

“反伽伐尼反应”和二氧化碳转化研究获进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/19455.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员伍志鲲团队与中科院过程工程研究所研究员杨军团队，中科院院士、中国科学技术大学教授杨金龙团队合作，在“反伽伐尼反应”和二氧化碳转化研究方面取得进展。相关成果发表在Nano Letters上。催化与表面密切相关，对于金属催化剂来说，提高表面原子的占比，可提高金属的利用率，这一点对于金、铂等贵金属催化剂来说尤为重要，这也是单核金属化合物，特别是单原子催化剂受到广泛关注的原因。然而，单原子催化剂不能提供多原子协同位点，而传统的金属纳米催化剂可提供多原子协同位点，但由于体相原子占比高，金属利用效率相对较低。近年来兴起的金属纳米团簇介于单原子催化剂与传统的纳晶催化剂之间，为解决上述矛盾提供了折中方案。金属纳米团簇通常由价态为（接近）零价的内核金属原子和保护性的金属-配体壳层结构组成（图1），因而减少内核原子的数目更有利于提高金属的利用率。一个较极端的情况是减少内核原子到一个，此前也有学者提出全暴露金属团簇催化剂（fully-exposed cluster catalyst, FECC）（ACS Cent. Sci.2021,7, 262.）的概念。然而，“单原子内核纳米团簇催化剂”的概念尚未有人提出，单原子内核在催化中是否起活性位点的作用也不得而知。由于内核为单原子，预期性质活泼，特别是当内核为银、铜等相对较活泼的金属原子时很难合成。

合金化不仅是一种提高团簇催化性能的方法，也是一种稳定团簇的策略。至今已有大量的11族元素（金、银、铜）为主体的合金纳米团簇被报道，但以还原态钯为主体的金属纳米团簇尚未被报道，主要原因是钯与硫醇易形成+2价的皇冠状结构（Sci Rep.2015,5, 16628），非常稳定且很难被还原。为避免形成皇冠状结构，必须采取一些特殊措施，如增加位阻。从另一个方面来说，钯-硫醇配合物难以被还原，也可用来作为壳层保护单原子内核。然而利用传统的混合金属盐共还原法没有得到单个银原子内核的钯-银纳米团簇，近来提出的“反伽伐尼还原”（AGR）（Angew. Chem. Int. Ed.2012,51, 2934 – 2938；Chem. Asian J.2014,9, 1006 – 1010；J. Am. Chem. Soc.2015,137, 30, 9511 – 9514;J. Am. Chem. Soc.2015,137, 15350 – 15353；Acc. Chem. Res.2018,51, 11, 2774 – 2783）则提供了新的思路：可先用共还原法合成内核为单个金原子的金-钯合金团簇，再利用AGR将内核

4Pd_6 、 Au_3AgPd_6 ），其中 Au_3AgPd_6 是目前报道的最小的组成结构明确的三元合金纳米团簇。

CO_2

电催化还原反应在“双碳目标”战略下具有重要意义，被用于考察这两个团簇的催化性能和活性位点。实验表明， Au_3AgPd_6 相对于 Au_4Pd_6

具有更好的催化活性和选择性（ CO_2

转化成CO的法拉第效率分别为94.1%和88.1%），表明通过AGR取代，不仅可提高催化性能，而

且可提高金的利用率（100%）

，降低催化剂成本。所得催化剂 Au_3AgPd_6 相对于此前用两相AGR法获得的 $\text{Au}_{47}\text{Cd}_2$ （Angew. Chem. Int. Ed.2020,59, 3073-3077.）来说，质量活性大大提高（分别为266.7和55.6 mA mg^{-1} ）。

进一步实验表明，内核原子不是反应的活性位点，但能通过调控团簇的电子结构改变催化性能和其他性能，这为调控团簇的性能提供了借鉴和参考。

该工作中，研究人员不仅提出了减少内核原子提高金属利用效率的策略，还提出了“单原子内核纳米团簇催化剂”的概念，首次得到了以还原态钯为主体的合金纳米团簇和最小的三元合金纳米团簇，加深了人们对团簇活性位点的理解，也为后续研究和应用提供了指导。

[论文链接](#)

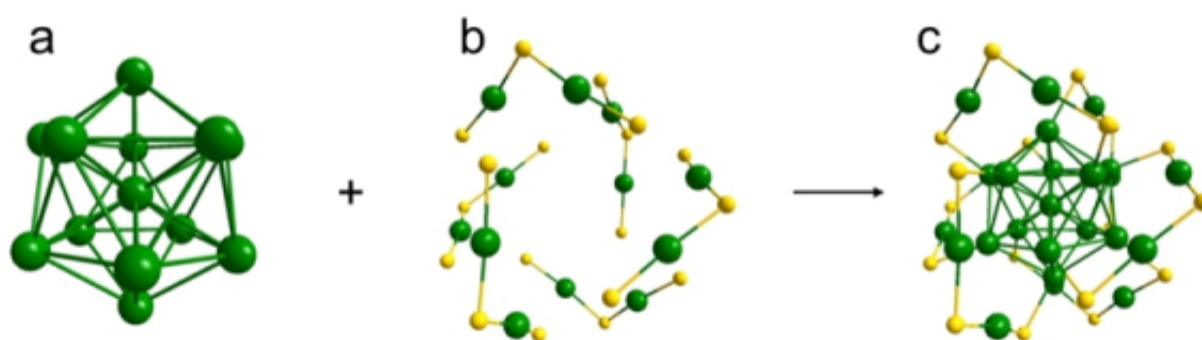


图1

以 Au_{25}

为例说明金属纳米团

簇的组成：a.金属内核；b.金属-

配体组成的外壳；c. Au_{25} 整体结构。绿色为Au，黄色为S，C和H省略

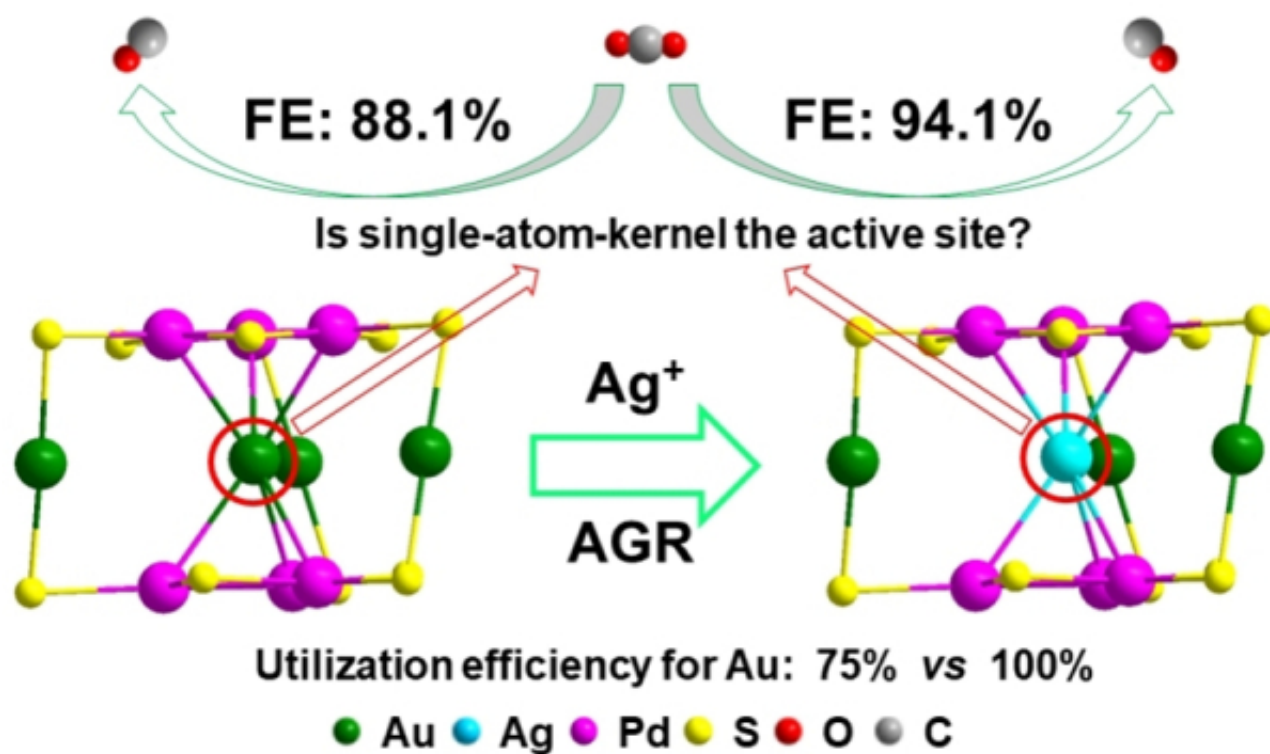


图2 通过AGR提高团簇催化性能和探讨活性点位置

研究团队单位：合肥物质科学研究院

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发