

原子精确的银纳米团簇在光催化中的研究进展

丁宛廷

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22日; 录用日期: 2026年5月15日; 发布日期: 2026年5月26日

摘要

金属纳米团簇因组成明确、结构可解析及电子能级离散等特征, 在光催化领域展现出独特优势。近年来, Ag NCs在光催化CO₂还原、析氢、有机转化及污染物降解等反应中取得了显著进展。本文系统综述了原子精确Ag NCs的结构特征、光物理化学性质及其在光催化中的研究进展, 重点阐述其由金属核与表面配体构成的原子精确结构及由此产生的量子尺寸效应, 分析其在光吸收、载流子分离与迁移以及表面催化反应中的独特优势。在此基础上, 归纳了配体调控、异原子掺杂、复合结构构建、界面调控及稳定化设计等性能优化策略, 并讨论了Ag NCs在光催化过程中的稳定性问题及相应的稳定化方法。进一步地, 本文详细总结了其在光催化CO₂还原、析氢、有机转化及污染物降解等反应中的应用现状, 结合典型实例分析其构效关系与作用机制。最后, 本文讨论了当前该领域在结构稳定性、可见光利用效率、电荷传输机制及实际应用方面面临的挑战, 并对未来发展方向进行了展望。

关键词

Ag NCs, 光催化, CO₂还原, 析氢, 有机转化

Research Progress on Atomically Precise Silver-Based Nanoclusters for Photocatalysis

Wanting Ding

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

Received: April 22, 2026; accepted: May 15, 2026; published: May 26, 2026

Abstract

Metal nanoclusters have exhibited unique advantages in photocatalysis owing to their well-defined compositions, structurally resolvable architectures, and discrete electronic energy levels. In recent

years, silver-based nanoclusters have achieved remarkable progress in photocatalytic carbon dioxide reduction, hydrogen evolution, organic transformation, and pollutant degradation. This review systematically summarizes the structural characteristics, photophysical and photochemical properties, and recent advances in the photocatalytic applications of atomically precise silver-based nanoclusters. Particular emphasis is placed on their atomically precise structures composed of metal cores and surface ligands, as well as the resulting quantum size effects, and on their unique advantages in light absorption, charge separation and transfer, and surface catalytic reactions. On this basis, various performance optimization strategies, including ligand engineering, heteroatom doping, construction of composite structures, interfacial regulation, and stabilization design, are comprehensively discussed, together with the stability issues of silver-based nanoclusters during photocatalytic processes and the corresponding stabilization approaches. Furthermore, this review provides a detailed overview of their current applications in photocatalytic carbon dioxide reduction, hydrogen evolution, organic transformation, and pollutant degradation, with representative examples used to elucidate the structure-activity relationships and underlying mechanisms. Finally, the current challenges in this field, including insufficient structural stability, limited visible-light utilization efficiency, unclear charge-transfer mechanisms, and restricted practical applicability, are discussed, and future perspectives are proposed.

Keywords

Silver-Based Nanoclusters, Photocatalysis, Carbon Dioxide Reduction, Hydrogen Evolution, Organic Transformation

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

随着能源危机和环境问题日益突出, 开发高效、绿色的能源转化与污染治理技术已成为研究热点[1][2]。光催化技术能够直接利用太阳能驱动 CO₂ 还原、光解水制氢、氮气还原和有机污染物降解等反应, 在清洁能源转化和环境修复领域具有重要的应用前景[2][3]。然而, 传统光催化材料普遍存在光吸收范围有限、载流子分离效率低、活性位点不明确及反应选择性不足等问题, 限制了其进一步发展[3][4]。原子精确金属纳米团簇(Metal nanoclusters, MNCs)具有明确的组成、可解析的几何结构和离散电子能级, 表现出显著的量子尺寸效应和类分子特性。这使其在光吸收、能级调控、电荷转移和催化反应等方面具有独特优势, 同时也为揭示催化机理和建立结构-性能关系提供了理想模型[5][6]。

在众多金属纳米团簇中, 金基纳米团簇具有较高的稳定性和较成熟的研究基础[5][7], 铜基纳米团簇具有成本低和反应活性较强等特点, 但也存在易氧化、稳定性不足等问题[8]。相比之下, 银基纳米团簇(Silver-based nanoclusters, Ag NCs)因结构多样、电子性质可调、原子利用率高及良好的光学响应特性而受到广泛关注[7][9]。尤其是在复合光催化体系中, Ag NCs 不仅可作为独立活性单元, 还可根据体系组成和能级匹配关系充当光敏剂、助催化剂、电子传输介体或表面反应位点, 从而影响光生载流子分离迁移及表面反应过程[9][10]。近年来, 随着精准合成和结构表征技术的发展, Ag NCs 在光催化 CO₂ 还原、光催化析氢和有机氧化等反应中表现出良好的催化性能[11][12]。此外, 其组成、尺寸及表面配体可在原子尺度上精准调控, 为性能优化和构效关系研究奠定了基础[13]。因此, 系统总结 Ag NCs 在光催化领域的研究进展, 对于发展新型高效光催化材料具有重要意义。

2. Ag NCs 的结构特征及光催化优势

Ag NCs 通常由银原子构成的金属核和表面配体组成,是介于单原子配合物与传统金属纳米颗粒之间的一类特殊材料[14] [15]。与传统银纳米材料相比,Ag NCs 具有明显的量子尺寸效应,表现出离散电子能级和类分子电子结构,其能级分布可随团簇尺寸、金属组成及配体环境变化而调节[15]。这种特征使其在光吸收、氧化还原性质以及光生载流子的分离和迁移过程中展现出独特优势。Ag NCs 的另一突出特点是结构与表面可设计性强。其原子排列和表面配位环境相对明确,有利于识别活性位点并研究反应中间体的吸附和转化行为。通过调控配体种类、引入异原子或构筑复合结构,可进一步优化团簇电子结构、活性位点暴露程度及界面电荷转移过程[10] [16]。因此,Ag NCs 既是高潜力光催化剂,也是研究催化机理的重要模型体系。基于结构可控、电子态可调和界面易优化等优势,Ag NCs 已在光催化 CO₂ 还原、析氢及有机转化等反应中展现出良好的应用前景[17]-[19]。围绕尺寸、组成、配体及界面的精准调控,已成为提升其光催化活性和选择性的关键。

3. Ag NCs 在光催化中的稳定性问题与稳定化策略

除活性和选择性外,稳定性也是评价 Ag NCs 光催化性能的重要指标[6] [7]。尽管其原子精确结构有利于构效关系研究和性能调控,但在持续光照、氧化还原循环及复杂反应环境下,Ag NCs 仍易发生结构演变甚至失活[9] [20]。其失活过程通常包括配体脱附、团簇聚集、价态变化及界面失稳。反应条件下,表面配体可能发生断裂、氧化或解离,导致银原子暴露并引发表面重构。同时,由于团簇表面能较高,Ag NCs 易发生碰撞、烧结和聚集,逐渐转变为更大的银纳米颗粒,从而破坏其原子精确结构[21] [22]。此外,在光催化过程中,银还可能发生 Ag(0)/Ag(I)转化,并伴随局部氧化还原过程引起结构异构或不可逆重排[23]。在复合体系中,若 Ag NCs 与半导体、金属有机框架(Metal-organic frameworks, MOFs)或多金属氧酸盐(Polyoxometalates, POMs)之间界面结合不牢固,或能级匹配不合理,还可能导致团簇迁移、流失以及电荷传输受阻[18]。针对上述问题,目前主要通过配体工程、物理限域、合金化以及载体耦合与界面强化等策略提高其稳定性[6] [18]。配体工程可增强配体与银核之间的相互作用,物理限域可借助 MOFs 或 POMs 抑制团簇迁移和粒径长大,合金化有助于调节内部成键和电子结构,从而提高骨架稳定性,界面强化则有助于稳定异质结结构,并减缓光腐蚀及组分流失[6] [24]。总体而言,未来应通过多策略协同设计,在高活性、高选择性与长期稳定运行之间实现更优平衡。

4. Ag NCs 在光催化反应中的应用与性能调控

基于原子精确结构、离散能级及可调表面配位环境,Ag NCs 在光催化 CO₂ 还原、析氢、有机转化和污染物降解等领域展现出广阔的应用前景[6] [13]。不同反应体系对催化剂的光吸收能力、能带匹配关系、电荷分离效率及表面反应位点具有不同要求,因此 Ag NCs 在其中所承担的功能并不相同[17] [18]。总体而言,在还原型反应如 CO₂ 还原和析氢中,Ag NCs 通常主要表现为电子调控中心、助催化剂或反应位点载体。而在有机转化与污染物降解中,其作用则更多体现为底物活化单元、反应路径调控组分以及光响应增强中心[25]。尤其在复合体系中,Ag NCs 可进一步作为光敏剂、界面电子调控组分、电子传输介体或表面催化中心参与反应,并通过影响光生载流子迁移、界面中间体转化及活性物种生成过程,决定整体催化机理及性能表现[18] [26]。

4.1. 光催化 CO₂ 还原

光催化 CO₂ 还原被认为是实现温室气体资源化利用和太阳能化学转化的重要途径,可将 CO₂ 转化为 CO、HCOOH、CH₄ 等高附加值产物[27] [28]。然而,CO₂ 分子具有较高的热力学稳定性和动力学惰性,

其活化过程困难。该反应通常涉及复杂的多电子/多质子耦合转移及多中间体竞争演化, 容易导致反应动力学迟缓 and 产物选择性不足[6] [27]。此外, 在实际光催化体系中, 光生载流子快速复合、界面电子传输效率偏低及析氢副反应竞争等问题也进一步限制了 CO₂ 还原效率[27] [29]。因此, 开发兼具高效 CO₂ 吸附活化能力、优异电荷分离性能和良好产物选择性的催化体系, 是该领域的核心问题。近年来, Ag NCs 凭借原子精确结构、明确表面位点及可调电子性质, 在解决上述关键难题方面展现出独特潜力。

4.1.1. CO₂ 吸附活化与选择性调控

针对 CO₂ 分子难以活化以及产物选择性较差的问题, 研究者首先利用 Ag NCs 原子精确结构和明确表面位点的特点, 从反应物吸附、中间体稳定和反应路径调控等方面进行优化。与传统银纳米材料相比, Ag NCs 具有更为明确的几何结构和表面配位模式, 可在原子尺度上调控银位点的电子态及吸附行为, 从而有利于 CO₂ 分子的初始活化及关键中间体的稳定[6]。同时, 由于其表面活性位点类型相对清晰, 不同中间体在团簇表面的吸附构型和演化路径更易被识别和调控, 因此在产物选择性控制方面展现出明显优势。例如, Xiong 等人[30]以 Ag₂₅ 团簇为模型催化剂, 在 CO₂ 光还原中实现了接近 100% 的 CH₄ 选择性, 表明原子精确银团簇可有效促进深度多电子还原过程。该结果表明, 通过精细调控团簇表面结构和局域电子环境, 可在一定程度上缓解 CO₂ 活化困难和反应路径不易控制的问题, 从而实现目标产物的定向生成。

4.1.2. 复合结构与界面工程

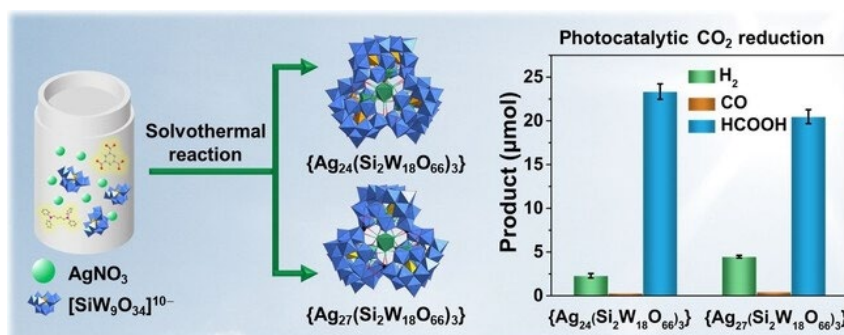


Figure 1. Ag₂₄ nanoclusters for photocatalytic CO₂ reduction [26]

图 1. Ag₂₄ 纳米团簇用于光催化 CO₂ 还原[26]

除 CO₂ 吸附活化和产物选择性调控外, 光生载流子复合快和界面电子传输效率低也是限制 CO₂ 光还原性能的重要因素[29]。因此, 构建复合结构并优化界面电荷传输已成为提升催化效率的重要策略。在此类体系中, Ag NCs 不仅可作为电子积累中心、助催化剂和活性位点载体, 促进电子在界面富集与转移、延长载流子寿命, 还可通过表面银位点参与 CO₂ 吸附、活化及中间体转化, 从而协同优化电荷动力学与表面反应动力学[27] (图 1)。在 Ag₄₄/CdS 纳米棒复合体系中, CdS 负责光吸收并产生光生电子 - 空穴对, Ag₄₄ 则作为电子积累中心和表面助催化位点, 促进界面电荷分离并抑制复合。富集于 Ag₄₄ 表面的电子进一步参与 CO₂ 吸附和还原, 从而实现活性与选择性的同步提升[29]。由此可见, 复合结构构建和界面工程优化能够有效改善电荷分离与电子传输, 并增强表面还原反应效率, 是提升 Ag NCs 基 CO₂ 光还原性能的重要途径。

4.2. 光催化析氢

光催化析氢是实现太阳能向氢能转化的重要途径, 但其效率通常受载流子复合严重、析氢动力学缓

慢以及催化剂结构稳定性不足等因素制约[24][31]。因此,开发结构明确、电子性质可调且稳定性良好的催化材料具有重要意义。Ag NCs 具有离散能级、可调电子结构、明确表面位点及良好的界面相容性,在光催化析氢体系中可发挥电子捕获与传输、助催化活性增强及界面调控等作用,从而促进载流子分离并提升析氢性能[15][25]。近年来,研究者围绕电子结构调控、异金属掺杂以及限域和载体耦合等策略开展了广泛研究,有效提升了 Ag NCs 基光催化析氢体系的活性与稳定性。

4.2.1. 限域和结构组装

Ag NCs 尺寸较小、表面能较高,在光照和反应条件下易发生结构重构、聚集或流失,从而影响其催化稳定性[6][18][24]。因此,常采用限域和载体耦合策略,以增强团簇结构稳定性并改善界面电荷传输。在这类复合体系中,Ag NCs 通常作为助催化中心、电子积累位点或析氢活性位点,而载体则提供空间限域、传输通道和稳定化环境。例如,吕红金教授团队[32]构建了原子精确 Ag NCs 的稳定二维手性组装结构,实现了由离散团簇向二维有序超结构的转变。该研究表明,有序组装不仅能够增强团簇稳定性,还可构建有利于电子迁移的超结构网络,从而促进多活性位点之间的电子传输。进一步地,碗状多金属氧酸盐对 Ag NCs 的限域诱导效应表明,宿主-客体相互作用能够显著调节团簇构型和电子性质,进而影响其析氢性能[33]。

4.2.2. 合金化调控

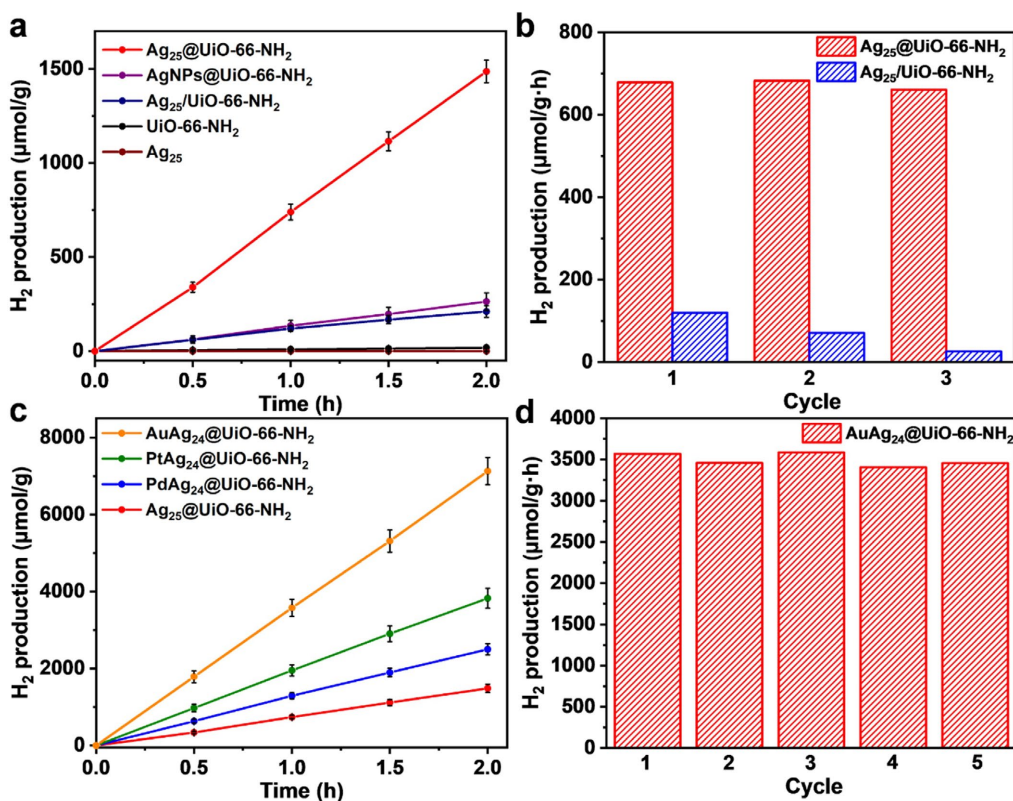


Figure 2. Photocatalytic performance evaluation of Ag₂₄M (M = Au, Ag, Pd, and Pt) nanoclusters confined in UiO-66-NH₂ [24]
图 2. Ag₂₄M (M = Au, Ag, Pd, Pt) 纳米团簇封装于 UiO-66-NH₂ 中的光催化性能测试 [24]

合金化策略是调控 Ag NCs 电子结构和表面活性位点的重要手段,可在原子尺度上改变局域电荷分布与反应中心性质,从而提高光催化析氢性能[31][34][35]。通过引入 Pt、Au、Cu 等异金属原子,可优化团簇的电子结构,促进光生载流子的分离与利用,并改善质子吸附、活化及产氢过程。例如, Du 等人

[31]将单个 Pt 原子引入银团簇中,构建了高效银基助催化体系。由于 Pt 位点有利于电子富集和质子还原,该体系表现出较高的光催化析氢活性。江海龙教授课题组[24]将异金属掺杂的 Ag_{25} 纳米团簇封装于 MOF 中用于光催化析氢。该体系通过掺杂调节团簇局域电子结构,并借助 MOF 的限域与载体作用提高团簇分散性和结构稳定性,从而有利于光生载流子的有效分离和界面反应进行。结果表明,电子结构调控与载体构筑相结合是提升 Ag NCs 析氢性能的有效途径(图 2)。综上,合金化策略可通过电子结构调控与活性中心构建的协同作用,为提升 Ag NCs 光催化析氢性能提供有效途径。

4.3. 光催化有机转化

光催化有机转化能够在温和条件下实现有机分子的活化与选择性转化,在绿色有机合成中具有重要意义[36]。与 CO_2 还原和析氢反应相比,有机转化更依赖于催化剂表面活性位点的精确调控、底物吸附构型的优化以及反应路径的选择性引导。Ag NCs 由于具有原子精确结构、可调电子性质和明确表面银位点,在有机小分子活化及多步反应调控中表现出独特优势[6] [7] [37]。

4.3.1. 底物活化

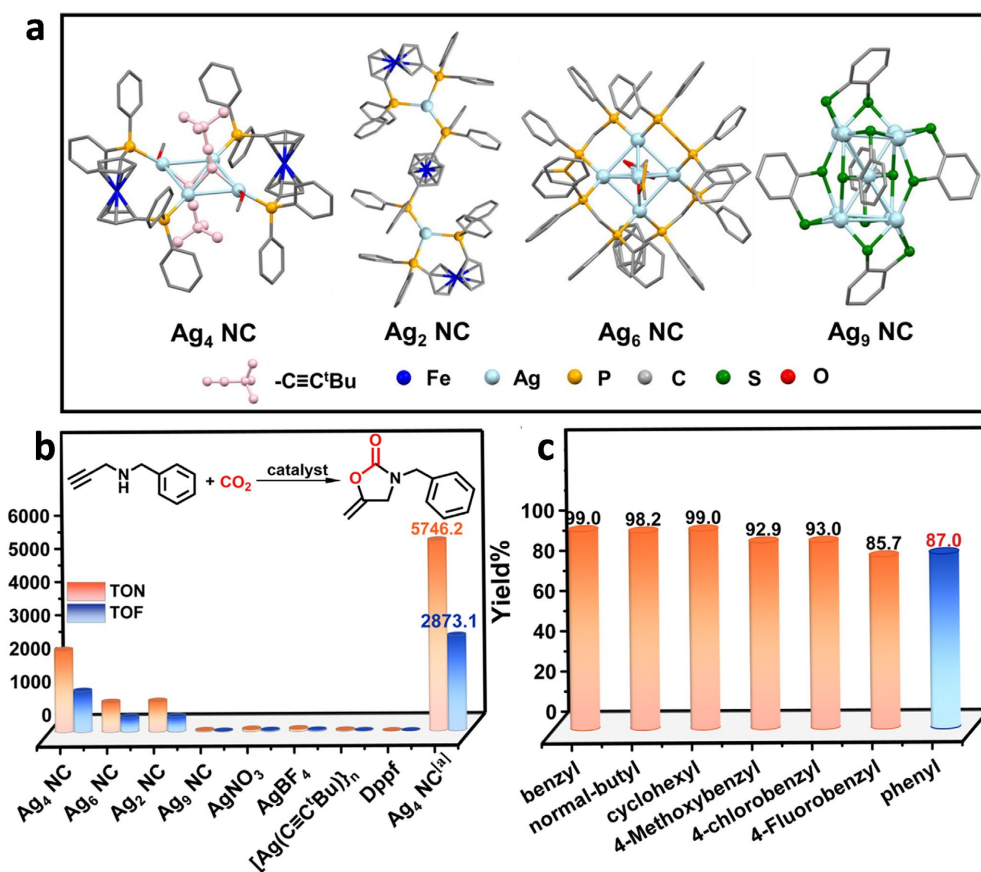


Figure 3. Structures, catalytic performance comparison, and substrate scope of Ag_n (n = 2, 4, 6, and 9) nanoclusters. (a) Overall structures of Ag_n (n = 2, 4, 6, and 9) nanoclusters; (b) Comparison of TON and TOF for the cyclization of propargylamines with CO₂ over different catalysts; (c) Substrate scope of the cyclization of various propargylamine substrates with CO₂ catalyzed by the Ag₄ nanocluster [38]

图 3. Ag_n (n = 2, 4, 6, 9) 纳米团簇的结构、催化性能比较及底物拓展。(a) Ag_n (n = 2, 4, 6, 9) 纳米团簇的整体结构; (b) 不同催化剂催化炔丙胺与 CO₂ 环化反应的 TON 和 TOF 比较; (c) Ag₄ 纳米团簇催化不同炔丙胺底物与 CO₂ 环化反应的底物适用范围[38]

有机转化涉及底物吸附、化学键活化、中间体稳定及产物脱附等多个过程，这些过程均与催化剂表面的局域结构和电子环境密切相关。Ag NCs 具有明确的原子排列和配位模式，可提供相对均一且可调的表面位点，有利于建立催化位点与反应活性、选择性之间的构效关系[6][37]。例如，Lin 等人[38]报道了原子精确 Ag₄ 纳米团簇在光驱动炔丙胺与 CO₂ 环化反应中的应用。结果表明，该团簇能够促进底物吸附、CO₂ 活化及环化中间体转化，从而实现目标产物的高效生成，体现了 Ag NCs 在多步有机转化中的位点调控优势(图 3)。

4.3.2. 表面配位环境调控

在有机转化体系中，配体不仅影响 Ag NCs 的结构稳定性，还可通过调节活性位点暴露程度、空间位阻及局域电子结构，进一步影响底物吸附方式和反应路径[37]。Guo 等人[39]发现，大位阻配体有利于诱导团簇表面形成更多未配位银位点，而这些位点通常具有更高的反应活性。该结果表明，通过调节表面配位环境，可以在保持团簇稳定性的同时增加可接近活性位点，从而提升催化性能。另一方面，姚燎原教授团队[40]报道，Ag NCs 在苯胺氧化偶联反应中表现出较高的催化活性，这与其表面银活性位点的暴露、局域电子结构特征以及良好的光响应能力密切相关。说明除位点数量外，表面配位环境对电子分布和反应过程的调控同样会显著影响催化表现(图 4)。Ag NCs 的表面配位环境能够同时调节活性位点可及性和表面电子性质，从而影响有机转化反应的活性与选择性。通过合理设计团簇表面配位结构，有望进一步实现催化性能的精准优化。

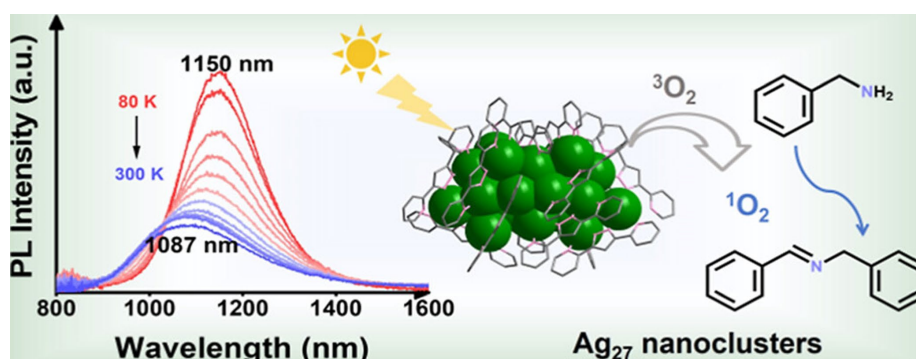


Figure 4. Ligand-protected Ag₂₇ nanoclusters for the oxidative coupling of benzylamine [40]
图 4. 配体保护的 Ag₂₇ 团簇用于苯胺氧化偶联反应[40]

4.4. 光催化污染物降解

光催化污染物降解以有机污染物的氧化分解和矿化为目标，其本质依赖于光生电子、空穴及活性氧物种的协同作用。不同于还原型反应，该过程更依赖催化剂对 O₂ 的活化能力、活性氧物种的生成效率以及界面电荷分离性能[3][41][42]。因此，Ag NCs 在该领域中的作用更多体现为界面电子调控、光响应增强和表面氧活化促进。

4.4.1. 活性氧物种生成

在污染物降解过程中，·O₂⁻和·OH 等活性氧物种通常是实现有机污染物深度氧化的关键。Ag NCs 可通过调节表面电子结构和局域电荷分布，促进氧分子的吸附与活化，并提高光生电子向吸附氧物种的转移效率，从而增强活性氧物种的生成能力[43]。此外，银物种具有良好的可见光响应特性，在特定体系中还可通过局域表面等离子体共振效应增强光吸收并提高有效载流子产率[3][41]。因此，Ag NCs 在污染物降解体系中可表现为光响应增强组分、电子传输介体和表面氧活化中心等多重角色。

4.4.2. 异质构建与界面调控

异质结构构建与界面工程是提升污染物降解性能的重要策略[25][31]。通过将 Ag NCs 或银物种与半导体材料复合，可构建紧密耦合的异质界面，促进电子-空穴分离并增强可见光响应。Shen 等人[44]构建了花状 Ag/Ag₆Si₂O₇/Bi₁₂O₁₇Cl₂ 等离子体 S-scheme 异质结光催化剂，其中金属 Ag 同时发挥等离子体光敏化和界面电子调控作用，显著提高了·OH 和 ·O₂ 等活性物种的生成效率，从而在抗生素污染物降解中表现出优异性能(图 5)。该研究表明，银物种可通过协同调控光吸收、载流子迁移和表面反应过程，有效提升污染物降解效率。

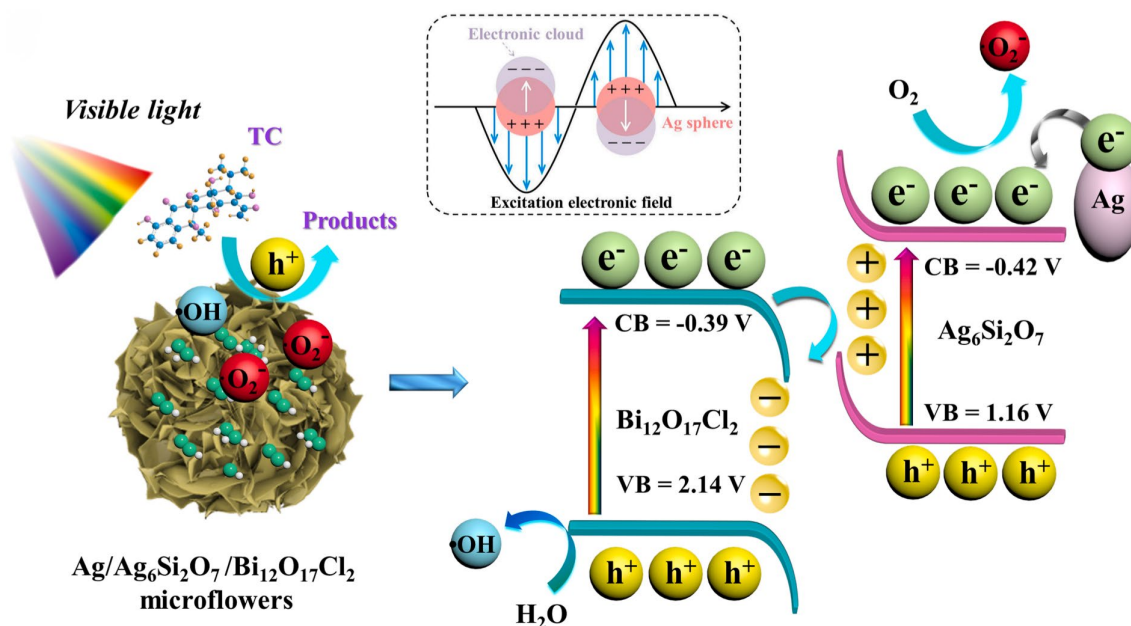


Figure 5. S-scheme mechanism of the Ag/Ag₆Si₂O₇/Bi₁₂O₁₇Cl₂ plasmonic heterojunction and schematic diagram of photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride [44]

图 5. Ag/Ag₆Si₂O₇/Bi₁₂O₁₇Cl₂ 等离子体异质结的 S-scheme 机制以及光催化降解盐酸四环素示意图[44]

4.5. 其他光催化反应

除上述反应外，Ag NCs 在光催化固氮、过氧化氢生成及选择性氧化等方面也表现出一定潜力[45]-[47]。这类反应通常涉及多电子转移，对催化剂的光吸收性能、电荷分离效率及表面活性位点有较高要求[45][46]。Ag NCs 具有结构明确、电子性质可调和表面原子利用率高等特点，在小分子吸附和活化方面具有一定优势[5][48]。不过，目前相关研究仍较有限，其反应机理及构效关系仍需进一步深入探讨。

5. 总结与展望

原子精确 Ag NCs 因组成明确、结构可调及表面活性高等优势，在光催化领域展现出良好的应用前景。其既可独立催化，也可与 TiO₂、MOFs 等构筑复合体系，显著提高 CO₂ 还原、析氢、有机转化及污染物降解等反应的催化性能。近年来，配体调控、异原子掺杂、合金化设计和界面工程等策略的发展，为性能提升提供了重要支撑。与 Au NCs 和 Cu NCs 相比，Ag NCs 在经济性、结构稳定性、可控合成及光学可调性之间表现出较好的平衡，因此在光催化中兼具研究价值与应用潜力。在复合体系中，Ag NCs 可作为光敏剂、助催化剂、电子传输介体或表面活性中心，进而影响光吸收、电荷分离迁移及表面反应过程。尽管如此，当前研究仍面临若干挑战：其一，结构稳定性仍有待提高，在光照或热扰动下易发生

配体脱附、结构重构与聚集失活；其二，可见光利用效率和载流子分离能力仍需进一步优化；其三，构效关系及反应机理研究尚不够深入，尤其是配体调控规律和大尺寸团簇电子结构等方面仍缺乏系统认识；其四，相关研究多集中于模型体系，距离实际应用仍存在一定差距。未来研究应重点围绕以下几个方面展开：首先，发展更加精准和普适的合成方法，实现 Ag NCs 的可控制备与规模化构筑；其次，结合原位表征与理论计算，深入揭示其在反应过程中的结构演化、电荷转移路径及真实活性位点；再次，通过配体工程、异原子掺杂和界面优化等策略，协同提升其稳定性、活性和选择性；最后，进一步明确 Ag NCs 在复合体系中的具体功能角色，推动其从模型催化体系走向实际应用。综上，原子精确 Ag NCs 为研究光催化构效关系和反应机理提供了理想平台，在太阳能转化与环境治理等领域具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, **238**, 37-38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>
- [2] Wang, Q. and Domen, K. (2019) Particulate Photocatalysts for Light-Driven Water Splitting: Mechanisms, Challenges, and Design Strategies. *Chemical Reviews*, **120**, 919-985. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00201>
- [3] Schneider, J., Matsuoka, M., Takeuchi, M., Zhang, J., Horiuchi, Y., Anpo, M., *et al.* (2014) Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. *Chemical Reviews*, **114**, 9919-9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [4] Low, J., Yu, J., Jaroniec, M., Wageh, S. and Al-Ghamdi, A.A. (2017) Heterojunction Photocatalysts. *Advanced Materials*, **29**, Article 1601694. <https://doi.org/10.1002/adma.201601694>
- [5] Jin, R. (2015) Atomically Precise Metal Nanoclusters: Stable Sizes and Optical Properties. *Nanoscale*, **7**, 1549-1565. <https://doi.org/10.1039/c4nr05794e>
- [6] Jin, R., Zeng, C., Zhou, M. and Chen, Y. (2016) Atomically Precise Colloidal Metal Nanoclusters and Nanoparticles: Fundamentals and Opportunities. *Chemical Reviews*, **116**, 10346-10413. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>
- [7] Chakraborty, I. and Pradeep, T. (2017) Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **117**, 8208-8271. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00769>
- [8] Liu, X. and Astruc, D. (2018) Atomically Precise Copper Nanoclusters and Their Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, **359**, 112-126. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.01.001>
- [9] Kang, X. and Zhu, M. (2019) Tailoring the Photoluminescence of Atomically Precise Nanoclusters. *Chemical Society Reviews*, **48**, 2422-2457. <https://doi.org/10.1039/c8cs00800k>
- [10] Yang, Z., Wang, Y., Zhang, R., Chen, T. and Xie, J. (2025) Precise Surface Engineering of Metal Nanoclusters: Ligand Programming for Functionality Design. *Advanced Materials*, **37**, e08578. <https://doi.org/10.1002/adma.202508578>
- [11] Du, X. and Jin, R. (2019) Atomically Precise Metal Nanoclusters for Catalysis. *ACS Nano*, **13**, 7383-7387. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.9b04533>
- [12] González-Rodríguez, J., Fernández, L., Bava, Y.B., Buceta, D., Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M.A., *et al.* (2019) Enhanced Photocatalytic Activity of Semiconductor Nanocomposites Doped with Ag Nanoclusters under UV and Visible Light. *Catalysts*, **10**, Article 31. <https://doi.org/10.3390/catal10010031>
- [13] Alam, N., Das, A.K., Chandrashekar, P., Baidya, P. and Mandal, S. (2024) Recent Progress in Atomically Precise Silver Nanocluster-Assembled Materials. *Nanoscale*, **16**, 10087-10107. <https://doi.org/10.1039/d4nr01411a>
- [14] Khlebtsov, N.G., Dykman, L.A. and Khlebtsov, B.N. (2022) Synthesis and Plasmonic Tuning of Gold and Gold-Silver Nanoparticles. *Russian Chemical Reviews*, **91**, RCR5058. <https://doi.org/10.57634/rcr5058>
- [15] Xie, Y., Shen, Y., Duan, G., Han, J., Zhang, L. and Lu, X. (2020) Silver Nanoclusters: Synthesis, Structures and Photoluminescence. *Materials Chemistry Frontiers*, **4**, 2205-2222. <https://doi.org/10.1039/d0qm00117a>
- [16] Li, G., Abroshan, H., Liu, C., Zhuo, S., Li, Z., Xie, Y., *et al.* (2016) Tailoring the Electronic and Catalytic Properties of Au₂₅ Nanoclusters via Ligand Engineering. *ACS Nano*, **10**, 7998-8005. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b03964>
- [17] Du, Y., Li, C., Dai, Y., Yin, H. and Zhu, M. (2024) Recent Progress in Atomically Precise Metal Nanoclusters for Photocatalytic Application. *Nanoscale Horizons*, **9**, 1262-1278. <https://doi.org/10.1039/d4nh00197d>
- [18] Liang, H., Liu, B., Tang, B., Zhu, S., Li, S., Ge, X., *et al.* (2022) Atomically Precise Metal Nanocluster-Mediated Photocatalysis. *ACS Catalysis*, **12**, 4216-4226. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c00841>
- [19] Mathew, M.S., Krishnan, G., Mathews, A.A., Sunil, K., Mathew, L., Antoine, R., *et al.* (2023) Recent Progress on Ligand-Protected Metal Nanoclusters in Photocatalysis. *Nanomaterials*, **13**, Article 1874. <https://doi.org/10.3390/nano13121874>

- [20] Kurashige, W., Niihori, Y., Sharma, S. and Negishi, Y. (2016) Precise Synthesis, Functionalization and Application of Thiolate-Protected Gold Clusters. *Coordination Chemistry Reviews*, **320**, 238-250. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2016.02.013>
- [21] Desireddy, A., Conn, B.E., Guo, J., Yoon, B., Barnett, R.N., Monahan, B.M., *et al.* (2013) Ultrastable Silver Nanoparticles. *Nature*, **501**, 399-402. <https://doi.org/10.1038/nature12523>
- [22] Häkkinen, H. (2012) The Gold-Sulfur Interface at the Nanoscale. *Nature Chemistry*, **4**, 443-455. <https://doi.org/10.1038/nchem.1352>
- [23] 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>
- [24] Wang, H., Zhang, X., Zhang, W., Zhou, M. and Jiang, H. (2024) Heteroatom-Doped Ag₂₅ Nanoclusters Encapsulated in Metal-Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Production. *Angewandte Chemie*, **136**, e202401443. <https://doi.org/10.1002/ange.202401443>
- [25] Taheri-Ledari, R., Ganjali, F., Zarei-Shokat, S., Dinmohammadi, R., Asl, F.R., Emami, A., *et al.* (2023) Plasmonic Porous Micro- and Nano-Materials Based on Au/Ag Nanostructures Developed for Photothermal Cancer Therapy: Challenges in Clinicalization. *Nanoscale Advances*, **5**, 6768-6786. <https://doi.org/10.1039/d3na00763d>
- [26] Feng, Y., Fu, F., Zeng, L., Zhao, M., Xin, X., Liang, J., *et al.* (2024) Atomically Precise Silver Clusters Stabilized by Lacunary Polyoxometalates with Photocatalytic CO₂ Reduction Activity. *Angewandte Chemie International Edition*, **63**, e202317341. <https://doi.org/10.1002/anie.202317341>
- [27] Tu, W., Zhou, Y. and Zou, Z. (2014) Photocatalytic Conversion of CO₂ into Renewable Hydrocarbon Fuels: State-of-the-Art Accomplishment, Challenges, and Prospects. *Advanced Materials*, **26**, 4607-4626. <https://doi.org/10.1002/adma.201400087>
- [28] Wang, W., Himeda, Y., Muckerman, J.T., Manbeck, G.F. and Fujita, E. (2015) CO₂ Hydrogenation to Formate and Methanol as an Alternative to Photo- and Electrochemical CO₂ Reduction. *Chemical Reviews*, **115**, 12936-12973. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00197>
- [29] Xu, H., Liu, X., Zhou, G., Bi, C., Liu, Q., Jiang, W., *et al.* (2025) Controlled Photocatalytic Reduction of CO₂ by Precise Atomic-Level Interface Modification and Engineering of Silver Nanoclusters. *Advanced Science*, **13**, e16096. <https://doi.org/10.1002/advs.202516096>
- [30] Xiong, Y., Chen, H., Hu, Y., Yang, S., Xue, X., He, L., *et al.* (2021) Photodriven Catalytic Hydrogenation of CO₂ to CH₄ with Nearly 100% Selectivity over Ag₂₅ Clusters. *Nano Letters*, **21**, 8693-8700. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c02784>
- [31] Du, X.L., Wang, X.L., Li, Y.H., Wang, Y.L., Zhao, J.J., Fang, L.J., *et al.* (2017) Isolation of Single Pt Atoms in a Silver Cluster: Forming Highly Efficient Silver-Based Cocatalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Chemical Communications*, **53**, 9402-9405. <https://doi.org/10.1039/c7cc04061j>
- [32] Jing, X., Fu, F., Wang, R., Xin, X., Qin, L., Lv, H., *et al.* (2022) Robust Enantiomeric Two-Dimensional Assembly of Atomically Precise Silver Clusters. *ACS Nano*, **16**, 15188-15196. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c06492>
- [33] Chi, M., Wei, J., Zhao, Z., Liu, X., Sun, W., Feng, Y., *et al.* (2025) Structural Isomerism of {Ag₁₄}¹⁰⁺ Nanocluster Encapsulated by Bowl-Like Polyoxometalates. *Angewandte Chemie*, **137**, e202424499. <https://doi.org/10.1002/ange.202424499>
- [34] Kamachi, M., Yonesato, K., Okazaki, T., Yanai, D., Kikkawa, S., Yamazoe, S., *et al.* (2024) Synthesis of a Gold-Silver Alloy Nanocluster within a Ring-Shaped Polyoxometalate and Its Photocatalytic Property. *Angewandte Chemie*, **136**, e202408358. <https://doi.org/10.1002/ange.202408358>
- [35] Yang, J., Pang, R., Song, D. and Li, M. (2021) Tailoring Silver Nanoclusters *via* Doping: Advances and Opportunities. *Nanoscale Advances*, **3**, 2411-2422. <https://doi.org/10.1039/d1na00077b>
- [36] Ravelli, D., Protti, S. and Fagnoni, M. (2016) Carbon-Carbon Bond Forming Reactions via Photogenerated Intermediates. *Chemical Reviews*, **116**, 9850-9913. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00662>
- [37] Lin, C., Qian, W., Guo, H., Fan, W. and Li, M. (2025) Emerging Opportunities of Metal Nanoclusters for Photocatalytic Organic Synthesis. *Aggregate*, **6**, e70197. <https://doi.org/10.1002/agt2.70197>
- [38] Li, L., Lv, Y., Sheng, H., Du, Y., Li, H., Yun, Y., *et al.* (2023) A Low-Nuclear Ag₄ Nanocluster as a Customized Catalyst for the Cyclization of Propargylamine with CO₂. *Nature Communications*, **14**, Article No. 6989. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-42723-3>
- [39] Guo, H., Chen, Y., Han, Y., Wu, Q., Wang, L., Xu, Q., *et al.* (2024) Bulky Ligands Induce Rich Uncoordinated Sites for Boosting Metal Nanocluster Catalysis. *Chemistry of Materials*, **36**, 7243-7251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.4c01046>

-
- [40] Jiang, W., Zeng, X., Wu, M., Qin, L., Yao, L. and Yang, G. (2025) Thermally Activated Delayed Fluorescence-Based Near-Infrared-II Luminescence and Controlled Size Growth of Silver Nanoclusters. *ACS Nano*, **19**, 7129-7139. <https://doi.org/10.1021/acsnano.4c16160>
- [41] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D. (2008) TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surface Science Reports*, **63**, 515-582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>
- [42] Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K. and Saint, C. (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research*, **44**, 2997-3027. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>
- [43] Zheng, Z., Xiao, F. and Xu, Y. (2025) Atomically Precise Alloy Nanoclusters Steering Photocatalysis. *Small*, **21**, Article 2505282. <https://doi.org/10.1002/sml.202505282>
- [44] Shen, C., Li, X., Xue, B., Feng, D., Liu, Y., Yang, F., *et al.* (2025) Surface Plasmon Effect Combined with S-Scheme Charge Migration in Flower-Like Ag/Ag₆Si₂O₇/Bi₁₂O₁₇Cl₂ Enables Efficient Photocatalytic Antibiotic Degradation. *Applied Surface Science*, **679**, 161303. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.161303>
- [45] Rosca, V., Duca, M., de Groot, M.T. and Koper, M.T.M. (2009) Nitrogen Cycle Electrocatalysis. *Chemical Reviews*, **109**, 2209-2244. <https://doi.org/10.1021/cr8003696>
- [46] Shiraishi, Y., Kanazawa, S., Sugano, Y., Tsukamoto, D., Sakamoto, H., Ichikawa, S., *et al.* (2014) Highly Selective Production of Hydrogen Peroxide on Graphitic Carbon Nitride (G-C₃N₄) Photocatalyst Activated by Visible Light. *ACS Catalysis*, **4**, 774-780. <https://doi.org/10.1021/cs401208c>
- [47] Pu, T., Tian, H., Ford, M.E., Rangarajan, S. and Wachs, I.E. (2019) Overview of Selective Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide by Ag Catalysts. *ACS Catalysis*, **9**, 10727-10750. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03443>
- [48] Yang, J. and Jin, R. (2019) New Advances in Atomically Precise Silver Nanoclusters. *ACS Materials Letters*, **1**, 482-489. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00246>