

Pt基纳米团簇催化剂的制备及电催化析氢性能研究

张弛, 许小慧, 程煜*

南通大学化学化工学院, 江苏 南通

收稿日期: 2024年6月12日; 录用日期: 2024年8月19日; 发布日期: 2024年8月28日

摘要

商业Pt/C是最常用的析氢催化剂, 但其成本高昂, 储量有限, 因此降低Pt负载量以降低成本是实现长久发展的关键。在Pt中引入其它金属组分对催化剂进行表面修饰等是当下对Pt基纳米催化剂表面改性的研究热点。本论文以酸处理的科琴黑为载体, 氯亚铂酸钾和硝酸镍为主要金属催化剂前驱体, 通过超声辅助还原法将金属离子Pt²⁺和Ni²⁺还原为PtNi合金, 并以纳米团簇的形式沉积于载体上, 成功制备出高效、稳定的酸处理PtNi纳米团簇催化剂(PtNiNC-acid)。研究发现, 当电流密度为50 mA cm⁻²时, PtNiNC-acid的过电位为33 mV; PtNiNC-acid在10 mA cm⁻²和100 mA cm⁻²的电流密度下, 分别具有55 h和45 h的优良稳定性, 这证明了PtNiNC-acid在碱性溶液中具有较高的HER活性和稳定性。

关键词

电解水, 析氢反应, 酸处理, Pt基纳米团簇

Preparation and Electrocatalytic Hydrogen Evolution Performance of Pt-Based Nanocluster Catalyst

Chi Zhang, Xiaohui Xu, Yu Cheng*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong Jiangsu

Received: Jun. 12th, 2024; accepted: Aug. 19th, 2024; published: Aug. 28th, 2024

Abstract

Commercial Pt/C is the most commonly used hydrogen evolution catalyst, but its cost is high and

*通讯作者。

文章引用: 张弛, 许小慧, 程煜. Pt 基纳米团簇催化剂的制备及电催化析氢性能研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(3): 490-499. DOI: 10.12677/japc.2024.133053

its reserves are limited, so reducing Pt load to reduce costs is the key to achieve long-term development. The introduction of other metal components in Pt to modify the surface of the catalyst is the current research focus on the surface modification of Pt based nano-catalyst. In this paper, acid treated Keqin black as the carrier, potassium chlorophosphite and nickel nitrate as the main metal catalyst precursor, the metal ions Pt^{2+} and Ni^{2+} were reduced to PtNi alloy by ultrasonic assisted reduction method, and deposited on the carrier in the form of nano-clusters. An efficient and stable acid-treated PtNi nanocluster catalyst (PtNiNC-acid) was successfully prepared. It was found that the overpotential of PtNiNC-acid was 33 mV when the current density was 50 mA cm^{-2} . The excellent stability of PtNiNC-acid at the current densities of 10 mA cm^{-2} and 100 mA cm^{-2} for 55 h and 45 h, respectively, proves that PtNiNC-acid has high HER activity and stability in alkaline solutions.

Keywords

Electrolysis of Water, Hydrogen Evolution Reaction, Acid Treatment, Pt-Based Nanoclusters

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

氢能作为一种清洁高效的新型能源,有着转化率高、负荷响应快、使用寿命长等优点,被认为是未来最有前景的动力源之一。在多种制氢方法中,煤制氢和蒸汽重整制氢仍然占据主流,而电解水制氢占比最小,只有 0.03%,但是电解水产氢的方法简单且对环境无污染,是最有发展前景的方法[1]。电解水最关键的一个环节是析氢反应(HER)。提高析氢反应的产氢效率,有利于缓解能源危机,实现电解水的产业化应用。商业 Pt/C 是常用的 HER 催化剂,但是 Pt 储量有限、成本较高,从长远角度来看,显然不是具有经济效益的最佳选择。而对 Pt 基催化剂进行改性处理,使其在降低成本的前提下保持良好的催化活性且获得更高更耐久的性能,是当前关注的焦点[2]。

近年来,通过酸处理载体、引入过渡金属组分等方法降低 Pt 载量,引起了研究人员广泛关注。酸处理通常是为了对载体进行表面改性,达到增加亲水基团,增强亲水性的目的[3]。当载体与贵金属 Pt 结合时,载体可有效分散和稳定金属颗粒,从而形成一种高活性位点暴露的催化剂,在电化学测试时可以增加电极与 KOH 溶液的接触位点[4]。添加其它过渡金属形成双金属或多金属催化剂也是提高贵金属催化剂利用率的有效途径之一。通常引入的过渡金属组分有三个作用:一是该金属为亲氧金属,能增强对氧的吸附,如 Ru、Sn 和 Ni 等常被引入到贵金属 Pt 中合成多元合金催化剂,这类多元合金有利于对氧的吸附,增大了氧含量,有利于水在较低的电位下就可以进行吸附和活化解离,从而促进 H-O 键的断裂,产生中间物种 H^* ,进而提高催化活性[5];二是该金属的引入可使金属原子间电子相互作用,从而改变贵金属表面电子结构,提高材料的电子转移速率;三是引入该金属,能促进贵金属在催化剂表面的分散,增大其表面活性面积。此外,引入杂原子、界面结构工程、组分调控、尺寸调控[6][7]等也是提高催化剂活性的有效方法。

研究发现,科琴黑是一种良好的碳载体,导电性高,具有疏松多孔的结构和较大的比表面积,可有效地分散活性位点[8]。此外,纳米团簇具有高比表面积和丰富的表面活性位点,能提供更多的反应活性中心[9]。合金纳米团簇是由两种或以上不同金属组成的,它既保留了单金属组分的性质,同时也发挥了

组成元素之间的协同效应,从而表现出有别于单金属纳米团簇的优异特性,且具有十分优异的催化性质,应用前景广泛[10]。

基于此,本论文以酸处理的科琴黑为催化剂载体,氯亚铂酸钾和硝酸镍为主要金属催化剂前驱体,通过超声辅助还原法将金属离子 Pt^{2+} 和 Ni^{2+} 还原为 PtNi 合金,并以纳米团簇的形式沉积于载体上,成功制备出高效、稳定的酸处理 PtNi 纳米团簇催化剂(PtNiNC-acid)。研究发现,当电流密度为 50 mA cm^{-2} 时, PtNiNC-acid 的过电位为 33 mV; PtNiNC-acid 在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 的电流密度下,分别具有 55 h 和 45 h 的优良稳定性,这证明了 PtNiNC-acid 在碱性溶液中具有较高的 HER 活性和稳定性。

2. 实验部分

2.1. 试剂

氯亚铂酸钾 K_2PtCl_4 (99%), 乙二醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (AR, 99 %)均购自安徽泽升科技有限公司; 硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR, 98%), 抗坏血酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (USP30, $\geq 99\%$), 氢氧化钾 KOH (AR, 95%), 均购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 科琴黑(20 g), 购自广东烛光新能源科技有限公司; 萘酚, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{S}$ (5%), 购自 Alab (shanghai) chemical technology; 无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ (99.7%), 丙酮 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (99.5%)均购自上海凌峰化学试剂有限公司; 盐酸 HCl (36%~38%), 硝酸 HNO_3 (65%~68%)均购自昆山金城试剂有限公司; Pt/C (20%), 购自上海三麝实业有限公司; 实验用水为去离子水。

2.2. PtNi 纳米团簇催化剂的制备

首先,对科琴黑(KB)进行酸处理,然后在改性的科琴黑上沉积贵金属。具体步骤如下:在进行酸处理时,将盐酸、硝酸、去离子水按照体积比为 1:1:2 进行混合制备。之后,将 0.5 g 科琴黑分散在上述混合酸溶液中,将圆底烧瓶转移到事先预热至 100°C 的油浴锅中,并在冷凝回流条件下磁力搅拌 24 小时。所得样品用水洗涤至中性,在 40°C 真空下过夜,由此得到酸处理的科琴黑。

然后采用试剂辅助还原法在酸处理的科琴黑载体上沉积 PtNi,通常,将 4 mg 酸处理过的科琴黑加入到含有 10 mL 乙二醇(EG)的玻璃小瓶中,将溶液超声处理 30 分钟,然后将 7.5 mg 的 K_2PtCl_4 、22.5 mg 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 加入到上述混合溶液中,继续超声 30 分钟。此后,在混合物中加入 50 mg 抗坏血酸(AA)溶液。随后,将小瓶密封并转移到预热至 100°C 的油浴锅中,并反应 12 小时。冷却至室温后,用去离子水离心洗涤 4 次,于 40°C 真空下干燥过夜,即可得到 PtNi 纳米团簇催化剂,命名为 PtNiNC-acid。作为对照,用未进行酸处理的科琴黑以同样的方法得到 PtNiNC。

3. 结果与讨论

3.1. 透射电子显微镜分析

通过透射电子显微镜(TEM)表征材料的形貌特征。PtNiNC-acid 催化剂在不同放大倍率下的 TEM 及高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)结果如图 1(a)(b)(c)所示,可看到 PtNi 合金均匀分散在载体表面。从 HRTEM 图可看到,与纯 Pt 的(111)晶面($\sim 0.227 \text{ nm}$)相比, PtNi 的(111)晶面的晶格条纹间距为 0.226 nm ,说明材料的成功合成, Ni 的引入使其发生了晶格收缩[11]。同样可看到, PtNi 的(200)晶面的晶格条纹间距为 0.199 nm 。如图 1(d)为高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)像及元素映射(EDS),从中可看到高度分散的亮点,表明 PtNi 合金以纳米团簇的形式存在,而不是更大的颗粒,元素映射图直接说明了 C、O、Pt、Ni 元素在 PtNiNC-acid 催化剂中均匀分布,证实了 Pt、Ni 的均匀沉积[4]。

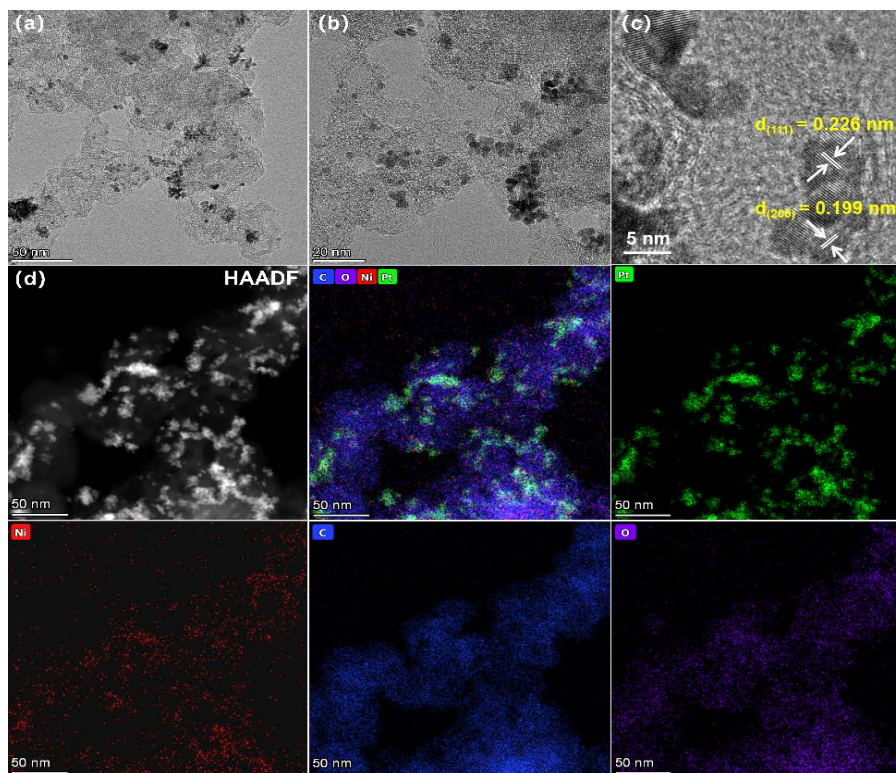


Figure 1. (a) (b) TEM images of PtNiNC-acid at different magnifications, (c) HRTEM images of PtNiNC-acid, and (d) HAADF-STEM and EDS images of PtNiNC-acid

图 1. (a) (b) PtNiNC-acid 在不同放大倍率下的 TEM 图, (c) PtNiNC-acid 的 HRTEM 图, (d) PtNiNC-acid 的 HAADF-STEM 和 EDS 图

3.2. 红外光谱分析

为探究对材料亲水性起重要作用的官能团,通过傅立叶变换红外光谱对 PtNiNC-acid 和 PtNiNC 进行了表征。在图 2 中可看到,相比 PtNiNC, PtNiNC-acid 位于 3432 cm^{-1} 的 -OH 峰强度增大。-OH 峰强度的增大使材料的亲水性增强。同时,位于 1730 cm^{-1} 的 C=O,位于 1180 cm^{-1} 处的 C-O-C,都是 PtNiNC-acid 和 PtNiNC 具有良好性能的关键官能团。

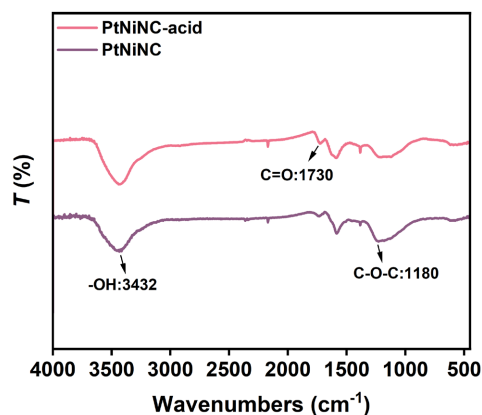


Figure 2. PtNiNC-acid and PtNiNC infrared spectrogram

图 2. PtNiNC-acid 和 PtNiNC 的红外光谱图

3.3. X 射线衍射分析

X 射线衍射(XRD)分析如图 3 所示, 在 39.89° 、 46.40° 、 67.71° 、 81.57° 和 86.04° 处存在五个衍射峰, 分别对应于(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面。当在 Pt 中掺杂 Ni 后, 衍射峰的位置向更高角度移动, 而 PtNi 纳米团簇催化剂的角度保持一致, 表明合金效应使得 d-间距减小。这是因为较小的 Ni 原子取代了 Pt 原子, 伴随着晶格收缩, 从而导致晶格间距的减小[12]。

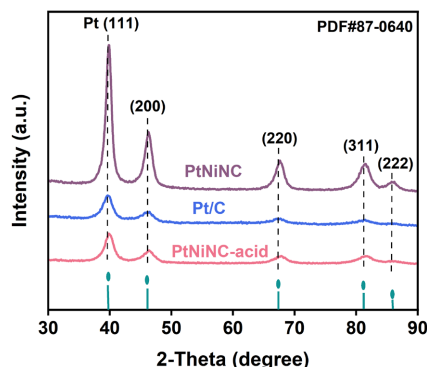


Figure 3. X-ray diffraction patterns of PtNiNC-acid, PtNiNC, and Pt/C

图 3. PtNiNC-acid、PtNiNC 和 Pt/C 的 X 射线衍射图

3.4. X 射线光电子能谱分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)研究 Pt 和 Ni 组分之间的界面电子相互作用的关系[13]。如图 4 为 PtNiNC-acid 和商业 Pt/C 的 Pt 在 4f 轨道上的 XPS 谱图, 从图中可以观察到 Pt/C 具有 Pt^0 $4f_{7/2}$ 和 Pt^0 $4f_{5/2}$ 两个峰, 结合能分别为 72.07 eV 和 75.37 eV。掺入 Ni 后, PtNiNC-acid 中 Pt 的结合能分别为 71.71 eV 和 75.06 eV, 与商业 Pt/C 相比, PtNiNC-acid 的结合能分别发生了 0.36 eV 和 0.31 eV 的负移。这是因为 Ni 在掺杂后会与 Pt 内 4f 电子相互作用, 同时, 相邻质子的电子云密度可受到诱导效应、共轭效应以及官能团分子内或分子间氢键的影响, Pt 位点周围的电子密度增强, 从而促进电催化反应的进行[14]。

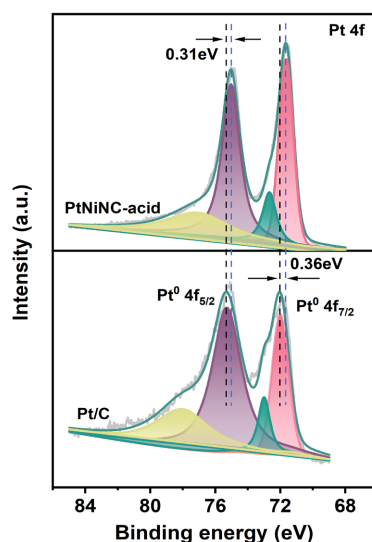


Figure 4. XPS plots of PtNiNC-acid and Pt/C

图 4. PtNiNC-acid 和 Pt/C 的 XPS 图

3.5. 接触角分析

亲水性在电解水过程中起着十分重要的作用。本次实验测试了 PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的接触角，从而对亲水性进行了分析。亲水性越强，水分子越容易吸附在材料表面，从而有利于反应的进行。从图 5 中可以看出，PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的接触角分别为 134° 、 145° 和 152° 。可见，PtNiNC-acid 的亲水性有一定的提升，可以使电极更容易与 KOH 溶液接触，降低了水解离所需的活化能[4]。

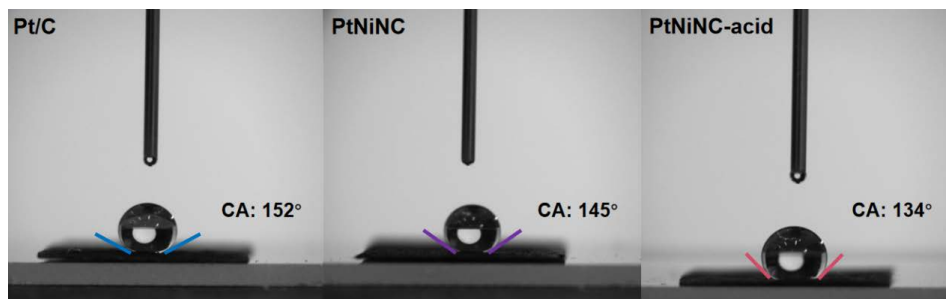


Figure 5. Experimental plots of contact angles for PtNiNC-acid, PtNiNC, and commercial Pt/C
图 5. PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的接触角实验图

3.6. HER 性能分析

此次分析中，利用 1 M KOH 为电解质溶液，测试了 PtNiNC-acid，PtNiNC 以及商业 Pt/C 的 HER 性能。以 50 mA cm^{-2} 、 100 mA cm^{-2} 、 200 mA cm^{-2} 电流密度所对应的过电位来评估催化剂的性能好坏。如图 6(a) 不同催化剂的 LSV 曲线结果可见，PtNiNC-acid 的析氢性能最好，其次是 PtNiNC，商业 Pt/C 的性能最差。由图 6(b) 可看到，当电流密度为 50 mA cm^{-2} 时，PtNiNC-acid、PtNiNC 以及商业 Pt/C 具有 33 mV、80 mV、150 mV 的过电位；当电流密度为 100 mA cm^{-2} 时，其具有 51 mV、148 mV、286 mV 的过电位；当电流密度为 200 mA cm^{-2} 时，其具有 79 mV、275 mV、526 mV 的过电位。在以上三个电流密度下，PtNiNC-acid 都有最优异的催化性能，可能是由于 PtNiNC-acid 表面氧含量增加，亲水性提高，催化性能提高，同时 Ni 的掺杂，电催化活性组分的协同作用也使 HER 电催化活性提高。如图 6(c) 所示为该系列催化剂的塔菲尔斜率结果，PtNiNC-acid、PtNiNC、Pt/C 的塔菲尔斜率分别为 $115.66 \text{ mV dec}^{-1}$ 、 $153.67 \text{ mV dec}^{-1}$ 、 $213.9 \text{ mV dec}^{-1}$ 。Tafel 斜率的数值大小与催化剂的电子转移速度呈负相关，其数值越小，越有利于电化学反应的进行。由三者的比较可知，PtNiNC-acid 的塔菲尔斜率最小，这说明 PtNiNC-acid 的表面电子转移速度更快，反应动力学更快[15]。

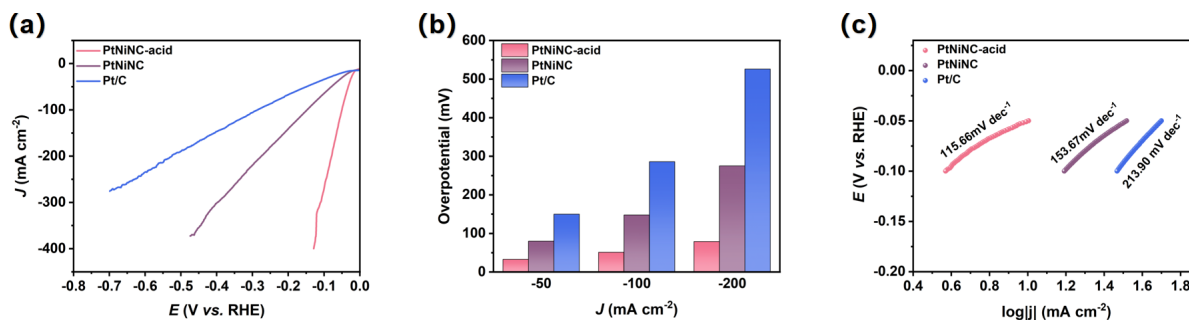


Figure 6. (a) LSV plots for PtNiNC-acid, PtNiNC, and Pt/C, (b) overpotential plots for each catalyst at different current densities, and (c) Tafel slope plots for PtNiNC-acid, PtNiNC, and Pt/C

图 6. (a) PtNiNC-acid、PtNiNC 和 Pt/C 的 LSV 图，(b) 不同电流密度下各催化剂的过电位图，(c) PtNiNC-acid、PtNiNC 和 Pt/C 的塔菲尔斜率图

3.7. 双电层电容分析

本论文实验通过改变不同的扫描速率($20\sim 100\text{ mV s}^{-1}$), 得到 PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的 CV 曲线, 如图 7(a)~(c)所示。对三者进行线性拟合, 得到图 7(d), PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的 C_{dl} 值分别为 58.53 mF cm^{-2} 、 33.12 mF cm^{-2} 、 2.1 mF cm^{-2} 。其中, PtNiNC-acid 的双电层电容值最大, 这表明酸处理后的催化剂表面活性面积更大, 更有利于提高反应的活性。通过双电层电容值可以计算出电化学活性表面积, 由前所述 ECSA 公式计算得 PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的 ECSA 值分别为 $48.76\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、 $27.60\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 、 $1.75\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, 如图 8 所示。可见, PtNiNC-acid 电化学生活性面积最大, 性能最好, PtNiNC 次之, Pt/C 性能较差。这是因为 PtNiNC-acid 的有效电催化剂-电解质接触界面面积更大[16]。

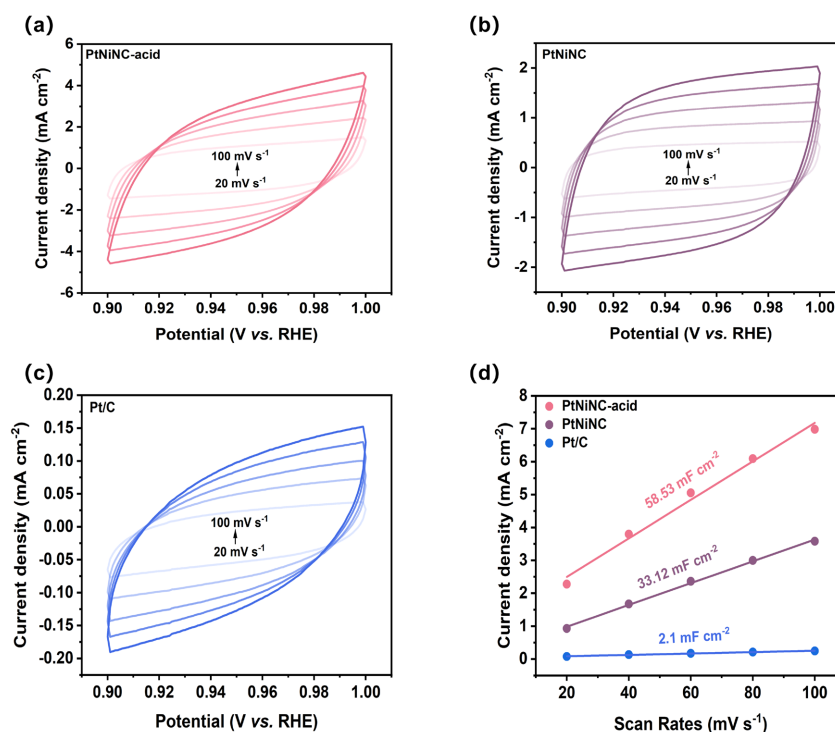


Figure 7. (a)(b)(c) shows the CV curves of PtNiNC-acid, PtNiNC, and commercial Pt/C at different sweeping speeds, and (d) the corresponding electrical double layer capacitance of PtNiNC-acid, PtNiNC, and commercial Pt/C

图 7. (a)(b)(c)为 PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 在不同扫速下的 CV 曲线, (d) PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 对应的双电层电容

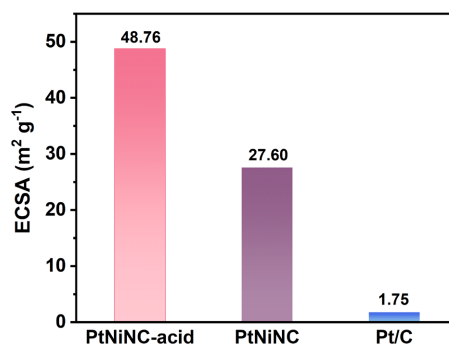


Figure 8. PtNiNC-acid, PtNiNC and commercial Pt/C ECSA figure

图 8. PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的 ECSA 图

3.8. 阻抗分析

电化学阻抗是分析所制备催化剂的界面电荷转移过程的常用方法。由图 9 可知, 与 Pt/C 和 PtNiNC 相比, PtNiNC-acid 的电荷转移电阻(R_{ct})更小, 表明电解质在 PtNiNC-acid 界面的电子转移速度更快[17]。综上, 由于 PtNiNC-acid 经过改性的形貌和各界面间的电子相互作用, 改善了材料表面的导电性, 故在 HER 过程中表现出更优的电荷转移性能。

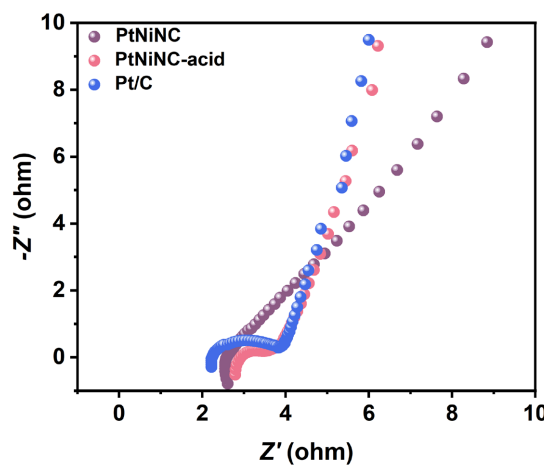


Figure 9. EIS plots of PtNiNC-acid, PtNiNC, and commercial Pt/C
图 9. PtNiNC-acid、PtNiNC 和商业 Pt/C 的 EIS 图

3.9. 稳定性分析

如今对于过渡金属、非金属催化剂的研究虽然有一定进展, 但是都无法取代商业 Pt/C, 很大一部分原因是因为稳定性、循环利用性较差, 不利于长期的工业化使用。如图 10 所示, 测试了 PtNiNC-acid 和商业 Pt/C 在小电流密度(10 mA cm^{-2})和大电流密度(100 mA cm^{-2})下的稳定性。可见, 在 10 mA cm^{-2} 下, PtNiNC-acid 可持续 55 h 以上且依然保持较好性能, 而商业 Pt/C 在 20 h 后, 性能便出现明显的衰减。在 100 mA cm^{-2} 下, PtNiNC-acid 可持续 45 h 以上, 而商业 Pt/C 电流密度一直在衰退, 说明 PtNiNC-acid 的内部结构稳定, 且在一定程度阻碍了中间体对 Pt 活性点的毒害, 保证了其更优异的稳定性。

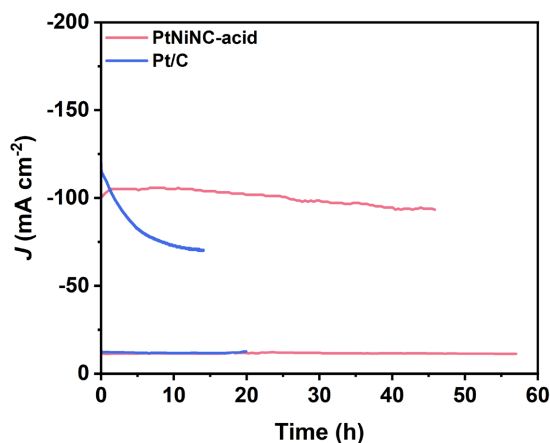


Figure 10. Stability test plots of PtNiNC-acid and commercial Pt/C
图 10. PtNiNC-acid 和商业 Pt/C 的稳定性测试图

4. 结论和未来展望

本章以酸处理的科琴黑为催化剂载体, 氯亚铂酸钾和硝酸镍为主要金属催化剂前驱体, 通过试剂辅助还原法将金属 Pt^{2+} 和 Ni^{2+} 离子还原为 PtNi 并沉积于载体上, 从而制备出酸处理的 PtNi 纳米团簇催化剂 (PtNiNC-acid)。作为对照将未进行酸处理的科琴黑作为载体, 用同样方法制备出 PtNi 纳米团簇催化剂 (PtNiNC)。将制得的 PtNiNC-acid 和 PtNiNC 进行物性表征, 透射电子显微镜分析表明 PtNi 纳米簇均匀分散在载体表面。红外光谱分析及接触角测试证明酸处理后材料亲水性增强。XRD 测试表明较小的 Ni 原子取代了部分 Pt, 伴随着晶格收缩, 从而导致晶格间距减小。随后进行的电化学测试结果表明, 当电流密度为 50 mA cm^{-2} 时, PtNiNC-acid、PtNiNC 和商用 Pt/C 分别具有 33 mV、80 mV、150 mV 的过电位。在 10 mA cm^{-2} 和 100 mA cm^{-2} 时, PtNiNC-acid 分别具有 55 h 和 45 h 的稳定性, 而商业 Pt/C 在 10 mA cm^{-2} 时仅有 20 h 的稳定性, 且在 100 mA cm^{-2} 时性能更是一直在缓缓衰退。这证明合成的 PtNiNC-acid 催化活性和稳定性优良, 表面有效活性面积更大, 且界面电子的相互作用增强, 电子转移速度更快, 该方法为 HER 催化剂进一步发展提供了思路。

总之, 降低 Pt 的负载量, 提高催化剂活性和稳定性, 是实现商业化应用的关键。通过调节组分比例、尺寸结构、形貌特点、开发先进的载体等方法, 能优化材料表面电子结构、促进晶体结构重组、增加表面活性位点, 必定是未来研究调整 Pt 基材料的重点。

基金项目

国家自然科学基金(52103226, 52202275, 52203314, 12204253)。

参考文献

- [1] Liu, T., Li, M., Jiao, C., Hassan, M., Bo, X., Zhou, M., *et al.* (2017) Design and Synthesis of Integrally Structured Ni_3N Nanosheets/Carbon Microfibers/ Ni_3N Nanosheets for Efficient Full Water Splitting Catalysis. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 9377-9390. <https://doi.org/10.1039/c7ta02217d>
- [2] Chen, L., Kang, L., Cai, D., Geng, S., Liu, Y., Chen, J., *et al.* (2023) Ultrafine Pt-Based Catalyst Decorated with Oxygenophilic Ni-Sites Accelerating Alkaline H_2O Dissociation for Efficient Hydrogen Evolution. *Journal of Colloid and Interface Science*, **650**, 1715-1724. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.07.119>
- [3] Miyake, T., Oike, M., Yoshino, S., Yatawaga, Y., Haneda, K., Kaji, H., *et al.* (2009) Biofuel Cell Anode: NAD^+ /Glucose Dehydrogenase-Coimmobilized Ketjenblack Electrode. *Chemical Physics Letters*, **480**, 123-126. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.08.075>
- [4] Liu, Y., Li, X., Zhang, Q., Li, W., Xie, Y., Liu, H., *et al.* (2019) A General Route to Prepare Low-Ruthenium-Content Bimetallic Electrocatalysts for pH-Universal Hydrogen Evolution Reaction by Using Carbon Quantum Dots. *Angewandte Chemie International Edition*, **59**, 1718-1726. <https://doi.org/10.1002/anie.201913910>
- [5] Wan, C., Sun, L., Xu, L., Cheng, D., Chen, F., Zhan, X., *et al.* (2019) Novel NiPt Alloy Nanoparticle Decorated 2D Layered $\text{G-C}_3\text{N}_4$ Nanosheets: A Highly Efficient Catalyst for Hydrogen Generation from Hydrous Hydrazine. *Journal of Materials Chemistry A*, **7**, 8798-8804. <https://doi.org/10.1039/c9ta01535c>
- [6] Garlyyev, B., Kratzl, K., Rück, M., Michalička, J., Fichtner, J., Macak, J.M., *et al.* (2019) Optimizing the Size of Platinum Nanoparticles for Enhanced Mass Activity in the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **58**, 9596-9600. <https://doi.org/10.1002/anie.201904492>
- [7] Sun, Y., Li, Y., Qin, Y., Wang, L. and Guo, S. (2019) Interfacial Engineering in PtNiCo/NiCoS Nanowires for Enhanced Electrocatalysis and Electroanalysis. *Chemistry—A European Journal*, **26**, 4032-4038. <https://doi.org/10.1002/chem.201904473>
- [8] Li, T., Qi, C., Lu, X., Tu, F., Li, Z., Jiao, C., *et al.* (2023) A Low-Cost Sulfur-Loading Material Based on the Modification of Ketjen Black for Rechargeable Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **940**, Article 117370. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117370>
- [9] Baletto, F. and Ferrando, R. (2005) Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. *Reviews of Modern Physics*, **77**, 371-423. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.77.371>
- [10] Kang, X., Li, Y., Zhu, M. and Jin, R. (2020) Atomically Precise Alloy Nanoclusters: Syntheses, Structures, and Prop-

- erties. *Chemical Society Reviews*, **49**, 6443-6514. <https://doi.org/10.1039/c9cs00633h>
- [11] Li, J., Sharma, S., Liu, X., Pan, Y., Spindelov, J.S., Chi, M., *et al.* (2019) Hard-Magnet L1₀-CoPt Nanoparticles Advance Fuel Cell Catalysis. *Joule*, **3**, 124-135. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.09.016>
- [12] Lin, H., He, S., Mao, Z., Miao, J., Xu, M. and Li, Q. (2017) Shape-Controlled Synthesis of Vanadium Diselenide. *Nanotechnology*, **28**, Article 445603. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa882c>
- [13] He, S., Lin, H., Qin, L., Mao, Z., He, H., Li, Y., *et al.* (2017) Synthesis, Stability, and Intrinsic Photocatalytic Properties of Vanadium Diselenide. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 2163-2171. <https://doi.org/10.1039/c6ta10390a>
- [14] He, Y., Hwang, S., Cullen, D.A., Uddin, M.A., Langhorst, L., Li, B., *et al.* (2019) Highly Active Atomically Dispersed CoN₄ Fuel Cell Cathode Catalysts Derived from Surfactant-Assisted MOFs: Carbon-Shell Confinement Strategy. *Energy & Environmental Science*, **12**, 250-260. <https://doi.org/10.1039/c8ee02694g>
- [15] Avani, A.V. and Anila, E.I. (2022) Recent Advances of MoO₃ Based Materials in Energy Catalysis: Applications in Hydrogen Evolution and Oxygen Evolution Reactions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 20475-20493. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.04.252>
- [16] McCrory, C.C.L., Jung, S., Peters, J.C. and Jaramillo, T.F. (2013) Benchmarking Heterogeneous Electrocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction. *Journal of the American Chemical Society*, **135**, 16977-16987. <https://doi.org/10.1021/ja407115p>
- [17] Bao, J., Zhang, X., Fan, B., Zhang, J., Zhou, M., Yang, W., *et al.* (2015) Ultrathin Spinel-Structured Nanosheets Rich in Oxygen Deficiencies for Enhanced Electrocatalytic Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 7399-7404. <https://doi.org/10.1002/anie.201502226>