

Ag基纳米团簇在电催化领域的应用进展

孟 荣

武汉工程大学化学与环境工程学院，湖北 武汉

收稿日期：2025年4月14日；录用日期：2025年5月15日；发布日期：2025年5月26日

摘要

金属纳米团簇是一类尺寸介于金属纳米颗粒与金属配合物之间的新型纳米材料，具有结构精确、电子结构独特、活性位点丰富等特点，在催化领域展现出潜在的应用前景。其中，Ag基纳米团簇因其导电性良好、成本相对较低、结构可调控等特点，已应用于电催化领域。本文简要介绍了Ag基纳米团簇在电催化领域的最新研究进展，包括CO₂还原、合成氨、氧还原反应、析氢反应以及其他反应，总结影响其催化性能的因素(如金属组成、配体类型等)和相应的催化机理，指出当前研究中存在的挑战，并展望其未来发展方向。

关键词

Ag基纳米团簇，电催化，挑战与展望

Research Progress of Ag-Based Nanoclusters in Electrocatalytic Applications

Rong Meng

School of Chemical and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

Received: Apr. 14th, 2025; accepted: May 15th, 2025; published: May 26th, 2025

Abstract

Metal nanoclusters are a new class of nanomaterials with sizes between metal nanoparticles and metal complexes. They are characterized by precise structure, unique electronic structure, and abundant active sites, which show potential applications in the field of catalysis. Among them, Ag-based nanoclusters have been applied in the field of electrocatalysis due to their good electrical conductivity, relatively low cost, and tunable structure. In this paper, we briefly introduce the recent research progress of Ag-based nanoclusters in electrocatalysis, including CO₂ reduction, ammonia synthesis, oxygen reduction reaction, hydrogen precipitation reaction, and other reactions,

summarize the factors affecting their catalytic performance (e.g., metal composition, type of ligand, etc.) and the corresponding catalytic mechanism, point out the challenges in the current research, and look forward to their future development direction.

Keywords

Ag-Based Nanoclusters, Electrocatalysis, Challenges and Prospects

Copyright © 2025 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

电催化是一种绿色高效的能源转换方法，在CO₂转化、电解水产H₂、氧还原等重要反应中具有广泛的应用潜力[1]。然而，传统的贵金属(Au、Pt、Pd等)催化剂因其成本高昂高，限制其大规模用于电催化领域。因此，急需开发成本低、催化性能高的电催化剂。

金属纳米团簇(MNCs)是一种由几个到数百个金属原子和外围的配体组成的一种新型纳米材料，其尺寸大小(一般为0.8 nm~3.0 nm)介于等离子体金属纳米颗粒与金属配合物之间[2]。MNCs具有结构精确、组成明确、比表面积大、电子结构独特、活性位点丰富等特点，可以充当模型催化剂，有助于实现在原子-分子水平上理解催化剂结构与催化性能之间的关系，在催化领域具有潜在的应用前景[3][4]。其中Ag基纳米团簇(Ag基NCs)因其导电性良好、成本相对较低、结构可调控等特点，已应用于电催化领域。Ag基NCs可按金属组成为纯Ag NCs、Ag-M NCs(M=Cu、Au、Pt、Pd等)。Ag基NCs的外围配体种类丰富，常见的配体类型可分为有机配体(包括膦、巯基、炔基配体等)和无机配体(H⁻、Cl⁻、NO₃⁻、SbF₆⁻等)两大类[5]。据报道，Ag基NCs的金属组成和配体均可调控其几何结构和电子结构，进而影响其稳定性以及电催化性能。本文简要介绍了Ag基NCs在电催化领域的最新研究进展，总结影响其催化性能的因素以及相应的反应机理，指出当前研究中存在的挑战，并展望其未来发展方向，期望为设计高性能的电催化剂提供思路和理论依据。

2. 关键参数：评估Ag基纳米团簇的电催化性能

目前，评估Ag基NCs电催化性能的参数大多为：过电位、电流密度、法拉第效率、稳定性[6][7]。此外，电化学活性表面积、Tafel斜率、产率等参数也可以用于评估其电催化性能[7]。

2.1. 过电位(η)

η 是驱动反应达到相应的电流密度所施加的电位。 η 越小，表明反应所需的能量越少，催化活性越高。

2.2. 电流密度(j)

j是单位电极面积上通过的电流。j值越大，表明反应速率越快，催化活性越高。

2.3. 法拉第效率(FE)

FE指目标产物消耗的电荷量占总反应消耗电荷量的百分比[8]。FE数值越高，表明该产物选择性越高。

2.4. 稳定性

如果催化剂在长时间内持续进行电化学测试(I-T 曲线)中能保持较高的活性(j 值)和选择性(FE)，说明其具有良好的稳定性。

3. Ag 基纳米团簇的电催化应用

迄今为止，Ag 基 NCs 在电催化领域的应用类型包括 CO₂ 还原、合成氨、氧还原反应、析氢反应以及其他反应(C-N 偶联，选择性加氢反应等)，影响其电催化性能的因素主要有 Ag 基 NCs 的结构(如金属组成、配体类型等)和催化反应条件(电解电位，电解液的类型和浓度等)。

3.1. 电催化 CO₂ 还原反应(ECO₂RR)

目前，大量燃烧化石燃料导致严重的能源危机和 CO₂ 等温室气体排放问题。ECO₂RR 通过可再生能源(如太阳能、风能等)产生的电能驱动，将 CO₂ 转化为高附加值的液体燃料和化学品，被视为实现碳循环和能源转型的关键途径之一[9]。

3.1.1. ECO₂RR 的机理

ECO₂RR 生成还原产物(CO、HCOOH 等)的电势相近，其反应途径很复杂，难以控制选择性生成相应的产物[6]。但是，ECO₂RR 生成还原产物均遵循 3 个基本的反应历程：(1) CO₂ 分子吸附在催化剂表面；(2) 中间产物的质子耦合电子转移步骤；(3) 经历分子重新组合、从催化剂表面解吸，生成还原产物[10] [11]。目前，Ag 基 NCs 在 ECO₂RR 中的产物主要是 H₂、CO、HCOOH，少数会生成 C₂ 产物(C₂H₄、CH₃COOH 等)。其中，H₂ 来源于析氢反应(HER)。HER 作为 ECO₂RR 的竞争反应，会降低其主要还原产物的选择性[6]。

3.1.2. Ag 基纳米团簇 ECO₂RR 性能的影响因素

(1) 金属核效应

2022 年，唐正华教授团队采用金属交换方法制备具有体心立方(bcc)金属核结构的 M₁₅ 系列团簇。在 ECO₂RR 中，Au₇Ag₈ 将 CO₂ 转化成 CO(FE_{CO} > 95%)，而含 Cu 的 Ag₉Cu₆ 和 Au₂Ag₈Cu₅ 均能生成 CO 和甲酸，其最大的 FE_{HCOOH} 值分别为 47.0%、28.3%(见图 1)。Au₇Ag₈ 和 Ag₉Cu₆ 能有效抑制 HER，在测试电位范围内 FE_{H2} < 10%。与之相反，电解电位越负，Au₂Ag₈Cu₅ 对 HER 的选择性升高，FE_{H2} 最大值为 37.0%。密度泛函理论(DFT)计算揭示，去除配体后暴露欠配位的 Ag 原子和 Au 原子是 CO 形成的活性位点，而甲酸的形成与欠配位的 Cu 原子与 Ag 原子的协同作用有关；通过质子机制形成 CO (CO₂ + H⁺ + e⁻ → *COOH; *COOH + H⁺ + e⁻ → CO + H₂O)；通过氢化物 - 质子机制形成 HCOOH，即 CO₂ 和氢化物(H^{*})反应生成 HCOO*，再经过质子化过程转化为 HCOOH(见图 2) [12] [13]。

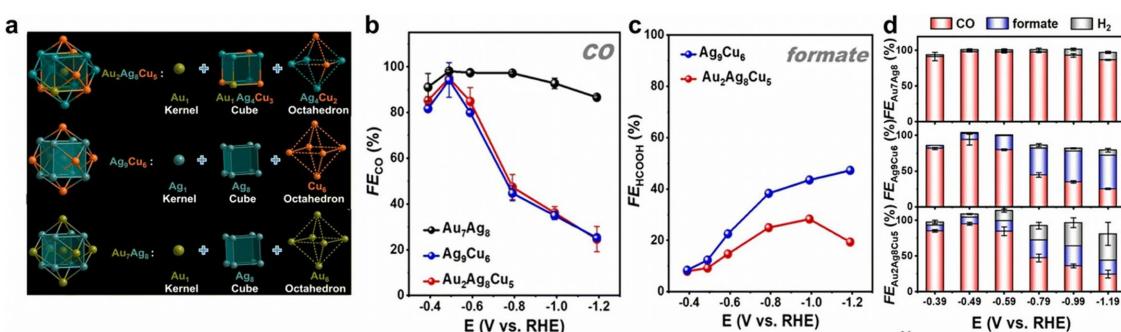


Figure 1. Structural anatomy (a) FE_{CO} (b), FE_{HCOOH} (c), FE of various products (d) of M₁₅ NC [10] [13]

图 1. M₁₅ NC 的结构解析图(a)，FE_{CO} (b)，FE_{HCOOH} (c)，各种产物的 FE (d) [10] [13]

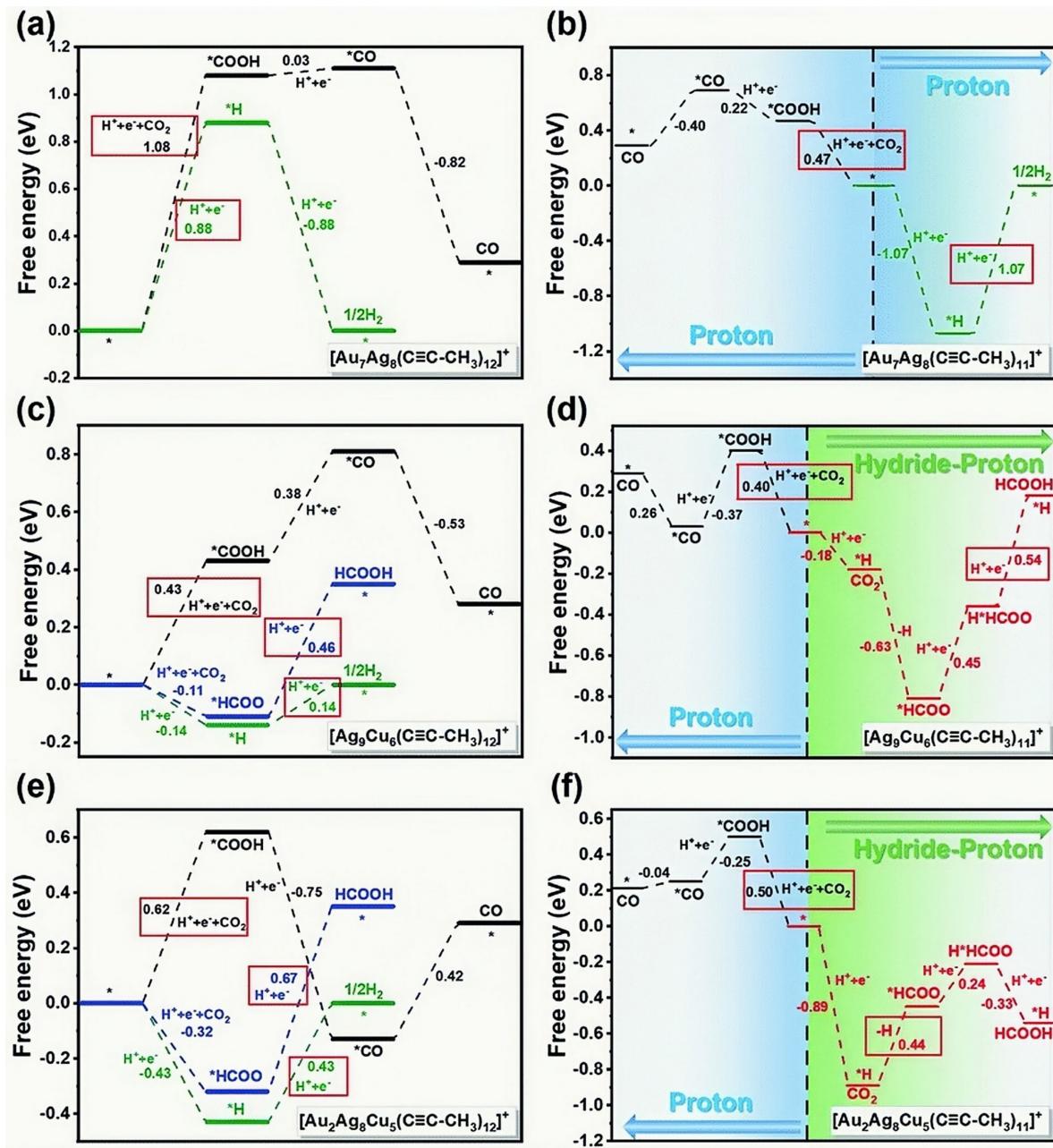


Figure 2. Reaction pathways of ECO₂RR and HER on M₁₅ NC (a, c, e); schematic diagrams of the formation of CO by the proton mechanism (blue region) and the formation of HCOOH by the hydride-proton mechanism (green region) (b, d, f) [13]

图 2. M₁₅ NC 上的 ECO₂RR 和 HER 的反应路径(a, c, e); 通过质子机制形成 CO (蓝色区域)和氢化物 - 质子机制形成 HCOOH (绿色区域)的示意图(b, d, f) [13]

(2) 配体效应

2022 年, Chen 等人发现纯炔基保护的 $Ag_{32}(C\equiv CAR^F)_{24}$ 和巯膦共配的 $[Ag_{32}(DPPE)_5(SR_{24})]^{2-}$ 在 ECO₂RR 中的产物均为 CO 和 H₂。其中, 脲配体和巯基配体通过 σ 配位模式与 Ag 原子形成配位键, 而炔基配体可通过 σ 和 π 两种配位模式与金属原子形成配位键, 这会使团簇的电子结构产生差异, 进而引起其 ECO₂RR 性能产生差异。两者相比, $Ag_{32}(C\equiv CAR^F)_{24}$ 可有效抑制 HER, FE_{CO} 高达 96.44%。DFT 计

算表明，催化活性位点是团簇分子脱除 1 个配体而暴露的出欠配位的 Ag 原子。两者相比， $\text{Ag}_{32}(\text{C}\equiv\text{CAr}^{\text{F}})_{24}$ 在形成关键中间体*COOH 的能垒更低，催化活性更高[14]。

2023 年，Yoo 等人合成了 2 种具有相同的金属内核和不同配体保护的 Ag_{25} NC，即亲水性的 $[\text{Ag}_{25}(\text{Capt})_{18}]$ (Capt = 卡托普利) 和疏水性的 $[\text{Ag}_{25}(\text{IPBT})_{18}]$ (IPBTH = 2-异丙基苯硫酚)。两者相比， $[\text{Ag}_{25}(\text{IPBT})_{18}]$ 具有更好的 ECO_2RR 性能，即在膜电极(MEA)电解池中， FE_{CO} 高达 90%， j_{CO} 高达 240 mA/cm^2 ，并且在 120 h 内(电压为 -3.2 V)保持稳定的 ECO_2RR 性能。原位衰减全反射表面增强红外吸收光谱(ATR-SEIRAS)和 DFT 计算，表明配体的亲疏水性可以调节团簇与水的相互作用，改变生成反应中间体(*COOH 和*CO)的能垒，从而影响团簇在 ECO_2RR 中的催化活性、选择性和稳定性[15]。

(3) 电位和阳离子效应

2025 年，Chen 等人首次从原子尺度全面揭示电位和阳离子效应对全炔基保护的 $[\text{Ag}_{15}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{Bu})_{12}]^+(\text{Ag}_{15})$ ECO₂RR 性能的影响。第一性原理模拟和电化学实验结果显示，施加的还原电位越负， Ag_{15} 更容易脱除炔基配体，使 2 个 π 型 Ag-C 键和一个 σ 型 Ag-C 键断裂，暴露出的 Ag 原子是催化活性位点；降低施加电位以及在 Ag_{15} 内引入 Na^+ 离子均可显著增强*CO₂ 的活化，通过形成 Na^+-CO_2 复合物，促进质子转移生成*COOH 和*CO，提高 ECO₂RR 的选择性，并抑制 HER(见图 3)；当电解液为 0.1 M NaCl 时， Ag_{15} 展现出最佳的 ECO₂RR 性能， FE_{CO} 高达 96%， j_{CO} 在 13 h 内保持稳定(见图 4) [16]。

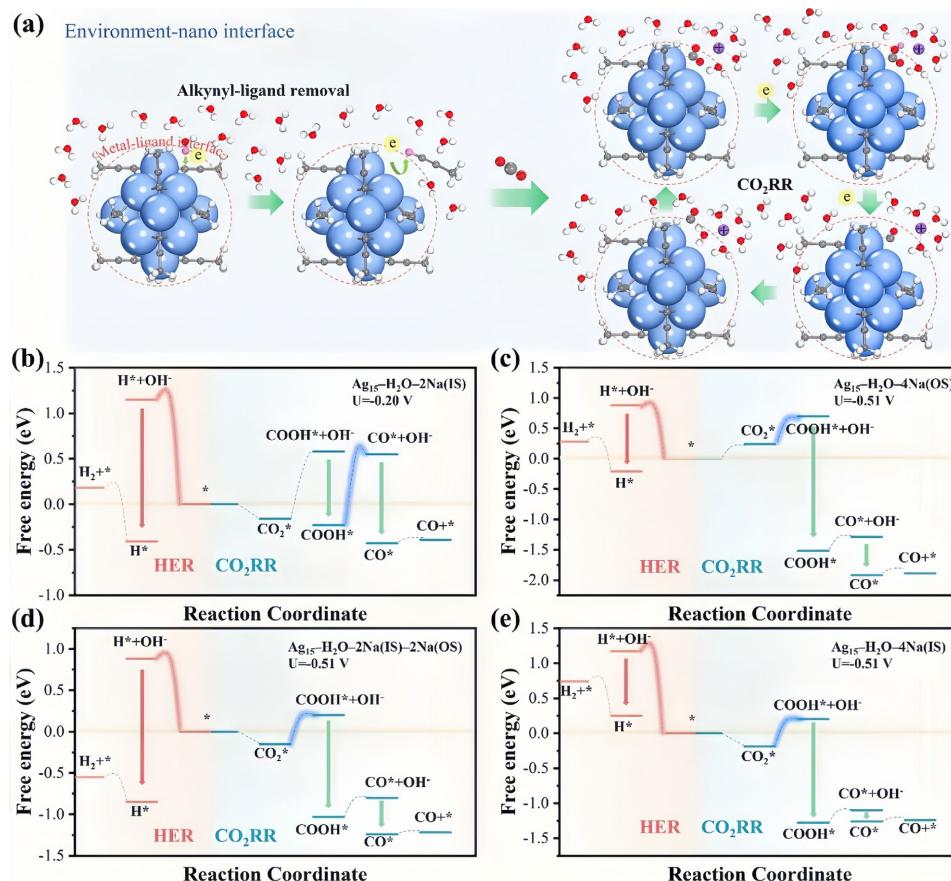


Figure 3. Schematic representation of the removal of alkyne ligands on Ag_{15} NC and CO_2RR at the Ag_{15}^- -water interface (a), Free energy landscapes of the reaction paths of CO_2RR and HER calculated by DFT for different scenarios (b)~(e) [16]
图 3. Ag_{15} NC 上炔基配体的脱除和 Ag_{15}^- 水界面上的 CO_2RR 的示意图(a)；DFT 计算的不同情形下的 CO_2RR 和 HER 的反应路径的自由能(b)~(e) [16]

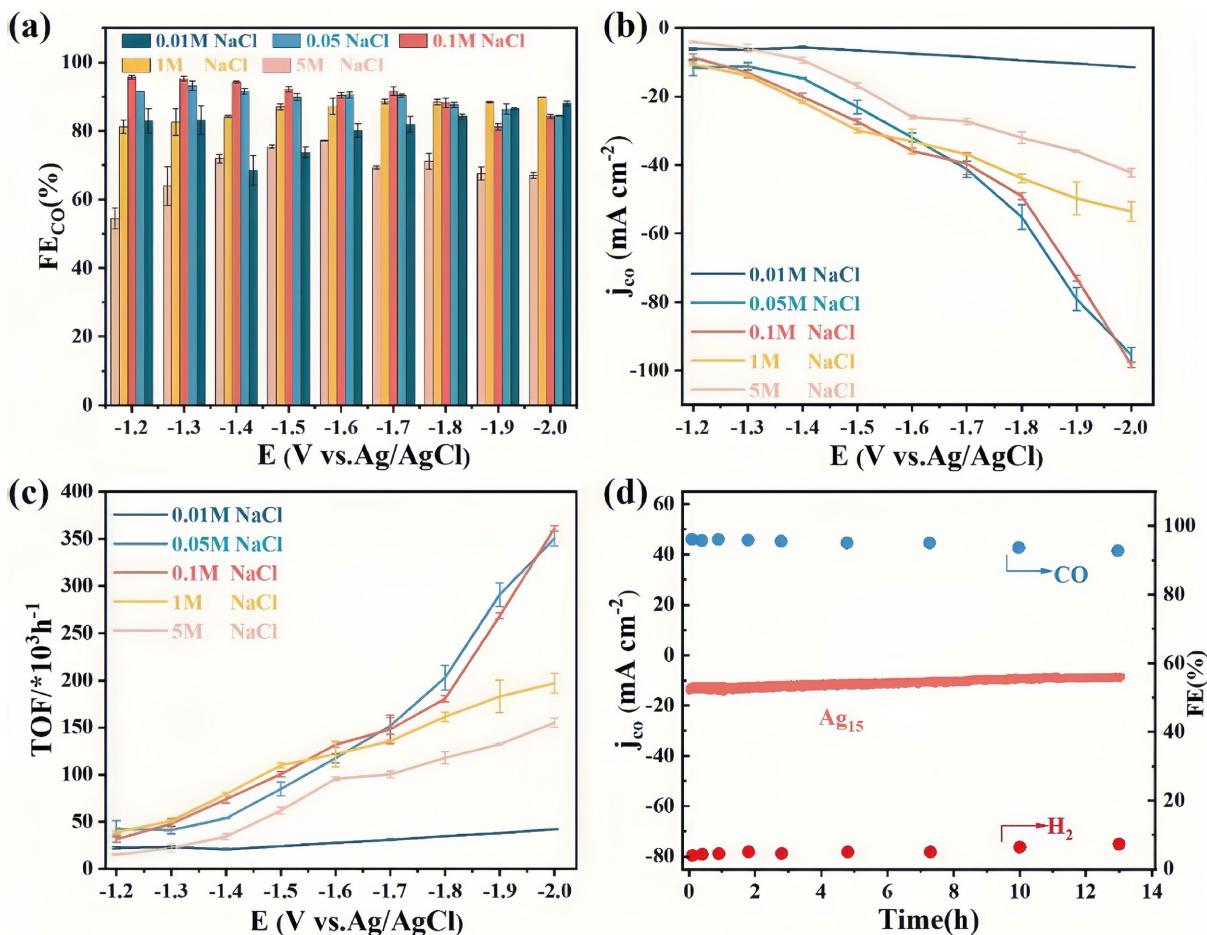


Figure 4. Faraday efficiency (a), partial current density (b), and conversion frequency (c) of Ag₁₅ NC in ECO₂RR for the generation of product CO at different potentials and different concentrations of NaCl (cathodic electrolyte); Long-term stability tests of Ag₁₅ NC in ECO₂RR at 0.1 M NaCl and -1.3 V (d) [16]

图4. 在不同电位和不同浓度 NaCl 下, Ag₁₅ NC 在 ECO₂RR 中生成产物 CO 的法拉第效率(a), 部分电流密度(b), 转化频率(c); 在 0.1M NaCl 和-1.3 V 条件下, Ag₁₅ NC 在 ECO₂RR 中的长期稳定性测试(d) [16]

目前, 已报道的 Ag 基 NCs 在 ECO₂RR 中的产物大多为 CO 和 H₂ (见表 1)。未来需要开发更多具有催化性能高和成本低的 Ag 基 NCs, 并深入理解产物选择性的调控机制, 提高对多碳产物(如 C₂H₄、C₂H₅OH 等)的选择性[6] [10]。

Table 1. ECO₂RR performance of reported representative Ag-based nanoclusters
表 1. 已报道的具有代表性的 Ag 基纳米团簇的 ECO₂RR 性能

团簇	电解液	电池类型 ^a	产物	FE	稳定性	文献
Ti ₂ Ag ₄ O ₂ H(TC4A) ₂	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	69.87% (-0.9 V _{RHE})	-	[17]
Ti ₈ Ag ₈ O ₂ HNa(TC4A) ₄ (HIdc) ₆ (PrO) ₁₀ (DMF) ₂ (H ₂ O)	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	92.33% (-0.9 V _{RHE})	20 h (-0.9 V _{RHE})	[17]
Sb ₂ Ag ₄ (TC4A) ₂ O	1 M KOH	Flow-cell	CO	94.78% (-1.4 V _{RHE})	12 h (-1.1 V _{RHE})	[18]
Sb ₂ Ag ₁₁ (TC4A) ₆ O	1 M KHCO ₃	H-cell	CO	81.99% (-1.2 V _{RHE})	12 h (-1.2 V _{RHE})	[18]

续表

Ag₈Mo₂O₄H₂ (TC4A) ₂ (BuC≡C) ₄ (OEt)	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	16.84% (-0.8 V _{RHE})	—	[19]
Ag₁₂(MoO₃)₂H₂ (TC4A) ₂ (BuC≡C) ₆	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	60.85% (-0.8 V _{RHE})	3 h (-0.8 V _{RHE})	[19]
ClAg₁₄(C≡C-tBu)₁₂⁺	1 M KOH	Flow-cell	CO	51% (400 mA/cm ²)	30 h (2.35 V)	[20]
Pt₁Ag₁₄ (PhS) ₆ ((p-OMePh) ₃ P) ₇	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO HCOOH	38.28% (-1.4 V _{RHE}) 10.96% (-1.0 V _{RHE})	—	[21]
Pd₁Ag₁₄ (PhS) ₆ ((p-OMePh) ₃ P) ₇	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	81.44% (-1.3 V _{RHE})	—	[21]
[Ag₁₅(C≡C-tBu)₁₂⁺	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	95% (-0.6 V _{RHE})	9 h (-0.75 V _{RHE})	[12]
[Au₂Ag₈Cu₅(C≡C-tBu)₁₂⁺	0.1 M KOH	Flow-cell	CO HCOOH	95.0% (-0.49 V _{RHE}) 28.3% (-0.99 V _{RHE})	10 h (-0.99 V _{RHE})	[13]
[Ag₉Cu₆(C≡C-tBu)₁₂⁺	0.1 M KOH	Flow-cell	CO HCOOH	94.2% (-0.49 V _{RHE}) 47.0% (-1.19 V _{RHE})	10 h (-1.19 V _{RHE})	[13]
[Au₇Ag₈(C≡C-tBu)₁₂⁺	0.1 M KOH	Flow-cell	CO	98.1% (-0.49 V _{RHE})	10 h (-0.49 V _{RHE})	[13]
[Au₇Ag₈(TP)₆ ((p-OMePh) ₃ P) ₈]NO ₃	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	70% (-0.9 V _{RHE})	—	[22]
[Au₇Ag₈(p-MOTP)₆ ((p-OMePh) ₃ P) ₈]SbF ₆	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO HCOOH	46.53% (-1.2 V _{RHE}) 23.37% (-1.2 V _{RHE})	—	[22]
[Au₇Ag₈(PET)₆ ((p-OMePh) ₃ P) ₆]SbF ₆	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO HCOOH	46.37% (-1.2 V _{RHE}) 23.49% (-1.2 V _{RHE})	—	[22]
Ag₉Cu₆(C≡CFc)₁₂	0.1 M KHCO ₃	MEA-cell	CO	99.4% (-4.00 V)	200 h (-3.0 V)	[23]
Ag₉Cu₆(TBA)₁₂	0.1 M KHCO ₃	MEA-cell	CO	64% (-3.75 V)	—	[23]
Ag₁₄Cu₂ (C≡CAr ^F) ₁₄ (PPh ₃) ₄	1 M KOH	Flow-cell	CO	83.71% (-1.175 V _{RHE})	10 h (-0.975 V _{RHE})	[24]
Ag₁₉Cu₂ (C≡CAr ^F) ₁₂ (PPh ₃) ₆ Cl ₆	1 M KOH	Flow-cell	CO	95.26% (-1.37 V _{RHE})	14 h (-0.97 V _{RHE})	[25]
[Ag₁₅Cu₆ (C≡CR) ₁₈ (DPPE) ₂ ⁻	0.1 M KHCO ₃	H-cell	CO	91.3% (-0.81 V _{RHE})	145 h (-3.25 V)	[26]
Ag₂₅(IPBT)₁₈][PPh₄]⁻	0.5 M KHCO ₃	MEA-cell	CO HCOOH	91.8% (-3.4 V) 8.4% (-3.6 V)	120 h (-3.2 V)	[15]
Ag₂₅(Capt)₁₈][N(C₄H₉)₄]⁻	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	66.6% (-0.82 V _{RHE})	—	[15]
Ag₂₅(SPhMe₂)₁₈⁻	1 M KOH	Flow-cell	CO	90% (-0.6 V _{RHE})	—	[27]
Ag₁₂Au₁₃(SEtPh)₁₈	1 M KOH	Flow-cell	CO	92% (-0.2 V _{RHE})	24 h (200 mA/cm ²)	[27]
[AuAg₂₆(S-Adm)₁₈S]⁻	EMIM-BF ₄ /H ₂ O (7:1)	—	CO	98.4% (-0.97 V _{RHE})	11 h (-0.97 V _{RHE})	[28]
Ag₃₂(C≡CAr)₂₄	0.5 M NaHCO ₃	H-cell	CO	96.44% (-0.8 V _{RHE})	15 h	[14]
[Ag₃₂(DPPE)₅(SR)₂₄]²⁻	0.5 M NaHCO ₃	H-cell	CO	56.67% (-1.0 V _{RHE})	15 h	[14]
[Ag₈Cu₁₂ (Dppm) ₄ (SAdm) ₈ Cl ₈] ²⁺	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	52.7% (-0.9 V _{RHE})	—	[29]
Ag₂₀Cu₁₀ (Dppm) ₂ (SAdm) ₁₄ Cl ₈	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	70.8% (-0.9 V _{RHE})	—	[29]

续表

$[\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{15}(\text{SAdm})_{13}(\text{Dppm})_3\text{Cl}_9]^{2+}$	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	59.83% ($-1.0 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	-	[29]
$\text{Ag}_{40.63}\text{Cu}_{9.37}(\text{C}_7\text{H}_7\text{OS})_{32}$	2M KOH	H-cell	C ₁ (CO, HCOOH) C ₂ (乙烯、 乙醇、乙酸)	C ₁ : 60% ($-0.67 \text{ V}_{\text{RHE}}$) C ₂ : 29.5% ($-0.57 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	-	[30]
$\text{Ag}_{36.14}\text{Cu}_{13.86}(\text{C}_7\text{H}_7\text{OS})_{32}$	2M KOH	H-cell	C ₁ (CO, HCOOH) C ₂ (乙烯、 乙醇、乙酸)	C ₁ : 50% ($-0.67 \text{ V}_{\text{RHE}}$) C ₂ : 47.5% ($-0.57 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	14 h ($-0.57 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	[30]
$\text{Ag}_{49}\text{Mo}_{16}\text{H}_3\text{O}_{53}(\text{TC4A})_6$ (iPrS) ₁₈ (CH ₃ CN) ₂ (H ₂ O)	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	44.75% ($-0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	-	[31]
$[\text{Au}_8\text{Ag}_{55}(\text{Dppp})_4$ (C ₆ H ₁₁ S) ₃₄] (BPh ₄) ₂	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	66% ($-0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	9 h ($-0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	[32]
$[\text{Au}_8\text{Ag}_{57}(\text{Dppp})_4$ (C ₆ H ₁₁ S) ₃₂ Cl ₂] Cl	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	60% ($-0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	-	[32]
$[\text{Au}_{12}\text{Ag}_{60}(\text{Dppp})_6$ (C ₆ H ₁₁ S) ₃₁ Br ₉] Br ₂	0.5 M KHCO ₃	H-cell	CO	45% ($-0.8 \text{ V}_{\text{RHE}}$)	-	[32]

注: a. H-cell = H 型电池; Flow-cell = 流动型电解池; MEA-cell = 膜电极电解池; V_{RHE} 是相对于标准氢电极(RHE)的电势。

3.2. 电催化合成氨(ESA)

氨(NH₃)广泛应用于生产化肥。近年来, NH₃具有绿色氢能载体和燃料的潜力, 引起了研究者的广泛关注。然而, 传统的工业上采用 Haber-Bosch 工艺合成 NH₃, 存在能耗高、成本高以及排放有害气体等缺点[33]。ESA 的反应条件温和, 可以利用太阳能、风能等可再生能源产生的电能驱动反应, 实现绿色合成 NH₃ [34]。目前, ESA 的方式主要分为氮气还原和硝酸盐还原[35] [36]。

3.2.1. 电催化氮气还原(EN₂RR)

EN₂RR 能够在常温常压下将 N₂ 转化为 NH₃, 有助于减少对化石燃料的依赖和温室气体排放。其反应路径包括 N₂ 吸附、N≡N 键断裂和 N 原子氢化, 以及 NH₃ 分子的脱附, 反应机制可分为解离机制(N≡N 键断裂)和关联机制(同时进行 N≡N 键断裂和 N 原子氢化)[37] [38]。

2022 年, 朱满洲教授课题组将合成的 M₄Ni₂(SR)₈ 系列团簇(M = Au/Ag, SR = 2, 4-二甲基苯硫酚), 应用于 EN₂RR。M₄Ni₂ NCs 的晶体结构由连接 2 个 Ni(SR)₄ 单元的 M₄ 单元构成。Ag₄Ni₂ 的 FE_{NH₃} 高达 78.97%, NH₃ 的产率可达到 23.32 μg·mg⁻¹·h⁻¹。Au₄Ni₂ 的 FE_{NH₃} 高达 23.92%, NH₃ 的产率可达到 20.77 μg·mg⁻¹·h⁻¹。这归因于 Ag₄Ni₂ 对 N₂ 化学吸附能力更强和反应决速步的能量更低, 表明杂原子掺杂对催化活性有重要影响。电化学诱导的配体部分脱离会导致团簇的电荷重构并暴露出活性位点, 进一步提高催化活性[39]。

3.2.2. 电催化硝酸盐还原(ENO₃RR)

ENO₃RR 涉及多电子 - 质子耦合转移过程, 可生成 N₂ 和 NH₃ 两种产物。其反应机制包括间接自发催化还原路径和直接催化还原路径, 涉及多种含氮中间体[40]。

2023 年, 唐正华教授课题组将合成的 Ag₂₀Cu₁₂ (C≡CAr^F)₂₄ 用于 ENO₃RR, FE_{NH₃} 高达 84.6%, 优于同为纯炔基保护的 Ag₃₂, 并且具有良好的催化稳定性。DFT 计算揭示该催化反应机理为: NH₃ 形成的有效活性位点是 Ag₂₀Cu₁₂ 脱落一个完整炔分子之后暴露出的 Ag-Cu 双金属位点。特别是, Cu 位点的参与大大促进了 NO₃⁻ 的初始捕获, 同时也提高了最终产物的选择性[41]。

2023 年, 唐正华教授课题组首次制备 $[Ag_{30}Pd_4(C\equiv C-tBu)_2]_2(BPh_4)_2(Ag_{30}Pd_4)$ 。 $Ag_{30}Pd_4$ 展现出优异的 ENO_3RR 催化性能, FE_{NH_3} 可高达 90%, NH_3 的产率可达到 $1.28 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$, NO_3^- 的最大去除率为 92% (见图 5(a)~(b))。 $Ag_{30}Pd_4$ 在 5 次连续循环测试中表现出优异的稳定性, 其 FE_{NH_3} 仅略有下降。原位傅立叶变换红外光谱(situ FTIR)和 DFT 计算结果, 阐明 Ag 位点主要将 NO_3^- 转化为 NO_2^- , 而 Pd 位点负责将 NO_2^- 还原成 NH_3 , 揭示该催化反应机理是典型的串联催化机制(见图 5(c)) [42]。

2024 年, 瞿双全教授课题组制备了水溶性的 $[Ag_9(mba)_8H_8]^+(H_2mba = 2-\text{巯基苯甲酸})$ 和表面亲水性的超薄 Ti_3C_2 Mxene, 以及 $Ag_9/MXene$ 复合材料。在中性条件下进行 ENO_3RR 实验结果显示, Ag_9 主要催化 NO_3^- 还原为 NO_2^- , 其 FE_{NH_3} 最大值仅为 18.1%; $Ag_9/MXene$ 的 FE_{NH_3} 高达 80.2%, 很少生成 NO_2^- ; $Ag_9/MXene$ 展现出良好的稳定性, 其 j_{NH_3} 在 108 h 内没有衰减。通过 TEM、XPS、FTIR 等表征方法, 揭示了 $Ag_9/MXene$ 在 ENO_3RR 中的反应机理, Ag_9 有助于将 NO_3^- 转化为 NO_2^- , Mxene 可提高 Ag_9 的稳定性并促进 NO_2^- 逐步加氢还原为 NH_4^+ , 实现串联催化反应过程, 提升对 NH_3 的选择性和 FE [43]。

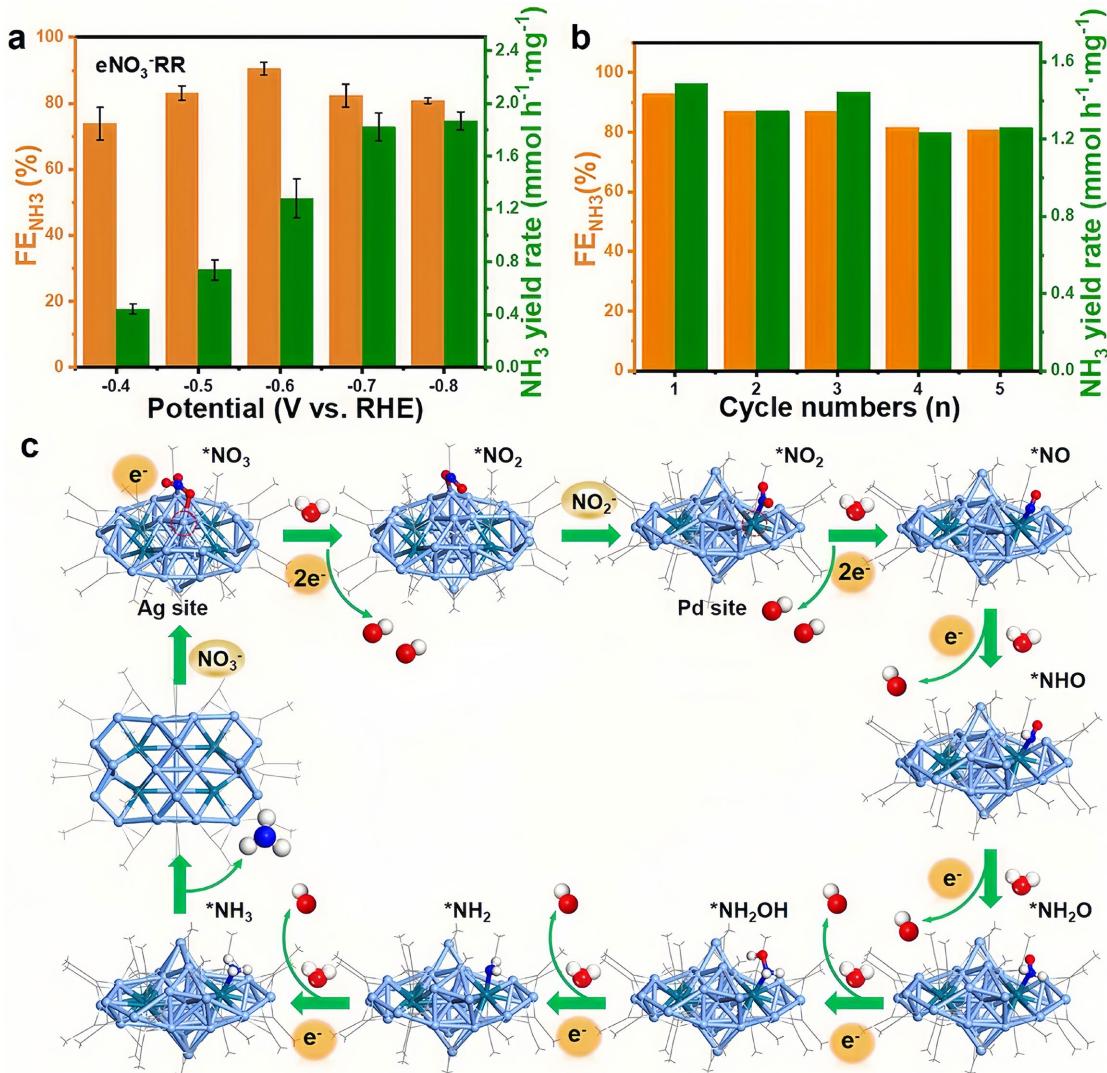


Figure 5. FE_{NH_3} and NH_3 yields (a), cycling stability tests (b), and overall mechanism of NH_3 formation (c) of $Ag_{30}Pd_4$ in ENO_3RR [42]

图 5. $Ag_{30}Pd_4$ 在 ENO_3RR 中 FE_{NH_3} 和 NH_3 的产率(a), 循环稳定性测试(b), 以及形成 NH_3 的总体机理(c) [42]

3.3. 氧还原反应(ORR)

燃料电池反应(FCR)由于具有能效高、环境影响小、燃料多样化等优点，被认为是有前途的清洁和高效能源技术[44]。FCR 可以直接将储存在 H₂、甲醇、乙醇和 NH₃ 等燃料分子中的化学能转化为电能[45][46]。ORR 作为 FCR 的阴极反应，可将 O₂ 还原为 H₂O 或 H₂O₂。ORR 的反应过程复杂，涉及多电子还原步骤，其动力学非常缓慢，是限制 FCR 性能的关键因素。

2021 年，朱满洲教授课题组合成了 2 个结构相似的 M₁Ag₂₁ (M=Au/Ag)，即 Ag₂₂ (dppf)₃ (SAdm)₁₂ (BPh₄)₂(Ag₂₂) 和 Au₁Ag₂₁(dppf)₃(SAdm)₁₂(BPh₄)₂(Au₁Ag₂₁)。Ag₂₂ 和 Au₁Ag₂₁ 均具有二十面体的 M₁₃ 金属内核，由 3 个 Ag₃(SR)₄ 基元和 3 个 dppf 配体保护。将 M₁Ag₂₁ 分别负载在活性炭上制成负载型催化剂。两者均在碱性溶液发生 2 电子还原过程生成 H₂O₂，展现出优异的 ORR 活性。DFT 计算结果表明，团簇的 M₁₃ 金属内核和 dppf 配体之间的协同效应共同调节团簇的电子结构，并影响其 ORR 活性[47]。

2024 年，谢建平教授团队通过共还原法和金属交换法合成一系列的 Au_xAg_{25-x}(MHA)₁₈(x=0~25, MHA = 6-巯基己酸)，并从原子层面系统研究团簇组成对 ORR 性能的影响机制。随着 Au_xAg_{25-x} 中 Au 原子数量的增加，ORR 的电子转移数逐渐降低(3.9~2.1)，表明主要的氧还原产物从 H₂O 转变为 H₂O₂。DFT 计算结果显示，Au₂₅ 的 ΔG_{OOH^*} 最接近理想值 4.22 eV，有利于生成 H₂O₂；而团簇中 Ag 原子的数量越多，其 ΔG_{OOH^*} 会逐渐偏离最优值，更倾向于生成 H₂O (见图 6) [48]。

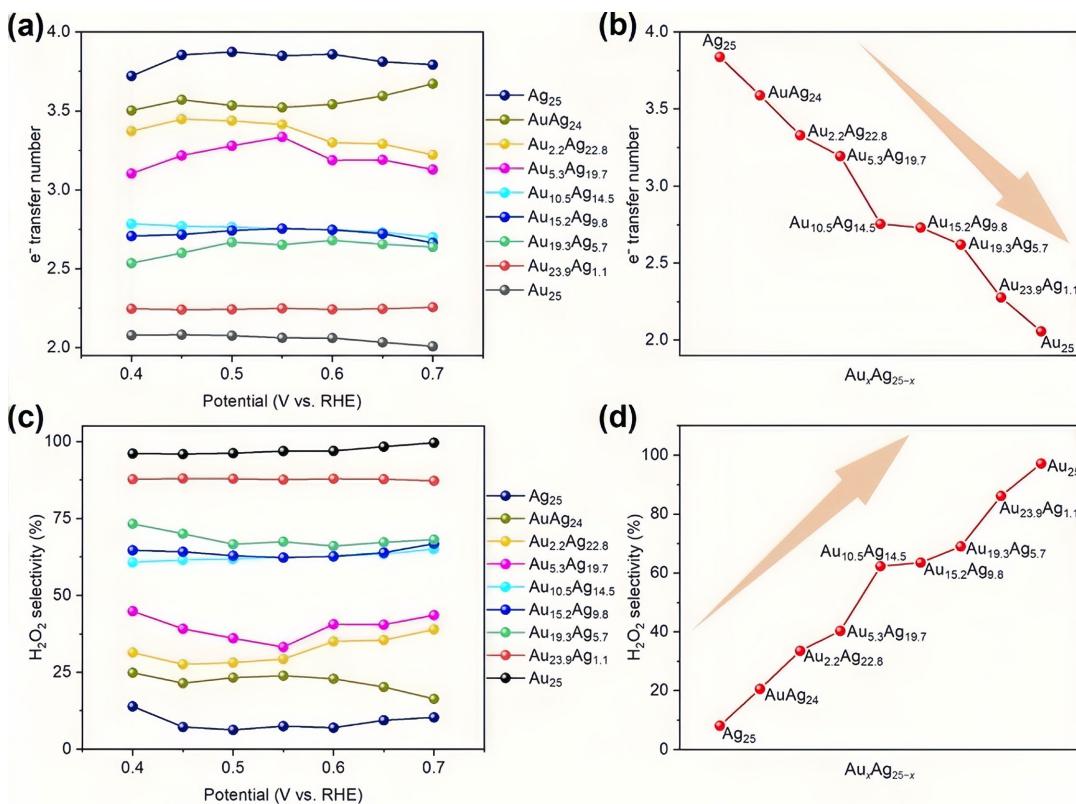


Figure 6. Electron transfer numbers (a) (b) and selectivity for H₂O₂ (c) (d) of Au_xAg_{25-x} series clusters in ORR [48]
图 6. Au_xAg_{25-x} 系列团簇在 ORR 中的电子转移数(a) (b)以及对 H₂O₂ 的选择性(c) (d) [48]

3.4. 析氢反应(HER)

H₂ 具有热值高、燃烧零污染等特点，有望替代化石能源。HER 是电催化分解水的阴极反应[49][50]。

电催化分解水被认为是一种有效的能源转换和存储技术，是目前生产高纯 H₂ 和 O₂ 的常用策略[49] [50]。

2023 年，朱满洲教授团队将 Ag₂₉(BDT)₁₂(TPP)4(BDT=1,3-苯二硫醇)作为母体团簇，经过核合金化(Pt 元素掺杂)、配体工程(1,3,5-苯三硫酚替换 BDT)和表面活化(引入过渡金属离子)等操作，制备 Pt₁Ag₂₈-BTT-M (M = Mn, Fe, Co, Ni) 催化剂，应用于 HER。其中，Pt₁Ag₂₈-BTT-Mn(10)催化剂展现出最佳的 HER 性能(见图 7)。DFT 计算证明，Pt₁Ag₂₈-BTT-Mn(10)催化剂中的 Mn 位点是 HER 反应的活性位点，而不是 Ag₃ 面[51]。

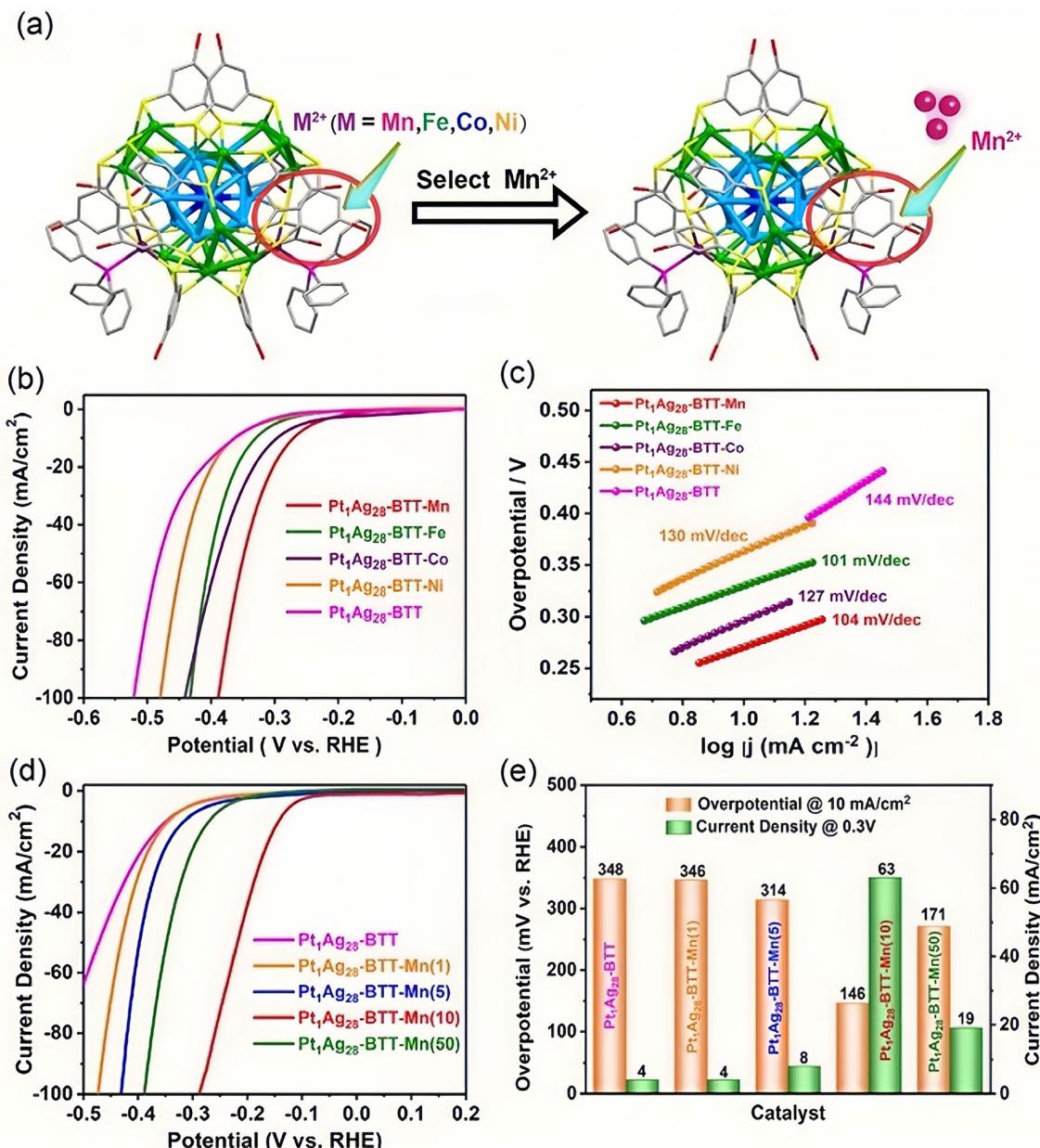


Figure 7. Surface activation schematic of Pt₁Ag₂₈-BTT NC (a), LSV curves (b) and Tafel slope (c) for Pt₁Ag₂₈-BTT-M(50) catalyst, LSV curves (d) for Pt₁Ag₂₈-BTT-Mn(X) catalyst, and comparison of overpotentials and current densities for different catalysts (e) [51]

图 7. Pt₁Ag₂₈-BTT NC 的表面活化原理图(a), Pt₁Ag₂₈-BTT-M(50) 催化剂的 LSV 曲线(b)和 Tafel 斜率(c), Pt₁Ag₂₈-BTT-Mn(X) 催化剂的 LSV 曲线(d), 不同催化剂的过电位和电流密度对比图(e) [51]

3.5. 其他反应

2025 年，臧双全教授课题组制备巯膦配体共同保护的 $\text{Ag}_{14}\text{Pd}(\text{PTFE})_6(\text{TPP})_8(\text{Ag}_{14}\text{Pd})$ 和 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_5(\text{PTFE})_{10}(\text{DPBP})_4(\text{Ag}_{13}\text{Au}_5)$ 。这 2 个团簇具有二十面体的金属内核($\text{Pd}@\text{Ag}_{12}$ 核, $\text{Au}@\text{Au}_4\text{Ag}_8$ 内核)和相似的配体。在电催化合成尿素实验中, Ag_{14}Pd 更有利于 NO_3^- 还原, 其尿素的最大 FE 值为 15.8%, 尿素产率高达 $143.3 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; $\text{Ag}_{13}\text{Au}_5$ 更有利于 CO_2 还原, 其尿素的最大 FE 值为 9.7%, 尿素产率高达 $82.3 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 。FTIR 和 DFT 计算结果证明, 反应中间体 $^*\text{NOH}$ 和 $^*\text{COOH}$ 的生成分别为 NO_3^- 还原和 CO_2 还原的决速步; C-N 偶联合成尿素的关键中间体为 $^*\text{NH}_2$ 和 $^*\text{CO}$; Ag_{14}Pd 有利于生成中间体 $^*\text{NH}_2$, 而 $\text{Ag}_{13}\text{Au}_5$ 更有利于生成中间体 $^*\text{NH}$ 。这项研究证明异质金属掺杂可有效调节团簇的活性位点的电荷极化, 改变电催化 C-N 偶联合成尿素的效率和选择性[52]。

2025 年, Zhang 等人通过界面工程策略调控 $\text{Ag}_{25}(\text{MHA})_{18}$ (MHA=6-巯基己酸)的活性位点, 实现高效电催化炔烃选择性半氢化制备烯烃。 $\text{Ag}_{25}(\text{MHA})_{18}$ 对炔烃的转化率高达 98%, 烯烃的 FE 值高达 85%, 在 18 次循环实验中保持良好的催化活性。通过原位拉曼光谱和 FTIR 等表征以及 DFT 计算, 揭示 $\text{Ag}_{25}(\text{MHA})_{18}$ 电催化炔烃半加氢反应机理: 基于两亲性的 MHA 配体, 实现活性水和炔烃在 Ag_{25} 表面的局部富集; Ag_{25} 因具有负电荷高、曲率高及疏水烷基链等独特的表面特性, 可破坏界面水的氢键, 提高弱氢键水的比例, 并在其非晶态核心上电解生成 $^*\text{H}$, 促进了 $^*\text{H}$ 转移至炔烃; Ag_{25} 的类蛋白结构层次还能调节末端炔烃采用 σ -键合模式吸附到 Ag 上, 有利于烯烃脱附, 防止过度氢化为烷烃[53]。

4. 总结与展望

当前, Ag 基 NCs 在电催化领域的应用研究工作仍存在以下挑战。一是, 部分 Ag 基 NCs 在电催化过程中会发生配体脱落、分解或团聚, 影响其催化性能; 二是, Ag 基 NCs 中的金属原子被表面配体层包裹, 暴露出的活性位点较少, 限制其催化性能以及对特定产物的选择性; 三是, 大多数研究通过 DFT 计算来揭示 Ag 基 NCs 的催化反应机理, 结合原位表征方法验证催化机理的研究较少; 四是, Ag 基 NCs 在 ECO_2RR 中的研究数量较多, 在 ESA、ORR 等反应中的研究数量相对较少。解决上述问题的可行性策略主要有: 一是, 通过异质金属元素掺杂(即利用不同金属之间的协同效应)和配体工程(即改变配体的类型和数量)来调节 Ag 基 NCs 的电子结构、尺寸和组成, 使其暴露更多的催化活性位点, 以实现更高的电催化性能。二是, 将 Ag 基 NCs 与其他材料(例如: MOF、碳材料、金属氧化物等)复合制成更稳定的复合催化剂, 提高电稳定性, 调节电催化性能; 三是, 将原位表征技术(如: FTIR、Raman、EPR 等)和 DFT 计算结合, 共同揭示 Ag 基 NCs 的催化反应机理。期望 Ag 基 NCs 能够在电催化领域实现更多的应用突破(如: 开发高催化性能的 Ag 基 NCs, 结合多种表征手段揭示催化机制等)。

参考文献

- [1] Lee, D. (2020) (Invited) Electrocatalysis by Atomically Precise Metal Nanoclusters. *ECS Meeting Abstracts*, **1**, Article ID: 1701. <https://doi.org/10.1149/ma2020-01391701mtgabs>
- [2] Jin, R.C. (2015) Atomically Precise Metal Nanoclusters: Stable Sizes and Optical Properties. *Nanoscale*, **7**, 1549-1565. <https://doi.org/10.1039/c4nr05794e>
- [3] Du, Y., Sheng, H., Astruc, D., et al. (2019) Atomically Precise Noble Metal Nanoclusters as Efficient Catalysts: A Bridge between Structure and Properties. *Chemical Reviews*, **120**, 526-622. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00726>
- [4] Du, X.S. and Jin, R.C. (2019) Atomically Precise Metal Nanoclusters for Catalysis. *ACS Nano*, **13**, 7383-7387. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04533>
- [5] Kang, X., Li, Y., Zhu, M.Z., et al. (2020) Atomically Precise Alloy Nanoclusters: Syntheses, Structures, and Properties. *Chemical Society Reviews*, **49**, 6443-6514. <https://doi.org/10.1039/c9cs00633h>

- [6] Yang, D., Wang, J., Wang, Q., *et al.* (2022) Electrocatalytic CO₂ Reduction over Atomically Precise Metal Nanoclusters Protected by Organic Ligands. *ACS Nano*, **16**, 15681-15704. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06059>
- [7] Ma, G., Qin, L., Liu, Y., *et al.* (2023) A Review of CO₂ Reduction Reaction Catalyzed by Atomical-Level Ag Nano-materials: Atom-Precise Nanoclusters and Atomically Dispersed Catalysts. *Surfaces and Interfaces*, **36**, Article ID: 102555. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102555>
- [8] Kempler, P.A. and Nielander, A.C. (2023) Reliable Reporting of Faradaic Efficiencies for Electrocatalysis Research. *Nature Communications*, **14**, Article No. 1158. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-36880-8>
- [9] Kou, Z.K., Li, X., Wang, T.T., *et al.* (2021) Fundamentals, On-Going Advances and Challenges of Electrochemical Carbon Dioxide Reduction. *Electrochemical Energy Reviews*, **5**, 82-111. <https://doi.org/10.1007/s41918-021-00096-5>
- [10] Chen, L.Y., Wang, L., Shen, Q.L., *et al.* (2023) All-Alkynyl-Protected Coinage Metal Nanoclusters: From Synthesis to Electrocatalytic CO₂ Reduction Applications. *Materials Chemistry Frontiers*, **7**, 1482-1495. <https://doi.org/10.1039/d2qm01282k>
- [11] Ayyub, M.M. and Rao, C.N.R. (2021) Designing Electrode Materials for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide. *Materials Horizons*, **8**, 2420-2443. <https://doi.org/10.1039/d1mh00675d>
- [12] Qin, L.B., Sun, F., Ma, X.S., *et al.* (2021) Homoleptic Alkynyl-Protected Ag₁₅ Nanocluster with Atomic Precision: Structural Analysis and Electrocatalytic Performance toward CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 26136-26141. <https://doi.org/10.1002/anie.202110330>
- [13] Ma, X.S., Sun, F., Qin, L.B., *et al.* (2022) Electrochemical CO₂ Reduction Catalyzed by Atomically Precise Alkynyl-Protected Au₇Ag₈, Ag₉Cu₆, and Au₂Ag₈Cu₅ Nanoclusters: Probing the Effect of Multi-Metal Core on Selectivity. *Chemical Science*, **13**, 10149-10158. <https://doi.org/10.1039/d2sc02886g>
- [14] Chen, L.Y., Sun, F., Shen, Q.L., *et al.* (2022) Homoleptic Alkynyl-Protected Ag₃₂ Nanocluster with Atomic Precision: Probing the Ligand Effect toward CO₂ Electroreduction and 4-Nitrophenol Reduction. *Nano Research*, **15**, 8908-8913. <https://doi.org/10.1007/s12274-022-4812-6>
- [15] Yoo, S., Yoo, S., Deng, G., *et al.* (2023) Nanocluster Surface Microenvironment Modulates Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2313032. <https://doi.org/10.1002/adma.202313032>
- [16] Chen, Y., Zhou, X., Liu, X., *et al.* (2025) Understanding the Role of Potential and Cation Effect on Electrocatalytic CO₂ Reduction in All-Alkynyl-Protected Ag₁₅ Nanoclusters. *Journal of the American Chemical Society*, **147**, 2699-2713. <https://doi.org/10.1021/jacs.4c15112>
- [17] Tian, Y., Mu, W., Wu, L., *et al.* (2023) Stepwise Assembly of Thiacalix[4]Arene-Protected Ag/Ti Bimetallic Nanoclusters: Accurate Identification of Catalytic Ag Sites in CO₂ Electroreduction. *Chemical Science*, **14**, 10212-10218. <https://doi.org/10.1039/d3sc02793g>
- [18] Li, S., Liu, Q., Li, L., *et al.* (2024) Thiacalix[4]Arene-Stabilized Sb/Ag Bimetallic Nanoclusters: Elucidating the Effects of Sb Doping on Electrocatalytic CO₂ Reduction in Ag Clusters. *Inorganic Chemistry*, **63**, 18972-18980. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c03324>
- [19] Li, S.-Q., Li, L.-J., Tian, Y.Q., *et al.* (2024) Synthesis and Characterization of Ag(I) Alkynyl Nanoclusters Utilizing Mo^{vi}-Anchored Thiacalix[4]arene Metalloligands: Application in Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Polyoxometalates*, **3**, Article ID: 9140038. <https://doi.org/10.26599/pom.2023.9140038>
- [20] Seong, H., Chang, K., Sun, F., *et al.* (2023) ClAg₁₄(C≡C'Bu)₁₂ Nanoclusters as Efficient and Selective Electrocatalysts toward Industrially Relevant CO₂ Conversion. *Advanced Science*, **11**, Article ID: 2306089. <https://doi.org/10.1002/advs.202306089>
- [21] Liu, T., Li, Y., Zuo, Y., *et al.* (2025) Impact of Free Valence Electron Contraction on the Optical and Electrocatalytic Properties of Nanoclusters: Based on M₁Ag₁₄ (M = Pt/Pd) Series Nanoclusters. *Nanoscale*, **17**, 10886-10891. <https://doi.org/10.1039/d5nr00336a>
- [22] Ma, A., Li, Y., Zuo, Y., *et al.* (2025) Atomic-Level Insights into the Synergistic Effect between Ligands on Electrochemical CO₂ Reduction: Based on Au₇Ag₈ Series Nanoclusters. *Rare Metals*. <https://doi.org/10.1007/s12598-025-03267-1>
- [23] Deng, G., Yun, H., Chen, Y., *et al.* (2024) Ferrocene-Functionalized Atomically Precise Metal Clusters Exhibit Synergistically Enhanced Performance for CO₂ Electroreduction. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202418264. <https://doi.org/10.1002/anie.202418264>
- [24] Shen, Q., Cong, X., Chen, L., *et al.* (2023) Synthesis, Structure Anatomy, and Catalytic Properties of Ag₁₄Cu₂ Nanoclusters Co-Protected by Alkynyl and Phosphine Ligands. *Dalton Transactions*, **52**, 16812-16818. <https://doi.org/10.1039/d3dt02838k>
- [25] Zhu, X., Zhu, P., Cong, X., *et al.* (2024) Atomically Precise Alkynyl-Protected Ag₁₉Cu₂ Nanoclusters: Synthesis,

- Structure Analysis, and Electrocatalytic CO₂ Reduction Application. *Nanoscale*, **16**, 16952-16957. <https://doi.org/10.1039/d4nr02702g>
- [26] Deng, G., Kim, J., Bootharaju, M.S., et al. (2022) Body-Centered-Cubic-Kernelled Ag₁₅Cu₆ Nanocluster with Alkynyl Protection: Synthesis, Total Structure, and CO₂ Electroreduction. *Journal of the American Chemical Society*, **145**, 3401-3407. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c10338>
- [27] Seong, H., Choi, M., Park, S., et al. (2022) Promoting CO₂-To-Co Electroreduction via the Active-Site Engineering of Atomically Precise Silver Nanoclusters. *ACS Energy Letters*, **7**, 4177-4184. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02018>
- [28] Lin, X., Ma, W., Sun, K., et al. (2020) [AuAg₂₆(Sr)₁₈S]⁻ Nanocluster: Open Shell Structure and High Faradaic Efficiency in Electrochemical Reduction of CO₂ to Co. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **12**, 552-557. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c03416>
- [29] Wang, Y., Xiong, L., Cheng, Q., et al. (2025) Structural Disproportionation of Ag₂₀Cu₁₀ Highlights the Impact of Cluster Structure on Electrocatalytic Properties for CO₂ Reduction. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **12**, 2495-2505. <https://doi.org/10.1039/d4qi03264k>
- [30] Zha, J., Meng, X., Fan, W., et al. (2023) Surface Site-Specific Replacement for Catalysis Selectivity Switching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15**, 3985-3992. <https://doi.org/10.1021/acsami.2c18553>
- [31] Li, S., Dai, L., Tian, Y., et al. (2023) Polymolybdate-guided Assembly of a Thiocalix[4]Arene-Protected Ag Nanocluster for Electrocatalytic CO₂ Reduction. *Chemical Communications*, **59**, 575-578. <https://doi.org/10.1039/d2cc05692e>
- [32] Hu, J., Zhou, M., Li, K., et al. (2023) Evolution of Electrocatalytic CO₂ Reduction Activity Induced by Charge Segregation in Atomically Precise AuAg Nanoclusters Based on Icosahedral M₁₃ Unit 3D Assembly. *Small*, **19**, Article ID: 2301357. <https://doi.org/10.1002/smll.202301357>
- [33] Hollevoet, L., De Ras, M., Roeffaers, M., et al. (2020) Energy-Efficient Ammonia Production from Air and Water Using Electrocatalysts with Limited Faradaic Efficiency. *ACS Energy Letters*, **5**, 1124-1127. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.0c00455>
- [34] Chu, K., Weng, B., Lu, Z., et al. (2025) Exploration of Multidimensional Structural Optimization and Regulation Mechanisms: Catalysts and Reaction Environments in Electrochemical Ammonia Synthesis. *Advanced Science*, **12**, Article ID: 2416053. <https://doi.org/10.1002/advs.202416053>
- [35] Yang, B., Ding, W., Zhang, H., et al. (2021) Recent Progress in Electrochemical Synthesis of Ammonia from Nitrogen: Strategies to Improve the Catalytic Activity and Selectivity. *Energy & Environmental Science*, **14**, 672-687. <https://doi.org/10.1039/d0ee02263b>
- [36] Su, S.D., Li, X.M., Tan, M.Y., et al. (2023) Enhancement of the Properties of ZnAl-LDHs for Photocatalytic Nitrogen Reduction Reaction by Controlling Anion Intercalation. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **10**, 869-879. <https://doi.org/10.1039/d2qi02030k>
- [37] Fu, X. (2023) Lithium-Mediated Nitrogen Reduction for Electrochemical Ammonia Synthesis: From Batch to Flow Reactor. *Materials Today Catalysis*, **3**, Article ID: 100031. <https://doi.org/10.1016/j.mtcata.2023.100031>
- [38] Jiang, M., Chen, X., Chen, F., et al. (2025) Effective N₂ Activation Strategies for Electrochemical Ammonia Synthesis. *Chem*, **11**, Article ID: 102441. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2025.102441>
- [39] Han, M., Guo, M.H., Yun, Y.P., et al. (2022) Effect of Heteroatom and Charge Reconstruction in Atomically Precise Metal Nanoclusters on Electrochemical Synthesis of Ammonia. *Advanced Functional Materials*, **32**, Article ID: 2202820. <https://doi.org/10.1002/adfm.202202820>
- [40] Zhang, H.R., Wang, H.J., Cao, X.Q., et al. (2024) Unveiling Cutting-Edge Developments in Electrocatalytic Nitrate-to-Ammonia Conversion. *Advanced Materials*, **36**, Article ID: 2312746. <https://doi.org/10.1002/adma.202312746>
- [41] Ma, G.Y., Sun, F., Qiao, L., et al. (2023) Atomically Precise Alkynyl-Protected Ag₂₀Cu₁₂ Nanocluster: Structure Analysis and Electrocatalytic Performance toward Nitrate Reduction for NH₃ Synthesis. *Nano Research*, **16**, 10867-10872. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5885-6>
- [42] Qin, L.B., Sun, F., Gong, Z.H., et al. (2023) Electrochemical NO₃⁻ Reduction Catalyzed by Atomically Precise Ag₃₀Pd₄ Bimetallic Nanocluster: Synergistic Catalysis or Tandem Catalysis? *ACS Nano*, **17**, 12747-12758. <https://doi.org/10.1021/acsnano.3c03692>
- [43] Liu, L., Zheng, S., Chen, H., et al. (2024) Tandem Nitrate-to-Ammonia Conversion on Atomically Precise Silver Nanocluster/Mxene Electrocatalyst. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202316910. <https://doi.org/10.1002/anie.202316910>
- [44] Zaman, S., Huang, L., Douka, A.I., et al. (2021) Oxygen Reduction Electrocatalysts toward Practical Fuel Cells: Progress and Perspectives. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 17832-17852.

- <https://doi.org/10.1002/anie.202016977>
- [45] Yuan, X.H. and Zhu, M.Z. (2023) Recent Advances in Atomically Precise Metal Nanoclusters for Electrocatalytic Applications. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **10**, 3995-4007. <https://doi.org/10.1039/d3qi00656e>
- [46] Xiao, F., Wang, Y.C., Wu, Z.P., et al. (2021) Recent Advances in Electrocatalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells and Alkaline Membrane Fuel Cells. *Advanced Materials*, **33**, Article ID: 2006292. <https://doi.org/10.1002/adma.202006292>
- [47] Zou, X., He, S., Kang, X., et al. (2021) New Atomically Precise M_1Ag_{21} ($M = Au/Ag$) Nanoclusters as Excellent Oxygen Reduction Reaction Catalysts. *Chemical Science*, **12**, 3660-3667. <https://doi.org/10.1039/d0sc05923d>
- [48] Mu, C., Wang, B., Yao, Q.F., et al. (2024) Composition-Dependent Catalytic Performance of Au_xAg_{25-x} Alloy Nanoclusters for Oxygen Reduction Reaction. *Nano Research*, **17**, 9490-9497. <https://doi.org/10.1007/s12274-024-6875-z>
- [49] Ding, J.Y., Yang, H., Zhang, S.S., et al. (2022) Advances in the Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction by Metal Nanoclusters-Based Materials. *Small*, **18**, Article ID: 2204524. <https://doi.org/10.1002/smll.202204524>
- [50] Zhu, X., Chen, L., Liu, Y., et al. (2023) Atomically Precise Au Nanoclusters for Electrochemical Hydrogen Evolution Catalysis: Progress and Perspectives. *Polyoxometalates*, **2**, Article ID: 9140031. <https://doi.org/10.26599/pom.2023.9140031>
- [51] Shen, H., Zhu, Q., Xu, J., et al. (2023) Stepwise Construction of Ag_{29} Nanocluster-Based Hydrogen Evolution Electrocatalysts. *Nanoscale*, **15**, 14941-14948. <https://doi.org/10.1039/d3nr03537a>
- [52] Chen, H., Liu, L., Ma, X., et al. (2024) Atomically Precise Silver-Based Bimetallic Clusters for Electrocatalytic Urea Synthesis. *National Science Review*, **12**, nwae440. <https://doi.org/10.1093/nsr/nwae440>
- [53] Zhang, Z., Yin, R., Song, Z., et al. (2025) Efficient Electrocatalytic Semi-Hydrogenation of Alkynes by Interfacial Engineering of Atomically Precise Silver Nanoclusters. *Angewandte Chemie International Edition*, **64**, e202500389. <https://doi.org/10.1002/anie.202500389>