

# 氢气热处理活性炭表面模板法 生长立方多孔银

王丹凤, 杨海燕, 宁月生, 赵斌元

(上海交通大学材料科学与工程学院, 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

**摘要** 通过氢气高温处理调控成型活性炭(MAC)的表面官能团及孔结构, 然后先后吸附  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ag}^+$ , 以形成的立方  $\text{AgCl}$  作为牺牲模板, 经 MAC 表面官能团还原制备出立方多孔银. 用扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)表征了产物的形貌和相结构, 并用 X 射线光电子能谱(XPS)分析了成型活性炭不同处理阶段的表面官能团. 研究了制备过程中氢气处理温度、 $\text{Cl}^-$  预吸附液的浓度、 $\text{Ag}^+$  浓度及  $\text{Ag}^+$  前驱体种类等对 MAC 表面生长银形貌的影响. 结果表明, 氢气预处理一方面可降低 MAC 表面含氧官能团的数量, 调控 MAC 还原能力; 另一方面可提高 MAC 比表面积, 有利于  $\text{Cl}^-$  的吸附及  $\text{AgCl}$  模板的形核. 通过氢气预处理, 在合适的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ag}^+$  浓度及  $\text{Ag}^+$  前驱体条件下, 可在成型活性炭表面获得外形规整的立方多孔银.

**关键词** 氢气处理; 成型活性炭; 模板法; 立方多孔银

**中图分类号** O614 **文献标志码** A

微纳米贵金属在多相催化、电催化、医疗等领域有着重要应用. 材料的电学、光学、磁学及催化性能等与结构紧密相关<sup>[1]</sup>, 特殊结构的微纳米贵金属研究一直都受到广泛的关注, 关于一维纳米结构(如纳米棒、纳米带<sup>[2]</sup>、纳米线<sup>[1]</sup>)、二维纳米结构(如纳米片<sup>[3]</sup>、纳米盘<sup>[4]</sup>)和三维纳米结构(如纳米四面体、立方体<sup>[5]</sup>、截角八面体<sup>[6]</sup>等)的研究都有广泛报道. 微纳米贵金属的多孔化可增大颗粒的表面积及颗粒与环境的交互能力, 也是进一步调控和提升材料性能的有效方法. 多孔微纳米贵金属在医学、光学、锂电池、催化及传感领域都有着重要的应用前景<sup>[7]</sup>. 目前关于金纳米多孔结构的制备和研究较多<sup>[8,9]</sup>. 如多孔化可以使金纳米粒子的吸收峰红移至红外区<sup>[10]</sup>, 提高其在生物体内的成像和光热疗效率. 贵金属中银的价格相对低廉, 而且具有独特的抗菌性和优良的导电性, 在医疗卫生和电接触材料领域有着重要的应用. 对银颗粒结构进行多孔化将产生相应的体积效应、表面效应、量子尺寸效应和介电限域等, 可大大提升纳米银粒子的催化能力<sup>[11]</sup>. 若将多孔结构银和相关载体如活性炭进行复合, 则有望在多相催化、电催化和光催化等领域获得应用.

但是, 目前针对银微纳颗粒多孔化的研究还比较少. 在银的多孔化方面, Qi 等<sup>[12]</sup>以  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  为前驱体, 通过模板法制备得到了棱形十二面体多孔银. 但银的还原大多需要使用还原剂、表面活性剂和封帽剂等有机化学试剂. 我们在前期研究中<sup>[13]</sup>发现一种生物质活性炭, 其表面官能团非常丰富, 仅利用活性炭自身表面官能团的还原性就可还原银离子, 生长大量的单质银<sup>[14,15]</sup>; 我们<sup>[16]</sup>在这种活性炭表面通过原位形成立方结构  $\text{AgCl}$ , 以其为模板制备出了炭载立方笼状结构多孔银的复合结构. 这种无需还原剂一步原位制备立方多孔银的方法优势明显, 但所制备的多孔银形貌选择性较差, 立方多孔银往往与树枝状银结构共存, 且二者尺寸相近, 难以分离.

活性炭基底上微纳结构的形核和生长除了受到活性炭本身的结构和化学性质影响外, 同时还受到

收稿日期: 2016-11-14. 网络出版日期: 2017-08-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51301110)、中国博士后科学基金(批准号: 2016M600311)和上海交通大学医工交叉基金(批准号: YG2016MS24)资助.

联系人简介: 杨海燕, 女, 博士, 主要从事电化学与能源材料研究. E-mail: yanghaiyan@sjtu.edu.cn

赵斌元, 男, 博士, 副教授, 主要从事生物质资源利用研究. E-mail: byzhao@sjtu.edu.cn

微纳结构生长过程中各因素的影响. 研究发现, 化学改性能引入不同的表面官能团, 进而影响活性炭表面负载金属的价态、粒径、形貌及催化活性<sup>[17]</sup>. 其中, 氢气高温处理是一种对活性炭进行改性的有效途径. Aika 等<sup>[18]</sup>发现氢气高温处理可以很好地去除活性炭表面的卤素、硫杂质和酸性官能团, 提升钌催化剂的活性. 姜瑞霞等<sup>[19]</sup>则发现高温氢气处理能够降低表面含氧官能团含量, 但对活性炭的孔结构和比表面积影响不大. Xu 等<sup>[20]</sup>发现氢气处理能够提升石油焦 KOH 活化产物的孔容和比表面积.

本文采用氢气高温处理, 对蜂窝状成型活性炭(MAC)的表面官能团和微孔结构进行调控, 研究了氢气处理温度和  $\text{Cl}^-$  预吸附液的浓度、 $\text{Ag}^+$  浓度及  $\text{Ag}^+$  前驱体种类对 MAC 表面生长银形貌的影响, 以期提高立方多孔银的形貌选择性和立方规整性.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

MAC 购自曲阜天博晶碳科技有限公司, 比表面积  $284.1 \text{ m}^2/\text{g}$ , 整块 MAC (尺寸  $4.7 \text{ cm} \times 4.7 \text{ cm} \times 1.3 \text{ cm}$ ) 两端的电阻  $35 \Omega$ , 密度  $0.801 \text{ g}/\text{cm}^3$ ; 氯化钾(KCl, 质量分数 99.8%)、氢氧化钠(NaOH, 质量分数 96.0%) 和硝酸银( $\text{AgNO}_3$ , 质量分数 99.8%) 均为 A. R. 级, 购自上海国药集团化学试剂有限公司; 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 质量分数 25%~28%) 和盐酸(HCl, 质量分数 36%) 购自上海凌峰化学试剂有限公司.

### 1.2 实验过程

1.2.1 氢气高温处理 在热处理前, 先将洗涤烘干后的 MAC 用电子天平称量并记录质量. 然后放在坩埚中送入管式炉(OTL 1200 型, 南京大学仪器厂), 在氢气气氛下进行热处理, 热处理过程中氢气流速保持在  $200 \text{ mL}/\text{min}$ , 升温速率为  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 到达所需温度后保温 6 h, 再以  $3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降至  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 然后随炉冷却至室温, 关闭氢气流, 取出成型活性炭. 再称取热处理后 MAC 的质量并记录, 用于 MAC 烧失率的计算, 最终烧失率为 3 个样品烧失率的平均值. 将氢气高温热处理后的 MAC 切割成边长为  $5 \text{ mm}$  的立方块体, 用超纯水超声清洗后于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干 4 h, 放入干燥皿中备用.

1.2.2  $\text{Cl}^-$  离子预吸附 将氢气高温处理后的 MAC 块体在不同浓度的 KCl 溶液中浸泡 20 min, 使 MAC 预吸附  $\text{Cl}^-$ . 然后用超纯水清洗游离的  $\text{Cl}^-$ , 烘干待用.

1.2.3 银微纳结构制备 配制适当浓度的硝酸银或银氨溶液作为银前驱体溶液. 银氨溶液  $\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3\}$  的配制: 先配制  $1 \text{ mol}/\text{L}$   $\text{AgNO}_3$  溶液, 然后将氨水逐滴滴入溶液中并不断搅拌, 直至  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀刚好溶解时停止滴加, 即得到所需银氨溶液. 使用时将上述银氨溶液用超纯水稀释至所需浓度即可. 将上述 MAC 块体在银前驱体溶液中浸泡一定时间, 预吸附的  $\text{Cl}^-$  离子会与前驱体中的  $\text{Ag}^+$  离子结合生成  $\text{AgCl}$  模板,  $\text{AgCl}$  在 MAC 表面官能团的还原作用下被还原得到单质银晶体. 为避免银盐的光解, 整个实验过程都在避光环境下进行. 反应后将表面覆有银颗粒的 MAC 用超纯水冲洗 3 遍, 然后置于  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  真空烘箱中干燥 4 h, 待测试分析用.

### 1.3 表征与测试

采用电子分析天平(ME104E, 瑞士 Mettler Toledo 公司)称量 MAC 质量. 电阻测试采用数字式万用表(F17B+, 美国 Fluke 公司). 采用液氮温度下氮气的吸-脱附法(ASAP Tristar, 美国 Micromeritics 公司)测试 MAC 的比表面积及孔结构: MAC 粉碎后先升温到  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ , 保温 4 h 脱气; 比表面积( $S_{\text{BET}}$ ) 在相对压力( $p/p_0$ ) 为  $0.05 \sim 0.35$  范围内, 利用 Brunauer-Emmett-Teller(BET)方法测定, 孔隙结构直径分析采用 BET 的 4V/A 模型. MAC 表面形貌和炭载银形貌采用扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200, 荷兰 FEI 公司)观察, 加速电压设为  $5 \text{ kV}$ , 选用 TLD 探测器, 工作距离约  $5 \text{ mm}$ . 材料的相结构分析采用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE, 德国 BRUKER-AXS 公司), 管电压为  $35 \text{ kV}$ , 管电流为  $200 \text{ mA}$ , 扫描范围为  $20^\circ \sim 80^\circ$ , 扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ . 采用 X 射线光电子能谱(XPS, Kratos AXIS ULTRA DLD, 日本岛津公司)分析 MAC(磨粉)的元素和官能团, Al  $K\alpha$  激发源, 通能为  $40 \text{ eV}$ , 数据采用 CASAXPS 程序进行处理.

## 2 结果与讨论

### 2.1 氢气处理对 MAC 孔结构和表面官能团的影响

氢气具有还原性和刻蚀作用, 可使 MAC 表面的孔结构、官能团种类和数量及炭骨架的导电性等发生改变, 而这些参数均是影响 MAC 表面银颗粒生长的主要因素. 因此, 首先研究了氢气高温处理对 MAC 的影响.

表 1 给出了未处理和 3 个温度(800, 900, 1000 °C)下氢气处理的 MAC 的比表面积、平均孔径和电阻结果. 可以看出, 随着热处理温度的升高, 材料的烧失率不断上升. 温度上升至 1000 °C 时, 烧失率达到 27.58%. 同时, MAC 的导电能力、比表面积、平均孔径也随热处理温度的升高而增大. 与未处理的 MAC 相比, 1000 °C 热处理后 MAC 的比表面积提升了近 1 倍(从 284.1 m<sup>2</sup>/g 提高到 488.3 m<sup>2</sup>/g), 平均孔径增大了约 50%(从 2.45 nm 提高到 3.59 nm), 导电性提高了 10 多倍(电阻由 35 Ω 降低到 3 Ω). 这是因为氢气高温处理后, MAC 中某些堵塞孔道的含杂原子官能团被高温分解, 加上氢气处理对 MAC 也有一定的刻蚀作用, 使 MAC 孔隙尺寸增大, 所以 MAC 的比表面积得到提高. 而导电性的提高是由于更高的炭化程度所致.

**Table 1 Structural and electrical properties of MAC before and after H<sub>2</sub>-treatment at different temperatures**

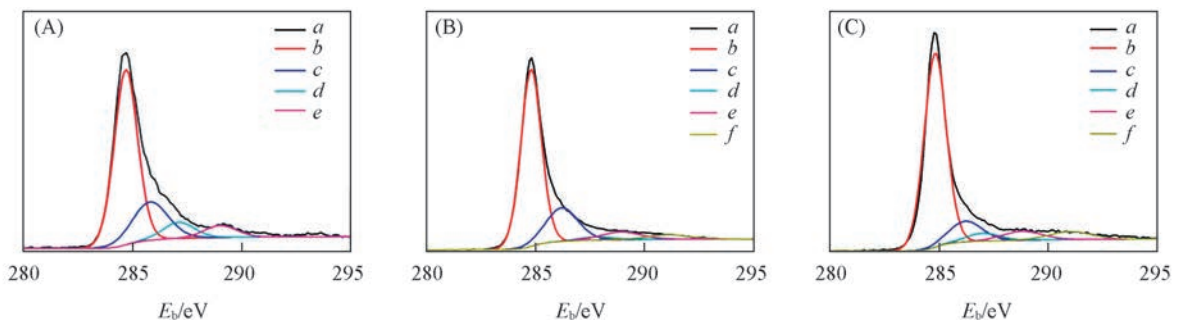
Heating temperature (in H <sub>2</sub> atmosphere)/°C	Ignition loss(%)	BET surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Resistance/Ω	Pore size (4 V/A by BET)/nm
Untreated	—	284.1	35	2.45
800	12.67	367.9	15	3.28
900	24.17	436.7	5	3.36
1000	27.58	488.3	3	3.59

采用 XPS 分析进一步对比研究了未处理与 1000 °C 处理的 MAC 中各元素的相对含量. 从表 2(本表省略了硅、铁、锌等金属或半导体元素, 可以推测这些元素的绝对含量和热处理关系不大)的元素分析结果可以看到, 氢气高温处理前后样品中含量变化最显著的是 C 元素, 相对含量(原子数)从 80.9% 上升到 90.7%; 其次是 O 元素, 相对含量从 15.6% 下降到 7.66%; 其它如 N, S, P 等元素的相对含量均有所下降, 说明氢气高温处理会优先脱除含杂原子官能团. 进一步对 C<sub>1s</sub> 的 XPS 谱线进行分峰, 结果见图 1 和表 3. 可见, 1000 °C 氢气处理后, 因 MAC 表面的 O 被脱去, 各种含氧官能团(包括 C—O 单键, C=O 双键, 羧基、酯基、羧酐等酸性官能团)的相对含量都在下降, 说明 MAC 的氧化性在减弱. 而具有一定还原性的石墨碳及芳香族碳所占比重明显增加, MAC 的石墨化程度提高. 因此, 氢气高温处理

**Table 2 Elemental content(atomic fraction, %) of MAC before and after H<sub>2</sub>-treatment at 1000 °C\***

Sample	C	O	N	S	P	Rate of O/C
Untreated	80.91	15.62	1.38	0.19	1.89	0.19
H <sub>2</sub> -treatment at 1000 °C	90.72	7.66	1.13	0	0.49	0.08

\* Inorganic elements like Si, Fe, Zn, and soon are not counted.



**Fig.1 XPS spectra of C<sub>1s</sub> peaks of untreated MAC(A), MAC heat-treated at 1000 °C in H<sub>2</sub> atmosphere(B) and MAC after growth of Ag(C)**

a. Primitive curve; b. graphitic+aromatic; c. R-OH+C—O—C+C—O—P, d. C=O+>C=O; e. COOH+—C(O)—O—C; f. π-π<sup>\*</sup>.



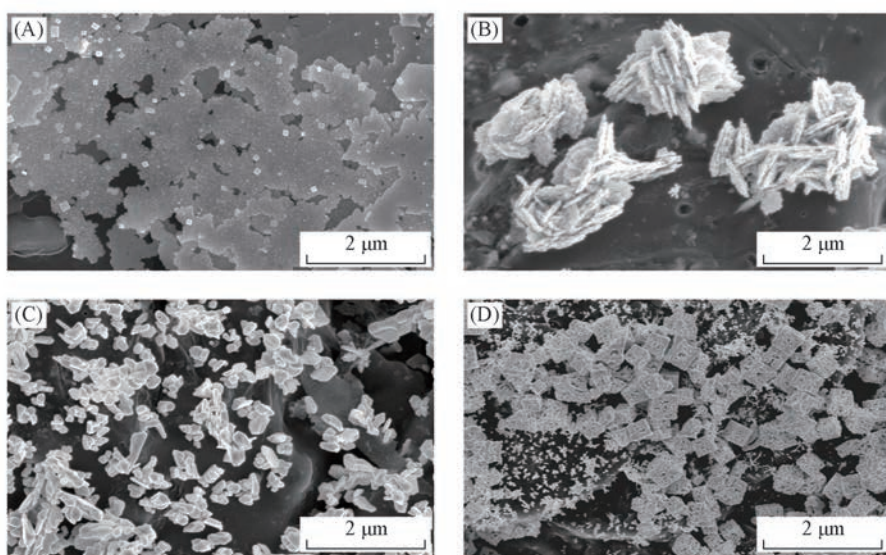
**Table 3 Atomic fraction (%) of deconvoluted components of C<sub>1s</sub> XPS spectra shown in Fig.1**

Sample	Graphitic+aromatic (284.4—285.4 eV)	R—OH+C—O—C (285.7—286.4 eV)	+C—O—P (287.2—288.5 eV)	C=O+>C=O (288.6—289.2 eV)	COOH+—C(O)—O—C (290.6—292.1 eV)	$\pi-\pi^*$
Untreated MAC	65.35	26.10	3.67	4.88	0	
H <sub>2</sub> -treated MAC at 1000 °C	75.63	14.35	1.51	4.50	4	
MAC after growing Ag	70.20	13.80	6.60	5.05	4.34	

使 MAC 表面官能团的氧化性有所减弱, 而还原性有所增强. 研究结果也表明, 氢气处理可优先去除 MAC 中的杂原子, 并起到炭化(提高碳的比例)和活化(提高比表面积)的作用<sup>[19,20]</sup>.

## 2.2 氢气处理对 MAC 表面生长微纳结构银的影响

在前期工作<sup>[16]</sup>生长多孔银的优化条件下, 分别在未处理、800、900 和 1000 °C 氢气处理的 4 种 MAC 表面生长银, 研究了不同温度下氢气处理对银微纳结构生长的影响. 先将 MAC 在 0.01 mol/L 的 KCl 溶液中浸泡在 20 min(预吸附 Cl<sup>-</sup>), 取出用纯水漂洗后再浸入 1 mmol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液, 反应时间为 2 h. 不同热处理的 MAC 表面生长的银形貌见图 2. 可见, 未进行氢气高温处理时[图 2(A)], MAC 表面分布着由纳米颗粒组成的片状银, 片层出现堆叠情况, 薄片直径约为 1~15 μm, 此时银倾向于二

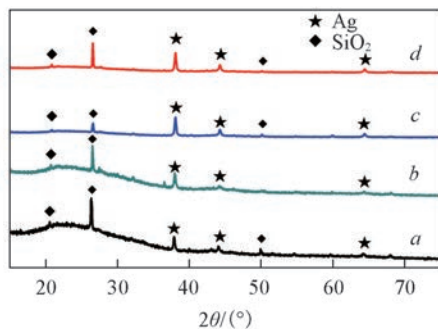


**Fig.2 SEM images of Ag grown on the surfaces of MAC H<sub>2</sub>-pretreated at different temperatures**

(A) Untreated; (B) 800 °C; (C) 900 °C; (D) 1000 °C.

维生长. 当 MAC 经氢气在 800 °C 处理后[图 2(B)], MAC 表面生长的银聚成团簇, 说明此时银已倾向于三维生长. 可以看到, 团簇由片状银以随机的方式组成, 因此表面规整性较差, 粒径在 1~2.5 μm 之间. 氢气处理温度为 900 °C 时[图 2(C)], MAC 表面银颗粒明显增多, 颗粒尺寸明显减小, 约为 200 nm, 颗粒表面规整性改善明显, 局部区域观察到颗粒聚集成树枝状银. 当温度进一步升高到 1000 °C 时[图 2(D)], MAC 表面生长有立方体多孔银, 尺寸在 450 nm 左右, 周围均匀分布着微小的银颗粒(<50 nm).

尽管经过不同热处理的 MAC 表面生长的 Ag 形貌存在较大差异, XRD 谱图(图 3)分析表明, 4 种条件下 MAC 表面生成的均为银单质. 图 3 中  $2\theta=24^\circ$  左右出现的宽馒头峰为宽化的石墨(002)晶面衍射峰. SiO<sub>2</sub> 峰来源于 MAC 本身, 是采用粘

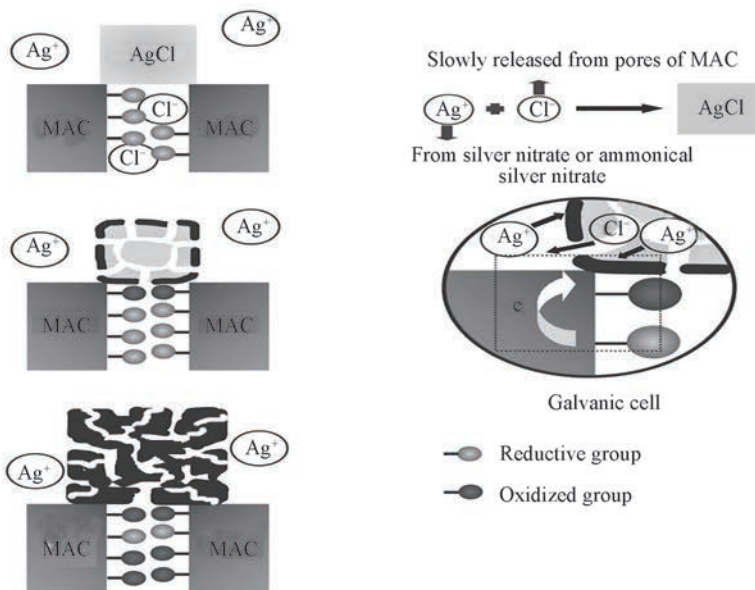


**Fig.3 XRD patterns of powders scraped from the surfaces of MAC after the growing of silver on MAC H<sub>2</sub>-pretreated at different temperatures**

(A) Untreated; (B) 800 °C; (C) 900 °C; (D) 1000 °C.

秆、稻壳等原材料制备的 MAC 中常含有的杂质<sup>[21]</sup>. 从 XRD 谱图中银的相对峰高可以看出, 随着氢气处理温度上升到 900 °C, MAC 表面银的含量升高, 说明在具有充足含氧官能团的条件下, 杂质的去除和比表面积的增加有助于  $\text{Ag}^+$  在 MAC 表面的吸附和还原生长. 热处理温度从 900 °C 升高到 1000 °C 时, 银相对峰值开始下降, 但依然比 800 °C 时高, 说明热处理温度为 1000 °C 时, 可能部分有助于  $\text{Ag}^+$  还原生长的含氧官能团被脱除.

未处理的 MAC 表面生长的银主要呈片状[图 2(A)], 可能是因为未处理的 MAC 还原性较低, 表面的  $\text{Ag}^+$  的还原速度较慢, 较低的  $\text{Ag}^0$  浓度使银的生长处于一个扩散动力学控制状态<sup>[22]</sup>. 由于 MAC 的比表面积较小, 表面形核点少, 因此  $\text{Ag}^0$  较难形核, 形成的晶核与基底作用也较弱. 根据我们<sup>[14-16]</sup>前期工作中提出的原电池还原机制,  $\text{Ag}^+$  还原主要依靠从 MAC 孔道内部和表面的还原性官能团通过导电性的炭骨架不断供应电子而实现, 所以可能由于未处理的 MAC 表面的晶核与基底作用弱, 加上较少的形核点、较差的导电性和较窄的孔径(离子通道), 原电池回路的形成受到限制; 也有研究发现, 氧化态较高的 MAC 并不利于  $\text{Ag}^+$  的吸附<sup>[23]</sup>; 所有这些因素都使官能团对  $\text{Ag}^+$  的还原速度降低. 引入氢气处理改善了这些状况, 使 MAC 比表面积增大, 缺陷增多, 表面易于形核, 且晶核与基底作用增强, 大量形核使银的形貌逐步从少量片状[图 2(A)]向大量颗粒状转变[图 2(C)]; 氢气处理还提高了 MAC 孔道内官能团的还原性, 同时 MAC 导电性增强, 平均孔径增大, 使 MAC 内部还原性官能团的氧化和外部  $\text{Ag}^+$  的还原两者之间更容易形成原电池回路, 原电池还原机制更易于实现. 这样银微纳结构在 MAC 表面的沉积生长速度加快, 在同样的生长时间内含量增大[图 2(A)~(C)]. 当氢气处理温度升高到 1000 °C 时, 尽管比表面积和平均孔径继续增大(表 1), 这有利于  $\text{Ag}^+$  的吸附, 但是由于还原性官能团开始被脱除,  $\text{Ag}^+$  的还原速度开始下降, 导致整体银的含量开始下降. 另一方面, 由于比表面积的增加, MAC 对  $\text{Cl}^-$  的吸附量不断增加, 当  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Ag}^+$  达到较好匹配的情况下, 可形成规则的立方体  $\text{AgCl}$ .  $\text{AgCl}$  中的  $\text{Ag}^+$  进一步被 MAC 表面官能团还原, 但立方体外形则可能由于 MAC 基底对其支撑和保护而得以保持, 形成单质的立方体银<sup>[16]</sup>,  $\text{Cl}^-$  则从立方体银中被释放回溶液中, 留下多孔的立方银结构[图 2(D)]. 在原始  $\text{AgCl}$  晶体中,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ag}^+$  处于彼此形成的八面体中间, 互相存在很强的静电力, 因此结构很稳定. 但当  $\text{Ag}^+$  自外而内被还原后,  $\text{Ag}^0$  和  $\text{Cl}^-$  之间的静电力减弱为  $\text{Cl}^-$  离子在金属表面的吸附作用(诱导力).  $\text{Ag}^0$  之间以金属键结合, 体积有所收缩, 但由于立方框架得以保留, 整体的体积并未减小, 因此  $\text{Ag}^0$  之间结合既得到了金属银骨架, 又在立方体内部形成了孔道结构. 由于立方体内外浓度梯度的存在,  $\text{Cl}^-$  从这些孔道迁移到溶液中. 立方多孔银的形成过程如 Scheme 1 所示.



**Scheme 1** Schematics of the formation of porous silver cubes on the surface of MAC through morphosynthetic mechanism



关于模板法机制和孔道的形成, Qi 等<sup>[12]</sup>和 Yang 等<sup>[24]</sup>分别研究了棱形十二面体和纳米立方  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  被不同还原剂直接还原, 外形被保持的同时内部形成空腔/多孔结构的过程. 外形被保持的原因, 一般认为由于在  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  自外而内的还原过程中, 外层迅速形成一个单质银纳米颗粒自组装形成的壳层. 随后反应界面往内部推移, 如果内部的  $\text{Ag}^+$  在被还原过程中向外扩散/沉积, 则由于柯肯达尔效应形成层状空腔结构<sup>[12]</sup>; 如果在  $\text{Ag}^+$  还原过程中  $\text{Ag}^0$  体积收缩, 则形成孔道结构<sup>[24]</sup>, 这和本文的结果一致. 还原剂作用较强、浓度较高均有利于外形的保持, 而较低的还原作用可能导致一次银颗粒的长大和整体外形结构的破坏<sup>[12,24]</sup>. 本文并没有使用还原剂, 通常, MAC 孔道上的酚羟基、羰基等也不是强还原剂, 但银的立方结构能够得到保持, 推测和 MAC 基底的支撑和保护作用有关.

MAC 表面官能团在生成银前后的变化也进一步说明了  $\text{Ag}^+$  是被 MAC 表面官能团还原得到的. 图 1 (B) 和 (C) 对比了银生成前后 MAC 的  $\text{C}_{1s}$  峰, 具体的分峰结果见表 3. 可以看到, 银生成后, C—O 单键类官能团的相对含量有所下降, 而 C=O 双键及羧基类官能团相对含量都有所上升. 说明随着  $\text{Ag}^+$  被还原, MAC 表面官能团被氧化, 这与前文<sup>[14-16]</sup>的研究结果一致.

### 2.3 预吸附 $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Ag}^+$ 浓度对 MAC 表面生长微纳结构银的影响

银的形貌除了受 MAC 表面结构和表面还原性的影响外, 还与  $\text{Cl}^-$  的预吸附、前驱体溶液浓度等因素有关. 为了进一步考察 MAC 预吸附  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Ag}^+$  的还原生长之间的匹配对生长立方多孔银的影响, 选取上述 1000 °C 氢气高温热处理过的 MAC, 保持其它条件不变, 改变 KCl 的浓度分别为 0, 0.001, 0.01 和 0.1 mol/L. 生长得到的炭载银的微观形貌见图 4.

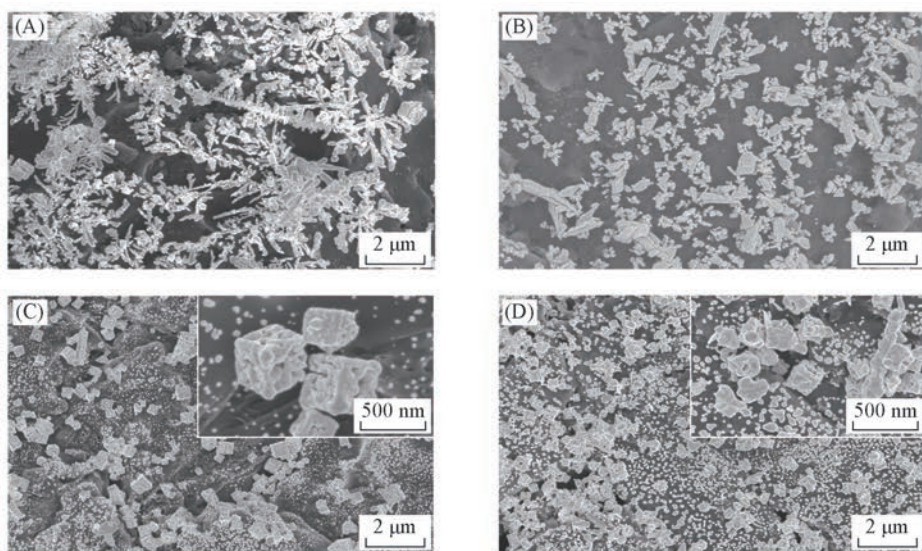


Fig.4 SEM images of Ag on the 1000 °C- $\text{H}_2$ -pretreated MAC surfaces presoaked in KCl solution for 20 min at different concentrations

$c(\text{KCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ : (A) 0; (B) 0.001; (C) 0.01; (D) 0.1.

由图 4 可见, 未预吸附  $\text{Cl}^-$  时, 银趋向于树枝状生长[图 4(A)].  $\text{Cl}^-$  浓度为 0.001 mol/L 时, 银的分散性增强, 出现树枝状生长向颗粒状生长转变的趋势[图 4(B)]. 当  $\text{Cl}^-$  浓度达到 0.01 mol/L 时, MAC 表面生长出立方多孔银结构[图 4(C)]. 当  $\text{Cl}^-$  浓度达到 0.1 mol/L 后, 立方多孔银结构被破坏, 互相之间有黏连和团聚, 形成不规则形状的银[图 4(D)]. 可见, 只有在  $\text{Cl}^-$  预吸附适当的条件下,  $\text{Cl}^-$  才能在后续反应中与  $\text{Ag}^+$  结合生成立方结构的  $\text{AgCl}$ , 进而获得立方多孔银. 如果没有预先吸附  $\text{Cl}^-$ , 大量  $\text{Ag}^+$  在 MAC 表面被直接快速还原, MAC 表面层溶液中的  $\text{Ag}^0$  形成深度过饱和, 反应处于远离平衡状态, 因此容易生长成树枝状银<sup>[14,15]</sup>[图 4(A)]. 随着  $\text{Cl}^-$  的引入, 少量  $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  结合, 使被 MAC 还原得到的  $\text{Ag}^0$  有所减少, 造成相对平衡的生长环境, 因此得到了颗粒状银[图 4(B)], 由于此时 MAC 上  $\text{Cl}^-$  的浓度很低, 为减小表面积, 少量的  $\text{AgCl}$  以近球形(小颗粒)状存在, 随后被 MAC 表面官能团还原, 得到的颗粒状银与  $\text{Ag}^+$  被表面官能团直接还原得到的银颗粒形貌区别不大, 因此整体呈现为大小

不均的颗粒状银形貌. 只有在  $\text{Cl}^-$  浓度合适的情况下,  $\text{AgCl}$  才能结晶成为规则的立方体形状, 成为立方多孔银的前驱体[图 4(C)]. 如果  $\text{Cl}^-$  预吸附过量, 首先可能使生成的  $\text{AgCl}$  之间发生团聚; 其次, 初期生成的  $\text{AgCl}$  又与  $\text{Cl}^-$  反应, 生成  $[\text{AgCl}_2]^-$  而重新溶解<sup>[25]</sup>, 所以得到的多孔银互相团聚且不规则[图 4(D)].

图 5 为保持其它条件不变(1000 °C 氢气处理的 MAC, 在 0.01 mol/L KCl 溶液中预吸附  $\text{Cl}^-$  20 min), 在不同浓度的  $\text{AgNO}_3$  中浸泡 2 h 生长的银的微观形貌. 当硝酸银浓度为 0.5 mmol/L 时, 银呈颗粒状(单个颗粒 100 nm 左右), 并有一定程度的聚集[图 5(A)]. 当硝酸银浓度为 1.0 mmol/L 时, 银呈立方多孔状生长, 尺寸在 450 nm 左右, 立方边界清晰[图 5(B)], 同时, MAC 表面均匀分布一层微小的银颗粒, 尺寸不足 50 nm. 当硝酸银浓度为 2.0 mmol/L 时, 少量银呈立方多孔结构, 尺寸约为 900 nm, 而大部分银以不规则颗粒状生长, 尺寸约 200 nm, 也有一定程度的团聚[图 5(C)]. 可见,  $\text{Ag}^+$  浓度过小或过大均不利于立方多孔银的形成.  $\text{Ag}^+$  浓度过小, 初期生成的  $\text{AgCl}$  因尺寸太小而不能结晶成立方体, 且部分  $\text{AgCl}$  又与过量的  $\text{Cl}^-$  反应而溶解, 剩余的  $\text{AgCl}$  颗粒被表面官能团还原而得到颗粒状银[图 5(A)]. 如果  $\text{Ag}^+$  浓度过大, 在反应初期伴随立方  $\text{AgCl}$  形成的同时有大量直接还原的颗粒状银生成, 因此最终产物形貌也比较混杂[图 5(C)]. 只有 MAC 表面形核点数量、表面官能团还原能力、 $\text{Cl}^-$  预吸附量及前驱体  $\text{Ag}^+$  溶液浓度合理匹配, 才能够选择性地制备出立方形貌良好的微纳结构多孔银.

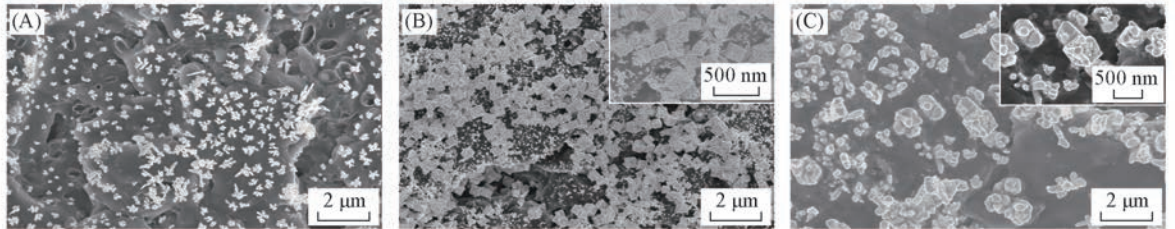


Fig.5 SEM images of Ag on MAC surfaces prepared in the  $\text{AgNO}_3$  solution for 2 h at different concentrations  $c(\text{AgNO}_3)/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ : (A) 0.5; (B) 1.0; (C) 2.0.

#### 2.4 $\text{Ag}^+$ 前驱体种类对立方多孔银外形规整性的影响

由于银氨溶液中大部分  $\text{Ag}^+$  以银氨络离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的形态存在, 溶液中分散有一定浓度的  $\text{Ag}^+$ . 这种溶液体系呈准平衡状态, 即在溶液中  $\text{Ag}^+$  被消耗的同时, 银氨络离子会分解并释放出相应比例的  $\text{Ag}^+$ , 使溶液中  $\text{Ag}^+$  的含量维持相对稳定的水平. 稳定的  $\text{Ag}^+$  浓度有利于银可控生长. 为了进一步优化立方多孔银的形貌, 尝试将  $\text{AgNO}_3$  前驱体溶液换成银氨溶液.

保持其它条件不变, 选取相同浓度的硝酸银和银氨溶液作为前驱体, 制备的多孔银形貌见图 6. 可以看到, 将硝酸银溶液换成银氨溶液后, 同样可以得到立方多孔银. 与使用硝酸银前驱体相比, 使用银氨前驱体溶液制备的多孔银尺寸稍大, 为 550 nm 左右(前者为 450 nm), 且银的多孔微纳结构更细小, 边界更加规则. 这是因为银氨络离子不断释放出  $\text{Ag}^+$  到溶液里, 使溶液中的  $\text{Ag}^+$  维持在一个相对稳定的浓度<sup>[14]</sup>. 同时, 溶液中的氨对  $\text{AgCl}$  立方骨架的边界可能有一定的修饰作用: 若有  $\text{AgCl}$  伸出立方结构

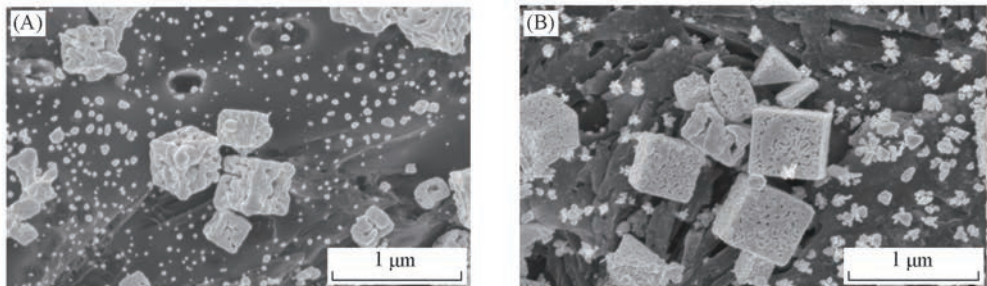


Fig.6 SEM images of Ag prepared on the 1000 °C- $\text{H}_2$ -pretreated MAC surfaces in different  $\text{Ag}^+$  precursor solutions at the concentration of 1 mmol/L  
(A)  $\text{AgNO}_3$ ; (b)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{NO}_3^-$ .



边界生长, 由于该部分 AgCl 颗粒的活性较高, 氮趋向于与活性高的 AgCl 颗粒反应<sup>[26]</sup>, 将参差不齐的边界溶解, 从而达到修饰的作用. 因此, 改变前驱体种类并进行进一步优化, 是提高立方多孔银结构及其规整性的有效途径.

### 3 结 论

通过对 MAC 进行氢气高温处理, 研究了 Cl<sup>-</sup> 预吸附、Ag<sup>+</sup> 前驱体浓度和 Ag<sup>+</sup> 前驱体种类等生长条件参数对其表面银颗粒生长的影响规律, 以提高立方多孔银的形貌选择性和规整性. 研究发现, 对 MAC 进行氢气高温热处理可减小表面含氧官能团的数量, 提高 MAC 的比表面积和导电性, 合理匹配 Cl<sup>-</sup> 的预吸附和 Ag<sup>+</sup> 前驱体浓度, 有利于制备高选择性的立方多孔银. 改变银盐前驱体种类, 可进一步提高立方多孔银结构的规整性. 研究结果对于在 MAC 表面控制生长贵金属微纳结构具有一定的参考意义.

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Xia Y. N., Yang P. D., Sun Y. G., Wu Y. Y., Mayers B., Gates B., Yin Y. D., Kim F., Yan Y. Q., *Adv. Mater.*, **2003**, 15(5), 353—389
- [ 2 ] Zhao H., Ning Y., Zhao B., Yin F., Du C., Wang F., Lai Y., Zheng J., Li S., Chen L., *Sci. Rep.*, **2015**, 5, 13587
- [ 3 ] Jin R. C., Cao Y. W., Mirkin C. A., Kelly K. L., Schatz G. C., Zheng J. G., *Science*, **2001**, 294(5548), 1901—1903
- [ 4 ] Tan Y. N., Lee J. Y., Wang D. I. C., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112(14), 5463—5470
- [ 5 ] Im S. H., Lee Y. T., Wiley B., Xia Y. N., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(14), 2154—2157
- [ 6 ] Hsu S. J., Su P. Y. S., Jian L. Y., Chang A. H. H., Lin I. J. B., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49(9), 4149—4155
- [ 7 ] Lou X. W. D., Archer L. A., Yang Z., *Adv. Mater.*, **2008**, 20(21), 3987—4019
- [ 8 ] Skrabalak S. E., Au L., Li X., Xia Y., *Nat. Protoc.*, **2007**, 2(9), 2182—2190
- [ 9 ] Yavuz M. S., Cheng Y., Chen J., Cobley C. M., Zhang Q., Rycenga M., Xie J., Kim C., Song K. H., Schwartz A. G., Wang L. V., Xia Y., *Nat. Mater.*, **2009**, 8(12), 935—939
- [ 10 ] Chen J., Wang D., Xi J., Au L., Siekkinen A., Warsen A., Li Z., Zhang H., Xia Y., Li X., *Nano. Lett.*, **2007**, 7(5), 1318—1322
- [ 11 ] Cui Q. H., Zhang Y. L., Peng Z. Q., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(1), 106—111
- [ 12 ] Yang J. H., Qi L. M., Lu C. H., Ma J. M., Cheng H. M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44(4), 598—603
- [ 13 ] Zhao B. Y., Gan Q., Zhang D., Hu K. A., *A Method to Prepare Activated Carbon Monolith from Bio-derived Carbon Mesophase*, CP 200510112222.3, 2006-06-28 (赵斌元, 甘琦, 张荻, 胡克鳌. 由生物质衍生碳质中间相制备成型活性炭的方法, CP 200510112222.3, 2006-06-28)
- [ 14 ] Zhao H., Wang F., Ning Y., Zhao B., Yin F., Lai Y., Zheng J., Hu X., Fan T., Tang J., Zhang D., Hu K., *Sci. Rep.*, **2013**, 3, 1511
- [ 15 ] Wang F., Lai Y., Zhao B., Hu X., Zhang D., Hu K., *Chem. Commun.*, **2010**, 46(21), 3782—3784
- [ 16 ] Wang F., Zhao H., Lai Y., Liu S., Zhao B., Ning Y., Hu X., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15(42), 18367—18370
- [ 17 ] Zhang G. Q., Zheng H. Y., Hao Z. Q., Li Z., *Chem. J. Chinese Universities*, **2016**, 37(7), 1380—1389(张国强, 郑华艳, 郝志强, 李忠. 高等学校化学学报, **2016**, 37(7), 1380—1389)
- [ 18 ] Zhong Z., Aika K., *Chem. Commun.*, **1997**, (13), 1223—1224
- [ 19 ] Jiang R. X., Song X. T., Chen D. W., Chang Y. Q., Xie Z. K., *Chemical Reaction Engineering and Technology*, **2007**, 23(4), 375—379(姜瑞霞, 宋兴涛, 陈大伟, 畅延青, 谢在库. 化学反应工程与工艺, **2007**, 23(4), 375—379)
- [ 20 ] Xiao R., Xu S., Li Q., Su Y., *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **2012**, 96, 120—125
- [ 21 ] Zheng Q. S., Li L., Hu X. Y., *Journal of Cellulose Science and Technology*, **2010**, 18(3), 68—76(郑秋生, 李龙, 胡雪玉. 纤维素科学与技术, **2010**, 18(3), 68—76)
- [ 22 ] Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S. E., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48(1), 60—103
- [ 23 ] Liu W. H., Fan B. W., Zhou C. S., *Precious Metals*, **2004**, 25(1), 1—6(刘文宏, 范必威, 周崇松. 贵金属, **2004**, 25(1), 1—6)
- [ 24 ] Luo X., Lian S., Wang L., Yang S., Yang Z., Ding B., Song X., *Cryst. Eng. Comm.*, **2013**, 15(14), 2588—2591
- [ 25 ] Jana S., Ghosh S. K., Nath S., Pande S., Praharaj S., Panigrahi S., Basu S., Endo T., Pal T., *Applied Catalysis A: General*, **2006**, 313(1), 41—48
- [ 26 ] Yang T. Z., Dou A. C., Jiang M. X., Chu G., *Precious Metals*, **2006**, 27(4), 6—11(杨天足, 窦爱春, 江名喜, 楚广. 贵金属, **2006**, 27(4), 6—11)



## Morphosynthesis of Porous Silver Cubes on the Surface of Hydrogen-pretreated Monolithic Activated Carbon<sup>†</sup>

WANG Danfeng, YANG Haiyan<sup>\*</sup>, NING Yuesheng, ZHAO Binyuan<sup>\*</sup>

(*State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China*)

**Abstract** The surface functional groups and pore structures of monolithic activated carbon (MAC) were modified by thermal treatment under hydrogen atmosphere. Then the hydrogen-treated MAC adsorbed  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ag}^+$  successively, and the as-formed AgCl cubes acted as sacrificial templates, which were in turn reduced by the surface functional groups of MAC, and porous silver cubes were obtained on the surface of MAC through morphosynthetic mechanism. The morphology, phase structure of the products were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), respectively. The functional groups of MAC were analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The effect of the main experimental conditions on the morphology of silver particles on MAC was investigated, including the temperature of hydrogen treatment, the concentration of  $\text{Cl}^-$  soaking solutions, the concentration of  $\text{Ag}^+$  solutions, and the types of  $\text{Ag}^+$  precursor. The results indicated that hydrogen treatment can on one hand reduce the amount of oxygen-containing groups of MAC and tune its reducing ability, and on the other hand improve the specific area of MAC, which may facilitate the adsorption of  $\text{Cl}^-$  and nucleation of AgCl. With hydrogen treatment, accompanied by proper concentrations of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{Ag}^+$ , and proper type of  $\text{Ag}^+$  precursor, well defined porous silver cubes can be obtained on MAC.

**Keywords** Hydrogen treatment; Monolithic activated carbon; Morphosynthesis; Porous silver cube

(Ed.: S, Z, M)

<sup>†</sup> Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 51301110), the China Postdoctoral Science Foundation (No. 2016M600311) and the Medical-Engineering Interdisciplinary Research Foundation of Shanghai Jiao Tong University, China (No. YG2016MS24).