

原子尺度上水与物质的相互作用*

黄永峰 严蕾 李晖 孟胜[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-10-17收到

[†] email: smeng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161103

Water-solid interaction at the atomic scale

HUANG Yong-Feng YAN Lei LI Hui MENG Sheng[†]

(Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

摘要 水是生命活动和工业生产的重要组成部分, 而水与物质表面的相互作用是其发挥功能的重要途径。人们通过大量研究发现, 在原子尺度上, 水与物质的相互作用会导致很多反常的物理现象, 从而影响到水体系的宏观性质。文章简述了近年来作者所在的研究组对水与物质在原子尺度上的相互作用的部分研究进展, 主要包括分子扩散导致的表面超亲水—超疏水转变、晶格常数改变诱导的反常浸润机制, 石墨炔纳米孔中水的量子化传输, 以及等离激元诱导的水分解等。

关键词 超疏水, 反常浸润, 量子化水传输, 水分解

Abstract Water is of particular importance for both life and industry. One of its functions, water-material interaction, plays a central role in many aspects. Based on tremendous research activities, it has been found that the atomic-scale interactions between water and materials affect their macroscopic behaviors, and as a result many anomalous properties are also observed. In this article we will describe some recent progress made in our group on water-solid interactions at the atomic scale, including superhydrophilic-superhydrophobic transitions induced by molecular self-supply, anomalous wetting induced by lattice mismatch, quantized water transport through graphyne membranes, and the mechanism of plasmon-induced water splitting.

Keywords superhydrophobicity, anomalous wetting, quantized water transport, water splitting

1 引言

水在我们生活中极为常见, 在很多人看来水并没有什么特别的地方, 那么在基础物理领域中水又有什么值得研究的问题呢^[1]? 实际上, 正如著名的水科学领域专家牛津大学的 Philip Ball 所说, 没有人真正了解水^[2]。人们对水的结构、动力学等方面的认识还远远不够, 而原子尺度上水

与物质的相互作用是人们能够真正理解水的基础。近年来, 随着研究手段的进步和新材料的涌现, 人们能够更广泛地研究水与物质原子尺度上的相互作用, 从而进一步揭示其中的奥秘。

水与二维材料的相互作用研究就是一个很好的例子。以石墨烯为代表的二维材料近年来吸引了全球范围内科技人员的研究兴趣, 被认为有可能替代现有的硅材料而应用于电子器件。当二维材料暴露在空气或者水环境中时, 水在这些材料上的浸润行为对其功能产生很大影响, 因此研究

* 国家自然科学基金(批准号: 11474328; 11290164; 11222431)资助项目

石墨烯等材料表面的浸润行为就显得非常重要。现有的技术能够表征这类材料的原子层数,使得人们能够研究原子尺度上这类材料的浸润行为。2012年,Rafiee等人报道了石墨烯的浸润透明性^[3],即石墨烯覆盖层尤其是单层不改变所覆盖衬底原有的浸润性。例如,铜衬底的接触角为 85.9° ,被单层石墨烯覆盖之后接触角仅仅增大到 86.3° ,几乎没有增加。然而,此后不久,Shih等人报道了完全相反的结论:石墨烯对水的浸润影响明显^[4]。即使单层石墨烯也可将玻璃表面的接触角从 21° 提高到 40° ,将疏水的二氧化硅从 135° 降低到 95° 。Raj等人的计算结果否定了石墨烯的浸润透明性^[5]。除了石墨烯,其他二维材料如氮化硼^[6]、二硫化钼^[7, 8]、二硫化钨^[8]等也能改变衬底的浸润行为。其原因在于覆盖衬底的二维材料减弱了衬底的范德瓦尔斯作用和静电作用对水的影响,同时这些材料本身对水的浸润也有一定影响(多层石墨烯的接触角为 90°),两者共同调控了衬底的浸润性质。

此外,人们利用计算机模拟还发现了原子尺度上水浸润的新奇现象。Hummer等人通过模拟发现水分子可以快速通过疏水的碳纳米管^[9]。水分子之间形成有序的氢键以及较弱的碳纳米管与水之间的相互作用使得水分子能够迅速通过碳纳米管,流速甚至提高近10000倍^[10-12]。实验结果也证明了水可以从直径小于2 nm的碳纳米管中穿过^[11]。

除了水在二维材料、碳纳米管等体系中的有趣现象外,我们也发现了水在其他情形中的新奇现象,包括表面吸附的第一层水结构对浸润性质的影响(如分子扩散导致的亲水到超疏水转变和晶格常数变化引起的反常浸润),石墨炔中水的量子

化传输,等离激元诱导的光催化水分解的模式选择性等等。这些研究都展示了原子尺度上的作用细节极大地影响了水和物质的宏观性质。下面就这些方面作一些介绍。

2 原子尺度材料结构对浸润的影响

浸润现象几乎是无处不在,比如荷叶上滚落的水滴,冬天玻璃上的水雾等。这类现象普遍存在并且影响我们的生产和生活。但是,人们对浸润行为在微观尺度下的机理还缺乏足够的理解。

2.1 分子扩散导致的亲水—超疏水转变

超疏水是除了超亲水外实现自洁净的另一个途径,具有巨大的潜在应用前景。然而,如何维持超疏水性质长期有效仍然是一个难题,为此人们进行了深入的研究。从报道来看,不同超疏水材料的寿命会有很大差异,从7天到1年不等^[13-16]。而具有自修复功能的材料被认为是一种有效延长疏水寿命的方法^[17, 18],也是未来的发展方向之一。

我们采用二氧化钛(TiO_2)纳米颗粒和聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)设计了一种具有自供给功能的双层异质结构^[19],见图1。我们首先在衬底上旋涂聚二甲基硅氧烷,厚度约为 $20\ \mu\text{m}$;之后将 TiO_2 纳米颗粒的乙醇悬浊液涂覆其上,乙醇蒸发之后得到 TiO_2 的多孔膜,厚度在 $2\ \mu\text{m}$ 以下。此时,这种 TiO_2 纳米颗粒层是亲水的,与之前的报道相似^[20, 21]。此后,我们又采用中心波长为 $365\ \text{nm}$ 的紫外光源对其照射,光源的功率为 $3\ \text{W}$,距离光源 $2\ \text{cm}$ 处的光强为 $10\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 。仅仅 $2\ \text{min}$ 的照射后,亲水的 TiO_2 颗粒表面变成了超疏水,接触角从十几度迅速增大至 160° 以上,并且水滴(质量 $5\ \text{mg}$)能够迅速滚落,滚角小于 5° 。

通过拉曼光谱和红外光谱测量,我们观察到经过紫外光照射后,原本属于PDMS的3个峰位 $710\ \text{cm}^{-1}$, $689\ \text{cm}^{-1}$ 和 $491\ \text{cm}^{-1}$ 消失了(图2(a)中的

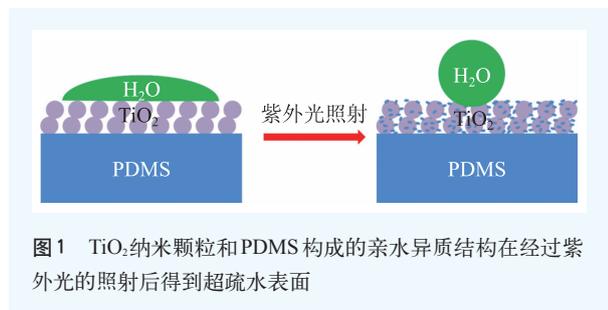


图1 TiO_2 纳米颗粒和PDMS构成的亲水异质结构在经过紫外光的照射后得到超疏水表面

箭头所示)。之前的研究发现PDMS经紫外光照射发生分解^[22]。在我们的体系中TiO₂作为催化剂加快了PDMS的分解。同时红外光谱也给出了生成物的信息：位于1095 cm⁻¹和1024 cm⁻¹处的两个峰位明显增强，这两个峰位对应六甲基环三硅氧烷(D3)和八甲基环四硅氧烷(D4)的吸收峰^[23]。此外，我们通过X射线光电子能谱和透射电子显微镜也观察到了TiO₂颗粒表面出现的生成物。这些生成物与水的相互作用较弱，当附着在多孔的纳米颗粒层表面时阻止了TiO₂颗粒与水的接触，从而使得表面的浸润行为发生彻底改变。在后续的工作中，我们通过计算机模拟得知，亲水表面被疏水基团(比如链状的硅氧烷)覆盖，当表面的分子覆盖度达到20%，便会发生亲水到超疏水的转变。这一结果也为未来调控表面的浸润行为奠定了理论基础。

另外，我们发现了一种实现长寿命超疏水材料的新机制。经过紫外光的照射，PDMS被分解，其生成物经分子扩散穿过多孔的TiO₂纳米层并附着到TiO₂颗粒表面。当上层的生成物脱附后，底层的PDMS能够再次分解并扩散到上层补充损失掉的部分，实现了分子的自供给。更为有趣的是，PDMS的分解在达到平衡值之后便停止，避免了不断分解从而实现长效利用。经过长达一年的室外测试，其接触角仍能保持在150°以上，这个结果远好于目前文献中报道的结果。

2.2 晶格诱导的反常浸润

尽管人们对浸润机理已经有了深刻的认识，但是对于晶格与水分子 I_6 结构排列的匹配能不能影响浸润这一问题仍然有争议。我们利用以力场为基础的经典分子动力学模拟研究了晶格常数变化对浸润的影响^[24]。

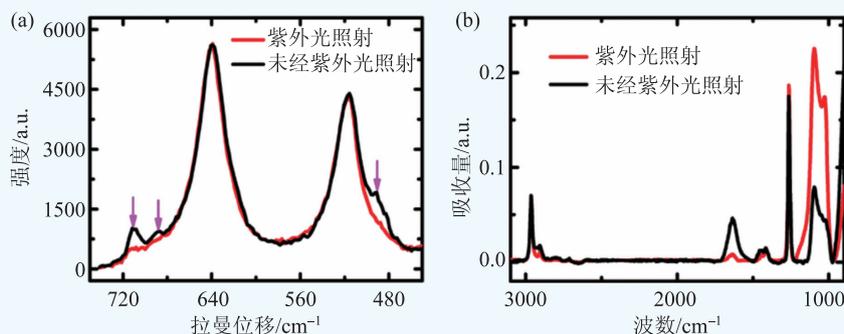


图2 TiO₂/PMDS的拉曼光谱(a)和红外光谱(b)表征

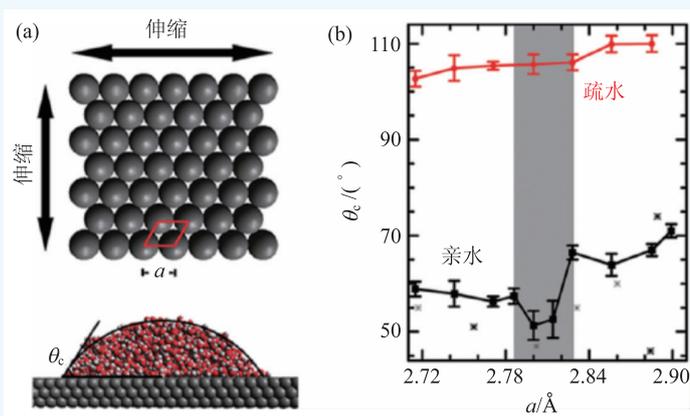


图3 (a)计算模型：通过计算不同晶格常数上的接触角来研究晶格变化对浸润的影响，接触角是由通过拟合水滴在衬底上的侧视图得到；(b)接触角随晶格常数的变化

首先，我们根据力场参数的不同确定了亲水和疏水的两种衬底。然后，分别改变晶格常数并计算水在其表面的接触角来研究浸润的变化，计算模型和结果如图3所示。传统理论认为，当晶格常数增大时，原子的数密度降低导致表面能也相应地下降，接触角因此变大^[25]。对疏水表面，接触角随着晶格常数的增大而单调增加，从103°增大到110°，符合传统理论；对亲水表面，接触角随着晶格常数的增大先下降再上升，并且在晶格常数为2.80 Å时出现最小值51°，展现出与传统理论不相符合的反常浸润现象。

这种反常的浸润是怎样产生的呢？为此，我们研究了氢原子和氧原子沿 z 方向的分布情况。结果显示：疏水表面水密度分布对晶格常数的依赖关系较弱；而在亲水表面，晶格常数对水密度分布的影响很大，并且当晶格常数是2.8 Å时，密度最小，表明此时第一层水的结构最接近体相水

的无序状态。在体相水中，水分子与周围的4个水分子形成四面体结构。衬底表面的水分子由于受到衬底的限制作用，四面体结构被迫变成了沿表面法线呈三重对称轴分布的结构。另外，体相水中相邻的两个氧原子之间的距离为2.97 Å，其沿着水平面的投影恰好是2.8 Å，与最亲水衬底的晶格常数一致，从而导致接触角极小值出现在晶格常数为2.8 Å的衬底上，证明了对于亲水衬底，晶格常数与水分子 I_h 结构的匹配程度能影响浸润。

3 石墨炔中水的量子化传输

人们对于淡水资源的需求越来越迫切，利用过滤膜进行海水淡化是获取淡水的有效途径之一，因此理解水在膜中的传输机制，并寻找高效、经济的滤水膜就成为摆在人们面前的重要任务。研究者为此进行了不懈的努力并提出了很多可能的材料，石墨炔就是其中之一。石墨炔是碳材料家族的一员，是由碳—碳三键和苯环组成的单原子层。石墨炔有很多种类，其中的 γ -石墨炔结构如图4(a)所示：相邻的苯环经过碳—碳三键相连，可以根据三键的数目来确定其结构。如果相邻的苯环之间有一个碳—碳三键，则标记为

$n=1$ ，依此类推。

我们使用第一性原理分子动力学和经典分子动力学方法模拟了含有NaCl的水溶液透过石墨炔得到淡水的过程^[26]。我们发现，在 $n \leq 2$ 时，由于孔的直径太小，水分子无法通过石墨炔；当 $n \geq 3$ 时，水分子能通过石墨炔，但是渗透率并不随着 n 的增大而单调上升，而是呈现出台阶式的上升。当 $n=4$ 时，水的单孔渗透率(v_{ms})与 $n=5$ 时基本相同，见图4(b)，这与经典的认识十分不同。

我们对水分子是如何穿过石墨炔的过程进行了详细研究。当孔的直径在1 nm甚至更小时，水分子的穿孔过程是量子化的。具体过程可概括为：水分子在穿孔前会断开平面内的氢键，且与石墨炔保持垂直；此后，该水分子同时与石墨炔两边的水分子形成氢键，形成穿孔前的过渡态；一旦水分子进入孔中并到达另一侧形成淡水时，会迅速形成3个氢键，完成穿孔过程。通过计算石墨炔中的水分子势能分布(图5)发现，当 $n=4, 5, 6$ 时，势能的空间分布为中间高、顶点低。对于水分子来讲，能量最低的穿孔路径是孔的三个顶点处。这些低能量的区域面积决定了穿孔速率。当 $n=4$ 和 $n=5$ 时，两者的穿孔面积几乎相同，导致了水的单孔渗透率在 $n=5$ 和 $n=4$ 时相差

不大。这表明具有原子尺度结构特征的薄膜对于水分子的输运性能呈现出与宏观输运现象完全不同的行为。

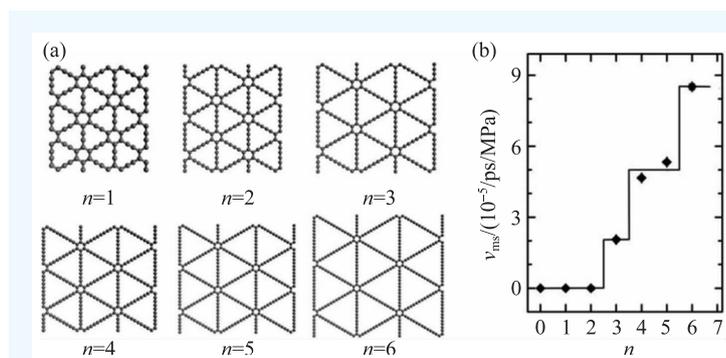


图4 (a)石墨炔结构；(b)不同尺寸的纳米孔内水的单孔渗透率(v_{ms})

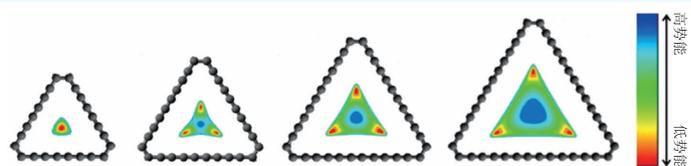


图5 水分子在石墨炔三角形纳米孔中的势能分布(从左到右: $n=3, 4, 5, 6$)

4 水光催化分解的原子机制

自然界中，植物生存的能量来自光合作用，即将水和二氧化碳转化为氧气和糖分。人工实现光解水产生 H_2 被认为是解决能源问题的重要方向之一，可以通过光伏催化^[27]、光电催化^[28]和光催化实现。光催化可以直接将光能转化为化学能，具有能耗低、绿色、简单等特点，适合大面积推广^[29]，人们对此开展了广泛的研究，并取得了一定的研究成果。1972年，Fujishima和Honda利用紫外光在 $n\text{-TiO}_2$ 电极

上首次实现了光催化水分解^[30]。TiO₂电极吸收光子生成电子空穴对，氢离子俘获电子形成氢气，空穴驱动氢氧根离子产生氧气。由于TiO₂能隙大，不吸收可见光，人们尝试通过掺杂来扩展它的光吸收，并且寻找更小能隙的氧化物半导体如Fe₂O₃，PbO等^[31]。

在过去的十几年里，等离激元增强的光催化水分解已经引起人们的广泛关注。在等离激元协助的光化学中，贵金属纳米颗粒如金、银等在很大光谱范围内有巨大的吸收散射截面，可以有效利用太阳能，成为常用的催化剂。目前科学家已实现用氧化物半导体与贵金属纳米颗粒作为共催化剂光解水^[32]。光可以直接激发金属纳米颗粒的局域表面等离激元，等离激元衰减时可以激发出高能量的电子，这些电子被称为热电子。只有热电子有足够高的能量，才可以越过金属-半导体间的肖特基结而进入半导体的导带，从而驱动反应的进行。为了克服这个瓶颈，人们利用贵金属颗粒作为光吸收剂和反应活性位点，直接进行光催化反应。最近Robotjazi等人在无肖特基结的系统中，利用金纳米颗粒等离激元产生的热电子，直接进行光解水，观察到大的光电流^[33]。但是，至今人们对原子层次上的光解水过程及机理并不清楚，这也阻碍着光解水效率的进一步提高。

最近，我们利用含时密度泛函理论进行量子动力学模拟，系统地研究了金纳米颗粒在飞秒脉冲激光作用下分解水的微观机制^[34]。外加激光场的强度为1.6 V/Å，宽度为10 fs。对于直径为1.9 nm的金纳米颗粒，被吸附的水分子发生旋转，最后分解形成氢原子与羟基(图6(a))。在体系电荷密度的含时演化中(图6(b))，金属中电子快速注入到

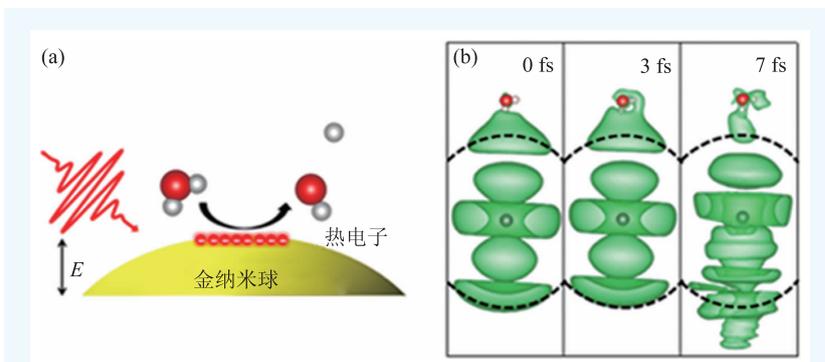


图6 (a)在脉冲激光作用下，金纳米颗粒等离激元诱导的水分解示意图，图中双箭头标记电场 E 的极化方向；(b)费米能级处体系电荷密度的含时演化，图中虚线代表纳米颗粒的表面，灰点代表纳米颗粒中心

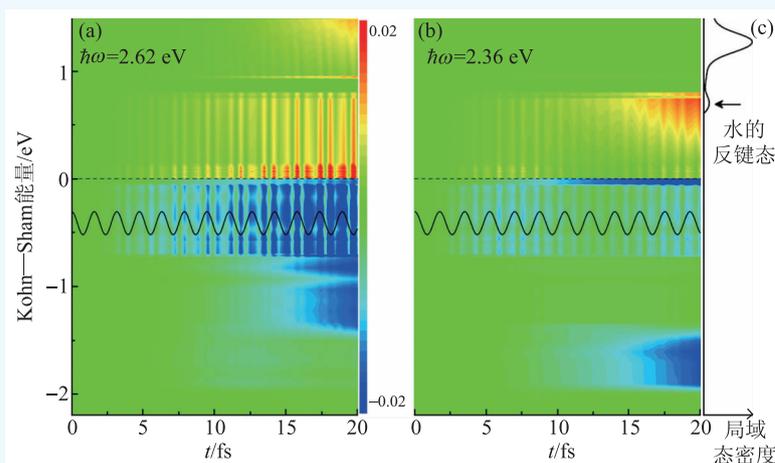


图7 在激光频率2.62 eV(a)和2.36 eV(b)作用下电子占据数的含时演化，图中水平虚线代表费米能级，黑线代表外场演化；(c)整个体系水分子的局域态密度

水分子的反键态，导致水分子失稳分解，从而第一次在理论上直接展示了光催化水分解的超快过程。进一步我们还发现，光解水的速率线性依赖于激光强度，证明光解水过程线性地依赖于转移的热电子数目。令人吃惊的是，在不同直径的金纳米颗粒上，水分解速率的波长依赖性与相应的光吸收谱有很大的不同，表明水分解速率不仅与光吸收有关，还具有激发模式的量子选择性。等离激元的奇数模式比偶数模式更加有利于电荷转移。进一步分析两种模式下体系Kohn-Sham轨道的电子占据数的含时演化(图7)，我们发现奇模式($\hbar\omega=2.36$ eV)诱导的热电子能量与水分子的反键轨道有更好的交叠。这些结果表明，热电子与吸附物空态的能量匹配对于实现高效的光解水过程至关重要。量子模式的选择性为理论上首次

预言。

我们改变金纳米颗粒的尺寸,让纳米颗粒直径在1.6 nm到2.1 nm之间变化,发现1.9 nm的纳米颗粒催化活性最高。目前这种尺寸效应的原因还不清楚。除了通过调节纳米颗粒的尺寸改善效率,还可以改变体系的形状、构型,例如通过组装多种尺寸的金纳米棒,实现全色吸收,使得能源转化总效率达到0.1%^[35]。利用等离子体诱导,MoS₂—贵金属复合纳米结构的氢化反应效率也有显著提高^[36]。但是贵金属纳米颗粒作为催化剂造价昂贵,人们正在寻找廉价的新型催化材料^[37]。最近Juan等使用碳点与C₃N₄组成的复合纳米结构进行光催化水分解,将转化效率提高到2.0%^[38]。Sprick等人设计出多孔有机分子聚合物,通过调节聚合物结构可以改变光解水的效率^[39]。另外,光催化水分解中氧气释放很困难,需要4个电子参与,反应势垒很高。人们也在探寻水氧化反应的催化剂,如钌^[40]、铱^[41]金属等。在过去的40

年,尽管科学家不断努力,但是光催化水分解的转换效率还是很低,仍需要大量的研究工作。

5 结束语

我们介绍了原子尺度上水与物质作用的部分研究进展,包括硅化物的分子扩散导致的表面超亲水—超疏水转变、晶格常数改变诱导的反常浸润、石墨炔纳米孔中水的量子化传输和光催化水分解的模式选择性。原子尺度的物理性质能够深刻地影响水的行为,有些影响是对传统认识的颠覆和深入,有些影响甚至是在宏观上肉眼可见的。这些结果不仅为理论研究打开了新的视野,也蕴含着巨大的应用前景。目前我们对于水的微观性质还需要有更加深刻的理解。将来,借助于不断发展的计算机模拟能力和原子尺度实验表征和操控的技术,人们对水的原子尺度上性质和行为的研究将会更加深入和全面。

参考文献

- [1] Soper A K. *Science*, 2002, 297: 1288
- [2] Ball P. *Nature*, 2008, 452: 291
- [3] Rafiee J *et al.* *Nature Materials*, 2012, 11: 217
- [4] Shih C J *et al.* *Phys Rev Lett.*, 2012, 109: 176101
- [5] Raj R *et al.* *Nano Lett.*, 2013, 13: 1509
- [6] Pakdel A *et al.* *ACS Nano*, 2011, 5: 6507
- [7] Gaur A P S *et al.* *Nano Lett.*, 2014, 14: 4314
- [8] Chow P K *et al.* *ACS Nano*, 2015, 9: 3023
- [9] Hummer G *et al.* *Nature*, 2001, 414: 188
- [10] Majumder M *et al.* *Nature*, 2005, 438: 44
- [11] Holt J K *et al.* *Science*, 2006, 312: 1034
- [12] Kannam S K *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2013, 138: 094701
- [13] Genzer J, Efimenko K. *Science*, 2000, 290: 2130
- [14] Nakajima A *et al.* *Langmuir*, 2000, 16: 7044
- [15] Manca M *et al.* *Langmuir*, 2009, 25: 6357
- [16] Zimmermann J *et al.* *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 302: 234
- [17] Verho T *et al.* *Adv. Mater.*, 2011, 23: 673
- [18] Xue C H, Ma J Z. *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1: 4146
- [19] Huang Y *et al.* *Adv. Mater. Inter.*, 2015, 3: 1500727
- [20] Wang R *et al.* *Nature*, 1997, 388: 431
- [21] Nakajima A *et al.* *Langmuir*, 2000, 16: 7048
- [22] Schnyder B *et al.* *Surface Science*, 2003, 532: 1067
- [23] Almond M J *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, 10: 6856
- [24] Zhu C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110: 126101
- [25] Dalvi V H, Rosky P J. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2010, 107: 13603
- [26] Zhu C *et al.* *Sci. Rep.*, 2013, 3: 3163
- [27] Luo J *et al.* *Science*, 2014, 345: 1593
- [28] Prévot M S, Sivula K. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 17879
- [29] Pinaud B A *et al.* *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6: 1983
- [30] Fujishima A, Honda K. *Nature*, 1972, 238: 37
- [31] Hou W, Stephen B C. *Adv. Funct. Mater.*, 2013, 23: 1612
- [32] Mubeen S *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2013, 8: 247
- [33] Robatjazi H, Bahauddin S M, Doiron C *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15: 6155
- [34] Yan L, Wang F W, Meng S. *ACS Nano*, 2016, 10: 5452
- [35] Mubeen S, Lee J, Liu D *et al.* *Nano Lett.*, 2015, 15: 2132
- [36] Kang Y, Gong Y, Hu Z *et al.* *Nanoscale*, 2015, 7: 4482
- [37] Gray H B. *Nat. Chem.*, 2009, 1: 7
- [38] Liu J *et al.* *Science*, 2015, 347: 6225
- [39] Sprick R S *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, 137: 3265
- [40] McDaniel N D, Coughlin F J, Tinker L L *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 210
- [41] Gilbert J A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107: 3855