

银纳米团簇复合材料的辐射法制备 及性能研究

韩斐^{1,2} 汪文睿^{1,2} 李聃屹^{1,2} 沈蓉芳^{1,2} 蒋海青^{1,2} 李吉豪^{1,2} 李林繁^{1,2}

1(中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

2(中国科学院大学 北京 100049)

摘要 银纳米团簇作为一种新兴的纳米材料,由于其极小的尺寸,表现出独特的物理化学性能,得到了广泛的关注。本文利用辐射技术设计了一种简单有效的银纳米团簇复合材料的制备方法。利用聚丙烯酸类聚合物分子链携带的羧基,通过辐射还原直接获得了银纳米团簇水溶液。基于辐射接枝技术,将聚丙烯酸模板接枝到不同基体材料上得到固体模板。利用固体模板代替水溶性模板材料,实现了银纳米团簇在固体模板上的原位合成,直接得到银纳米团簇复合材料。制备的银纳米团簇及其复合材料依旧保有银纳米团簇光致发光及催化活性,在金属离子检测和催化4-硝基酚还原加氢具有应用潜力。同时,基体材料的结构与银纳米团簇也会形成协同作用,提高银纳米团簇的使用性能。利用辐射技术简化银纳米团簇复合材料的合成路线,对于不同基体材料具有普适性,拓宽了银纳米团簇复合材料的潜在应用领域。

关键词 辐射还原, 辐射接枝, 银纳米团簇, 荧光, 催化

中图分类号 TL99

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2023.hjs.46.050202

Preparation and properties of Ag nanocluster composites by radiation method

HAN Fei^{1,2} WANG Wenrui^{1,2} LI Danyi^{1,2} SHEN Rongfang^{1,2} JIANG Haiqing^{1,2} LI Jihao^{1,2} LI Linfan^{1,2}

1(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China)

2(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract [Background] Silver nanoclusters, being a novel variety of nanomaterial, have garnered significant attention owing to their exceedingly minute dimensions, and distinct physical and chemical characteristics. [Purpose] This study aims to present a straightforward and efficient method for fabricating silver nanoclusters composites using radiation technology. [Methods] Firstly, silver nanoclusters in aqueous solution were directly synthesized through radiation reduction. By means of radiation grafting technique, polyacrylic acid templates was grafted onto an array of matrix materials, thereby producing solid templates. Subsequently, these solid templates were employed to achieve *in situ* synthesis of silver nanoclusters composites, obviating the need for water-soluble template materials. Finally, the fluorescence detection performance and catalytic performance of silver nanoclusters were tested by fluorescence spectrometer and the UV visible spectrum. [Results] The silver nanoclusters and composites prepared in this study have retained the photoluminescence and catalytic activity characteristic of silver nanoclusters, thereby presenting

甘肃省自然科学基金(No.20JR10RA778, No.20JR10RA777)资助

第一作者: 韩斐, 男, 1996年出生, 2018年毕业于青岛科技大学, 现为博士研究生, 主要从事银纳米团簇复合材料研究

通信作者: 李林繁, E-mail: lilinfan@sinap.ac.cn

收稿日期: 2022-12-13, 修回日期: 2023-03-09

Supported by Natural Science Foundation of Gansu Province (No.20JR10RA778, No.20JR10RA777)

First author: HAN Fei, male, born in 1996, graduated from Qingdao University of Science and Technology in 2018, doctoral student, focusing on the research of silver nanocluster composites

Corresponding author: LI Linfan, E-mail: lilinfan@sinap.ac.cn

Received date: 2022-12-13, revised date: 2023-03-09

potential applications in metal ion detection and catalytic degradation of 4-nitrophenol. Furthermore, it is noteworthy that the combination of the base material and silver nanoclusters is capable of manifesting a synergistic effect, thereby enhancing the overall performance of silver nanoclusters. **[Conclusions]** The utilization of radiation technique has enabled a simplified route of silver nanocluster composites. In addition, the versatility of this synthesis route extends across a variety of matrix materials, thereby broadening the scope of potential applications for silver nanocluster composites.

Key words Radiation reduction, Radiation graft, Silver nanoclusters, Fluorescence, The catalytic

金属纳米团簇(Metal Nanoclusters, MNCs)是一种介于单原子与纳米粒子之间的新兴的纳米材料。它们往往由几个到几百个原子构成,填补了单原子到块状金属之间的空缺^[1]。基于其极小的尺寸,金属纳米团簇具有明显的自由电子的量子约束效应,使其表现出类似于分子的性能,吸引了广泛的研究与关注^[2]。其中,关于银纳米团簇的研究尤为广泛。传统的基于银纳米粒子或者银金属的材料常作为催化活性位点^[3]以及广谱抗菌剂^[4]应用在不同领域,而银纳米团簇在继承其传统性能,基于尺寸效应,还具有光致发光的能力,因此,在化学传感^[5]、细胞成像^[6]等领域得到了广泛的应用。

目前,银纳米团簇的合成方法可以分为两种机理:其一是“自上而下”机理,即通过刻蚀较大的银纳米粒子,或者采用喷溅等方法得到小尺寸的纳米团簇^[7];其二是“自下而上”机理,即通过还原剂或者其他手段还原银离子来得到银纳米团簇^[8]。但是在实际的银纳米团簇合成过程中,“自上而下”机理会受到很大的限制,因此,目前具有实际应用价值的银纳米团簇材料大多是由“自下而上”的机理合成。基于还原方式的不同,目前化学还原^[8]、超声还原^[9]、光致还原^[10]等方法都用于合成银纳米团簇。它们往往需要还原剂的加入以及使用复杂且耗能的仪器,导致银纳米团簇繁琐且难以放大的制备过程,极大地制约了银纳米团簇的实际应用。 γ 射线具有很高的能量,与物质进行相互作用时会产生大量的活性产物,其中包含大量具有还原性的产物^[11-12]。利用产生的还原性物质,辐射还原法已经成功应用于制备金属纳米颗粒,包括Au^[12]、Ag^[13]、Pt^[14]等贵金属纳米材料。辐射还原法反应体系简单,无须添加任何还原剂或催化剂,反应过程安全温和,常温常压下即可进行,反应条件易控制。相比于传统方法,辐射还原是一种更加简便、纯净、无害的还原方法。

不同于尺寸更大的纳米粒子,银纳米团簇尺寸小,活性高,自发相互结合的倾向更为明显。因此,往往需要配体模板与银纳米团簇结合,使其稳定存在。目前,高分子聚合物^[9]、DNA^[13]等具有配位能力或者存在小尺寸空洞结构的材料都已经成为银纳米

团簇模板的优秀候选对象。在这之中,高分子材料由于其易于改性,因此在不同领域具有广泛的应用^[15]。这一点在高分子的辐射接枝领域体现得更为明显^[16]。由于 γ 射线与物质的相互作用具有非选择性,模板分子链可以接枝到不同的基材上,得到模板材料以实现银纳米团簇的原位合成,实现更广泛的应用。

目前,金属纳米团簇通常是通过不同还原方式在溶液体系中还原,最终产物也大多是金属纳米团簇溶液^[17],这极大地限制了金属纳米团簇的实际应用,并且对金属纳米团簇进行进一步后处理还面临着诸多难以解决的问题:金属纳米团簇尺寸小、活性高、易聚集形成大颗粒,从而造成性能改变,丧失其原有的特性。将金属纳米团簇在宏观材料上进行原位还原直接制备复合材料是一种具有实用前景的有效解决方案。

在这里,我们通过辐射还原,直接合成了聚丙烯酸钠(Polyacrylic Acid Sodium, PAAS)稳定的银纳米团簇。其中,PAAS为常规的聚电解质,其中的羧基团具有与金属离子配位的作用^[18-19],用于稳定银纳米团簇。得到的银纳米团簇具有明显的荧光发射及较小的粒径。同时,由于配体PAAS是常规的高分子聚合物,我们利用辐射接枝技术,将其接枝到商用的聚乙烯(Polyethylene, PE)膜、无纺布、棉布表面,得到固体的模板材料,进而利用辐射还原实现银纳米团簇的原位负载,得到相应的复合材料。得到的复合材料在紫外光激发下均呈现出明显的荧光发射。得益于银纳米团簇的负载,复合材料实现了对铬离子(III)检测、催化污染物降解的性能,展现出良好的应用潜力。

1 实验方法

1.1 银纳米团簇的合成

采用辐射还原制备银纳米团簇水溶液。首先,配置一定浓度的聚丙烯酸钠溶液以及硝酸银溶液,在搅拌条件下,将聚丙烯酸钠溶液逐滴加入硝酸银溶液中。之后加入一定量的异丙醇。待搅拌均匀,

通氮气 10 min 后封口。随后将样品送至钴源辐照一定吸收剂量。辐照后的溶液在 4 °C 下避光储存。

1.2 银纳米团簇复合材料的合成

采用两步法制备银纳米团簇复合材料。第一步先制备模板材料,采用共辐照接枝的手段将 PAA 接枝到基体材料上。先配置一定浓度的丙烯酸-三氯化铁溶液,之后将基体材料浸泡在溶液中,通氮气 10 min 后封口。随后将样品送至钴源辐照一定吸收剂量,辐照后,样品在去离子水中超声清洗,最后放入 60 °C 烘箱烘干 24 h 备用。

第二步将制备的模板材料浸入一定浓度的硝酸银-异丙醇水溶液中,静置 2 h 后,通氮气 10 min 后封口。随后将样品送至钴源辐照一定吸收剂量,辐照后,样品在去离子水中超声清洗,之后置于干燥器中自然干燥。最终得到的复合材料在 4 °C 下避光储存。

1.3 银纳米团簇复合材料的荧光检测性能测试

将一定量的硝酸铬固体溶解在去离子水中,制备了 Cr^{3+} 离子的母液。将 Cr^{3+} 离子母液用去离子水适当稀释,制备成不同浓度的 Cr^{3+} 离子标准溶液。通常情况下,将复合材料浸入相应浓度的 Cr^{3+} 离子溶液中,在室温下置于摇床上震荡 6 h。然后,取出材料,在室温自然干燥。之后,将 Cr^{3+} 离子处理过的复合材料置于荧光光谱仪中,进行荧光光谱测试。

1.4 银纳米团簇复合材料催化性能测试

将 4-硝基苯酚(4-NP)溶解在去离子水中,制备 20 mL $5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 4-硝基苯酚溶液。在溶液中加入浓度为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硼氢化钠溶液 10 mL,得到催化溶液。将制备好的复合材料切成 $1.5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 片,放入催化溶液中在搅拌条件下进行催化反应,每隔一段时间,从催化溶液中提取一定量的样品并测试紫外可见光谱。所有实验均在室温下进行。

2 结果与讨论

通过辐射还原,银纳米团簇水溶液被成功制备出来。合成路线如图 1 所示,以聚丙烯酸钠为配体模板,硝酸银为银源,加入异丙醇作为氧化性自由基清除剂,保证体系的还原性氛围,在无氧条件下进行辐照,直接得到银纳米团簇水溶液。制备的银纳米团簇水溶液在 500 nm 和 700 nm 处存在吸收峰(图 2(a)),其中,500 nm 归属于银纳米团簇对光线的吸收,这与其他文献得到的结果是一致的^[9],并且在波长 550 nm 的光激发下,银纳米团簇在 725 nm 处存在明显的荧光发射(图 2(b))。这都充分证明了银纳米团簇的成功合成。从透射电镜(Transmission Electron Microscope, TEM)图像(图 3(a))中可以发现,得到的银纳米团簇呈球形,平均粒径约为 3 nm,且粒径分布比较集中(图 3(b))。以上现象充分证明辐射还原是一种简单有效的制备银纳米团簇的合成方法。

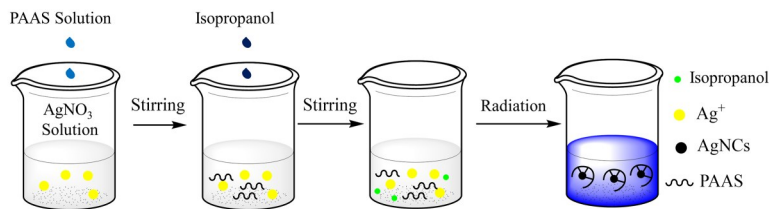


图 1 银纳米团簇水溶液合成路线
Fig.1 Synthesis route of silver nanocluster aqueous solution

基于上述合成方法,如前文提到,稳定银纳米团簇的关键在于聚丙烯酸钠中羧基的氧的配位作用。同时,丙烯酸常作为接枝单体出现在高分子改性过程中,尤其是利用辐射接枝改性高分子领域。利用辐射接枝技术成功将 PAA 接枝到商用的 PE 膜、PP 无纺布以及棉布(CF)上,得到了相应的银纳米团簇模板。如图 4 所示,接枝 AA 前后膜材料的表现状态没有任何变化,而在原位负载银纳米团簇之后,膜材料则会呈现出一定颜色(图 4)。同时由于负载了银纳米团簇,复合材料均具有光致发光的能力。在 365 nm 的紫外光的照射下,复合材料均产生红色的

荧光发射(图 4),证明银纳米团簇的成功负载。

相比于纳米粒子,银纳米团簇由于其极小的尺寸,往往具有光致发光的能力,因此被广泛用于检测重金属离子和化学物质。而铬离子(III)广泛应用于工业和农业,是一种重要的环境污染物质。因此,开发一种简单有效的检测铬离子(III)的方法是非常重要的。对此,我们将银纳米团簇负载的改性商用 PE 膜用于铬离子(III)检测试纸。如图 5(a)所示,在铬离子(III)存在下,复合膜出现明显的荧光淬灭。在铬离子(III)浓度大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,膜材料的荧光被完全淬灭(图 5(a))。从荧光光谱中可以更明显地

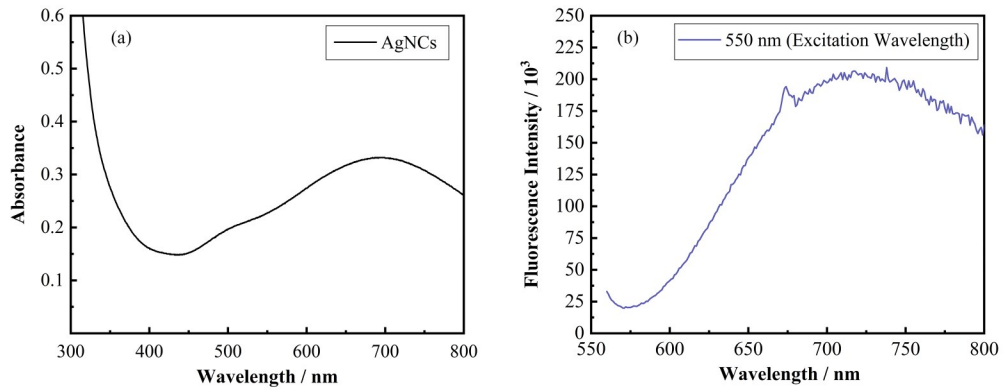


图2 银纳米团簇紫外可见光谱(a)和荧光光谱(激发波长 550 nm)(b)
 Fig.2 Uv-vis spectra of silver nanoclusters (a), fluorescence spectrum of silver nanoclusters (excitation wavelength 550 nm) (b)

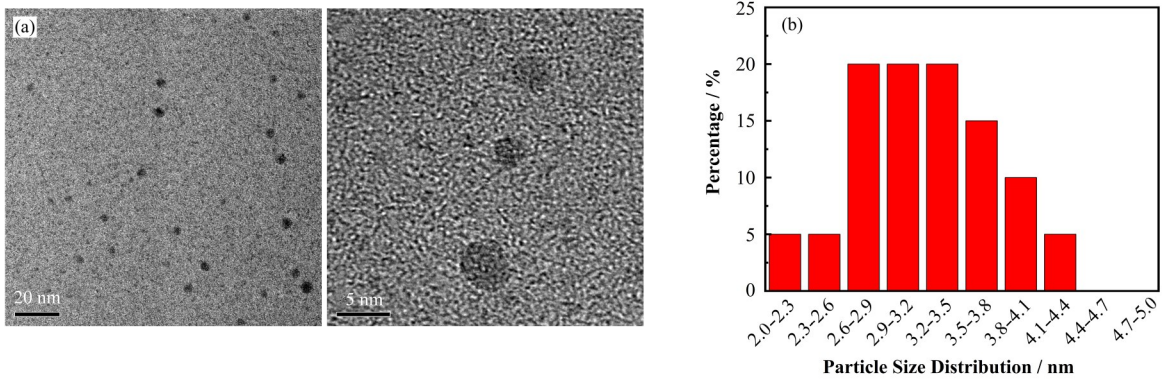


图3 银纳米团簇的TEM图像(a)和粒径分布(b)
 Fig.3 TEM image (a) and particle size distribution (b) of silver nanoclusters

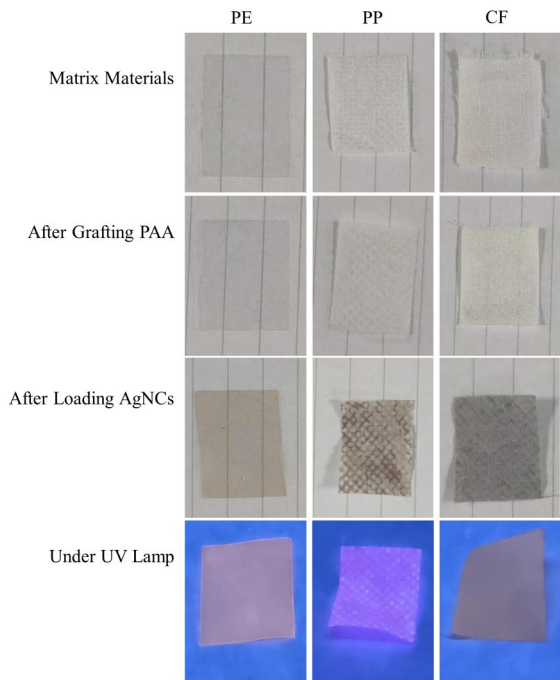


图4 银纳米团簇复合材料宏观表现
 Fig.4 Macroscopic performance of silver nanocluster composites

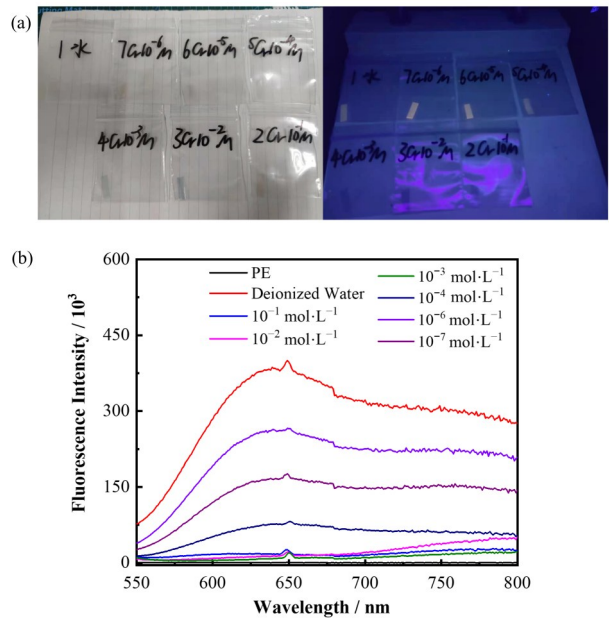


图5 银纳米团簇复合材料在不同浓度铬离子(III)处理前后
 荧光表现(a)和荧光光谱(b)

Fig.5 Fluorescence (a) and spectra (b) of Ag nanocluster composites before and after treatment with different concentrations of chromium ions (III)

看出,复合膜在接触铬离子(III)后,荧光强度出现明显的下降趋势,最终荧光发射完全消失(图5(a))。这证明复合膜可以实现对铬离子(III)的简单快速的定性检测。同时,铬离子(III)使复合膜荧光淬灭的原因也进行了讨论。铬离子(III)使银纳米团簇淬灭机理应为静态淬灭机理:PAA作为一种聚电解质,具有与金属离子配位的能力^[20],铬离子会与结合银纳米团簇的羧基上的氧配位,形成没有荧光发射的铬离子-PAA-银纳米团簇复合物,导致材料出现荧光淬灭现象,这与我们之前的工作是一致的^[21]。

同时,银纳米团簇作为一种新兴的银纳米材料,它还继承了银纳米团簇所固有的一系列特性,例如催化、抗菌等性能。同时,相比于纳米粒子,银纳米团簇具有更小的粒径,展现出更大的比表面积,在催化领域表现出独特的优势。对此,我们将银纳米团簇负载的PE膜用于环境污染物4-硝基酚的还原。

如图6(a)所示,随着复合膜的加入,400 nm处4-硝基酚的吸收峰逐渐减弱,最终消失,300 nm处4-氨基酚的吸收峰逐渐增强。同时,复合膜表现出较好的催化能力,速率常数为 $0.073\ 27\ \text{min}^{-1}$ (图6(b)),30 min可以实现90%以上的4-NP转化率(图6(c))。复合膜的循环催化性能也得到了评估。在首次催化后再进行后续催化过程时,材料的催化能力出现明显下降,并且在后续的循环过程中保持稳定。当将基体材料更换为比表面积更高的棉布材料后,仅需要10 min,复合材料就可以实现对4-硝基酚的催化还原(图7)。从复合材料的应用过程中不难看出,银纳米团簇在模板材料上原位合成后依旧可以保持自身固有的荧光和催化特性,并且通过调整模板材料的结构可以增强银纳米团簇的使用性能,例如催化特性,实现良好的协同作用。

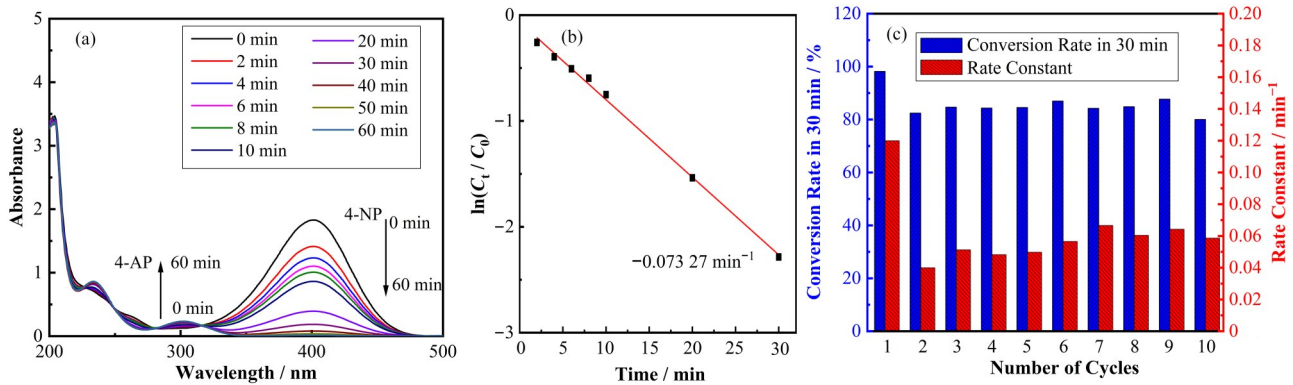


图6 银纳米团簇复合PE膜催化过程紫外可见光谱(a),一阶拟合催化方程(b),循环催化过程(c)
Fig.6 Ultraviolet-visible spectra of the catalytic process (a), first-order fitting catalytic equation (b), and cyclic catalytic process (c) of silver nanocluster composite PE film

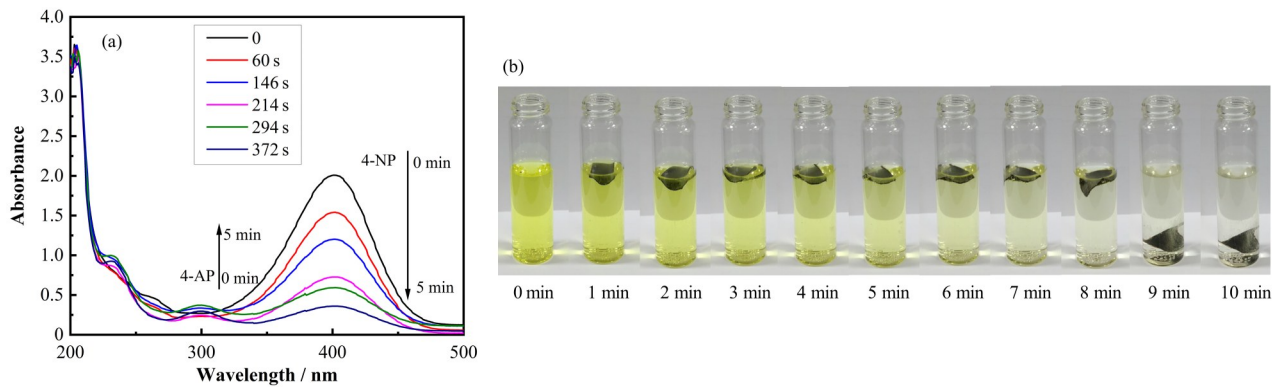


图7 银纳米团簇复合棉布催化过程的紫外可见光谱(a)和催化过程(b)
Fig.7 Ultraviolet-visible spectra of the catalytic process (a), and catalytic process (b) of silver nanocluster cotton composite

3 结语

以聚丙烯酸钠为模板,银纳米团簇成功通过辐射还原合成。制备的银纳米团簇具有均匀的尺寸和

极小的粒径,并且表现出明显的荧光发射。我们通过辐射接枝在不同的基体材料上接枝上聚丙烯酸模板链,形成银纳米团簇模板。后续通过辐射还原,在模板材料上原位合成银纳米团簇得到银纳米团簇复

合材料。复合材料中的银纳米团簇依旧保持固有特性,赋予材料光致发光和催化特性,使其在重金属离子检测和催化4-硝基酚还原表现出良好的应用潜力。同时,基体材料的结构与银纳米团簇也会形成协同作用,提高银纳米团簇的使用性能。综上所述,辐射技术为银纳米团簇复合材料的制备提供了一种简单、有效、可扩展的合成方法。

作者贡献声明 韩斐负责研究的提出及设计、数据的收集和整理、文章的起草和最终版本的修订;汪文睿、李聃屹、沈蓉芳和蒋海青负责实验数据的收集;李吉豪、李林繁负责最终版本的修订、项目的监督和管理。

参考文献

- 1 Yang J, Jin R C. New advances in atomically precise silver nanoclusters[J]. *ACS Materials Letters*, 2019, **1**(4): 482 - 489. DOI: [10.1021/acsmaterialslett.9b00246](https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00246).
- 2 Shang L, Dong S J, Nienhaus G U. Ultra-small fluorescent metal nanoclusters: synthesis and biological applications[J]. *Nano Today*, 2011, **6**(4): 401 - 418. DOI: [10.1016/j.nantod.2011.06.004](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2011.06.004).
- 3 Liu X, Cheng H M, Cui P. Catalysis by silver nanoparticles/porous silicon for the reduction of nitroaromatics in the presence of sodium borohydride[J]. *Applied Surface Science*, 2014, **292**: 695 - 701. DOI: [10.1016/j.apsusc.2013.12.036](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.036).
- 4 You C G, Han C M, Wang X G, *et al.* The progress of silver nanoparticles in the antibacterial mechanism, clinical application and cytotoxicity[J]. *Molecular Biology Reports*, 2012, **39**(9): 9193 - 9201. DOI: [10.1007/s11033-012-1792-8](https://doi.org/10.1007/s11033-012-1792-8).
- 5 Burratti L, Ciotta E, Bolli E, *et al.* Fluorescence enhancement induced by the interaction of silver nanoclusters with lead ions in water[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **579**: 123634. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2019.123634](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123634).
- 6 Lesniak W, Bielinska A U, Sun K, *et al.* Silver/dendrimer nanocomposites as biomarkers: fabrication, characterization, *in vitro* toxicity, and intracellular detection[J]. *Nano Letters*, 2005, **5**(11): 2123 - 2130. DOI: [10.1021/nl051077u](https://doi.org/10.1021/nl051077u).
- 7 Udaya Bhaskara Rao T, Pradeep T. Luminescent Ag₇ and Ag₈ clusters by interfacial synthesis[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2010, **49**(23): 3925 - 3929. DOI: [10.1002/anie.200907120](https://doi.org/10.1002/anie.200907120).
- 8 Choi S, Zhao Y L, Yu J H. Generation of luminescent silver nanodots in the presence of amino silane and sodium polyacrylate[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2019, **374**: 36 - 42. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2019.01.018](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.01.018).
- 9 Xu H X, Suslick K S. Sonochemical synthesis of highly fluorescent ag nanoclusters[J]. *ACS Nano*, 2010, **4**(6): 3209 - 3214. DOI: [10.1021/nm100987k](https://doi.org/10.1021/nm100987k).
- 10 Zhang H, Huang X, Li L, *et al.* Photoreductive synthesis of water-soluble fluorescent metal nanoclusters[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2012, **48**(4): 567 - 569. DOI: [10.1039/c1cc16088e](https://doi.org/10.1039/c1cc16088e).
- 11 Rojas J V, Castano C H. Radiation-assisted synthesis of iridium and rhodium nanoparticles supported on polyvinylpyrrolidone[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2014, **302**(1): 555 - 561. DOI: [10.1007/s10967-014-3291-y](https://doi.org/10.1007/s10967-014-3291-y).
- 12 Tsuda T, Seino S, Kuwabata S. Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid-radiation irradiation method[J]. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 2009(44): 6792 - 6794. DOI: [10.1039/b914759d](https://doi.org/10.1039/b914759d).
- 13 Naghavi K, Saion E, Rezaee K, *et al.* Influence of dose on particle size of colloidal silver nanoparticles synthesized by gamma radiation[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2010, **79**(12): 1203 - 1208. DOI: [10.1016/j.radphyschem.2010.07.009](https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2010.07.009).
- 14 Yang W X, Ge Z Q, Xu G Q, *et al.* *In-situ* fabrication of porous-silica-microsphere-supported platinum nanocluster catalyst by γ -ray radiation[J]. *Applied Surface Science*, 2020, **531**: 147333. DOI: [10.1016/j.apsusc.2020.147333](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147333).
- 15 Uyama Y, Kato K, Ikada Y. Surface modification of polymers by graftingspringer// *Advances in Polymer Science*[M]. Verlag Berlin Heidelberg: Springer, 1998: 1 - 39.
- 16 Du J F, Dong Z, Xie C, *et al.* Application of radiation grafting technique in preparation of adsorption materials [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2016, **6**: 15364. DOI: [10.11777/j.issn1000-3304.2016.15364](https://doi.org/10.11777/j.issn1000-3304.2016.15364).
- 17 Cheng W T, Xiang L L, Adeel K, *et al.* Ultrasensitive fluorescent detection of telomerase activity based on tetrahedral DNA nanostructures as carriers for DNA-templated silver nanoclusters[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, **414**(7): 2431 - 2438. DOI: [10.1007/s00216-022-03883-1](https://doi.org/10.1007/s00216-022-03883-1).

-
- 18 Chen Q C, Wang J, Chen K M, *et al.* Heavy metal ions removal by nano-sized spherical polymer brushes[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, **32**(4): 432 - 438. DOI: [10.1007/s10118-014-1398-9](https://doi.org/10.1007/s10118-014-1398-9).
- 19 Hou C L, Ma K, Jiao T F, *et al.* Preparation and dye removal capacities of porous silver nanoparticle-containing composite hydrogels *via* poly(acrylic acid) and silver ions[J]. RSC Advances, 2016, **6**(112): 110799 - 110807. DOI: [10.1039/C6RA23371F](https://doi.org/10.1039/C6RA23371F).
- 20 Tang Y L. Highly efficient removal of Cr(III)-poly(acrylic acid) complex by coprecipitation with polyvalent metal ions: performance, mechanism, and validation[J]. Water Research, 2020, **178**: 115807. DOI: [10.1016/j.watres.2020.115807](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115807).
- 21 Han F, Li J H, Wang W R, *et al.* Synthesis of silver nanoclusters by irradiation reduction and detection of Cr³⁺ ions[J]. RSC Advances, 2022, **12**(51): 33207 - 33214. DOI: [10.1039/d2ra06536c](https://doi.org/10.1039/d2ra06536c).