

双齿磷、巯基与无机离子共配的Ag基纳米团簇的研究进展

杨青红

武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

收稿日期: 2026年4月25日; 录用日期: 2026年5月17日; 发布日期: 2026年5月29日

摘要

原子精确的银基纳米团簇因其独特的量子尺寸效应、可调的电子结构与丰富的物理化学性能, 成为纳米材料与配位化学领域的研究前沿。双齿磷配体、巯基配体与无机离子的多元共配策略, 通过协同配位效应, 为银纳米团簇的结构精准调控、稳定性提升及功能拓展提供了全新路径。本文系统综述该类共配银基纳米团簇的研究进展, 并对该领域未来的挑战与发展方向进行展望。

关键词

Ag基纳米团簇, 双齿磷配体, 巯基配体, 无机离子

Research Progress of Ag-Based Nanoclusters with Bidentate Phosphine, Thiol and Inorganic Ions

Qinghong Yang

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

Received: April 25, 2026; accepted: May 17, 2026; published: May 29, 2026

Abstract

Atomically precise silver-based nanoclusters have become the research frontier in the field of nanomaterials and coordination chemistry due to their unique quantum size effect, adjustable electronic structure and rich physical and chemical properties. The multi-coordination strategy of bidentate phosphine ligands, thiol ligands and inorganic ions provides a new path for the precise regulation of the structure, stability improvement and functional expansion of silver nanoclusters through the

synergistic coordination effect. In this paper, the research progress of this kind of co-assigned silver-based nanoclusters is systematically reviewed, and the future challenges and development directions in this field are prospected.

Keywords

Silver-Based Nanoclusters, Bidentate Phosphine Ligands, Thiol Ligands, Inorganic Ion

Copyright © 2026 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

近年来, 配体保护的金属纳米团簇作为连接单个原子与宏观纳米颗粒的理想模型体系, 在催化、生物成像、传感及光电器件等领域展现出广阔的应用前景[1][2]。其中, 银基纳米团簇(Ag NCs)具有原料成本低廉、光学响应范围宽、催化活性优异及生物相容性良好等优势, 在光电子器件、能源转化、生物传感及环境治理等领域展现出巨大的应用潜力[3][4]。

由于银纳米团簇表面能较高, 热力学稳定性差, 极易发生团聚而丧失固有性能[5], 因此配体保护是实现其稳定存在与功能化调控的核心手段[6]。传统单配体保护体系存在稳定性不足、结构调控维度单一、性能优化受限等瓶颈问题, 严重制约了 Ag NCs 的实际应用[7]。近年来, 多配体共配位策略已成为突破上述瓶颈的关键途径, 其中双齿磷配体、硫醇配体与无机离子的协同配位体系表现尤为突出。例如, 双齿磷与硫醇盐的组合已成功用于巨型银簇的合成[8]; 无机含氧阴离子(如 CrO_4^{2-})也被引入作为共保护配体, 以构建结构新颖的银纳米团簇[9]。具体而言, 双齿磷配体可显著增强团簇的结构刚性, 巯基配体能够对团簇表面进行高效钝化, 无机离子则可参与团簇的组装过程并实现电荷平衡[10]。

本文基于近年来的最新研究成果, 系统综述双齿磷-巯基-无机离子三配体协同保护银基纳米团簇的配体化学特征、结构分类及应用研究进展, 旨在为后续该类团簇的原子尺度精准设计、结构调控及功能开发提供理论参考与实践借鉴。

2. 配体的配位特性

双齿磷、巯基与无机离子三类配体的配位模式、键合强度、空间效应与电子效应存在明显差异, 其协同作用是构建稳定、功能化银基纳米团簇的关键因素之一。

2.1. 双齿磷配体

双齿磷配体(Diphosphines, L_2)是一类含两个 P 配位原子的螯合型配体, 通式为 $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$, 典型代表如 dppm ($n=1$)、 dppe ($n=2$)、 dppp ($n=3$) [11]-[13]。该类配体兼具强的螯合与桥联能力: 两个 P 原子可同时与单个或多个 Ag 原子配位, 形成稳定的螯合环(如 dppm 构建四元环)或桥联结构, 从而显著提升银基纳米团簇骨架的热力学稳定性, 有效抑制 Ag 原子在合成中的过快团聚与沉淀, 保障团簇的可控构建[14]。在电子效应方面, P 原子作为强 σ -供体, 向 Ag 的空轨道供给电子, 有助于稳定团簇中 Ag^0/Ag^+ 混合价态, 进而优化其电子结构, 增强光学性能与催化活性。空间结构上, 双齿磷配体展现出良好的可调性: 通过改变碳链长度(n)及磷上取代基(R)的种类与结构, 可精准调控配体的空间位阻与配位角度, 从而实现对团簇尺寸及表面活性位点暴露数量的控制[15]。Fei 等人在综述中指出, 双齿磷配体的螯合效

应能显著增强团簇结构稳定性，并通过调节其电子效应与空间位阻，实现对团簇能级结构与催化活性的精准调控[16]。短链 dppm 易形成小核团簇，而长链 dppb 则可构建大核团簇，如 Duan 等人报道的 $\text{Ag}_{28}(\text{dppb})_6(\text{MoO}_4)_4$ [17]。

2.2. 巯基配体

巯基配体(Thiolates, SR^-)是银纳米团簇最经典的保护配体，其通过 Ag-S 键与银原子结合，键能(约 200 kJ/mol)显著高于 Ag-P 键(约 150 kJ/mol)，因此能高效钝化银表面，大幅提升团簇在空气及溶液中的稳定性[18]。在配位模式上，巯基配体可采用 μ_1 -端基、 μ_2 -双桥、 μ_3 -三桥及 μ_4 -四桥等多种方式连接 Ag 原子，从而构建复杂的 Ag-S 骨架，丰富团簇的结构多样性[19]-[21]。此外，通过调控巯基取代基的空间位阻与电子效应——如烷基(正十二硫醇 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$)、芳基(苯硫酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$)、金刚烷基(金刚烷硫醇 $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{SH}$)等不同取代基，可有效调控团簇的尺寸、核壳结构及发光波长(覆盖紫外至近红外区域) [22]。但单一巯基配体存在明显局限：一方面，其易导致团簇表面配体层过密，限制活性位点的暴露；另一方面，Ag-S 键的强键合作用使得配体交换难度较大，不利于团簇的后功能化修饰[23] [24]。针对这一问题，采用巯基与其他配体共配位的策略可有效缓解上述局限，例如 Kumar 等人报道的二硫代磷酸酯保护 Ag_{21} 团簇，便受益于多组分协同配位作用，展现出八电子超原子结构及室温蓝光发射[25]。

2.3. 无机离子

无机离子在银纳米团簇的共配体系中发挥着多重关键作用。首先，小尺寸阴离子(如 Cl^- 、 Br^- 、 I^-)可作为模板嵌入团簇内部，诱导 Ag 原子围绕其有序排列，从而控制团簇的尺寸与形状，这一作用被称为模板效应[10]。1996 年，首次报道了 Cl^- 模板的银簇结构，此后多种卤素离子及含氧酸根被证实具有类似功能[26]。其次，部分无机离子(如 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^-)可作为抗衡离子中和团簇的正电荷，维持电中性，促进单晶生长与分离[27]。在配位方式上，无机离子通过 μ_2 、 μ_3 桥联模式与 Ag 原子发生次级配位，连接 Ag-S 或 Ag-P 结构单元，增强团簇的结构刚性。此外，卤素离子还可调节团簇的电子转移过程、发光量子产率及催化选择性[28]。Li 等人报道了卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)在膦保护金纳米团簇合成中的导向作用，发现卤素离子可引导团簇结构的可控与发散性合成[29]。

2.4. 三类配体的协同作用

双齿膦配体、巯基配体与无机离子三类配体通过协同配位，实现了单一配体体系难以达到的性能提升[30]。稳定性方面，巯基配体的强 Ag-S 键合、双齿膦配体的刚性桥联及无机离子的结构支撑相互补充，构建多重稳定化网络，克服单类配体稳定性不足的局限。结构调控方面，无机离子的模板效应定向诱导银原子排布，双齿膦配体的空间位阻约束团簇尺寸，巯基配体通过表面钝化控制生长边界，实现对核层数、原子数及对称性的精准控制。功能优化方面，双齿膦配体调节电子结构以影响能级分布，巯基配体直接关联发光性能，无机离子精细调控表面活性位点与催化选择性，协同提升团簇在发光、催化等领域的综合性能。

3. 双齿膦、巯基与无机离子共配的 Ag 基纳米团簇的分类

3.1. 单金属 Ag 纳米团簇

2021 年，Shen 等人对比研究了两种三角形状的单金属 Ag 纳米团簇 $[\text{Ag}_{11}(\text{PrS})_9(\text{dppb})_3]^{2+}$ (Ag_{11})与 $[\text{S}@\text{Ag}_{15}(\text{tBuS})_{12}(\text{dppb})_3]^+$ (Ag_{15})。两者均由双齿膦配体 dppb 覆盖形成三角形骨架，但 Ag_{15} 结构中多出一个 S^{2-} 阴离子模板。该模板的引入未显著改变 Ag-Ag 和 Ag-S 键长，但导致团簇结构扩展，并诱导了

模板→金属的电荷转移(TMCT),使 HOMO-LUMO 能隙从 3.92 eV (Ag_{11})缩小至 3.31 eV (Ag_{15})。光致发光测试显示, Ag_{11} 在 660 nm 处发射,而 Ag_{15} 红移至 716 nm,红移达 56 nm。此外, Ag_{11} 在固态和溶液中均发光, Ag_{15} 则在固态下因自猝灭而不发光(见图 1) [31]。

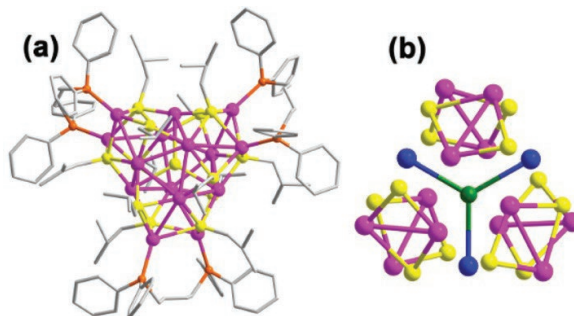


Figure 1. The crystal structure (a) and core structure (b) of Ag_{15} cluster [31]
图 1. Ag_{15} 团簇的晶体结构(a)及其内核结构(b) [31]

2022 年, Xia 等人报道了五种由双齿膦配体(dppm, dppe, dppp)与巯基配体(PrS^- , BuS^-)共同保护的银纳米团簇,并系统研究了阴离子模板(S^{2-} , $[\text{AgS}_2]^{3-}$, SO_4^{2-})对其结构的影响。其中,团簇 1 ($\text{Ag}_{11}(\text{PrS})_9(\text{dppm})_3$)呈三角形结构,通过 $\text{C-H}\cdots\pi$ 相互作用形成二维层状堆积。团簇 2 和 3 ($\text{S}@\text{Ag}_{26}$)为橄榄形结构,内核封装 S^{2-} 模板,区别仅在于双齿膦配体不同(dppe vs dppp)。团簇 4 ($\text{AgS}_2@\text{Ag}_{24}$)为箱型结构,封装线性 $[\text{AgS}_2]^{3-}$ 模板。团簇 5 ($[\text{SO}_4@\text{Ag}_{20}]_n$)封装 SO_4^{2-} 模板,通过 dppe S_2 配体桥连形成一维链状结构。光致发光测试表明,仅团簇 1 表现出显著发光性能(固态 658 nm,溶液 670 nm),归因于短链 dppe 配体的刚性结构抑制了非辐射跃迁[32]。

3.2. Ag-Au 合金纳米团簇

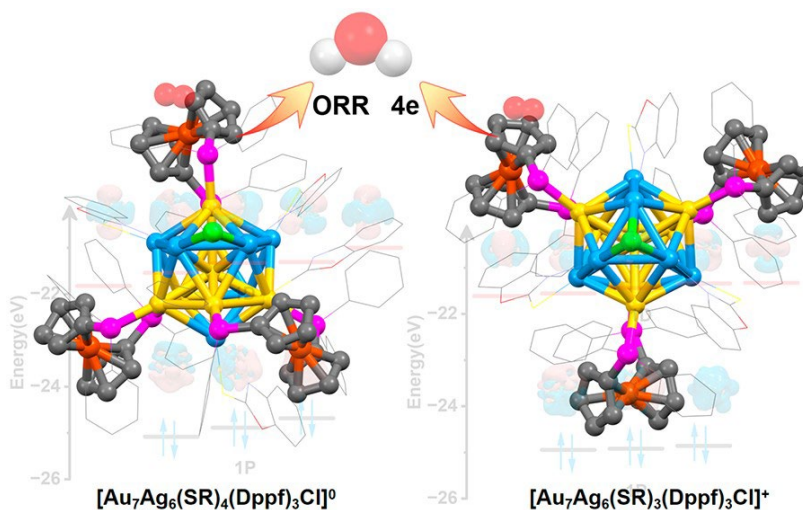


Figure 2. Crystal structure diagrams of $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1}$ and $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0}$ [33]
图 2. $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1}$ 和 $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0}$ 的结构图[33]

2023 年,安徽大学朱满洲教授课题组通过将银原子重掺杂到二十面体 Au_{13} 团簇中,X 射线晶体结构分析表明,两者均具有二十面体 M_{13} 核结构,但 Au 和 Ag 原子的分布方式不同: $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1}$ 中金属原子分

布较为对称, 形成 Ag_3 环、 Au_4Ag_3 层和 Au_3 环的三层结构; 而 Au_7Ag_6-0 中 Au/Ag 分布不对称, 导致核心对称性降低。配体分布也受其影响: Au_7Ag_6-1 中三个 $\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS}$ 配体均通过 $\text{S}-\text{Ag}$ 和 $\text{N}-\text{Ag}$ 键合, 而 Au_7Ag_6-0 中有两个配体仅通过 $\text{S}-\text{Ag}$ 键合。DFT 计算进一步表明, Au_7Ag_6-1 的超原子轨道简并度高于 Au_7Ag_6-0 (见图 2) [33]。2025 年, Ma 等人报道通过改变硫醇配体上取代基的电负性, 成功调节了 Au_7Ag_8 纳米团簇上膦配体与 Ag 之间的键解离能, 实现了对电化学 CO_2 还原催化选择性的精准控制, 使甲酸产率从几乎为 0 增加到 23% [34]。

3.3. Ag-Cu 合金纳米团簇

2022 年, 安徽大学朱满洲教授课题组系统研究了 Cu^{2+} 离子在银纳米团簇 $[\text{Ag}_{25}(\text{2,5-DMBT})_{16}(\text{DPPF})_3]^+$ 结构转变中的双重作用, 揭示了 Cu^{2+} 在调控纳米团簇组成与结构中的浓度依赖性行为。研究表明, 当 Cu^{2+} 添加量不超过 0.5 当量时, 其作为掺杂剂, 在不改变母体结构框架的前提下, 形成合金型纳米团簇 $[\text{Ag}_{25-x}\text{Cu}_x(\text{2,5-DMBT})_{16}(\text{DPPF})_3]^+$ 。当 Cu^{2+} 添加量增加至 1 当量时, 其作为氧化剂诱导结构重组, 生成具有新核壳结构的 $[\text{Ag}_{22-x}\text{Cu}_x(\text{2,5-DMBT})_{12}(\text{DPPF})_4\text{Cl}_4]^{2+}$ 。进一步的氧化实验(如使用 H_2O_2 或 SiO_2/O_2)证实了 Cu^{2+} 的氧化作用。相比之下, Cu^0 和 Cu^+ 无法诱导结构转变, 仅 Cu^+ 可实现掺杂。该工作明确了 Cu 的价态和浓度在 Ag 基纳米团簇合金化与结构演化中的关键调控作用, 为理解双金属纳米团簇的形成机制与结构可控合成提供了重要依据(见图 3) [35]。

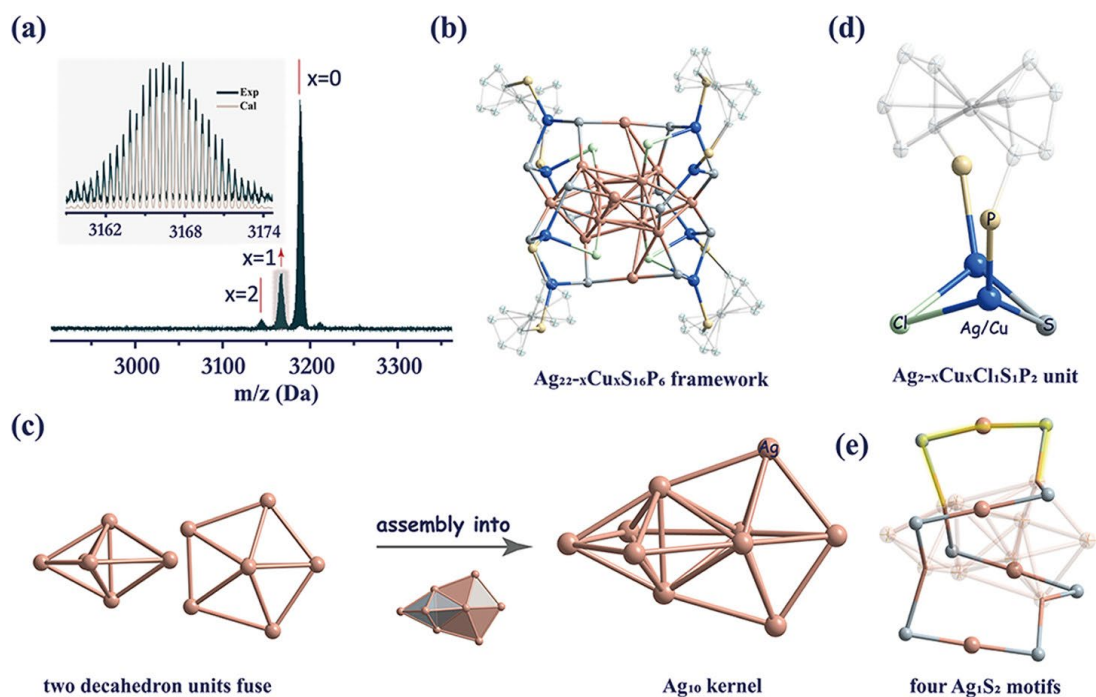


Figure 3. (a) ESI-MS spectrum of the $\text{Ag}_{22-x}\text{Cu}_x$ NC; (b) Framework structure of $\text{Ag}_{22-x}\text{Cu}_x$; (c) Ag_{10} core consists of two pentagonal diones sharing a tetrahedron; (d) $\text{Ag}_2-x\text{Cu}_x\text{Cl}_1\text{S}_1\text{P}_2$ unit; (e) Four $\text{Ag}_1(\text{SR})_2$ motifs [35]

图 3. (a) $\text{Ag}_{22-x}\text{Cu}_x$ NC 的 ESI-MS 谱图; (b) $\text{Ag}_{22-x}\text{Cu}_x$ 的框架结构; (c) Ag_{10} 核由两个共用一个四面体的五边形双锥组成; (d) $\text{Ag}_2-x\text{Cu}_x\text{Cl}_1\text{S}_1\text{P}_2$ 单元; (e) 四个 $\text{Ag}_1(\text{SR})_2$ 基序 [35]

除上述典型代表外, 近年来利用双齿膦配体、巯基配体与无机离子共配策略合成的 Ag 基纳米团簇已发展出多个结构类型, 涵盖单金属 Ag 、 $\text{Ag}-\text{Au}$ 及 $\text{Ag}-\text{Cu}$ 合金体系。为系统呈现该领域已报道的团簇组成、金属核种类及其结构特征, 本文对相关文献进行了归纳整理, 如表 1 所示。

Table 1. The reported Ag-based nanoclusters formed by the co-association of bidentate phosphine ligands, thiol groups and inorganic ions**表 1.** 已报道的双齿膦配体、巯基与无机离子共配的 Ag 基纳米团簇

金属核种类	团簇分子式	文献
Ag	$[\text{Ag}_{78}(\text{PrPhS})_{30}(\text{dppm})_{10}\text{Cl}_{10}]^{4+}$	[36]
	$[\text{Ag}_{25}(\text{SPhCl})_{16-x}\text{Cl}_x(\text{DPPB})_6]^{2+}$	[37]
	$[\text{Ag}_{27}(\text{SAdm})_{12}(\text{DPPP})_2(\text{F}_3\text{C}_2\text{O}_2)_6]^-$	[38]
	$\text{Ag}_{115}\text{S}_{34}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4^t\text{Bu})_{47}(\text{dpph})_6$	[39]
	$[\text{Ag}_{22}(\text{DMAT})_8(\text{DPPM})_4\text{Cl}_8]^{2+}$	[40]
	$\text{Ag}_{26}(\text{SPh}^{3,5}\text{-CF}_3)_{15}(\text{DPPF})_4\text{Cl}_5$	[40]
	$[\text{Ag}_{30}(\text{DMAT})_{12}(\text{DPPP})_4\text{Cl}_8]^{2+}$	[40]
	$\text{Ag}_9(^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{S})_6(\text{dpph})_3(\text{NO}_3)_2$	[41]
	$\text{Ag}_9(^t\text{BuC}_6\text{H}_4\text{S})_7(\text{dpph})_3(\text{Mo}_2\text{O}_7)_{0.5}$	[41]
	$\text{Ag}_{14}(\text{pntp})_{10}(\text{dpph})_4\text{Cl}_2$	[42]
	$[\text{Ag}_{32}(\text{Dppm})_5(\text{SAdm})_{13}\text{Cl}_8]^{3+}$	[43]
	$[\text{Ag}_{45}(\text{Dppm})_4(\text{S-But})_{16}\text{Br}_{12}]^{3+}$	[43]
Ag-Au	$[\text{Au}_6\text{Ag}_{33}(\text{dppf})_2(\text{SR})_{16}\text{Cl}_6]^+$	[44]
	$[\text{Au}_{19}\text{Ag}_{12}(\text{S-Adm})_6(\text{DPPM})_6\text{Cl}_7]^{2+}$	[45]
	$\text{Au}_{12}\text{Ag}_{60}(\text{S-c-C}_6\text{H}_{11})_{31}\text{Br}_9(\text{Dppp})_6$	[46]
	$\text{Au}_9\text{Ag}_{12}(\text{SAdm})_4(\text{Dppm})_6\text{Cl}_6$	[47]

4. 双齿膦、巯基与无机离子共配的 Ag 基纳米团簇的应用

4.1. 发光与光电器件应用

2017 年, Li 等人通过引入 S^{2-} 、 MoO_4^{2-} 、 $\text{Mo}_6\text{O}_{22}^{8-}$ 等不同尺寸与几何构型的阴离子模板, 合成了核数范围在 18 至 46 之间的系列银簇。其中, S^{2-} 模板化的十八核团簇 $[\text{S}@\text{Ag}_{18}(\text{BuC}_6\text{H}_4\text{S})_{16}(\text{dppp})_4]$ (团簇 1) 在固态下表现出双发射与发光热致变色行为: 室温下以 690 nm 附近的磷光发射为主(量子产率 1.6%), 来源于金属中心的三重态跃迁; 低温(88 K)时, 于 585 nm 处出现显著增强的配体-金属电荷转移(LMCT)发射, 同时低能发射峰蓝移至 677 nm。该低温蓝移现象在银簇中较为罕见, 可能源于低温下苯环或叔丁基的旋转受限。此外, MoO_4^{2-} 模板化的二十四核团簇 $[\text{MoO}_4@\text{Ag}_{24}(\text{MeC}_6\text{H}_4\text{S})_{12}(\text{dppf})_6(\text{MoO}_4)_4]^{2+}$ (团簇 4) 在乙腈溶液中表现出极高的稳定性, 其双电荷分子离子峰可被质谱清晰检测, 表明该阳离子簇骨架在溶液中可保持完整, 具备溶液加工型光电器件的应用潜力[48]。

2019 年, Khatun 等人报道了一种由双齿膦配体 dppe 和 2,5-二甲基苯硫酚共同保护的 Ag_{22} 纳米团簇 $[\text{Ag}_{22}(\text{dppe})_4(2,5\text{-DMBT})_{12}\text{Cl}_4]^{2+}$, 该团簇具有罕见的 Ag_{10} 内核(由两个垂直连接的 Ag_5 畸变三角双锥单元构成)并拥有 4 个自由电子, 在长椭球几何构型下形成 $1\text{S}^21\text{P}^2$ 超原子电子壳层。发光性能研究表明, 该团簇在溶液和无定形态中发光微弱, 而晶态下由于配体间规整的 $\text{C-H}\cdots\pi$ 和 $\pi\cdots\pi$ 非共价相互作用, 其发光强度较无定形态增强约 12 倍, 发射峰位于 670 nm 红光区域, 呈现典型的结晶诱导发光增强现象(见图 4) [49]。

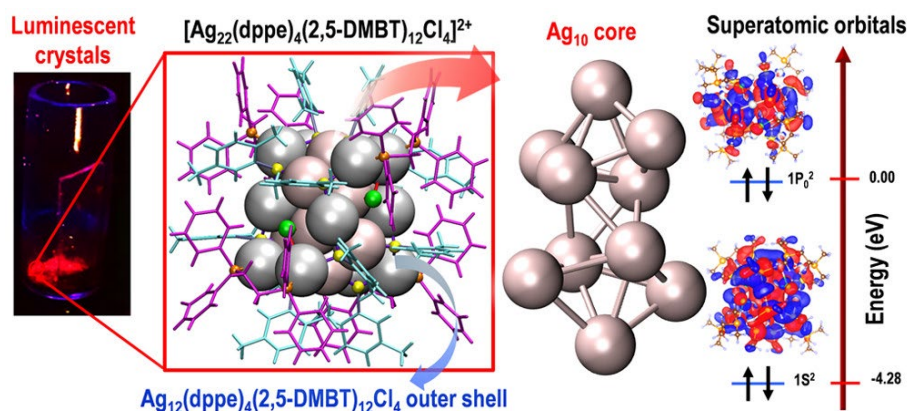


Figure 4. Single crystal structure and luminescence properties of Ag_{22} clusters [49]

图 4. Ag_{22} 团簇的单晶结构及发光性能[49]

4.2. 电催化应用

2023 年, 安徽大学朱满洲教授课题组报道的 $[\text{Au}_7\text{Ag}_6(\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS})_4(\text{Dppf})_3\text{Cl}]^0$ ($\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0}$) 和 $\text{Au}_7\text{Ag}_6(\text{C}_7\text{H}_4\text{NOS})_3(\text{Dppf})_3\text{Cl}$ ($\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1}$), 将其分别负载于活性炭($\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0/C}$, $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1/C}$), 应用于 0.1 mol/L KOH 碱性条件下的 ORR 电催化测试。电化学测试表明, $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0/C}$ 和 $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-1/C}$ 的 CV 峰电位分别约为 0.59 V、0.61 V, 峰电流密度为 $6.38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $5.38 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, LSV 起始电位为 0.79 V、0.77 V, 其中不对称结构的 $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{-0/C}$ ORR 催化活性更优。RDE 测试结合 K-L 分析证实, 两者均主要遵循四电子 ORR 路径(电子转移数 n 分别为 3.81~4.08、3.85~4.12); DFT 计算表明, 催化活性位点位于 Dppf 配体碳原子, OOH^* 中间体形成速控步, 其自由能垒差异(0.635 eV vs 0.658 eV)与实验活性结果一致[33]。

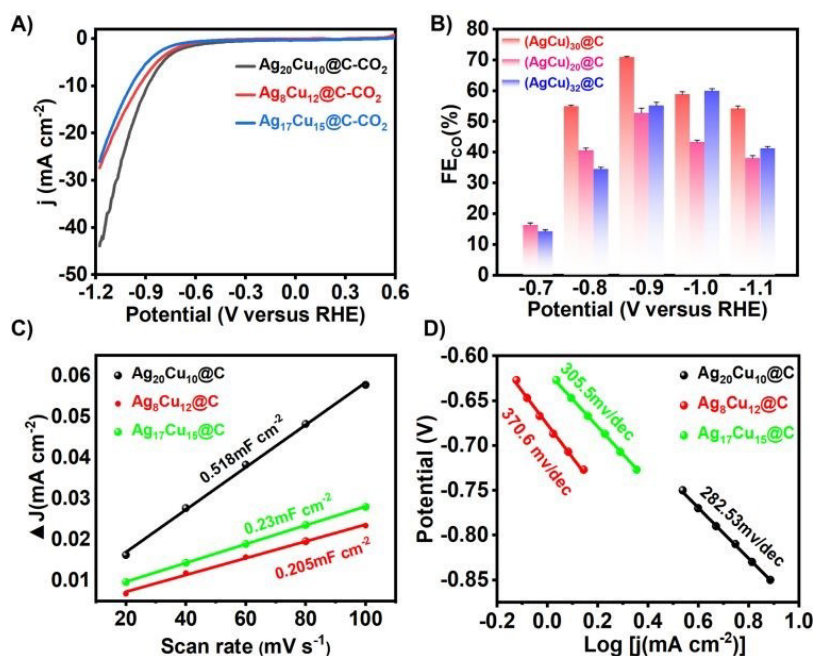


Figure 5. LSV curve (a), CO Faraday efficiency (b), the relationship between capacitance $\Delta j/2$ and scan rate (c), Tafel slope diagram (d) in CO_2 saturated 0.5 mol/L KHCO_3 solution [50]

图 5. CO_2 饱和 0.5 mol/L KHCO_3 溶液中的 LSV 曲线(a), CO 法拉第效率(b), 电容 $\Delta j/2$ 与扫描速率的关系(c), Tafel 斜率图(d) [50]

2025 年, 安徽大学朱满洲教授课题组报道的 Ag-Cu 双金属纳米团簇 $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{10}(\text{Dppm})_2(\text{SAdm})_{14}\text{Cl}_8$, 在 NaSbF_6 诱导下歧化生成 2 电子超原子团簇 $[\text{Ag}_8\text{Cu}_{12}(\text{Dppm})_4(\text{SAdm})_8\text{Cl}_8]^{2+}$ 与 8 电子超原子团簇 $[\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{15}(\text{SAdm})_{13}(\text{Dppm})_3\text{Cl}_9]^{2+}$, 并探究了三者者在 0.5 mol/L KHCO_3 电解液中的 CO_2RR 电催化性能。LSV 测试表明, $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{10}$ 活性最优: $-7.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下过电位为 -0.397 V (vs RHE), 优于 $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{15}$ (-0.454 V)、 $\text{Ag}_8\text{Cu}_{12}$ (-0.556 V); $-0.7\sim-1.1 \text{ V}$ (vs RHE) 区间, 其 CO 法拉第效率最高 70.8%, $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{15}$ 、 $\text{Ag}_8\text{Cu}_{12}$ 分别为 59.8%、52.7%, 产物均以 CO 、 H_2 为主, 无明显液相产物; EIS 显示 $\text{Ag}_{20}\text{Cu}_{10}$ 电荷转移电阻最低, Cdl 为 $0.518 \text{ mF}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($\text{Ag}_8\text{Cu}_{12}$ 的 2.527 倍、 $\text{Ag}_{17}\text{Cu}_{15}$ 的 2.252 倍), Tafel 斜率最小; DFT 计算其 $\text{CO}_2 \rightarrow * \text{COOH}$ 能垒仅 0.74 eV, 活性位点更易活化 CO_2 (见图 5) [50]。

4.3. 光催化应用

2021 年, Yan 等人合成并解析了硫醇-膦配体共稳定的原子精确银纳米团簇 $\text{Ag}_{26}(\text{SR})_{16}(\text{DPPE})_4\text{Cl}_2$, 其具有 Ag_{18} 层状金属内核、8 电子闭壳层结构及多层次手性, 426 nm 和 443 nm 处有特征吸收峰, 空气环境下可稳定存放一年。将其负载于 TiO_2 构建复合光催化剂, 6 wt.% 最优负载量下太阳光驱动析氢速率达 $2006 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, 分别为纯 TiO_2 的 16.2 倍、 $\text{Ag}_{25}/\text{TiO}_2$ 的 6.5 倍; $\text{Ag}_{26}/\text{TiO}_2$ 电荷转移电阻低、载流子分离效率高, 可循环 5 次且连续光照 14 h 无活性衰减, 层状核结构调控能级匹配提升产氢性能(见图 6) [51]。

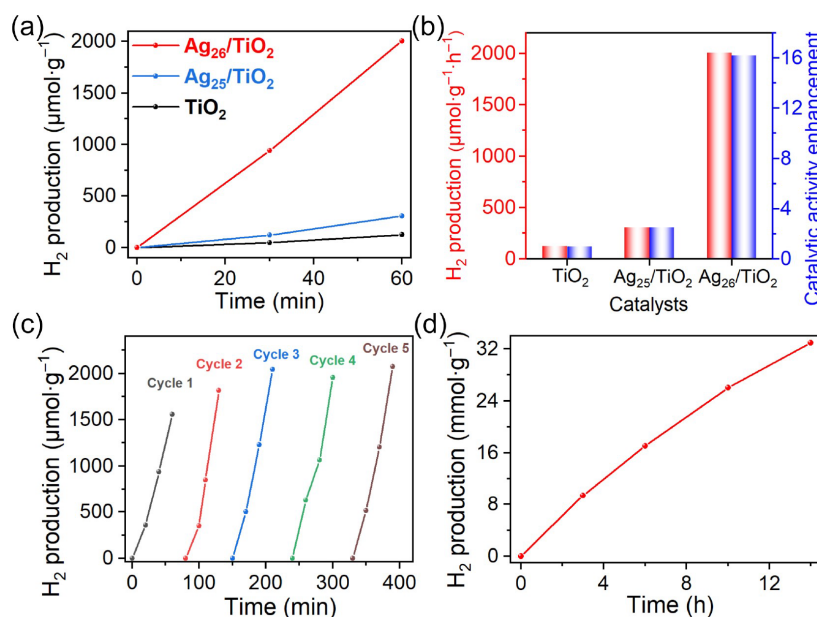


Figure 6. The hydrogen production performance of TiO_2 , $\text{Ag}_{26}/\text{TiO}_2$ and $\text{Ag}_{25}/\text{TiO}_2$ by solar energy (a), the enhancement effect of photocatalytic activity (b), the recyclability of hydrogen production of $\text{Ag}_{26}/\text{TiO}_2$ (c) and the stability of continuous illumination for 12 h (d) [51]

图 6. TiO_2 、 $\text{Ag}_{26}/\text{TiO}_2$ 和 $\text{Ag}_{25}/\text{TiO}_2$ 的太阳能制氢性能(a)、光催化活性增强效果(b), $\text{Ag}_{26}/\text{TiO}_2$ 的制氢可回收性(c)及连续光照 12 h 的稳定性(d) [51]

4.4. 代表性团簇的性能对比

为进一步揭示双齿膦、巯基与无机离子共配的 Ag 基纳米团簇的构效关系, 克服单一案例描述的局限性, 本文选取上述各应用领域中结构明确、性能数据完整的代表性团簇, 对其光学与催化性能进行横向对比, 并深入分析导致性能差异的结构根源, 如表 2 所示。

Table 2. Performance comparison of representative Ag-based nanoclusters
表 2. 代表性 Ag 基纳米团簇的性能对比

团簇	结构特点	性能指标	性能数据
Ag ₁₁	无模板	发射峰位	660 nm
Ag ₁₅	S ²⁻ 模板	发射峰位	716 nm
Ag ₂₂	Ag ₁₀ 畸变内核	发光增强	晶态较无定形态增强 12 倍
Au ₇ Ag ₆ -1	对称 M ₁₃ 核	ORR 起始电位	0.77 V
Au ₇ Ag ₆ -0	不对称 M ₁₃ 核	ORR 起始电位	0.79 V
Ag ₂₀ Cu ₁₀	Cu 掺杂	CO 法拉第效率	70.8%
Ag ₂₆	Ag ₁₈ 层状核	析氢速率	2006 μmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹

从典型团簇的性能对比可以看出，在双齿膦-巯基-无机离子共配体系中，无机阴离子模板可通过电荷转移作用减小 HOMO-LUMO 能隙、调控发光波长，聚集态结构与非共价相互作用能够显著抑制非辐射跃迁、提升发光效率，金属核对称性破缺与适宜的合金化程度有助于优化中间体吸附、提高电催化活性与选择性，而三元配体构筑的多重保护网络则可有效增强团簇在催化过程中的稳定性。总体来看，无机离子模板效应、聚集态结构、金属核对称性及合金化程度是影响该类团簇光学与催化性能的关键结构因素，目前相关研究仍以单个团簇的结构与性能报道为主，系统性的定量构效关系仍有待进一步建立。

5. 总结与展望

双齿膦-巯基与无机离子三元共配策略，为原子精确 Ag 基纳米团簇的结构精准调控、稳定性提升与功能拓展提供了重要途径，相关团簇在发光、电催化、光催化等领域展现出良好的应用潜力。但目前该领域整体仍处于初步探索阶段，已报道团簇结构类型有限、合金体系种类偏少，配体协同机制与构效关系尚不明确，可控合成与实用化仍面临关键挑战。面向学科前沿与应用需求，亟待解决以下核心科学问题：一是如何建立配体协同导向的定量合成规律，实现三元共配 Ag 基纳米团簇的程序化、可预测制备；二是催化反应条件下配体层动态演化行为如何影响团簇活性与稳定性；三是如何通过原子级界面耦合，构筑多功能团簇基杂化材料；四是如何阐明 Ag-Au/Ag-Cu 合金化与三元配体的协同机制，在原子水平精准调控催化选择性(如 CO₂RR 中 CO 与甲酸/CH₄ 的分流)。未来研究应聚焦上述问题，在可控合成、动态机制、界面组装与功能优化上实现突破，推动该类团簇从基础研究走向能源催化、生物传感、光电子器件等领域的实际应用。

参考文献

- [1] Yao, Q., Zhu, M., Yang, Z., Song, X., Yuan, X., Zhang, Z., *et al.* (2024) Molecule-Like Synthesis of Ligand-Protected Metal Nanoclusters. *Nature Reviews Materials*, **10**, 89-108. <https://doi.org/10.1038/s41578-024-00741-7>
- [2] Matus, M.F. and Häkkinen, H. (2023) Understanding Ligand-Protected Noble Metal Nanoclusters at Work. *Nature Reviews Materials*, **8**, 372-389. <https://doi.org/10.1038/s41578-023-00537-1>
- [3] Goswami, T., Bheemaraju, A., Sharma, A.K. and Bhandari, S. (2021) Perylenetetracarboxylic Acid-Incorporated Silver Nanocluster for Cost-Effective Visible-Light-Driven Photocatalysis and Catalytic Reduction. *Colloid and Polymer Science*, **299**, 925-936. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04813-w>
- [4] González-Rosell, A. and Copp, S.M. (2024) An Atom-Precise Understanding of DNA-Stabilized Silver Nanoclusters. *Accounts of Chemical Research*, **57**, 2117-2129. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00256>
- [5] Ding, X., Zhang, C., Shi, L., Wang, J., Yang, X., Zhang, L., *et al.* (2024) Synergistic Coordination of Diphosphine with Primary and Tertiary Phosphorus Centers: Ultrastable Icosidodecahedral Ag₃₀ Nanoclusters with Metallic Aromaticity. *Science Advances*, **10**, eads0728. <https://doi.org/10.1126/sciadv.ads0728>

- [6] Zhang, S., Liu, R., Zhang, X., Feng, L., Xue, Q., Gao, Z., *et al.* (2021) Core Engineering of Paired Core-Shell Silver Nanoclusters. *Science China Chemistry*, **64**, 2118-2124. <https://doi.org/10.1007/s11426-021-1060-3>
- [7] Xu, C., Yuan, Q., Wei, X., Li, H., Shen, H., Kang, X., *et al.* (2022) Surface Environment Complication Makes Ag₂₉ Nanoclusters More Robust and Leads to Their Unique Packing in the Supracrystal Lattice. *Chemical Science*, **13**, 1382-1389. <https://doi.org/10.1039/d1sc06002c>
- [8] Anson, C.E., Eichhöfer, A., Issac, I., Fenske, D., Fuhr, O., Sevillano, P., *et al.* (2008) Synthesis and Crystal Structures of the Ligand-Stabilized Silver Chalcogenide Clusters [Ag₁₅₄Se₇₇(dppxy)₁₈], [Ag₃₂₀(StBu)₆₀S₁₃₀(dppp)₁₂], [Ag₃₅₂S₁₂₈(StC₅H₁₁)₉₆], and [Ag₄₉₀S₁₈₈(StC₅H₁₁)₁₁₄]. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 1326-1331. <https://doi.org/10.1002/anie.200704249>
- [9] Zhang, S., Alkan, F., Su, H., Aikens, C.M., Tung, C. and Sun, D. (2019) [Ag₄₈(C≡C'Bu)₂₀(CrO₄)₇]: An Atomically Precise Silver Nanocluster Co-Protected by Inorganic and Organic Ligands. *Journal of the American Chemical Society*, **141**, 4460-4467. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00703>
- [10] Wang, Q., Lin, Y. and Liu, K. (2015) Role of Anions Associated with the Formation and Properties of Silver Clusters. *Accounts of Chemical Research*, **48**, 1570-1579. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00007>
- [11] Villalba, F. and Albéniz, A.C. (2025) Understanding the Ligand Influence in the Multistep Reaction of Diazoalkanes with Palladium Complexes Leading to Carbene-Aryl Coupling. *Organometallics*, **44**, 394-402. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.4c00439>
- [12] Hilliard, J.S., Murray, D.J., Saha, A., Goldberger, J.E. and Wade, C.R. (2025) MoF-Supported Diphosphine Ligands for Iridium-Catalyzed C-H Borylation of Arenes. *Inorganic Chemistry*, **64**, 7127-7136. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c00523>
- [13] Bhowmik, M.L., Al Mamun, M.A., Nesterov, V.N., Sarker, J.C., Kabir, S.E. and Hogarth, G. (2025) Cyclic Metallophosphines via an Unexpected Series of Metal-Mediated P-C and C-C Bond Rearrangements. *Inorganic Chemistry*, **64**, 19520-19524. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c03677>
- [14] Beliaeva, M., Belyaev, A., Korhonen, H., Mrózek, O., Jänis, J., Steffen, A., *et al.* (2026) Acid-Base Interactions in Luminescent Silver(I) and Gold(I) Complexes with Phosphine-Phosphinate/Phosphinite Ligands. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **13**, 511-524. <https://doi.org/10.1039/d5qi01622c>
- [15] Zhang, S., Li, H., Appel, A.M., Hall, M.B. and Bullock, R.M. (2020) Controlling P-C/C-H Bond Cleavage in Nickel Bis(diphosphine) Complexes: Reactivity Scope, Mechanism, and Computations. *Organometallics*, **39**, 3306-3314. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00388>
- [16] Fei, W., Tao, Y., Qiao, Y., Tang, S.Y. and Li, M.B. (2023) Structural Modification and Performance Regulation of Atomically Precise Metal Nanoclusters by Phosphine. *Polyoxometalates*, **2**, Article 9140043. <https://doi.org/10.26599/pom.2023.9140043>
- [17] Duan, G., Han, J., Yang, B., Xie, Y. and Lu, X. (2020) Oxometalate and Phosphine Ligand Co-Protected Silver Nanoclusters: Ag₂₈(dppb)₆(MO₄)₄ and Ag₃₂(dppb)₁₂(MO₄)₄(NO₃)₄. *Nanoscale*, **12**, 1617-1622. <https://doi.org/10.1039/c9nr07779k>
- [18] Marchioni, M., Battocchio, C., Joly, Y., Gateau, C., Nappini, S., Pis, I., *et al.* (2020) Thiolate-Capped Silver Nanoparticles: Discerning Direct Grafting from Sulfidation at the Metal-Ligand Interface by Interrogating the Sulfur Atom. *The Journal of Physical Chemistry C*, **124**, 13467-13478. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c03388>
- [19] Tian, Z., Song, C., Wang, C., Xu, H. and Guan, Q. (2020) Structures and Properties of [Ag(Ag₂S)_n]⁺ Clusters with N = 1 - 9: A Density Functional Theory Study. *Journal of Nanoparticle Research*, **22**, Article No. 161. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04880-0>
- [20] Ma, Z., Ren, Z., Dong, X. and Pan, F. (2025) Thiolated Disc Nanoclusters with Pseudo-6-Fold Symmetry. *Inorganic Chemistry*, **64**, 11370-11379. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c05540>
- [21] Huang, R., Dong, X., Yan, B., Du, X., Wei, D., Zang, S., *et al.* (2018) Tandem Silver Cluster Isomerism and Mixed Linkers to Modulate the Photoluminescence of Cluster-Assembled Materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **57**, 8560-8566. <https://doi.org/10.1002/anie.201804059>
- [22] Biswas, S., Das, S. and Negishi, Y. (2023) Progress and Prospects in the Design of Functional Atomically-Precise Ag(I)-Thiolate Nanoclusters and Their Assembly Approaches. *Coordination Chemistry Reviews*, **492**, 215255. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215255>
- [23] Wang, Y. and Bürgi, T. (2021) Ligand Exchange Reactions on Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. *Nanoscale Advances*, **3**, 2710-2727. <https://doi.org/10.1039/d1na00178g>
- [24] Chen, Y., Bian, G., Wu, Z. and Tang, Q. (2025) Revealing the Exchange Kinetics of Thiol-Capped Au₂₅ Nanoclusters with Alkynyl Ligands. *Chemical Science*, **16**, 18748-18765. <https://doi.org/10.1039/d5sc04701c>
- [25] Kumar, P., Khirid, S., Jangid, D.K., Nishad, C.S., Chauhan, P., Kumari, P., *et al.* (2024) Dithiophosphonate-Protected Eight-Electron Superatomic Ag₂₁ Nanocluster: Synthesis, Isomerism, Luminescence, and Catalytic Activity. *Inorganic*

- Chemistry*, **63**, 13724-13737. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c02062>
- [26] Horita, Y., Ishimi, M. and Negishi, Y. (2023) Anion-Templated Silver Nanoclusters: Precise Synthesis and Geometric Structure. *Science and Technology of Advanced Materials*, **24**, Article ID: 2203832. <https://doi.org/10.1080/14686996.2023.2203832>
- [27] Bowmaker, G.A., Effendy, Nitiatmodjo, M., Skelton, B.W. and White, A.H. (2005) Syntheses and Structures of Some Adducts of Silver(I) Oxyanion Salts with Some 2-N,O-Donor-Substituted Pyridine Bases. *Inorganica Chimica Acta*, **358**, 4327-4341. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2005.04.002>
- [28] Ge, R., Li, X. and Zheng, S. (2021) Recent Advances in Polyoxometalate-Templated High-Nuclear Silver Clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, **435**, Article ID: 213787. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213787>
- [29] Li, Y., Liu, Z., Liu, W., Yuan, Z., Yang, P., Xu, J., *et al.* (2025) Halide-Directed Ligand Engineering Enables Expedient, Controlled and Divergent Syntheses of Diphosphine-Protected Au Nanoclusters. *Small*, **21**, Article ID: 2500189. <https://doi.org/10.1002/sml.202500189>
- [30] Du, Y., Sheng, H., Astruc, D. and Zhu, M. (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>
- [31] Shen, Y., Zhao, P., Jin, J., Han, J., Liu, C., Liu, Z., *et al.* (2021) A Comparative Study of $[\text{Ag}_{11}(\text{PrS})_9(\text{dppb})_3]^{2+}$ and $[\text{Ag}_{15}\text{S}(\text{BuS})_{12}(\text{dppb})_3]^+$: Templating Effect on Structure and Photoluminescence. *Dalton Transactions*, **50**, 10561-10566. <https://doi.org/10.1039/d1dt01111a>
- [32] Xia, Y., Fang, J., Xia, X., Liu, Z., Xie, Y. and Lu, X. (2022) Silver Clusters Coprotected by Different Diphosphine and Thiol Ligands. *Crystal Growth & Design*, **22**, 5658-5665. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00744>
- [33] Zhou, M., Li, K., Pei, Y., Jin, S. and Zhu, M. (2023) Effect of Specific Heavy Doping of Silver Atoms into the Icosahedral Au_{13} on Electronic Structure and Catalytic Performance. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, **14**, 11715-11724. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c02884>
- [34] Ma, A., Li, Y., Zuo, Y., Zhang, S., Wang, Y., Ren, Y., *et al.* (2025) Atomic-Level Insights into the Synergistic Effect between Ligands on Electrochemical CO_2 Reduction: Based on Au_7Ag_8 Series Nanoclusters. *Rare Metals*, **44**, 4691-4700. <https://doi.org/10.1007/s12598-025-03267-1>
- [35] Wang, S., Tan, Y., Li, T., Zhou, Q., Li, P., Yang, S., *et al.* (2022) Insight into the Role of Copper in the Transformation of a $[\text{Ag}_{25}(\text{2,5-DMBT})_{16}(\text{DPPF})_3]^+$ Nanocluster: Doping or Oxidation. *Inorganic Chemistry*, **61**, 18450-18457. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02655>
- [36] Zhang, W., Liu, Z., Song, K., Aikens, C.M., Zhang, S., Wang, Z., *et al.* (2020) A 34-Electron Superatom Ag_{78} Cluster with Regioselective Ternary Ligands Shells and Its 2D Rhombic Superlattice Assembly. *Angewandte Chemie International Edition*, **60**, 4231-4237. <https://doi.org/10.1002/anie.202013681>
- [37] Jing, M., Kuang, K., Fang, C., Zhou, C., Li, Z., Chen, S., *et al.* (2024) Structure-Dependent Photoluminescence and Chemiluminescence Emission Enhancement in Ag_{25} Nanoclusters. *Advanced Optical Materials*, **12**, Article ID: 2400940. <https://doi.org/10.1002/adom.202400940>
- [38] Liu, J., Fang, C., Kuang, K., Zhou, C., Li, Z., Ma, W., *et al.* (2025) Anions- and Solvents-Triggered Reversible Interconversion in Silver Nanocluster and Their Assembly. *Inorganic Chemistry*, **64**, 23157-23165. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5c03082>
- [39] Bestgen, S., Fuhr, O., Breitung, B., Kiran Chakravadhanula, V.S., Guthausen, G., Hennrich, F., Yu, W., *et al.* (2017) $[\text{Ag}_{115}\text{S}_{34}(\text{SCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Bu})_{47}(\text{dpph})_6]$: Synthesis, Crystal Structure and NMR Investigations of a Soluble Silver Chalcogenide Nanocluster. *Chemical Science*, **8**, 2235-2240. <https://doi.org/10.1039/c6sc04578b>
- [40] Ma, X., He, S., Li, Q., Li, Q., Chai, J., Ma, W., *et al.* (2023) Motif-to-Core Nucleation in a Decahedral Evolution Pattern. *Inorganic Chemistry*, **62**, 15680-15687. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02467>
- [41] Li, X., Su, H., Zhou, R., Feng, S., Tan, Y., Wang, X., *et al.* (2016) General Assembly of Twisted Trigonal-Prismatic Nonanuclear Silver(I) Clusters. *Chemistry—A European Journal*, **22**, 3019-3028. <https://doi.org/10.1002/chem.201504799>
- [42] Liang, X., Li, Y., Wang, Z., Zhang, S., Liu, Y., Cao, Z., *et al.* (2021) Revealing the Chirality Origin and Homochirality Crystallization of Ag_{14} Nanocluster at the Molecular Level. *Nature Communications*, **12**, Article No. 4966. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25275-2>
- [43] Zou, X., Jin, S., Du, W., Li, Y., Li, P., Wang, S., *et al.* (2017) Multi-Ligand-Directed Synthesis of Chiral Silver Nanoclusters. *Nanoscale*, **9**, 16800-16805. <https://doi.org/10.1039/c7nr06338e>
- [44] Zou, X., Jin, S., Wei, X., Li, X., Zhou, M., Wang, S., *et al.* (2020) Overall Structures of Two Metal Nanoclusters: Chloride as a Bridge Fills the Space between the Metal Core and the Metal Shell. *Inorganic Chemistry*, **59**, 11905-11909. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01638>
- [45] Zhou, C., Pan, P., Wei, X., Lin, Z., Chen, C., Kang, X., *et al.* (2022) Horizontal Expansion of Biicosahedral M_{13} -Based

- Nanoclusters: Resolving Decades-Long Questions. *Nanoscale Horizons*, **7**, 1397-1403. <https://doi.org/10.1039/d2nh00321j>
- [46] Zhou, M., Li, K., Wang, P., Zhou, H., Jin, S., Pei, Y., *et al.* (2023) Overall Structure of Au₁₂Ag₆₀(S-c-C₆H₁₁)₃₁Br₉(dppp)₆: Achieving a Stronger Assembly of Icosahedral M₁₃ Units. *Nanoscale*, **15**, 2633-2641. <https://doi.org/10.1039/d2nr06613k>
- [47] Deng, H., Li, X., Yan, X., Jin, S., *et al.* (2022) Regulation of Surface Structure of [Au₉Ag₁₂(SAdm)₄(Dppm)₆Cl₆](SbF₆)₃ Nanocluster via Alloying. *Frontiers in Chemistry*, **9**, Article 793339. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.793339>
- [48] Li, X., Wang, Z., Su, H., Feng, S., Kurmoo, M., Tung, C., *et al.* (2017) Anion-Templated Nanosized Silver Clusters Protected by Mixed Thiolate and Diphosphine. *Nanoscale*, **9**, 3601-3608. <https://doi.org/10.1039/c6nr09632h>
- [49] Khatun, E., Bodiuzzaman, M., Sugi, K.S., Chakraborty, P., Paramasivam, G., Dar, W.A., *et al.* (2019) Confining an Ag₁₀ Core in an Ag₁₂ Shell: A Four-Electron Superatom with Enhanced Photoluminescence upon Crystallization. *ACS Nano*, **13**, 5753-5759. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01189>
- [50] Wang, Y., Xiong, L., Cheng, Q., Hu, D., Jin, S. and Zhu, M. (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>
- [51] Deng, G., Yoo, S., Liu, X., Shim, J., Bootharaju, M.S. and Hyeon, T. (2025) Atomically Precise Ag₂₆ Nanocluster with a Layered Core: Synthesis, Total Structure and Photocatalysis. *Nano Research*, **18**, Article ID: 94907950. <https://doi.org/10.26599/nr.2025.94907950>