

# 银纳米团簇与吡啶羧酸自组装构筑的 聚集诱导发光水凝胶

丁 慧<sup>1,2</sup>, 张 娜<sup>1</sup>, 孙盼盼<sup>1</sup>, 辛 霞<sup>1</sup>

(1. 山东大学 化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 山东 济南 250100;

2. 中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

**摘 要** 金属纳米团簇由几个至几百个金属原子组成, 通常尺寸在 1~10 nm。其中, 银纳米簇 (Silver Nanoclusters, Ag NCs) 具有合成方法简单、荧光发射波长可调等优点, 已成为纳米簇领域里发展前景最好的材料之一。Ag NCs 的聚集诱导发光 (AIE) 现象可以通过超分子策略将 Ag NCs 与不同类型的小分子材料相结合来实现。通过吡啶二羧酸 (2,6-DPA) 诱导原子精确的银 (Ag) 纳米团簇 (Ag<sub>n</sub>-NCs) 自组装, 在多重非共价键作用下, 构筑了具有 AIE 特性的水凝胶, 其荧光寿命提高了 ~574 倍, 荧光寿命达到 1.88 μs。透射电子显微镜 (TEM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 的表征结果证明水凝胶由形状特殊的棱形纳米棒组成。红外光谱 (FT-IR) 和 X 射线衍射 (XRD) 的结果证明水凝胶形成的主要驱动力是氢键和 π-π 堆积作用。这项工作的开展扩展了原子精确纳米团簇自组装行为的研究, 为新型纳米团簇 AIE 凝胶体系的构筑提供了新的研究思路。

**关键词** 银纳米团簇; 自组装; 聚集诱导发光; 水凝胶

**中图分类号** O64

**文献标识码** A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID)



## Aggregation-Induced Emission-Active Hydrogels Self-assembled by Silver Nanoclusters and Pyridine Carboxylic Acids

DING Hui<sup>1,2</sup>, ZHANG Na<sup>1</sup>, SUN Panpan<sup>1</sup>, XIN Xia<sup>1</sup>

(1. National Engineering Technology Research Center for Colloidal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

**Abstract** Metal nanoclusters consist of a few to several hundred metal atoms, usually with a size of 1 to 10 nm. Because of the advantages of simple synthesis method and tunable fluorescence emission wavelength, silver nanoclusters have become one of the most promising materials in the field of nanoclusters. The aggregation-induced luminescence (AIE) phenomenon of Ag NCs can be achieved by combining Ag NCs with different types of small molecule materials through supramolecular strategies. In this paper, hydrogels with AIE properties were constructed by self-assembly of atomically precise silver nanoclusters (Ag<sub>n</sub>-NCs) induced by pyridine dicarboxylic acid (2, 6-DPA) under multiple non-covalent bonding,

收稿日期: 2021-09-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21972077) 资助

通讯作者: 辛霞, 女, 汉族, 博士, 副教授, 研究方向: 物理化学, E-mail: xinx@sdu.edu.cn; 张娜, 女, 汉族, 硕士, 职称: 助理实验师, 研究方向: 无机化学, E-mail: nzhang@sdu.edu.cn.

whose fluorescence intensity was increased by  $\sim 574$  times and the fluorescence lifetime reached  $1.88 \mu\text{s}$ . The TEM and SEM demonstrate that the hydrogel consists of prismatic nanorods with special shapes. FT-IR and XRD demonstrate that the main driving forces for hydrogel formation are hydrogen bonding and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions. This work extends the self-assembly behavior of atomically precise nanoclusters and provides a new research idea for the construction of novel nanocluster AIE gel systems.

**Key words** silver nanocluster; self-assembly; aggregation induced emission; hydrogels

## 0 引言

近年来,随着合成化学的快速发展,金属纳米团簇(如金簇、银簇和铜簇)的合成也逐渐兴起<sup>[1]</sup>。其中,银纳米团簇(Ag NCs)由于合成手段的成熟以及突出的物理化学性质已被广泛研究,Ag NCs被认为是一种超小型原子精确的纳米材料( $< 3 \text{ nm}$ )<sup>[2]</sup>,由于其在离散能级之间的有效电子转换,它们具有特殊的光学特性<sup>[3]</sup>,在可见光和近红外区域显示独特的光致发光<sup>[4]</sup>,并被用于传感、细胞标记、生物成像和药物输送等<sup>[5-8]</sup>。然而,Ag NCs的量子产率一般不高,而且合成的Ag NCs重现性和恢复性差,容易被氧化,会破坏Ag NCs的发光稳定性。更重要的是,发光强度难以准确控制<sup>[9-11]</sup>,这在一定程度上限制了Ag NCs的发展。因此,迫切需要开发新的方法或策略来实现Ag NCs光学性质(如荧光强度、量子产率等)的提高。

幸运的是,受到超分子策略的启发,在非共价作用(如氢键、静电、范德华力、 $\pi$ - $\pi$ 堆积等)的驱动下,研究人员发现,通过定向自组装促进金属纳米团簇的聚集诱导发光(AIE),可以改变金属纳米团簇在发光性质上的缺陷。与大尺寸金属材料相比,小尺寸的Ag NCs由于其独特的分子特性、尺寸敏感性和相对成熟的表征技术,在自组装中具有较大的优势<sup>[12,13]</sup>。另外,Ag NCs本身可以通过配体的定向选择达到调节的目的。在组装过程中,也可以通过选择不同的自组装单元来得到不同的性能。孙等人构建的乙醇和Ag NCs的凝胶体系展示了AIE和荧光到磷光的转换。更有趣的是,基于纳米簇的金属有机凝胶(MOGs)的荧光特性可以通过加热-冷却循环可逆地调节,使其成为新一代发光温度计的理想选择<sup>[14]</sup>。黄等人将 $\text{Ag}_{12}$  CNs与合适的配体连接起来,从而使得体系显示了更高的稳定性(超过一年)和量子产率(12.1%),同时实现了超快的双功能荧光开关( $< 1\text{s}$ )<sup>[15]</sup>。这项工作为进一步开发基于Ag NCs的功能材料提供了基础。然而,纳米团簇的自组装仍面临许多挑战,例如应该怎样选择适合与金属纳米团簇自组装的配体,并且仍然需要更深入了解自组装原理,从而精准控制产物的性能<sup>[16,17]</sup>。本文通过2,6-吡啶二羧酸(2,6-DPA)和原子精确的银纳米团簇 $(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}_9(\text{C}_7\text{H}_4\text{SO}_2)_9]$ ( $\text{Ag}_9$ -NCs,  $[\text{Ag}_9(\text{mba})_9]$ ,  $\text{H}_2\text{mba}$ =2-巯基苯甲酸)在水溶液中进行超分子自组装形成发光水凝胶,该发光水凝胶在光转换材料和荧光探针领域有很大的潜力。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

硝酸银(0.085 mol/L)、氨水(28%)、2-巯基苯甲酸(99%)、2,6-吡啶二甲酸(99%)和2-吡啶甲酸(99%)试剂均购自阿拉丁化学试剂有限公司。本实验中使用的电阻率为 $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 的水是用UPH-IV超纯水净化器(中国)获得。

### 1.2 样品制备

$\text{Ag}_9$ -NCs的获得和纯化是基于已知的文献<sup>[18]</sup>。首先,将 $\text{AgNO}_3$ (1 mmol, 170 mg)和 $\text{H}_2\text{mba}$ (1 mmol, 155 mg)分散在6 mL水中,在超声波仪器(80 W, 昆山超声波仪器公司)中处理20 min。同时,在处理过程中加入 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (25%, 0.5 mL),最后得到黄色透明的碱性水溶液,即为 $(\text{NH}_4)_9[\text{Ag}_9(\text{mba})_9]$ ,简称 $\text{Ag}_9$ -NCs。

在搅拌条件下,将上述 $\text{Ag}_9$ -NCs溶液(15.87 mmol/L)加入到适量的2,6-DPA溶液(0.1 mol/L)中,透明的溶液在短时间内变得浑浊,即可得到 $\text{Ag}_9$ -NCs/2,6-DPA水凝胶。将其在 $20 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 的恒温器中培养

72 h,得到的水凝胶在 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥器中冻干1 d,得到橙色粉末,即 $\text{Ag}_9\text{-NCs}/2, 6\text{-DPA}$ 冻干粉末。

### 1.3 表征方法

将铜网插入凝胶中制备样品,在红外灯下干燥45分钟,在透射电子显微镜JCR-100CX-II(JEOL)上观察TEM图像。使用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)观察凝胶微观结构。紫外光谱数据在Shimadzu 2600分光光度计上记录。荧光数据在ls-55荧光光谱仪(Perkin Elmer, Waltham, Ma, USA)和爱丁堡仪器FLS-920荧光光谱仪(氙气灯,450 W)上测量。X射线衍射(XRD)分析由D8高级衍射仪和石墨单色仪进行。KBr压片的傅里叶变换红外(FT-IR)光谱在vertex-70/70V分光光度计上记录。共聚焦激光扫描显微镜(CLSM)使用配备高数值孔径60油浸物镜的倒置显微镜(IX-81型,Olympus,东京,日本)进行观察。流变学测量在安东帕Physica mcr302流变仪上进行,使用一个锥形板系统。在进行频率扫描之前,以1 Hz的固定频率进行振幅扫描,以确保选定的应力处于线性粘弹性区域。频率扫描在0.01~100 Hz之间进行,固定应力为10 Pa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 相行为

由于 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 水溶液在室温下没有荧光,本文拟通过自组装的策略实现其聚集诱导发射(AIE)。因此,我们尝试固定 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 的浓度为10 mmol/L,选取不同浓度梯度的2, 6-DPA来调控 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 的聚集和发光。其结果如图1(a)所示,随着2, 6-DPA浓度的增加,体系经历了从溶液到沉淀、再到凝胶的转变(图1(c))。可以发现,2, 6-DPA并没有诱导溶液态的 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 发光,但诱导 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 在沉淀态和凝胶态下展现出优异的荧光特性(图1(b))。由于水凝胶具有突出和优异的物理化学特性,且原子精确纳米团簇在溶液态和沉淀态的研究相对比较成熟,而对于原子精确纳米团簇构筑凝胶的研究相对空白<sup>[19,20]</sup>,因此本体系的研究重点为凝胶区。

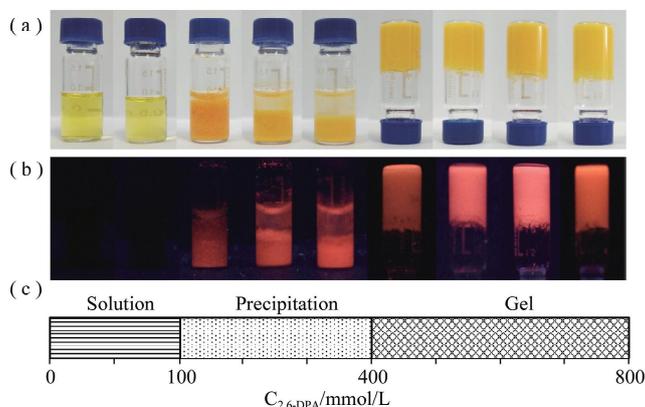


图1 (a)日光下和(b)紫外灯下10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 在不同2, 6-DPA浓度中的照片与(c)相态示意图:从左到右2, 6-DPA浓度与对应相态依次为溶液区:50、100 mmol/L;沉淀区:200、300、400 mmol/L;凝胶区:500、600、700、800 mmol/L。

### 2.2 水凝胶的形貌探究

首先,对10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}/500\text{ mmol/L}$  2, 6-DPA构筑的水凝胶进行微观形貌观察。SEM图像(图2(a))证明了此水凝胶中形成了刚性较强的棱柱形的实心纳米棒。此结构的产生可以有效的限制 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 外围配体 $\text{mba}^{2-}$ 的振动和旋转。偏光显微镜图像(图2(b))表明,纳米棒在交叉偏振器之间是各向异性的。此外,CLSM图像(图2(c))显示,纳米结构伴随着强烈的荧光特性,发光源为 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 和2, 6-DPA形成的纳米棒。这进一步说明加入酸后诱导 $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 产生聚集,形成有序结构,从而产生荧光。

为了详细探究聚集结构对于水凝胶光学性质的研究,我们对10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}/500\text{ mmol/L}$  2, 6-DPA构筑的水凝胶的凝胶化动力学进行了研究。如图3所示,该体系的整个凝胶化过程是一个“层级”自组装过程。2, 6-DPA加入后, $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ 经历了快速的“成核”(1 min),(图3(a),(b)),接下来保持典型的“纳米空心管”结构(36 h),再次经历缓慢“生长”,最终得到热力学稳定的聚集体(72 h),其直径约 $1\text{ }\mu\text{m}$ ,长度约

为  $7 \mu\text{m}$  纳米棒。同时,在上述的动力学捕获的过程可以明显的发现其聚集体的电子云密度整体是呈增加的趋势,说明  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  在动态组装过程中排布的越来越紧密,这也很好的解释了凝胶化之后  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  展现出突出的光学性质。

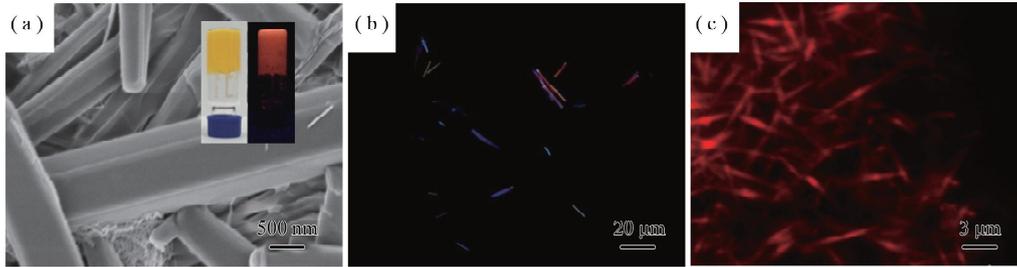


图 2 10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶的详细特征(a) SEM 图像,插图是水凝胶的实物照片;(b) 偏光显微镜图像;(c)CLSM 图像

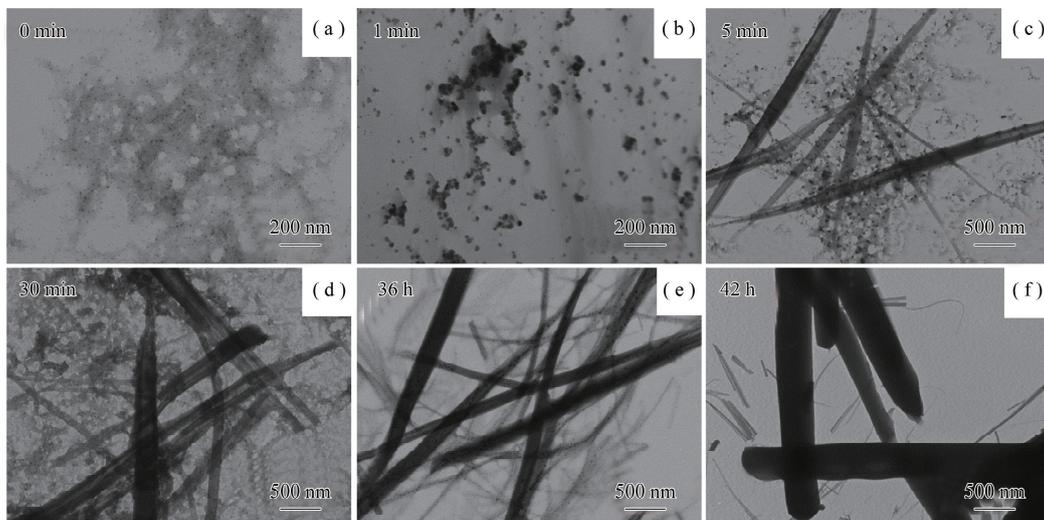


图 3 10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶在不同孵化时间的 TEM 图像

### 2.3 水凝胶的光学性质

接下来我们对  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /2, 6-DPA 凝胶区的光学性质进行了详细的研究。显然,水凝胶的荧光强度依赖于 2, 6-DPA 的浓度。如图 4(a)所示,随着 2, 6-DPA 浓度的增加,其荧光强度逐渐减小,但其峰形类似,且最大发射波长的位置基本不变。这说明不同浓度的 2, 6-DPA 在不改变水凝胶发射波长的基础上影响了其聚集行为,使其荧光强度增强。这与 Luo 等<sup>[21]</sup>报道的结果相似。对应的紫外吸收强度也展现出类似的规律(图 4(b))。另外其紫外吸收峰并未发现明显的变化,说明  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  在凝胶中高度稳定存在。因此,选取 10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶进行进一步的光学表征。其最佳的激发为  $\sim 470 \text{ nm}$ , 与紫外吸收在 470 nm 处的峰重合(图 4(c)),这表明存在明显的配体到金属的电荷转移(LMCT),这在利用芳香族羧酸构筑的银簇中被大量的报道<sup>[22]</sup>。与此同时,该系统展现出较大斯托克斯位移(Stokes shift)( $>100 \text{ nm}$ ),并伴有微秒级以上的寿命( $1.88 \mu\text{s}$ )(图 4(d))。如表 1,银簇溶液本身荧光寿命仅仅约为 3.277 ns,而凝胶态的  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /2, 6-DPA 荧光寿命约为纯  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  的 574 倍,这表明该系统是典型的自然磷光发射体<sup>[19]</sup>。平均荧光寿命计算公式如

$$\tau_{\text{ave}} = \tau_1 X_1 + \tau_2 X_2 + \dots + \tau_n X_n,$$

式中  $\tau_{\text{ave}}$  为平均荧光寿命,  $\tau_1 \sim \tau_n$  为几种荧光寿命,  $X_1 \sim X_n$  为该寿命所占的百分比,  $n$  为整数。

众所周知,当银簇外围配体处于自由振动或旋转时,不利于配体到金属的电荷转移,会以热损失的形式将能量耗散,这也就很好解释了银簇溶液本身几乎没有荧光。而将配体进行固定或者限制时,利于辐射通道的打开,实现荧光寿命的增强<sup>[23,24]</sup>。上述结果证实,2, 6-DPA 的引入可以实现  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  磷光的发射,其发射机理主要归属于配体到金属的电荷转移,而这一结论也被紫外数据的结果分析得到进一步证实(图 4(b), 图 2(c))。

表 1 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶与 Ag<sub>9</sub>NCs 的荧光寿命参数

样品	$\tau_1/\text{ns}$	$\tau_2/\text{ns}$	$\tau_3/\text{ns}$	$\tau_{\text{ave}}/\text{ns}$
Ag <sub>9</sub> -NCs	0.032 (13.1%)	1.973 (50.7%)	6.283 (36.2%)	3.277
Ag <sub>9</sub> -NCs/ 2, 6-DPA	594.494 (34.58%)	2565.094 (65.42%)	-	1883.661

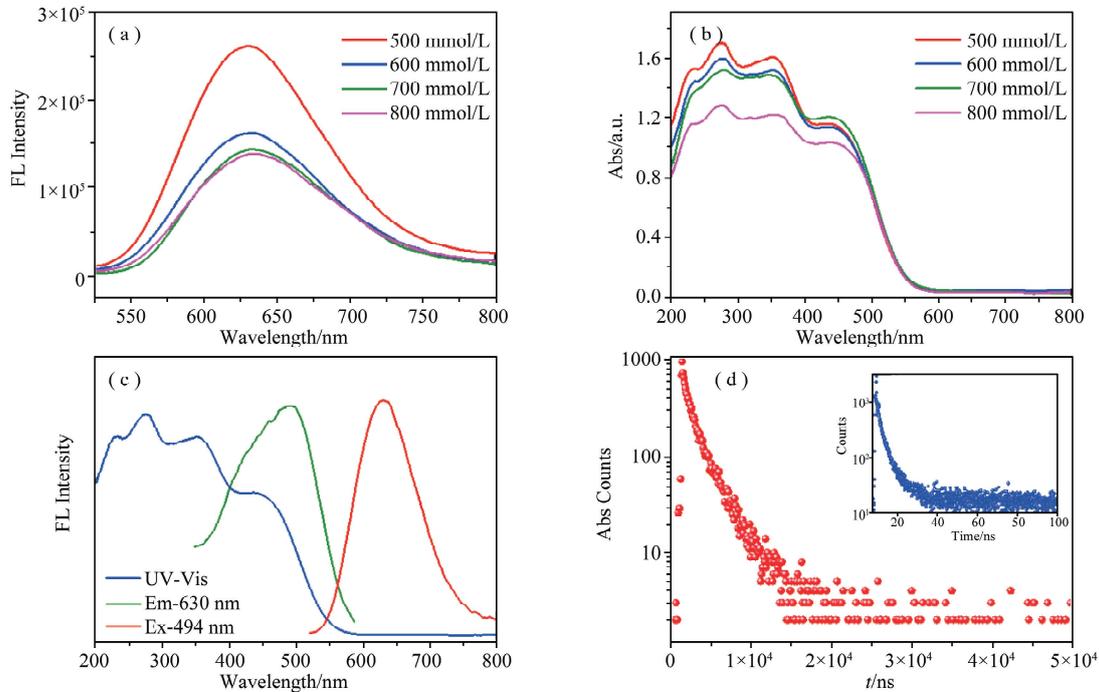


图 4 2, 6-DPA 浓度不同的 Ag<sub>9</sub>-NCs/2, 6-DPA 水凝胶的(a)紫外吸收光谱和(b)荧光光谱;(c) 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶的激发光谱(绿线,  $\lambda_{\text{EM}} = 630 \text{ nm}$ )、发射光谱(红线,  $\lambda_{\text{EX}} = 494 \text{ nm}$ )和紫外可见吸收光谱(蓝线);(d) 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶的荧光衰减曲线,插图为 Ag<sub>9</sub>-NCs 的荧光衰减曲线

## 2.4 水凝胶的组装机理

为了详细研究 Ag<sub>9</sub>-NCs/2, 6-DPA 水凝胶的组装机理,对 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶进行了基础表征。如图 5(a)所示,红外光谱中,对于 Ag<sub>9</sub>-NCs,  $1537 \text{ cm}^{-1}$  和  $1368 \text{ cm}^{-1}$  归属于 H<sub>2</sub>mba 配体中的 C=O, 分别属于不对称拉伸振动和对称拉伸振动<sup>[25]</sup>。对于 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶的冻干粉末, C=O 的位置明显移动  $\sim 39 \text{ cm}^{-1}$ , 说明 H<sub>2</sub>mba/2, 6-DPA、H<sub>2</sub>mba/H<sub>2</sub>mba 和/或 2, 6-DPA/2, 6-DPA 之间存在着氢键。属于 -OH 拉伸振动的  $3200 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  的吸收带变得更宽且发生红移, 这也表明系统中氢键的形成<sup>[26]</sup>。同时, 对 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶的冻干粉及 Ag<sub>9</sub>-NCs 进行了 XRD 的表征, 结果发现, 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶的冻干粉末在广角区 ( $> 20^\circ$ ) 展现出 Ag<sub>9</sub>-NCs 所没有的衍射峰, 说明其存在明显的分子内和分子外作用力。另外, 该谱图记录了几个相对重要的峰, 如 Ag-Ag、Ag-S 和其他可能的层间距离对应于  $0.249 \sim 0.370 \text{ nm}$  (b-e) 的峰, 特别是  $0.396 \text{ nm}$  (a) 的峰是典型的  $\pi$ - $\pi$  堆叠, 证明 Ag<sub>9</sub>-NCs 和 2, 6-DPA 之间存在  $\pi$ - $\pi$  非共价作用<sup>[27]</sup>。

流变学性质是衡量凝胶化的重要的参数。在应力扫描中(图 5(c)), 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 构筑的水凝胶的储能模量 ( $G'$ ) 远远大于损失模量 ( $G''$ ), 表明水凝胶具有类似固体的特性<sup>[28]</sup>。该水凝胶具有良好的粘弹性, 较宽的线性粘弹性区域和较高的屈服应力, 表明银纳米团簇水凝胶具有较高的刚性和抗损伤能力。在图 5(d) 所示的扫频实验中, 10 mmol/L Ag<sub>9</sub>-NCs/500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶的模量几乎与施加的频率无关, 其  $G'$  维持在  $6 \times 10^6$  左右,  $G''$  维持在  $4 \times 10^5$  左右, 而且  $G'$  比  $G''$  的模量大很多。

因此,其 2, 6-DPA 诱导  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  形成发光水凝胶的主要驱动力为氢键作用、 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠等,其有效的限制了  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  外围配体的振动和旋转,从而得到了具有突出光学性质的水凝胶。

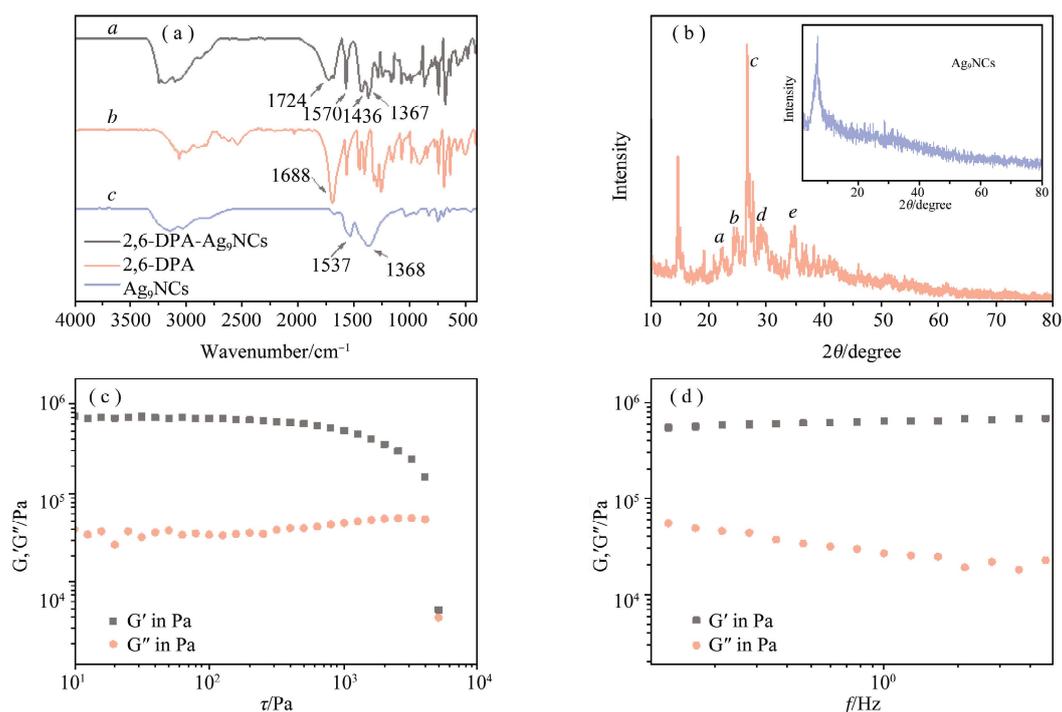


图 5 (a) FT-IR 光谱图;(b) 10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶的 XRD 图谱, 插图是  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ , 10 mmol/L  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$ /500 mmol/L 2, 6-DPA 水凝胶的流变学结果; (c)  $f=1$  Hz 时的应力扫描;(d)  $\tau=10$  Pa 时的频率测试

### 3 结论

综上所述,我们通过超分子自组装策略合成了一种具有 AIE 现象的  $\text{Ag}_9\text{-NCs}/2, 6\text{-DPA}$  发光水凝胶, 体系中产生棱柱形的实心纳米棒。这种特殊的组装过程使得纳米棒具有稳定明亮的橙红色发光和较高的机械强度。该水凝胶的荧光寿命达到微秒级,约为  $\text{Ag}_9\text{-NCs}$  的  $\sim 574$  倍,这归因于明显的配体到金属的电荷转移现象,即银簇周围的配体被限制或固定。经过进一步红外光谱或 X 射线衍射等表征得知,这种限制或固定的主要驱动力为氢键作用、 $\pi\text{-}\pi$ 堆叠等。但目前所采用的表征手段不足以确定材料的物相,需要进一步深入研究。本研究通过引入有机酸诱导金属纳米团簇的自组装行为,使其在没有内在发光的情况下实现稳定发光,其在一定程度上丰富了由金属纳米团簇形成的新型发光材料,并对于金属纳米团簇的自组装行为研究具有一定的理论参考价值。

### 参 考 文 献

- [1] 曹雪玲, 张东杰, 李鑫, 等. 基于金纳米簇检测碘单质的荧光分析方法研究[J]. 分析测试学报, 2018, 37(6): 739-743.
- [2] XU W W, ZENG X C, GAO Y. Application of electronic counting rules for ligand-protected gold nanoclusters[J]. Acc Chem Res, 2018, 51(11): 2739-2747.
- [3] WU Z, YAO Q, CHAI O J H, et al. Unraveling the impact of gold(I)-thiolate motifs on the aggregation-induced emission of gold nanoclusters[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(25): 9934-9939.
- [4] GECZY R, CHRISTENSEN N J, RASMUSSEN K K, et al. Formation and structure of fluorescent silver nanoclusters at interfacial binding sites facilitating oligomerization of DNA hairpins[J]. Angew Chem Int Ed Engl, 2020, 59(37): 16091-16097.
- [5] XU J, SHANG L. Emerging applications of near-infrared fluorescent metal nanoclusters for biological imaging[J]. Chinese Chemical Letters, 2018, 29(10): 1436-1444.
- [6] SONG X R, GOSWAMI N, YANG H H, et al. Functionalization of metal nanoclusters for biomedical applications[J]. Analyst, 2016,

- 141(11): 3126-3140.
- [7] TAO Y, LI M, REN J, et al. Metal nanoclusters: novel probes for diagnostic and therapeutic applications[J]. *Chem Soc Rev*, 2015, 44(23): 8636-8663.
- [8] 范晓玉, 张聪, 张帅, 等. 基于金纳米簇构建荧光传感方法在生化分析中的应用研究[J]. *聊城大学学报(自然科学版)*, 2021, 34(4): 61-79.
- [9] WU Z, LIU J, GAO Y, et al. Assembly-induced enhancement of Cu nanoclusters luminescence with mechanochromic property[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(40): 12906-12913.
- [10] YIN H, TANG H, WANG D, et al. Facile synthesis of surfactant-free Au cluster/graphene hybrids for high-performance oxygen reduction reaction[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(9): 8288-8297.
- [11] XIE J, ZHENG Y, YING J Y. Protein-directed synthesis of highly fluorescent gold nanoclusters[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(3): 888-889.
- [12] ZENG C, CHEN Y, KIRSCHBAUM K, et al. Emergence of hierarchical structural complexities in nanoparticles and their assembly[J]. *Science*, 2016, 354(6319): 1580-1584.
- [13] LI Q, RUSSELL J C, LUO T Y, et al. Modulating the hierarchical fibrous assembly of Au nanoparticles with atomic precision[J]. *Nat Commun*, 2018, 9(1): 3871.
- [14] XIE Z, SUN P, WANG Z, et al. Metal-organic gels from silver nanoclusters with aggregation-induced emission and fluorescence-to-phosphorescence switching[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2020, 59(25): 9922-9927.
- [15] HUANG R W, WEI Y S, DONG X Y, et al. Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal-organic framework[J]. *Nat Chem*, 2017, 9(7): 689-697.
- [16] GALVANMOYA Jesus E, ALTANTZIS Thomas, NELISSEN Kwinten, et al. Self-organization of highly symmetric nanoassemblies: a matter of competition[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3869-3875.
- [17] YADGAROV L, CHOI C L, SEDOVA A, et al. Dependence of the absorption and optical surface plasmon scattering of MoS<sub>2</sub> nanoparticles on aspect ratio, size, and media[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(4): 3575-3583.
- [18] SUN D, WANG D F, LIU F J, et al. Design and synthesis of 3d-4d heterometallic coordination complexes based on a nonanuclear silver (I) metallatecton[J]. *Crystengcomm*, 2011, 13(8): 2833-2836.
- [19] ZHAO M, QIAN Z, ZHONG M, et al. Fabrication of stable and luminescent copper nanocluster-based AIE particles and their application in beta-galactosidase activity assay[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(38): 32887-32895.
- [20] WANG J, LOH K P, WANG Z, et al. Fluorescent nanogel of arsenic sulfide nanoclusters[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2009, 48(34): 6282-6285.
- [21] LUO Z T, YUAN X, YU Y, et al. From Aggregation-induced emission of Au(I)-thiolate complexes to ultrabright Au(0)@Au(I)-thiolate core-shell nanoclusters[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(40): 16662-16670.
- [22] 孙盼盼, 孙颀, 辛霞. 金属纳米团簇的超分子自组装及其应用[J]. *科学通报*, 2021, 66(14): 1717-1732.
- [23] WU Z, DONG C, LI Y, et al. Self-assembly of Au<sub>15</sub> into single-cluster-thick sheets at the interface of two miscible high-boiling solvents[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2013, 52(38): 9952-9955.
- [24] 李春晖, 孙盼盼, 丁慧, 等. 金属纳米团簇的合成及其光致发光性质的调控[J]. *中国科学:化学*, 2021, 51(6): 688-702.
- [25] SUN P P, WANG Z, BI Y T, et al. Self-assembly-driven aggregation-induced emission of silver nanoclusters for light conversion and temperature sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3(2): 2038-2046.
- [26] LI X, WANG M, WANG C, et al. Facile immobilization of Ag nanocluster on nanofibrous membrane for oil/water separation[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(17): 15272-15282.
- [27] WU Z, DU Y, LIU J, et al. Auophilic interactions in the self-assembly of gold nanoclusters into nanoribbons with enhanced luminescence[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2019, 58(24): 8139-8144.
- [28] ZHAO T, ZHANG S S, BI Y T, et al. Development and characterisation of multi-form composite materials based on silver nanoclusters and cellulose nanocrystals[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 603: 125257.