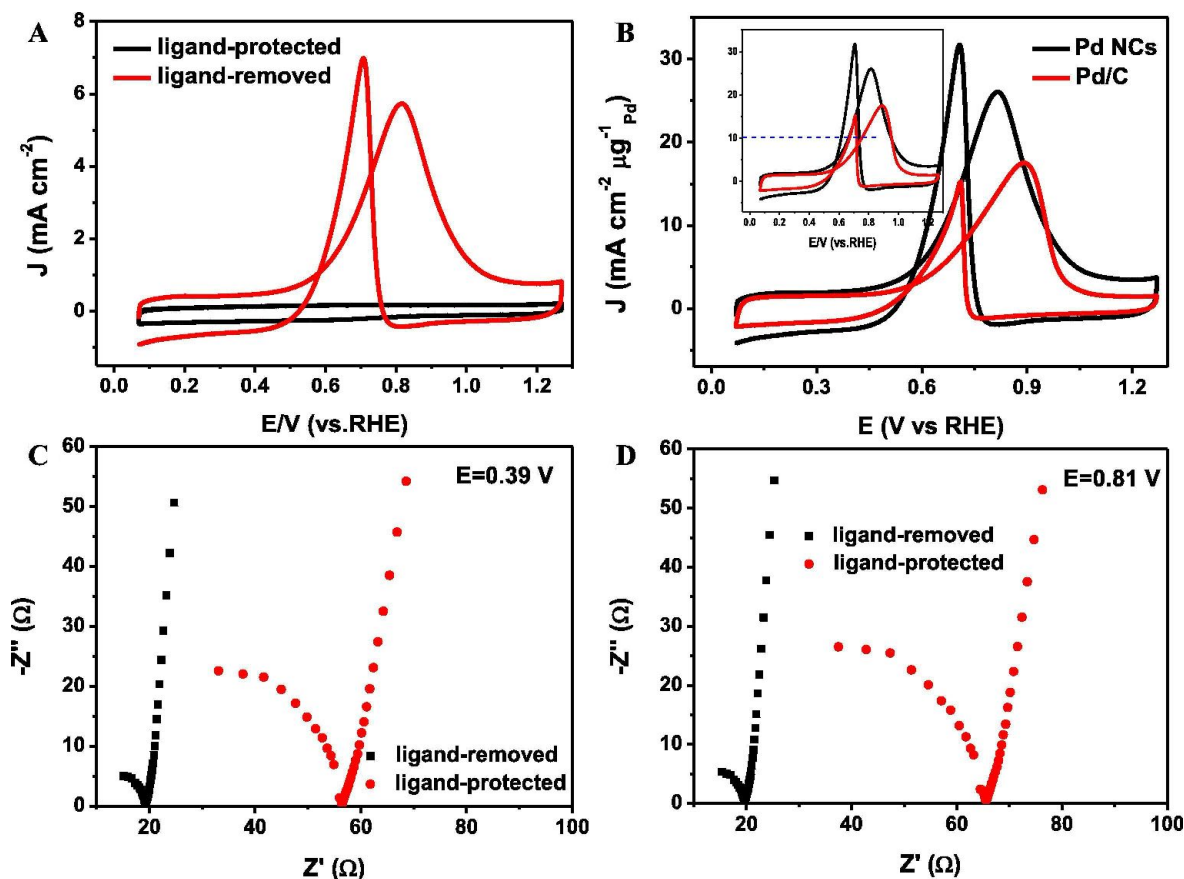


图 1 (A) 配体保护和去除后的 Pd₅ 纳米团簇在 N₂ 饱和的 1 mol·L⁻¹ KOH + 1 mol·L⁻¹ C₂H₅OH 溶液中的循环伏安曲线, 扫速为 0.1 V·s⁻¹. (B) 配体去除的 Pd₅ 纳米团簇和商业 Pd/C 在 N₂ 饱和的 1 mol·L⁻¹ KOH + 1 mol·L⁻¹ C₂H₅OH 溶液中的循环伏安曲线. (C-D) 分别在甲醇氧化的初始电位(0.39 V)和峰值电位(0.81 V)下, 测试频率范围为 10 kHz ~ 1 Hz, 配体保护和去除后的 Pd₅ 纳米团簇在 N₂ 饱和的 1 mol·L⁻¹ KOH + 1 mol·L⁻¹ C₂H₅OH 溶液中的电化学阻抗谱^[32]. (网络版彩图)

Figure 1 (A) Cyclic voltammograms of the ligand-protected and ligand-removed Pd₅ NCs/MWCNTs in 1.0 mol·L⁻¹ KOH + 1.0 mol·L⁻¹ C₂H₅OH saturated with N₂ with a potential scan rate of 0.1 V·s⁻¹. (B) Cyclic voltammograms of the Pd₅ NCs/MWCNTs and 5wt.% commercial Pd/C in 1.0 mol·L⁻¹ KOH + 1.0 mol·L⁻¹ C₂H₅OH saturated with N₂ with a potential scan rate of 0.1 V·s⁻¹. (C-D) Electrochemical impedance spectra of the ligand-protected and ligand-removed Pd₅ NCs/MWCNTs in 1.0 mol·L⁻¹ KOH + 1.0 mol·L⁻¹ C₂H₅OH saturated with N₂ with a frequency range between 10 kHz and 1 Hz at the onset potential of 0.39 V and peak potential of 0.81 V, respectively^[32]. Reproduced by permission of Elsevier. (color on line)

Pt 纳米粒子的 12 倍, 商业 Pt/C 催化剂的 34 倍, 如图 2 所示。掺杂的 Pt 原子位于 Au 纳米团簇的中心位置, 不仅提高了催化剂的催化活性和原子的利用率, 而且保护纳米团簇免受 CO 中毒, 以达到长期的稳定性。通过密度泛函理论计算(DFT)和电位相关的热力学分析, 在 Pt₁Au₂₄ 纳米团簇表面, 甲酸氧化是通过形成 COOH 中间体的直接反应途径(HCOOH → CO₂)进行的, 与电化学原位红外光谱的实验结果相吻合。同时, 通过 DFT 计算发现, 通过单个 Pt 原子掺杂可以大大降低 C-H 和 C-OH 键的解离能, 从而促进甲酸氧化反应。该研究结果表

明, 由于金属团簇具有小的尺寸, 其催化性能对结构的变化具有较高的灵敏性。因此, 根据催化反应对象, 可以通过适当调控金属团簇的结构来提高其催化性能。

2.2 金属纳米团簇对燃料电池阴极反应的电催化性能

对于燃料电池, 不管阳极反应物是甲酸还是醇类等, 其阴极反应均为氧还原反应(ORR)。然而, 由于氧还原反应具有高的过电势和缓慢的动力学反应速率, 被认为是电池的限速步骤, 是限制燃料电池商业化的关键因素。氧还原反应主要有

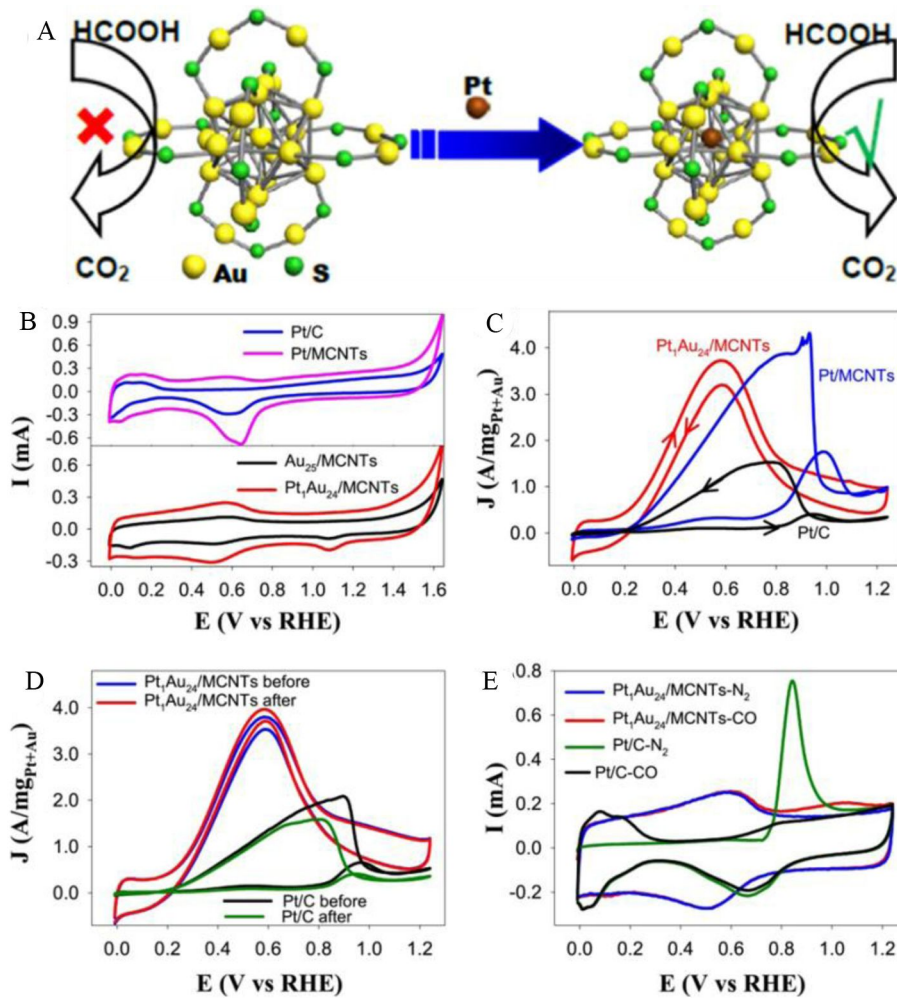
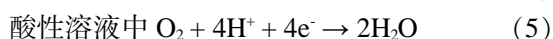
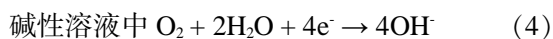


图 2 (A) Au_{25} 和 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}$ 纳米团簇结构及其对甲酸氧化的电催化性能示意图。(B) Pt/MCNTs 、 Pt/C 、 $\text{Au}_{25}/\text{MCNTs}$ 和 $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ 在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 中的循环伏安曲线。(C) $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ 、 Pt/MCNTs 、和 Pt/C 在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。(D) $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ 和 Pt/C 加速稳定性测试前后在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ 溶液中的循环伏安曲线。(E) $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ 和 Pt/C 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液中的 CO 剥离循环伏安曲线^[33]。(网络版彩图)

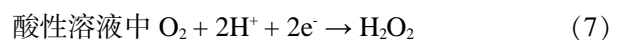
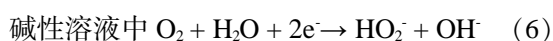
Figure 2 (A) Schematic diagram of $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}$ for catalyzing HCOOH oxidation. (B) Cyclic voltammograms of Pt/MCNTs , Pt/C (top), and $\text{Au}_{25}/\text{MCNTs}$, $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ (bottom) in N_2 -purged $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$. (C) Cyclic voltammograms for formic acid oxidation on $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$, Pt/MCNTs , and Pt/C in N_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$; (D) Cyclic voltammograms of $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ and Pt/C in N_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4 + 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HCOOH}$ before and after accelerated durability tests. (E) CO stripping voltammograms on $\text{Pt}_1\text{Au}_{24}/\text{MCNTs}$ and Pt/C in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ ^[33]. Reproduced by permission of Elsevier. (color on line)

直接四电子过程生成水和间接两电子过程生成过氧化氢两种反应路径,可分别用如下公式表示^[34]:

四电子路径:



两电子路径:



目前,铂基材料仍然被认为是氧还原反应的最佳电催化剂。近年来,铂纳米团簇在氧还原电催化研究方面也取得了较大进展。Kimihisa Yamamoto 课题组利用一种由树枝状苯甲亚胺单元组成的球形大分子为模板,合成了原子数精确的 Pt_{12} 、 Pt_{28} 和 Pt_{60} 纳米团簇并研究了它们的氧还原电

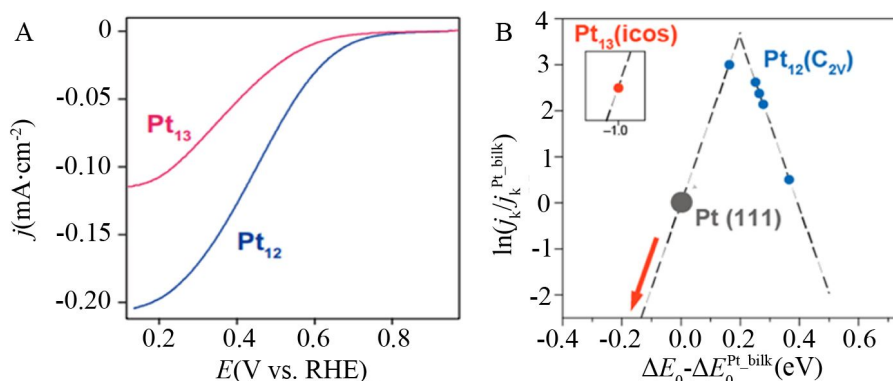


图 3 (A) Pt_{12} 和 Pt_{13} 纳米团簇在氧气饱和的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$ 溶液中的线性扫描伏安曲线, 转速为 $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。(B) Pt 催化剂对氧还原反应的火山图和自由能图。动力学电流密度 (j_k) 是计算出的氧吸附能 (ΔE_0) 的函数。所有数据都是相对于 $\text{Pt}^{[35]}$ 。(网络版彩图)

Figure 3 (A) Rotating disk voltammograms of Pt_{12} and Pt_{13} modified electrodes in O_2 -saturating electrolyte (aqueous solution of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HClO}_4$) at $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. (B) Volcano plots and free-energy diagrams for oxygen reduction reaction on Pt catalysts. Kinetic current density (j_k) plotted as a function of the calculated oxygen adsorption energy (ΔE_0). All data are shown relative to $\text{Pt}^{[35]}$. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (color on line)

催化活性^[10]。在电解质中有氧气存在条件下, 铂纳米团簇修饰的玻碳电极在高过电位区出现了一个强的阴极电流峰, 而在电解质中不通入氧气或空白电极时, 该电势区间没有阴极电流峰的出现, 说明铂纳米团簇具有高的氧还原催化活性。其中, 尺寸最小的 Pt_{12} 纳米团簇表现出最高的催化活性, 是商业 Pt/C 的 13 倍。该文作者认为团簇表面原子排列结构变化是产生这一现象的原因。Kimihiisa Yamamoto 课题组认为, 除了尺寸效应, 还有影响氧还原活性的其它因素。在另一个工作中, 该课题组通过实验与理论计算相结合, 研究了 Pt_{12} 与 Pt_{13} 的结构与其氧还原电催化活性之间的关系^[35]。作者发现 Pt_{12} 的氧还原催化活性比 Pt_{13} 高约 2.5 倍 (如图 3A 所示), 认为主要归因于 Pt_{12} 具有与 Pt_{13} 完全不同的原子排列结构。 Pt_{13} 是一个具有幻数的纳米团簇, 其结构为二十面体, 具有高度对称性, 属于 C_{2v} 群。尽管金属原子数目仅相差 1 个, 但 Pt_{12} 与 Pt_{13} 的原子配位结构是完全不同的, Pt_{12} 具有扭曲、对称性差的结构。通过 DFT 理论计算, 根据已知的火山型关系, Pt_{13} 具有较高的氧结合能, 而 Pt_{12} 具有一个较理想的氧结合能, 这也是 Pt_{12} 比 Pt_{13} 具有更高活性的原因, 其结构的扭曲导致催化活性的增强。随后, 该课题组进一步研究了 Pt_n 纳米团簇 ($n = 12 \sim 24$) 的氧还原催化活性, 其中, Pt_{19} 纳米团簇具有最高的质量活性^[36]。结合理论计算, 作者认为纳米团簇的边缘位置具有理想的氧结合能, Pt_{19} 纳米团簇

的高催化活性归因于其独特的边缘位点结构, 而二十面体核的氧结合能过强导致催化性能下降。

除了铂纳米团簇外, 人们也对多种非铂纳米团簇的氧还原性能进行了研究。加州大学圣克鲁兹分校的陈少伟课题组研究了一系列不同尺寸的金纳米团簇在碱性溶液中对氧还原反应的催化活性^[37]。实验结果表明, 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中, 氧还原极限电流密度和表观动力学电流密度随着金纳米团簇尺寸的减小而增大, 氧还原起始电位随着金纳米团簇尺寸的减小而正移。不同尺寸金属纳米团簇在碱性条件下对氧还原的催化活性顺序为 $\text{Au}_{11} > \text{Au}_{25} > \text{Au}_{55} > \text{Au}_{140}$ 。该研究表明金纳米团簇可以作为电化学氧还原催化剂, 同时金纳米团簇 ORR 催化活性具有强烈的尺寸相关效应。随后, 我们课题组合成了不同荷电状态的 Au_{25} 纳米团簇 ($\text{Au}_{25}^q, q = -1, 0$ 和 $+1$), 并探究了不同荷电状态的 Au_{25}^q 纳米团簇在碱性条件下对氧还原生成双氧水的电催化活性影响^[38]。如图 4 所示, 带有负电荷的 Au_{25}^- 纳米团簇具有最高的催化活性, 即最大的过氧化氢产率 ($\sim 90\%$) 和最有效的两电子氧还原过程, 而带有正电荷的 Au_{25}^+ 纳米团簇的催化活性最低。同时也采用了加速耐久性实验, 对催化性能最佳的带负电荷的 Au_{25}^- 纳米团簇进行了稳定性测试, 1000 圈循环伏安测试后, 其电催化氧还原的半波电位仅仅负移了 5 mV。且稳定性测试后催化剂的紫外-可见吸收光谱显示 Au_{25}^- 纳米团簇并

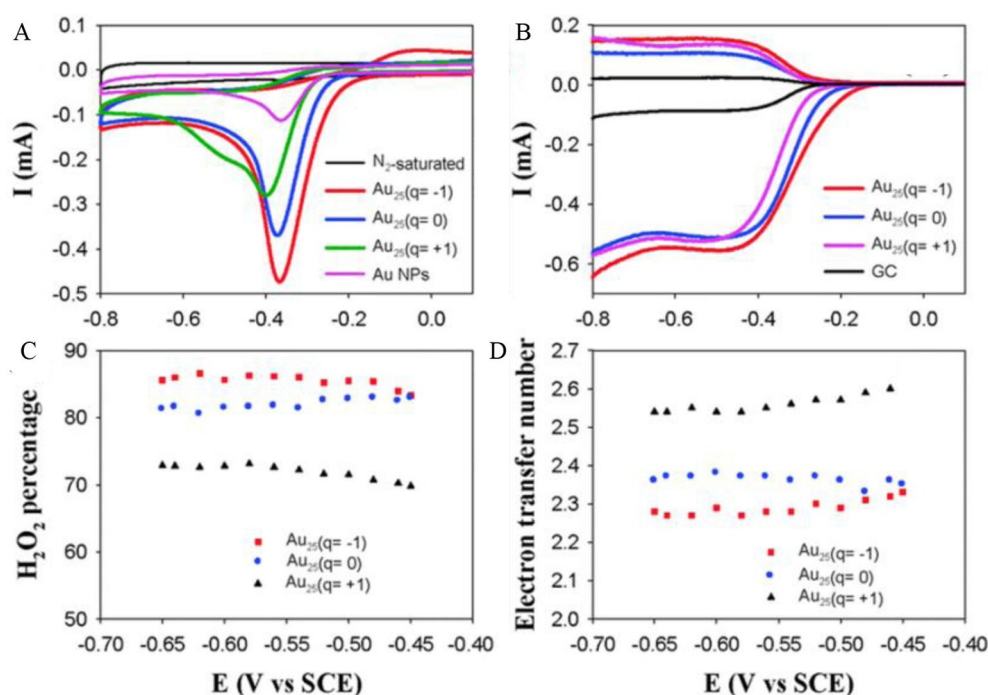


图 4 (A)不同电荷态的 Au_{25} 纳米团簇和 Au 纳米粒子在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中循环伏安曲线,红色曲线为带负电荷的 Au_{25} 纳米团簇在 N_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线,扫描速率均为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。(B)不同电荷态的 Au_{25} 纳米团簇和未经任何修饰的玻碳电极在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的旋转圆盘圆环伏安曲线。其中,盘电极电势扫描速率为 $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$,转速为 $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,环电极固定电势为 0.5 V 。(C)不同电荷态的 Au_{25} 纳米团簇在不同电势条件下过氧化氢的产率。(D)不同电荷态的 Au_{25} 纳米团簇在不同电势条件下的电子转移数^[38]。

Figure 4 (A) Cyclic voltammograms of oxygen reduction reaction on Au nanoparticles and Au_{25} nanoclusters with different charge states in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH saturated with O_2 and N_2 (Au_{25} , the black curve). Potential scan rate: $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (B) Rotating ring-disk electrode voltammograms recorded on a glassy carbon electrode and Au_{25} nanoclusters with different charge states in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution at $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$. The disk potential was scanned at $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ and the ring potential was constant at 0.5 V . (C) Percentage (or selectivity) of H_2O_2 and (D) the electron transfer number (n) of Au_{25} nanoclusters as a function of applied potential, based on the rotating ring-disk electrode data in (B)^[38]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry.

没有明显的变化,说明带负电荷的 Au_{25}^- 纳米团簇具有良好的稳定性。 Au_{25}^- 纳米团簇高效的电催化氧还原生成过氧化氢的性能是由于电子能够有效地从 Au_{25}^- 纳米团簇转移到氧气分子的最低空轨道 (π^*),这种电子转移过程可以有效地活化氧气分子生成过氧化物。

除了金纳米团簇外,我们课题组也研究了银纳米团簇^[20]、铜纳米团簇^[21]以及钯纳米团簇^[32]对氧还原的电催化性能。图 5A 为铜纳米团簇在 N_2 与 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线。该结果显示铜纳米团簇在碱性溶液中的氧还原初始电位和一些商业铂催化剂相当。图 5B 为 Ag_7 纳米团簇在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的旋转圆盘伏安曲线,可以看到银纳米团簇具有比银纳米粒子更正的氧还原起始电位和更大的

还原电流密度,但 O_2 在银纳米材料表面的电催化还原主要是两电子过程。图 5C 和 5D 分别是去除配体后的 Pd_5 纳米团簇和商业 Pd/C 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的旋转圆盘伏安曲线以及在 0.8 V 电位下的质量活性和比活性的柱状对比图。无配体的 Pd_5 纳米团簇具有与商业 Pd/C 相似的旋转圆盘伏安曲线,具有几乎相同的起始电位和半波电位。此外,无配体的 Pd_5 纳米团簇显示出比商业 Pd/C 更高的氧还原质量活性和比活性。在 0.80 V 电位下, Pd_5 NCs 的质量活性和比活性分别是商业 Pd/C 的 5.70 倍和 4.53 倍。同时,我们通过计时电流法对 Pd_5 纳米团簇用于氧还原电催化的稳定性进行了测试,并与商业 Pd/C 进行了比较。如图 5E 所示,在连续测试超过 8 小时后,商业 Pd/C 催化剂仅保留初始电流的 13%,而 Pd_5 纳米

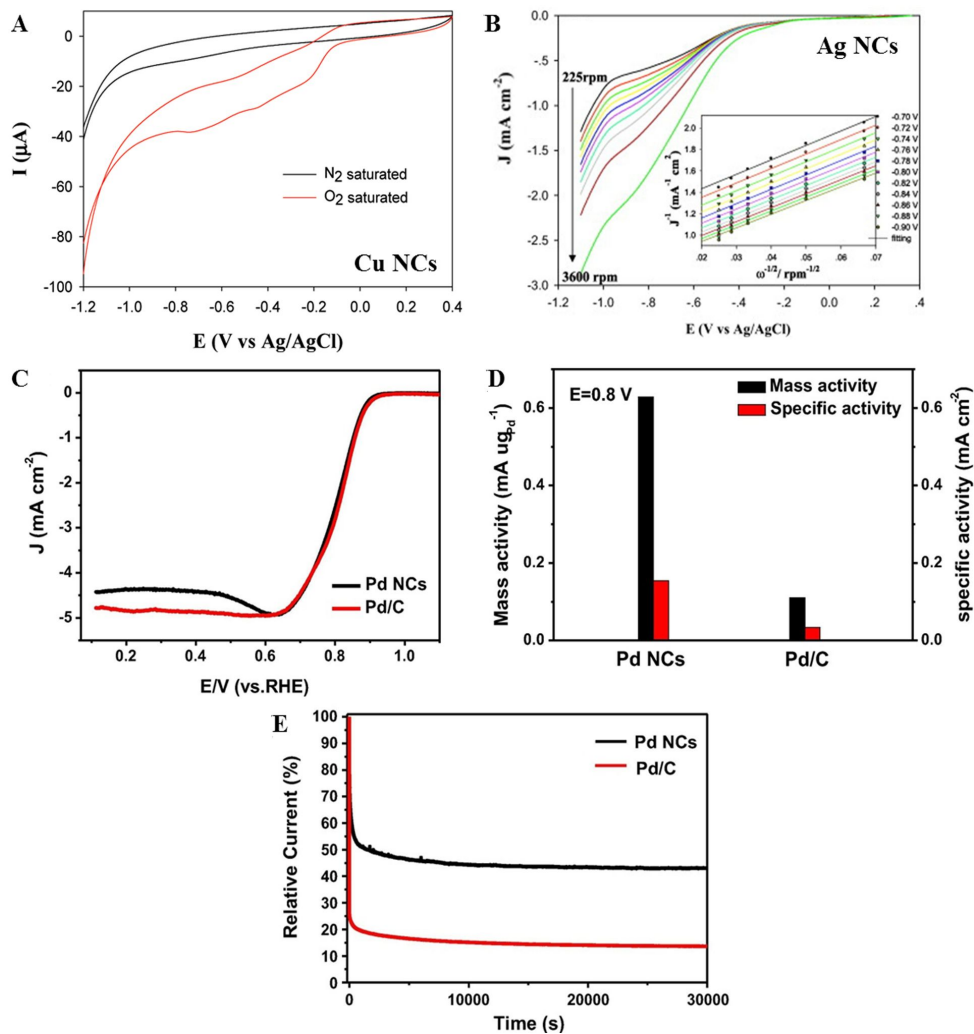


图 5 (A)铜纳米团簇在 N_2 和 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的循环伏安曲线,扫描速率为 $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ [121]。(B)不同旋转速率下 Ag_7 纳米团簇在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的旋转圆盘伏安曲线,插图为 Ag_7 纳米团簇在不同电势下的 Koutecky-Levich 曲线(J^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$)^[20]。(C)配体去除后的 Pd_5 纳米团簇和商业 Pd/C 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的氧还原线性扫描伏安曲线,其中转速为 $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,扫描速率为 $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ 。(D)去除配体后的 Pd_5 纳米团簇和商业 Pd/C 在 0.80 V 电位下的质量活性和比活性的柱状图。(E) 0.5 V 电位下,配体去除后的 Pd_5 纳米团簇和商业 Pd/C 在 O_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 溶液中的 $i-t$ 曲线^[32]。(网络版彩图)

Fig. 5 (A) Cyclic voltammograms of Cu-NCs/GC electrode in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH saturated with N_2 or O_2 . Potential scan rate: $0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ [121]. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (B) Rotating-disk voltammograms obtained on Ag_7 -NCs/GC electrode in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution saturated with O_2 at different rotation rates. Inset shows the corresponding Koutecky-Levich plots (J^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$) at different potentials^[20]. Reproduced by permission of Elsevier. (C) Linear sweep voltammetric curves of Pd_5 NCs and commercial Pd/C in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH with rotation rate of $1600 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ and scan rate of $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. (D) Comparison of mass and specific activities of Pd_5 NCs and commercial Pd/C for oxygen reduction reaction at 0.80 V . (E) Chronoamperometric responses of ORR from Pd_5 NCs and 5wt.% commercial Pd/C electrodes in O_2 -saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH solution at 0.5 V for $30,000 \text{ s}$ ^[32]. Reproduced by permission of Elsevier. (color on line)

团簇在相同实验条件下可保留约 43% 的初始电流。该测试结果表明,沉积在碳纳米管上 Pd_5 纳米团簇与商业 Pd/C 相比具有更高的电化学稳定性。该结果清楚地表明,配体去除后的 Pd_5 纳米团簇具

有增强的氧还原电催化性能和更好的稳定性。无配体保护的钯纳米簇可以暴露更多表面催化活性位点,从而大大提高其在催化反应中的电子传递和物质传输速率。同时钯纳米团簇小的尺寸、大的

比表面积也是 ORR 催化活性增强的原因。因此,钯纳米团簇有望成为贵金属利用率较高的氧还原催化剂。

基于贵金属的纳米材料依然是目前活性最高的燃料电池催化剂,但其昂贵的价格和有限的储量使得基于贵金属催化剂的燃料电池商业化应用受到极大的限制。与金属纳米粒子相比,纳米团簇具有更小的粒径、更大的比表面积、更高活性的表面原子以及类似分子的分立能级结构,使其可以在提高催化活性和稳定性的同时,大幅提高贵金属的利用率,从而降低催化剂的成本。根据上述文献可以看出,近几年人们在团簇结构对其性能影响方面作出了一些工作,特别是原子数精确的金属纳米团簇对电催化氧还原反应的研究与报道相对较多,而对有关燃料电池阳极反应的电催化研究十分有限。同时还应看到,由于金属团簇在电化学催化领域的研究广度和深度有限,具有规律性的认识较少,还需在该领域进行更多、更深入的研究工作。

3 金属纳米团簇对水分解反应的电催化性能

近年来,由于化石燃料的快速枯竭和对环境污染的日益关注,人们对新型可持续绿色能源的需求越来越强烈。具有高能量密度的氢气作为替代化石燃料的候选燃料一直备受关注。电催化分解水,将电能转化为化学能,被认为是一种有效和有前途的能源转换和存储技术,是目前生产高纯氢气、氧气的常用有效策略。一般来说,电催化分解水在阴极会发生析氢反应(HER),在阳极会发生较缓慢的析氧反应(OER),这需要有效的电催化剂来降低反应能垒,加快反应速率。近年来人们研究了不同金属纳米团簇在电催化氢析出和氧析出反应中的催化性能。

3.1 金属纳米团簇对氢析出反应的电催化性能

采用电化学方法制备氢气可有效避免碳氢化合物的使用,是一种非常具有前景且环保的生产氢气方式。目前,电催化氢析出反应被认为包含两步反应过程,包括吸附态氢的电化学生成过程,即 Volmer 反应($H^+ + e^- \rightarrow H_{ad}$ (在酸性溶液中)或 $H_2O + e^- \rightarrow H_{ad} + OH^-$ (在碱性溶液中)),以及中间态氢的电化学/化学解吸及 H_2 的形成过程,即 Heyrovsky 反应($H_{ad} + H^+ + e^- \rightarrow H_2$ (在酸性溶液中), $H_{ad} + H_2O$

$+ e^- \rightarrow H_2 + OH^-$ (在碱性溶液中)),或 Tafel 反应($H_{ad} + H_{ad} \rightarrow H_2$ (在酸性/碱性溶液中))。从上式可以看出,对于 Tafel 反应,吸附态氢在酸性或碱性电解质中解吸过程相似,而在 Heyrovsky 反应中,吸附态氢在酸和碱性溶液中的解吸过程明显不同。由于离子在催化剂表面的吸附本质上是相同的,后续转化为产物可以采用 Heyrovsky 或 Tafel 机理,因此认为氢析出遵循 Volmer-Heyrovsky 或 Volmer-Tafel 两种反应机理^[39]。

迄今为止,铂作为氢析出的首选电催化剂,因其吸附氢的吉布斯自由能低而表现出最佳的催化活性,但因其有限的储量和高昂的成本极大地限制了它的广泛应用。因此,在保证催化活性的前提下,如何有效减少 Pt 的用量是实现 Pt 催化剂在电催化产氢工业中应用的重要瓶颈之一。金属纳米团簇小的尺寸以及大的比表面积及高效的原子利用率,使其成为一种极具潜力的电催化氢析出催化剂。中科院长春应化所研究人员利用新型的杯芳烃三棱柱有机配位笼作为模板以及铂和硫之间的强共价相互作用,限域合成了超细的 Pt_{11} 纳米团簇,其可作为氢析出反应的高效电催化剂^[40]。如图 6 所示,形成的 Pt_{11} 纳米团簇在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液中电催化氢析出反应的起始电位为 -0.24 V (vs. Ag/AgCl),与 Pt/C 催化剂相当,但是在 -0.40 、 -0.48 、 -0.53 和 -0.60 V (vs. Ag/AgCl) 电位下的氢析出电流密度分别为商业铂/碳的 1.1、1.38、1.6 和 2.0 倍,远高于商业 Pt/C 的催化性能。在 Pt_{11} 纳米团簇上氢析出反应的塔菲尔斜率为 $58 \text{ mV} \cdot \text{dec}^{-1}$,说明氢析出反应的决速步骤是电化学解吸过程,也就是遵循 Volmer-Heyrovsky 反应机理。加速耐久性测试 5000 圈循环测试后, Pt_{11} 纳米团簇的催化活性仍然高于商业 Pt/C。最近,我们课题组报道了一种在温和条件下,以巯基琥珀酸作为保护剂和弱还原剂合成水溶性 Pt_{21} 纳米团簇的方法^[25]。将所制备的 Pt_{21} NCs 负载到氧化石墨烯纳米片,通过在较低温度进行退火处理,最终得到了负载在还原型氧化石墨烯纳米片上表面清洁的铂纳米团簇($\text{Pt NCs}/\text{rGO}$)。Pt NCs/rGO 催化剂中 Pt 的负载量仅为 0.8%,但在电化学测试中却表现出极高的氢析出催化活性。归一化到质量上,Pt NCs/rGO 催化剂具有比商业 Pt/C 更小的过电位和更大的电流密度以及质量活性,交换电流密度与转化频率也都高于商业 Pt/C。该 Pt NCs/rGO 催化剂对电催化氢

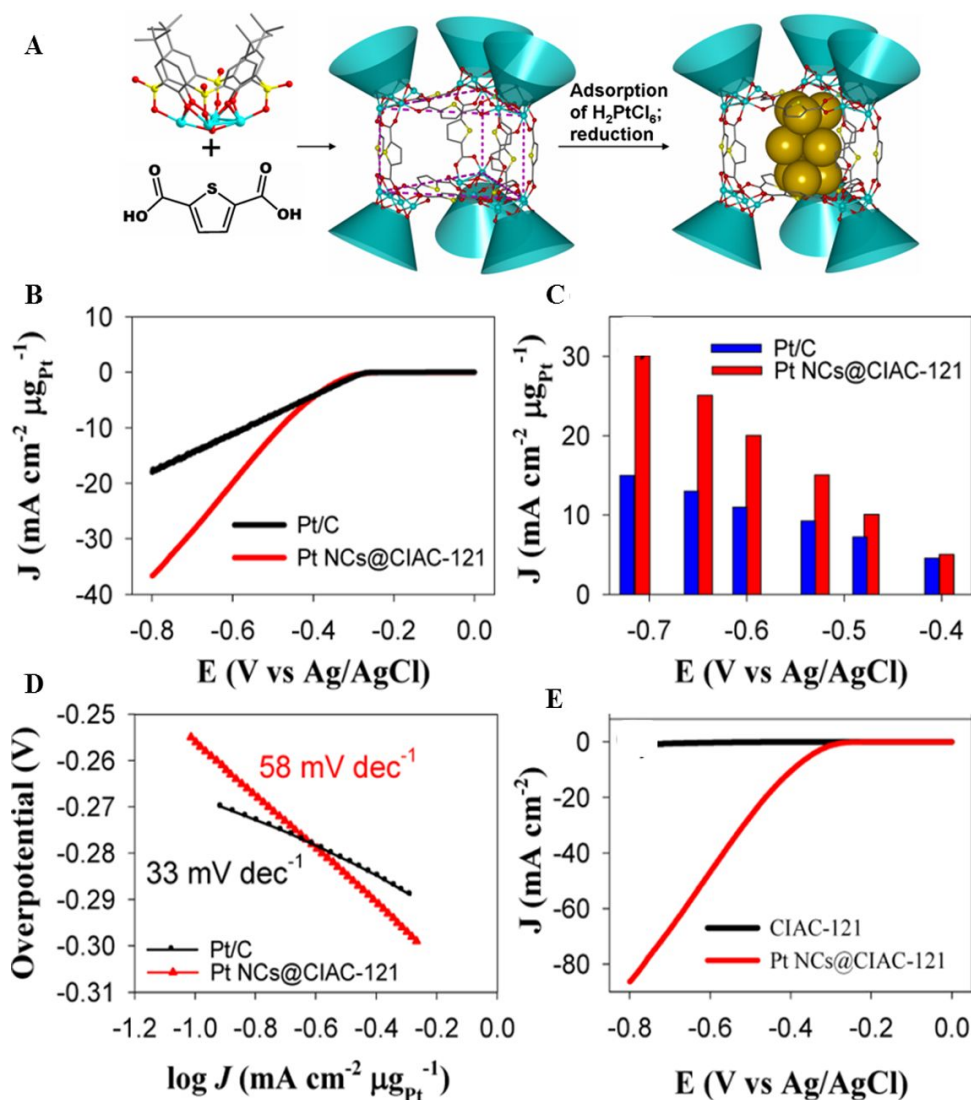


图 6 (A)三角棱柱{Ni₂₄}配位笼(CIAC-121)的组装及 Pt 纳米团簇的制备。(B)在 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ 中,Pt@CIAC-121 和商业 Pt/C 电催化氢析出反应的线性扫描伏安曲线,扫描速率为 0.05 V·s⁻¹。(C)在 -0.40、-0.48、-0.53、-0.60、-0.65 和 -0.70 V 电势下,Pt@CIAC-121 和商业 Pt/C 上氢析出反应电流密度大小比较柱状图。(D)在 Pt@CIAC-121 和商业 Pt/C 上氢析出反应的塔菲尔曲线。(E)Pt@CIAC-121 和 CIAC-121 电催化氢析出反应的线性扫描伏安曲线^[40]。(网络版彩图)

Figure 6 (A) Illustration showing the assembly of trigonal prismatic {Ni₂₄} coordination cage (CIAC-121) and the fabrication of ultrafine Pt nanoclusters. (B) Polarization curves of Pt@CIAC-121 and Pt/C for HER in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, with a potential scan rate of 0.05 V·s⁻¹. (C) Comparison of current densities from Pt@CIAC-121 and Pt/C at different potentials. (D) Tafel plots from Pt@CIAC-121 and Pt/C. (E) Polarization curves from Pt@CIAC-121 and the parent CIAC-121^[40]. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (color on line)

析出反应同样遵循 Volmer-Heyrovsky 反应机理。同时,加速耐久性试验表明 Pt 纳米团簇的稳定性比商业 Pt/C 更好。该工作证明了 Pt 纳米团簇具有良好的本征催化活性,同时又可以大大减少 Pt 的用量,实现更高的氢析出催化活性。结构表征表明表面清洁的铂纳米团簇均匀分布于还原型石墨烯纳米片表面,保证了金属铂原子的高利用效率,并

为反应物提供了丰富的表面活性位点。

除了 Pt 纳米团簇,我们课题组也对钯纳米团簇的电催化氢析出性能进行了探究。在该工作中,我们首先合成了原子级别结构精确的钯纳米团簇(Pd₆(SC₁₂H₂₆)₁₂),将这些 Pd₆ 纳米团簇负载到活性炭(AC)上,通过 200 °C 退火处理获得了无配体保护的 Pd₆/AC 复合材料^[41]。从氢析出反应的线性扫

描伏安曲线分析中得到,无配体保护的 Pd₆ 纳米团簇(Pd₆/AC-V)的初始电位接近于商业 Pt/C。同时,在 0.423 V(vs. RHE)的电位下,无配体保护的 Pd₆ 纳米团簇的电流密度分别是有配体保护的 Pd₆ 纳米团簇(Pd₆/AC)和商业 Pt/C 的 2.86 倍和 10.22 倍。此外,无配体保护的 Pd₆ 纳米团簇在 10,000 次循环加速耐久性试验中氢析出电流和过电位几乎没有变化。然而,有配体保护的 Pd₆ 纳米团簇和 Pt/C 只在 5000 次循环中就显示出逐渐下降的电流密度。这些结果表明,超小 Pd₆ 纳米团簇比商业 Pt 催化剂具有更好的催化活性,在没有配体的情况下,性能的改善更加明显。由于高分辨透射电镜观察到的纳米团簇尺寸几乎没有变化,所以排除了尺寸影响因素。该 Pd₆ 纳米团簇对氢析出反应高的电催化活性主要归因于以下两个因素:(1)由于配体被移除而暴露出更多的活性位点;(2)Pd 金属外壳

电子态的改变可有效调节团簇表面性能。X 射线光电子能谱表征(XPS)结果表明,去除配体后团簇表面具有更低的电子云密度,有利于 H 原子在团簇表面的释放。随后,我们课题组制备了一种嵌入多孔二氧化铈纳米棒中的亚纳米级超小钯团簇(Pd₄@CeO₂)复合材料^[42]。电化学测试结果如图 7A-D 所示,氢析出反应在 Pd₄@CeO₂ 上的起始电位为 0.036 V(vs. RHE),且在低电位区氢析出质量电流密度约为商业 Pt/C 的 100 倍。值得注意的是,在加速耐久性实验中,经过 1000 和 5000 个循环周期实验后,在 Pd₄@CeO₂ 上得到了增强的氢析出电流密度,同时起始电位发生了正向移动。与商业 Pt/C 相比,高度分散于多孔 CeO₂ 中的 Pd₄ 团簇具有更高的催化性能,氢析出电流密度和稳定性都有明显提高。所制备的 Pd₄@CeO₂ 是报道的最高效非铂析氢电催化剂之一,其性能超过了大多数铂

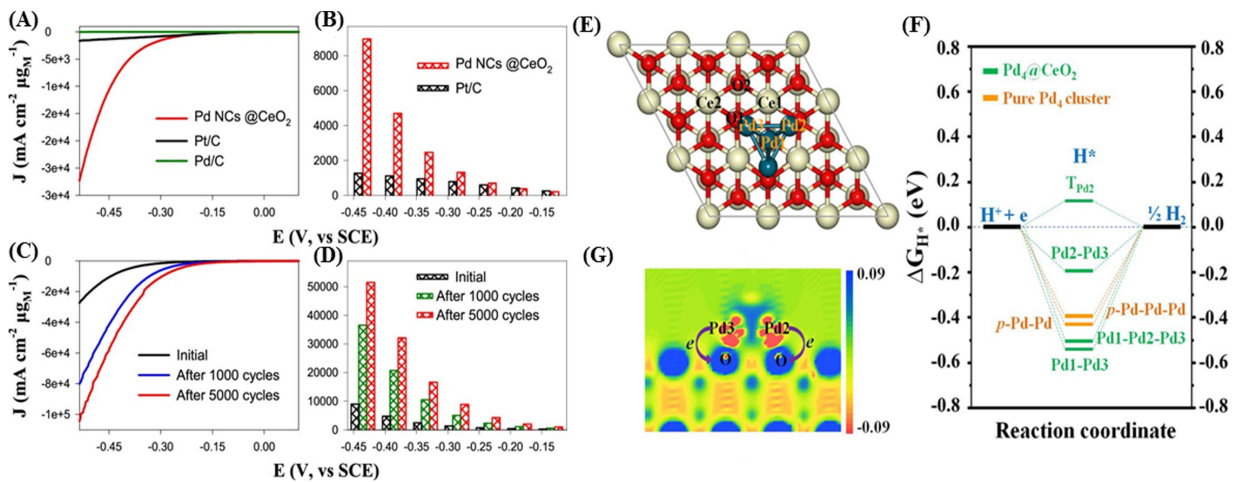


图 7 (A)Pd₄/CeO₂ 和商业 Pt/C 电催化氢析出反应的线性扫描伏安曲线。(B)Pd₄/CeO₂ 和商业 Pt/C 在不同电势下的氢析出电流大小比较柱状图。(C)在 1000 和 5000 圈扫描前后,Pd₄/CeO₂ 的氢析出线性扫描伏安曲线。(D)在 1000 和 5000 圈扫描前后,Pd₄/CeO₂ 在不同电势下的氢析出电流大小比较柱状图。所有测试电解质均为 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄,扫描速率为 0.005 V·s⁻¹。(E)Pd₄/CeO₂ 模型俯视图和 H^{*} 在 Pd₄/CeO₂ 上可能的吸附位点。(F)平衡电位下计算得到的氢析出反应在 Pd₄/CeO₂ 和纯 Pd₄ 团簇上的自由能图。(G)Pd₄/CeO₂ 中的电荷密度分布图^[42]。(网络版彩图)

Figure 7 (A) Polarization curves of HER on Pd NCs@CeO₂ and commercial Pt/C. (B) Comparison of current densities from Pd NCs@CeO₂ and Pt/C in the potential range from -0.4 to -0.7 V. Note that the current densities in A and B from Pt/C have been multiplied by 100. (C) Polarization curves of HER on Pd NCs@CeO₂ before and after 1000, 5000 potential cycles. (D) Comparison of current densities from Pd NCs@CeO₂ before and after 1000, 5000 cycles tests. All the polarization curves were obtained in 0.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄ with potential scan rate of 0.005 V·s⁻¹. (E) Top view of Pd₄@CeO₂ model showing the possible adsorption sites for H^{*} on the Pd₄@CeO₂. (F) The calculated free-energy diagram of HER for Pd₄@CeO₂ and pure Pd₄ cluster at the equilibrium potential. (G) The charge density difference $\Delta\rho$ of the Pd₄@CeO₂ model for the slice (vertical to the surface of substrate CeO₂) cutting along the Pd₂-Pd₃ bond, where the red and blue areas denote the decreased and increased electron densities, respectively. Note that the picture in G displays a typical electron transfer process from Pd to O atoms^[42]. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (color on line)

基纳米材料。进一步通过密度泛函理论研究(图 6E-G)表明,基于氢原子的吸附自由能(ΔG_H^*),活性中心是 Pd 纳米团簇,而不是 CeO_2 载体。同时,与独立的 Pd 纳米团簇相比,在 $\text{Pd}_4@/\text{CeO}_2$ 中, Pd 与 O 原子之间的电子转移可以有效调节 H^* 在 Pd 纳米团簇上的吸附状态,这种 Pd 纳米团簇与 CeO_2 纳米棒之间的协同作用可以有效增强 Pd 对氢析出反应的电催化活性。已有研究表明,制备高分散的金属纳米团簇是获得高性能、低成本的清洁能源电化学装置催化剂的有效途径之一。

3.2 金属纳米团簇对氧析出反应的电催化性能

氧气析出反应是氧还原反应的逆反应过程,即将 H_2O 氧化为 O_2 。与氧还原反应类似,氧析出反应也涉及到四个电子的转移,因此其反应机理也比较复杂,迄今为止,氧析出反应被广泛接受的反应机理如表 1 所示^[43]。无论是在酸洗或碱性介质中,氧析出反应的四电子反应过程和多键重排导致氧析出反应动力学缓慢,需要较高的过电势来驱动反应的发生和进行。因此,氧析出反应过程被认为是整个电解水过程的控速步骤。基于此,为了实现快速的电化学水分解反应,目前对开发高效、低成本的氧析出反应电催化剂有着强烈的需求。

在金属纳米团簇催化剂应用于氧析出方面, Gihan Kwon 等人利用激光气相沉积法成功合成了原子数为 Pd_4 、 Pd_6 和 Pd_{17} 的纳米团簇,并探究了在碱性条件下不同尺寸的 Pd 团簇对氧析出反应的

催化性能及团簇大小与氧析出反应催化活性之间的关系^[28]。作者发现, Pd_4 团簇对电催化氧析出反应没有催化活性,而沉积的 Pd_6 和 Pd_{17} 纳米团簇在已报道催化剂中具有最高的 OER 活性(按每个 Pd 原子的转化率计算)。同时作者也计算了氧析出催化反应的转化率, Pd_6 和 Pd_{17} 纳米团簇中每个 Pd 原子的转化率分别为 0.68 和 $0.60 \text{ atom}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 与氧析出活性最佳的金属催化剂 Ir ($0.64 \text{ atom}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$) 接近。该研究表明纳米团簇的催化活性有显著的尺寸依赖性,通过调控团簇尺寸可得到高性能的 OER 电催化剂。我们课题组用溶液相合成法得到了 Pd_6 纳米团簇,并研究了 Pd_6 团簇表面配体对氧析出反应催化活性的影响^[41]。在该研究中, Pd_6 团簇负载于活性炭后采用退火法制备了有配体保护和无配体两种 Pd_6/AC 复合材料,并考察了它们的 OER 电催化性能。如图 8 所示,与无配体保护的 Pd_6 纳米团簇和商业 Pt/C 相比,有配体保护的 Pd_6 纳米团簇对氧析出反应具有更大的电流密度、较低的起始电位、更高的质量活性和更好的稳定性。如上文所述,这一趋势与氢析出反应的表现正好相反。XPS 表征表明,与无配体的 Pd_6 纳米团簇相比,有配体保护的 Pd_6 纳米团簇具有更高的电子云密度,有利于氧原子或者氧分子的脱附,从而具有增强的氧析出反应催化活性。这一研究结果表明,金属团簇表面配体的存在并不总是对其催化性能产生负面影响,表面配体不仅可以稳定金属纳米团簇,还可以有效调控纳米团簇的电子结构和催化性能,从

表 1 氧析出反应的反应机理

Table 1 The reaction mechanism of oxygen evolution reaction

| Electrolyte | Chemical reaction | Proposed mechanism |
|--------------------|--|--|
| Acidic condition | $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ | $* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *OH + \text{H}^+ + \text{e}^-$ |
| | | $*OH \rightarrow *O + \text{H}^+ + \text{e}^-$ |
| | | $*O + \text{H}_2\text{O} \rightarrow *OOH + \text{H}^+ + \text{e}^-$ |
| | | $*OOH \rightarrow *O_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$ |
| | | $*O_2 \rightarrow * + \text{O}_2$ |
| Alkaline condition | $4OH^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ | $* + OH^- \rightarrow *OH + \text{e}^-$ |
| | | $*OH + OH^- \rightarrow *O + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ |
| | | $*O + OH^- \rightarrow *OOH + \text{e}^-$ |
| | | $*OOH + OH^- \rightarrow *O_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$ |
| | | $*O_2 \rightarrow * + \text{O}_2$ |

而适用于特定的催化反应。

除了 Pd 纳米团簇,其它金属纳米团簇也具有优异的电催化析出反应催化活性。例如,美国卡耐基梅隆大学金荣超教授课题组将 Au_{25} 纳米团簇负载于功能化的 CoSe_2 纳米片上,研究了该复合材料对氧析出反应的催化性能^[44]。如图 9 所示,在 $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 、 Au_{25}/C 、 Pt/C 和 CoSe_2 样品中, $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 纳米复合材料表现出最佳的氧析出电催化活性,其起始电位最小,为 1.406 V,电流密度最高,其中在电位为 1.68 V 时电流密度为 $11.78 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,且循环 1000 次后,对应于电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的电势变化仅为 11 mV。另外,该研究发现配体和金纳米团簇的大小也可以调节复合材料的催化性能。当在 300°C 加热除去 Au_{25} 纳米团簇的配体后, $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 纳米复合材料具有增强的氧析出催化活性。另外,作者在 CoSe_2 上负载了一系列不同尺寸但具有相同配体保护的 Au 纳米团簇(包含

Au_{10} 、 Au_{25} 、 Au_{144} 、 Au_{333} 纳米团簇),研究了团簇尺寸对其电催化性能的影响。结果表明,随着纳米团簇尺寸的增大,对氧析出反应催化活性增强。作者基于 XPS 分析和 DFT 理论计算,将催化活性的增强归因于纳米团簇与 CoSe_2 的电子间相互作用,这种作用有利于 $\text{Au}_n/\text{CoSe}_2$ 复合材料在氧析出过程中重要中间体(OOH)的形成和氧分子的脱附。在另一项研究中,Khurram S. Joya 和 Irshad Hussain 等人探究了镍纳米团簇对氧析出反应的电催化活性^[29]。研究表明,在碱性条件下 Ni_6 、 Ni_4 纳米团簇对氧析出反应具有较低的过电位和高的稳定性,其催化性能可以与 RuO_2 催化剂相媲美。其中, Ni_4 纳米团簇的氧析出催化性能要略优于 Ni_6 纳米团簇。

原子数目精确的金属纳米团簇用于电催化水分解反应的研究较少,为了获得高性能析氢和析氧催化剂还需要做大量的工作。例如,到目前为止,金属纳米团簇作为类分子均相催化剂的电催

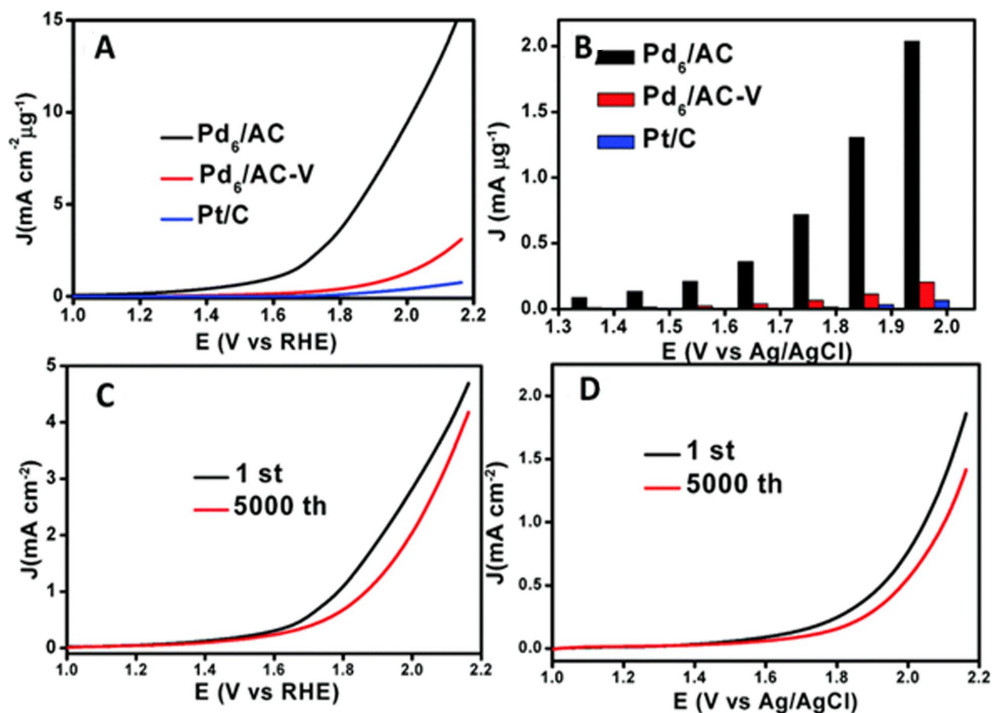


图 8 (A) Pd_6/AC 、 $\text{Pd}_6/\text{AC-V}$ 和商业 Pt/C 电催化氧析出反应的线性扫描伏安曲线图。(B) 三个样品在不同电势下的氧析出电流大小比较柱状图。(C) 在 5000 圈极化前后, Pd_6/AC 的氧析出线性扫描伏安曲线。(D) 在 5000 圈极化前后, $\text{Pd}_6/\text{AC-V}$ 的氧析出线性扫描伏安曲线。所有测试电解质均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$,扫描速率为 $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[44]。(网络版彩图)

Figure 8 (A) Linear sweep voltammetric curves of oxygen evolution reaction from Pd_6/AC , $\text{Pd}_6/\text{AC-V}$ and Pt/C . (B) Comparison in current densities of oxygen evolution reaction on Pd_6/AC , $\text{Pd}_6/\text{AC-V}$ and Pt/C . (C) Linear sweep voltammetric curves of oxygen evolution reaction from Pd_6/AC before and after 5000 potential cycles. (D) Linear sweep voltammetric curves of oxygen evolution reaction from $\text{Pd}_6/\text{AC-V}$ before and after 5000 potential cycles. Electrolyte: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$, scan rate: $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[44]. Reproduced by permission of The Royal Society of Chemistry. (color on line)

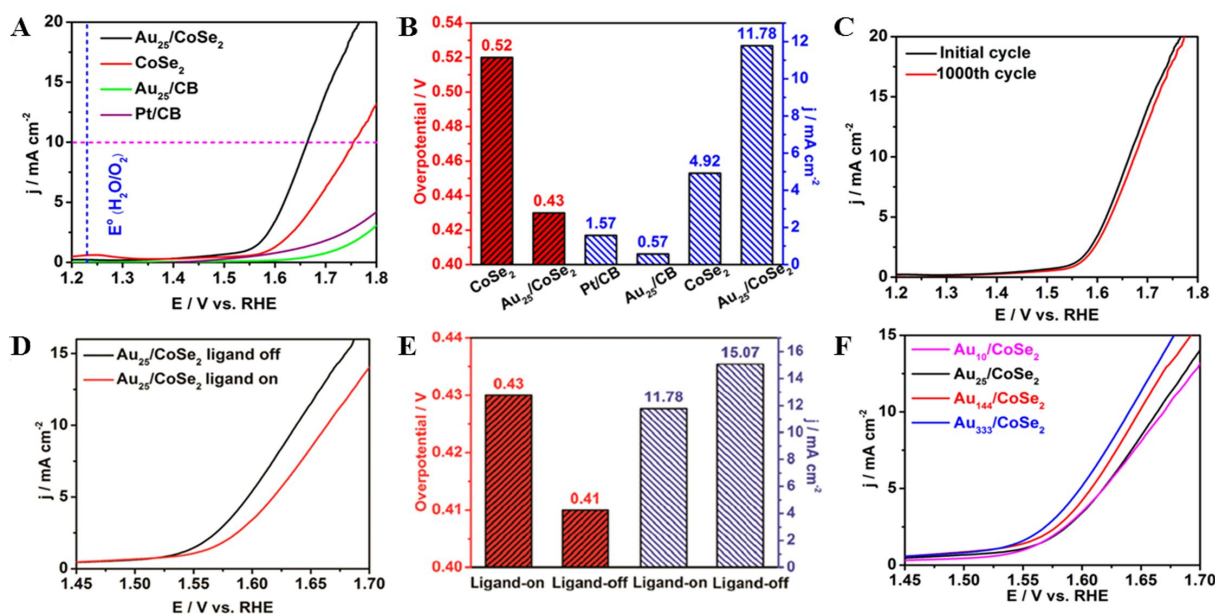


图 9 (A) $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 、 CoSe_2 、 Pt/CB 、 Au_{25}/CB 的析氧反应线性扫描伏安曲线。(B) $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 、 CoSe_2 、 Pt/CB 和 Au_{25}/CB 催化剂在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时所需的过电位, 和过电位为 0.45 V 时电流密度大小比较的柱状图。(C) 稳定性测试前后 $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 氧析出线性扫描伏安曲线。(D) 有、无配体保护的 $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 复合纳米催化剂氧析出线性扫描伏安曲线。(E) 有、无配体保护的 $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 复合纳米催化剂在电流密度为 $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时所需的过电位, 和过电位为 0.45 V 时电流密度大小比较的柱状图。(F) $\text{Au}_{10}/\text{CoSe}_2$ 、 $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ 、 $\text{Au}_{144}/\text{CoSe}_2$ 和 $\text{Au}_{333}/\text{CoSe}_2$ 催化剂的氧析出线性扫描伏安曲线。所有催化剂负载量为 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, 扫描速率为 $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, 且所有数据均未进行 iR 补偿^[44]。(网络版彩图)

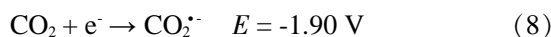
Figure 9 (A) Oxygen evolution reaction polarization curves for $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$, CoSe_2 , Pt/CB , and Au_{25}/CB . (B) Comparisons of the overpotential required for achieving the current density of $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, and the current density at the overpotential of 0.45 V for $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$, CoSe_2 , Pt/CB , and Au_{25}/CB catalysts. (C) Oxygen evolution reaction polarization curves for $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ before and after the stability test. (D) Oxygen evolution reaction polarization curves for ligand-on and ligand-off $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ catalysts. (E) Comparisons of the overpotential (at $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) and the current density at the overpotential of 0.45 V for ligand-on and ligand-off $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$ catalysts. (F) Oxygen evolution reaction polarization curves for $\text{Au}_{10}/\text{CoSe}_2$, $\text{Au}_{25}/\text{CoSe}_2$, $\text{Au}_{144}/\text{CoSe}_2$ and $\text{Au}_{333}/\text{CoSe}_2$ catalysts. Catalyst loading: $\sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$, sweep rate: $0.005 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$. All the data were reported without iR compensation^[44]. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (color on line)

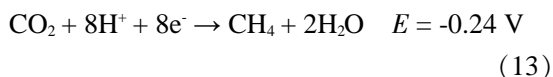
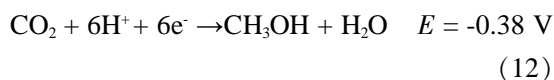
化裂解水的机理尚不清楚; 上述催化剂大都为贵金属纳米团簇催化剂, 而非贵金属纳米团簇催化剂电催化水分解的研究涉及较少; 原子数精确的金属纳米团簇在更长时间催化条件下的稳定性有待考察; 虽然水裂解是在酸性溶液中首次发现的, 但由于工业设备的耐腐蚀性问题, 工业上碱性溶液中的电催化水分解更可行, 而上述氢析出催化剂都用于酸性溶液, 这些金属纳米团簇在碱性溶液中的氢析出性能有待研究。

4 金属纳米团簇对 CO_2 还原反应的电催化性能

自工业革命以来, 化石燃料的大规模使用导致了二氧化碳的过度排放, 成为地球温室效应形

成的主要因素, 近年来大气和海洋中二氧化碳浓度的飙升被认为是破坏自然碳循环的主要原因。另一方面, 二氧化碳是一种丰富、廉价、无毒的碳和氧元素的来源之一, 可用于合成各种具有附加值的化学品, 如甲酸、尿素和碳氢化合物燃料。通过二氧化碳电催化还原反应(CO_2RR)将温室气体转化为燃料或增值化学品, 为解决严重的全球变暖、能源短缺问题和调节全球碳平衡提供了一种有广阔前景的策略^[45]。 CO_2 还原的产物多样, 如甲酸、一氧化碳、甲醛、甲烷、甲醇等。不同产物的标准电势及反应式如下($\text{pH} = 7$ 的水溶液, 相对于标准氢电极(NHR), 温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$):





电催化 CO_2 还原包括 CO_2 活化和加氢过程, 是一个涉及电子得失、吸附和脱附的复杂、多步界面反应, 因此需要高活性的催化剂来调节此多质子、多电子还原过程。

Douglas R. Kauffman 等人首先以 Au_{25} 纳米团簇为模型催化剂研究其对 CO_2 还原的电催化性能^[46]。作者在研究 CO_2 和 $\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}$ 纳米团簇在溶液中的相互作用时, 发现 $\text{Au}_{25}\text{-CO}_2$ 之间

具有可逆的相互作用。当把 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 的 DMF 溶液进行 CO_2 饱和后, 其光学吸光度特征均表现出与 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 氧化态的增加相一致的明显变化。同时, 光致发光最大值也有强度增大和位置蓝移。而只需往溶液中通入 N_2 除去 CO_2 , 就可以恢复由 CO_2 引起的光学变化。该研究中观察到的 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 纳米团簇和 CO_2 之间的相互作用出人意料, 因为 CO_2 与传统的金表面几乎没有电子相互作用。通过 DFT 理论计算揭示了 CO_2 的稳定吸附构型是由 CO_2 与团簇壳中的 3 个硫原子相互作用组成。该结果促使作者研究了 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 作为催化剂对二氧化碳电化学还原的催化性能。如图 10A 和 10B 所示, 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 水溶液中, 负载在炭黑上的 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 对 CO_2 电催化还原产生 CO 的起始电位为 $0.193 \text{ V}(\text{vs. NHE})$ 。很明显, CO 形成的初

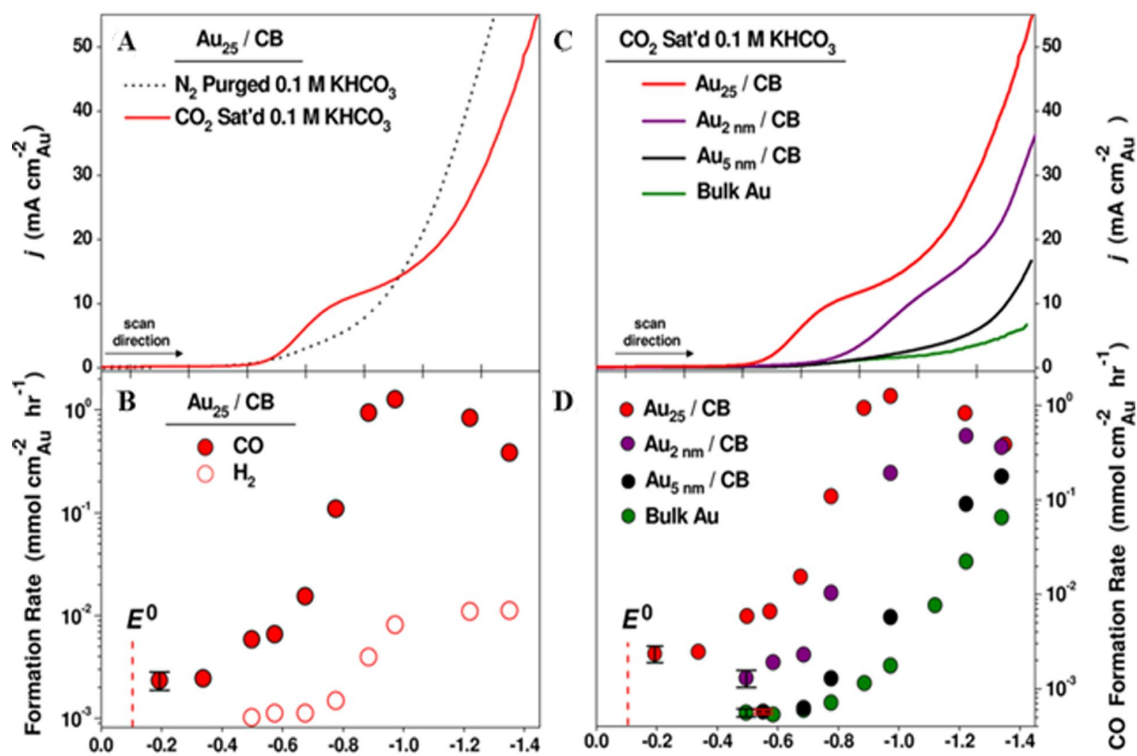


图 10 (A) 炭黑(CB)负载的 Au_{25} 纳米团簇分别在 N_2 (pH = 9) 和 CO_2 (pH = 7) 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 条件下的线性扫描伏安曲线。(B) 不同电位下 $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}/\text{CB}$ 的 H_2 和 CO 的生成速率。(C) 不同的金催化剂在静止 CO_2 饱和的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ (pH = 7) 中的线性扫描伏安曲线。(D) 不同金催化剂在不同电位下的 CO 形成速率。 CO_2 的电化学还原均在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ 中进行, 扫描速率均为 $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[46]。(网络版彩图)

Figure 10 (A) Linear sweep voltammograms of carbon black (CB) supported Au_{25} in N_2 purged (pH = 9) and CO_2 saturated (pH = 7) $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$. (B) Potential-dependent H_2 and CO formation rates for $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}/\text{CB}$. (C) Linear sweep voltammograms of various Au catalysts in quiescent CO_2 saturated $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$ (pH = 7). (D) Potential-dependent CO formation rates for various Au catalysts. Electrochemical reduction of CO_2 in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KHCO}_3$, all scans were collected at a rate of $0.01 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[46]. Reproduced by permission of The American Chemical Society. (color on line)

始电位高于 CO_2 转化为 CO 的标准电势(0.103 V, vs. NHE)90 mV。与较大尺寸的金催化剂相比(见图 10C 和 10D), $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 纳米团簇表现出了更高的催化活性, 还原电位正移 200 ~ 300 mV, CO_2 峰值转化率在 -1 V(vs. RHE)时达到约 100% 的效率, 比大尺寸金催化剂的转化率高出 7 ~ 700 倍。同时, $\text{Au}_{25}(\text{SR})_{18}$ 催化剂在反应过程中表现出较高的稳定性。随后, 该课题组又探讨了不同电荷态的 Au_{25}^q 纳米团簇($q = -1, 0$ 和 $+1$)对电催化 CO_2 还原的电荷效应^[47]。结果表明, Au_{25}^- 纳米团簇的 CO_2 还原电流密度、转化频率及法拉第效率均高于 Au_{25}^+ 和 Au_{25}^0 纳米团簇, 因此 Au_{25}^- 纳米团簇对 CO_2 还原具有最高的电催化性能。通过 DFT 理论计算得出, 转化频率值与三种不同电荷态的 Au_{25} 上 $\text{CO}_2 + \text{H}^+$ 的共吸附结合能呈正相关。 Au_{25}^- 纳米团簇通过稳定 $\text{CO}_2 + \text{H}^+$ 的共吸附, 表现出较强的反应物吸附能力, 增强了对 CO_2 还原的催化活性。该研究结果显示, 通过对活性位点所带电荷的调控来稳定反应物或产物吸附, 从而影响金属团簇的催化反应活性。对于金属纳米团簇催化剂, 除电荷态效应外, 纳米团簇的结构也是影响催化活性的另一个重要因素。金荣超教授课题组对两种不同几何结构的 Au_{25} 纳米团簇(球形和棒状)对二氧化碳还原的电催化性能进行了研究^[48]。明显不同的原子级形貌和电荷态差异使得球形 Au_{25} 纳米团簇比棒状 Au_{25} 纳米团簇具有更有效的二氧化碳还原催化性能。在 -0.67 V(vs. RHE)时, 球形 Au_{25} 纳米团簇的法拉第效率为 69.3% (基于 CO), 远高于棒状 Au_{25} 纳米团簇的法拉第效率(39.7%)。即与棒状 Au_{25} 纳米团簇相比, 球形 Au_{25} 纳米团簇表现出更高的法拉第效率和更高的 CO 生成效率。基于 X 射线晶体结构的理论计算表明, 球形 Au_{25} 纳米团簇比棒状 Au_{25} 纳米团簇具有更高 CO_2 还原催化活性的原因有以下几点:(1) 球形 Au_{25} 纳米团簇带负电荷, 比棒状 Au_{25} 纳米团簇拥有更富的电子;(2) 球形 Au_{25} 纳米团簇容易失去一个配体 ($-\text{SCH}_3$) 从而暴露出更多活性位点, 有助于增强其催化活性;(3) 球形 Au_{25} 纳米团簇能更好地稳定 CO_2 还原中重要的 $^*\text{COOH}$ 中间体。

目前, 原子数精确的金属纳米团簇对 CO_2 还原反应的电催化机理尚不清楚, 且主要集中于金纳米团簇, 而对其它非金纳米团簇的研究相对较少。文献中通过调控金纳米团簇的原子数目、电荷

数、结构就可以增强其催化活性, 为人们在以后的研究中实现在原子水平上调控催化剂的催化性能提供了可能的策略和方法。

5 总结与展望

综上所述, 以超小尺寸的金属纳米团簇为电催化剂, 可以显著提高贵金属的利用率, 降低催化剂的成本。同时, 金属纳米团簇具有大的比表面积和高活性的表面原子, 使其具有优异的催化活性。另外, 金属纳米团簇明确可调的原子堆积结构和电子结构, 适合作为模型催化剂, 有利于深入认识和理解金属团簇表面结构和性能的内在关联性, 以及纳米团簇对不同电化学反应的催化机理等。因此, 金属纳米团簇在电催化领域具有巨大应用潜力。

但是, 目前金属纳米团簇在电催化方面的研究仍然存在许多问题与挑战。首先, 对金属纳米簇的研究主要集中在金、银、铜三种金属纳米团簇, 对于其它具有优异电催化性能的金属, 如铂、钯、铱、镍、钴、铁等, 它们的单金属纳米团簇及多金属合金纳米团簇的研究和报道较少, 当前仍然处于起步阶段; 其次, 在金属纳米团簇合成中, 需要配体来稳定其结构, 而金属纳米团簇的催化活性很大程度上受到表面有机配体的影响。同时, 配体对金属团簇电催化活性的影响规律还不甚明确。与其它催化剂相同, 金属纳米团簇表面的活性位点在催化反应中起着至关重要的作用, 因此, 在电化学生物研究中, 通常会除去配体以暴露出更多的活性位点来提高催化活性。然而, 配体的去除可能会引起团簇的团聚或者结构的变化, 因此无配体保护团簇的合成以及如何在不影响团簇结构的前提下去除配体仍是纳米团簇催化的一大挑战; 最后, 在电催化方面, 目前对金属纳米簇的研究主要集中于氧还原反应, 而对其它重要电催化过程, 如醇氧化、氧析出、二氧化碳还原等报道较少。目前, 相对于其它催化领域, 金属团簇在电化学领域的研究较少。特别是急需对其催化动力学的研究、催化活性中心的确定、金属团簇催化剂的活性和稳定性的平衡以及催化剂表面毒化等方面的研究。在后续研究中, 需要加强金属团簇的结构可控制备, 团簇结构-电催化性能之间的相关性研究, 团簇表面催化过程和机理的认识等。对于该领域的进一步发展, 需要通过理论计算和实验相结合, 特别是需要先进表征技术和各种原位电化学谱学技术的综合

应用。因此,金属纳米簇在电催化领域的研究与应用仍有很大的开拓空间,存在极大的潜力和挑战。

参考文献(References):

- [1] Lu Y Z, Chen W. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41(9): 3594-3623.
- [2] Jin R C, Zeng C J, Zhou M, Chen Y X. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities[J]. *Chem. Rev.*, 2016, 116(18): 10346-10413.
- [3] Ding C Q, Tian Y. Gold nanocluster-based fluorescence biosensor for targeted imaging in cancer cells and ratiometric determination of intracellular pH[J]. *Biosens. Bioelectron.*, 2015, 65: 183-190.
- [4] Herzing A A, Kiely C J, Carley A F, Landon P, Hutchings G J. Identification of active gold nanoclusters on iron oxide supports for CO oxidation[J]. *Science*, 2008, 321(5894): 1331-1335.
- [5] Zhuang Z H, Yang Q, Chen W. One-step rapid and facile synthesis of subnanometer-sized Pd₆(C₁₂H₂₅S)₁₁ clusters with ultra-high catalytic activity for 4-nitrophenol reduction[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, 7(3): 2916-2923.
- [6] Xie S H, Tsunoyama H, Kurashige W, Negishi Y, Tsukuda T. Enhancement in aerobic alcohol oxidation catalysis of Au₂₅ clusters by single Pd atom doping[J]. *ACS Catal.*, 2012, 2(7): 1519-1523.
- [7] Brust M, Walker M, Bethell D, Schiffrin D, Whyman R. Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system[J]. *Chem. Commun.*, 1994, 7: 801-802.
- [8] Zhu M Z, Lanni E, Garg N, Bier M E, Jin R C. Kinetically controlled, high-yield synthesis of Au₂₅ clusters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(4): 1138-1139.
- [9] Wu Z K, Lanni E, Chen W, Bier M E, Ly D, Jin R. High yield, large scale synthesis of thiolate-protected Ag₇ clusters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131(46): 16672-16674.
- [10] Yamamoto K, Imaoka T, Chun W J, Enoki O, Katoh H, Takenaga M, Sono A. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions [J]. *Nat. Chem.*, 2009, 1(5): 397-402.
- [11] Reetz M T, Helbig W. Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, 116(16): 7401-7402.
- [12] Rao T U B, Nataraju B, Pradeep T. Ag₉ quantum cluster through a solid-state route[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(46): 16304-16307.
- [13] Zeng C J, Liu C Y, Pei Y, Jin R C. Thiol ligand-induced transformation of Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ to Au₃₆(SPh-t-Bu)₂₄[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 6138-6145.
- [14] Udaya Bhaskara Rao T, Pradeep T. Luminescent Ag₇ and Ag₈ clusters by interfacial synthesis[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2010, 49(23): 3925-3929.
- [15] Shichibu Y, Negishi Y, Tsukuda T, Teranishi T. Large-scale synthesis of thiolated Au₂₅ clusters via ligand exchange reactions of phosphine-stabilized Au₁₁ clusters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127(39): 13464-13465.
- [16] Jupally V R, Dass A. Synthesis of Au₁₃₀(SR)₅₀ and Au_{130-x}Ag_x(SR)₅₀ nanomolecules through core size conversion of larger metal clusters[J]. *PCCP*, 2014, 16(22): 10473-10479.
- [17] Zhou T Y, Lin L P, Rong M C, Jiang Y Q, Chen X. Silver-gold alloy nanoclusters as a fluorescence-enhanced probe for aluminum ion sensing[J]. *Anal. Chem.*, 2013, 85(20): 9839-9844.
- [18] Zhang J, Sasaki K, Sutter E, Adzic R R. Stabilization of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using gold clusters[J]. *Science*, 2007, 315(5809): 220-222.
- [19] Yin H J, Tang H J, Wang D, Gao Y, Tang Z Y. Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8288-8297.
- [20] Lu Y Z, Chen W. Size effect of silver nanoclusters on their catalytic activity for oxygen electro-reduction [J]. *J. Power Sources*, 2012, 197: 107-110.
- [21] Wei W T, Lu Y Z, Chen W, Chen S W. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(7): 2060-2063.
- [22] Zhao S, Zhang H, House S D, Jin R, Yang J C, Jin R. Ultrasmall palladium nanoclusters as effective catalyst for oxygen reduction reaction[J]. *ChemElectroChem*, 2016, 3(8): 1225-1229.
- [23] Jin R X, Zhao S, Liu C, Zhou M, Panapitiya G, Xing Y, Rosi N L, Lewis J P, Jin R C. Controlling Ag-doping in [Ag_xAu_{25-x}(SC₆H₁₁)₁₈]-nanoclusters, cryogenic optical, electronic and electrocatalytic properties[J]. *Nanoscale*, 2017, 9(48): 19183-19190.
- [24] Zhang R Z, Chen W. Non-precious Ir-V bimetallic nanoclusters assembled on reduced graphene nanosheets as catalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1(37): 11457-11464.
- [25] Zhuang Z H, Du C, Li P, Zhang Z W, Fang Z Y, Guo J H, Chen W. Pt₂₁(C₄O₄SH₃)₂₁ clusters: atomically precise synthesis and enhanced electrocatalytic activity for hydrogen

- generation[J]. *Electrochim. Acta*, 2021, 368: 137608.
- [26] Yang T T, Tan T L, Saidi W A. High activity toward the hydrogen evolution reaction on the edges of MoS₂-supported platinum nanoclusters using cluster expansion and electrochemical modeling[J]. *Chem. Mater.*, 2020, 32(3): 1315-1321.
- [27] Li Y J, Pei W, He J T, Liu K, Qi W H, Gao X H, Zhou S, Xie H P, Yin K, Gao Y L, He J, Zhao J J, Hu J H, Chan T S, Li Z, Zhang G F, Liu M. Hybrids of PtRu nanoclusters and black phosphorus nanosheets for highly efficient alkaline hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Catal.*, 2019, 9(12):10870-10875.
- [28] Kwon G, Ferguson G A, Heard C J, Tyo E C, Yin C, Debartolo J, Seifert S, Winans R E, Kropf A J, Greeley J, Johnston R L, Curtiss L A, Pellin M J, Vajda S. Size-dependent subnanometer Pd cluster (Pd₄, Pd₆, and Pd₁₇) water oxidation electrocatalysis[J]. *ACS Nano*, 2013, 7(7): 5808-5817.
- [29] Joya K S, Sinatra L, Abdulhalim L G, Joshi C P, Hedhili M N, Bakr O M, Hussain I. Atomically monodisperse nickel nanoclusters as highly active electrocatalysts for water oxidation[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(18): 9695-9703.
- [30] Bahrami H, Faghri A. Review and advances of direct methanol fuel cells: Part II: Modeling and numerical simulation[J]. *J. Power Sources*, 2013, 230: 303-320.
- [31] Mahata A, Choudhuri I, Pathak B. A cuboctahedral platinum (Pt₇₉) nanocluster enclosed by well defined facets favours di-sigma adsorption and improves the reaction kinetics for methanol fuel cells[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(32): 13438-13451.
- [32] Zhuang Z H, Chen W. Ultra-low loading of Pd₃ nanoclusters on carbon nanotubes as bifunctional electrocatalysts for the oxygen reduction reaction and the ethanol oxidation reaction[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, 538: 699-708.
- [33] Lu Y Z, Zhang C M, Li X K, Frojd A R, Xing W, Clayborne A Z, Chen W. Significantly enhanced electrocatalytic activity of Au₂₅ clusters by single platinum atom doping[J]. *Nano Energy*, 2018, 50: 316-322.
- [34] Yeager E. Electrocatalysts for O₂ reduction[J]. *Electrochim. Acta*, 1984, 29(11): 1527-1537.
- [35] Imaoka T, Kitazawa H, Chun W J, Omura S, Albrecht K, Yamamoto K. Magic number Pt₁₃ and misshapen Pt₁₂ clusters: Which one is the better catalyst?[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(35): 13089-13095.
- [36] Imaoka T, Kitazawa H, Chun W J, Yamamoto K. Finding the most catalytically active platinum clusters with low atomicity[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, 54(34): 9809-9815.
- [37] Chen W, Chen S W. Oxygen electroreduction catalyzed by gold nanoclusters: strong core size effects[J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48(24): 4386-4389.
- [38] Lu Y Z, Jiang Y Y, Gao X H, Chen W. Charge state-dependent catalytic activity of [Au₂₅(SC₁₂H₂₅)₁₈] nanoclusters for the two-electron reduction of dioxygen to hydrogen peroxide[J]. *Chem. Commun.*, 2014, 50(62): 8464-8467.
- [39] Zhao G Q, Rui K, Dou S X, Sun W P. Heterostructures for electrochemical hydrogen evolution reaction: A review[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 28(43): 1803291.
- [40] Wang S T, Gao X H, Hang X X, Zhu X F, Han H T, Liao W P, Chen W. Ultrafine Pt nanoclusters confined in a calixarene-based {Ni₂₄} coordination cage for high-efficient hydrogen evolution reaction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, 138(50): 16236-16239.
- [41] Gao X H, Chen W. Highly stable and efficient Pd₆(SR)₁₂ cluster catalysts for the hydrogen and oxygen evolution reactions[J]. *Chem. Commun.*, 2017, 53(70): 9733-9736.
- [42] Gao X H, Yu G T, Zheng L R, Zhang C M, Li H, Wang T, An P D, Liu M, Qiu X Q, Chen W. Strong electron coupling from the sub-nanometer Pd clusters confined in porous ceria nanorods for highly efficient electrochemical hydrogen evolution reaction[J]. *ACS Appl. Energy Mater.*, 2019, 2(2): 966-973.
- [43] Suen N T, Hung S F, Quan Q, Zhang N, Xu Y J, Chen H M. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46(2): 337-365.
- [44] Zhao S, Jin R X, Abroshan H, Zeng C J, Zhang H, House S D, Gottlieb E, Kim H J, Yang J C, Jin R C. Gold nanoclusters promote electrocatalytic water oxidation at the nanocluster/CoSe₂ interface[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, 139(3): 1077-1080.
- [45] Wang W H, Himeda Y, Muckerman J T, Manbeck G F, Fujita E. CO₂ hydrogenation to formate and methanol as an alternative to photo- and electrochemical CO₂ reduction[J]. *Chem. Rev.*, 2015, 115(23): 12936-12973.
- [46] Kauffman D R, Alfonso D, Matranga C, Qian H F, Jin R C. Experimental and computational investigation of Au₂₅ clusters and CO₂: A unique interaction and enhanced electrocatalytic activity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134(24): 10237-10243.
- [47] Kauffman D R, Alfonso D, Matranga C, Ohodnicki P, Deng X Y, Siva R C, Zeng C J, Jin R C. Probing active site chemistry with differently charged Au₂₅^q nanoclusters (q = 1, 0, +1)[J]. *Chem. Sci.*, 2014, 5(8): 3151-3157.
- [48] Zhao S, Austin N, Li M, Song Y B, House S D, Bernhard

S, Yang J C, Mpourmpakis G, Jin R C. Influence of atomic-level morphology on catalysis: The case of sphere

and rod-like gold nanoclusters for CO₂ electroreduction [J]. ACS Catal., 2018, 8(6): 4996-5001.

Application of Atomically Precise Metal Nanoclusters in Electrocatalysis

Zhi-Hua Zhuang^{1,2}, Wei Chen^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Electroanalytical Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, Jilin, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China)

Abstract: Metal nanoclusters (MNCs) consist of only several to a few hundred of metal atoms and possess core sizes less than 2 nm. Owing to the quantum size effect, the electronic states of MNCs evolve to discrete levels similar to the molecule energy gaps, other than a continuous density of states to produce plasmon characteristic of bulk metal nanoparticles (MNPs). In comparison with the conventional MNPs, MNCs exhibit dramatically unique electronic and optical properties, such as molecule-like energy gaps, strong photoluminescence and high catalytic properties, which make them promising for potential application in numerous fields, such as catalysis, chemical sensors, electronics, biological labeling and biomedicine. As a new type of highly efficient catalysts, MNCs have shown high catalytic activity and unique selectivity in many catalytic reactions, which are related to their ultrasmall size with relatively high surface area-to-volume ratio, high density of exposed active atoms, and the unique electronic structure different from that of bulk MNPs. For example, the MNCs showed good performances in many catalytic reactions, such as CO oxidation, propylene epoxidation, electrocatalytic water oxidation, propane dehydrogenation, acetylene cyclotrimerization and hydrogenation and polymerization reactions. MNCs can be used as model catalysts for theoretical simulation of the reaction pathway due to the precise compositions, atomically precise and tunable structures, which is helpful to study the intrinsic relationship between structure and property of nanostructure, and to rational design and fabricate advanced catalysts. In this review article, based on the present status of this field, we highlight the development of metal nanoclusters in recent years with focusing mainly on their application in electrocatalysis, including for fuel cell anode and cathode reactions, water splitting reaction and CO₂ reduction. Finally, we give a brief outlook on the application of metal nanoclusters in electrocatalysis and the possible challenges.

Key words: metal nanocluster; electrocatalysis; fuel cells; water splitting reaction; CO₂ reduction reaction