

界面水与催化

胡钧 高巍

Interfacial water and catalysis

Hu Jun Gao Yi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 016803 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182180

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.68.20182180>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2019/V68/I1>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Ni 与钇稳定的氧化锆 \(111\) 表面相互作用以及界面活性的第一性原理研究](#)

The first-principles study on the interaction of Ni with the yttria-stabilized zirconia and the activity of the interface

物理学报.2016, 65(6): 068201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.068201>

[限位液滴瞬时失重自激振荡](#)

Self-excited oscillation of droplets on confined substrate with instantaneous weightlessness

物理学报.2015, 64(19): 196801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.196801>

[高生长速度条件下的“层片 ↔ 棒状”共晶转变机理研究](#)

“Lamellar ↔ rod” transition mechanism under high growth velocity condition

物理学报.2013, 62(21): 216801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.216801>

[多台阶器件结构深层表面光刻工艺优化](#)

The optimization of lithography process on the deep multi-stepped surface

物理学报.2012, 61(20): 206801 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.206801>

[Ag 反点阵列修饰 TiO₂ 薄膜的制备及光催化性能研究](#)

Ag antidot array modified TiO₂ film and its photocatalysis performance

物理学报.2012, 61(22): 228201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.228201>

专题: 水科学重大关切问题研究

界面水与催化*

胡钧^{1)2)†} 高崑^{1)2)‡}

1) (中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

2) (中国科学院上海高等研究院, 上海 201210)

(2018年12月11日收到; 2018年12月29日收到修改稿)

水的催化反应在界面进行, 对新能源开发和环境保护等领域具有至关重要的作用. 理解催化反应中材料界面水分子的结构、物性和分子机制, 对于解决清洁能源、污水处理等关系国计民生的重大问题具有关键意义. 由于水的复杂性, 对于水分子在催化反应中的作用至今仍存在很大争议. 界面水分子在催化反应中作为反应物、催化剂、溶剂, 或是兼而有之, 一直是科学界争论的热点话题. 近年来, 随着原位实验技术和计算机能力的快速提高, 人们已经能够在原子尺度对催化反应中的界面水分子行为进行实时观测和理论模拟, 为解析水在催化反应中的作用提供了实验依据和理论基础. 本文简述当前催化反应中界面水研究面临的巨大机遇和挑战, 以及现有实验和理论方法的最新进展和所遇到的困难, 为设计优化与水应用相关的高效催化剂提供可行的思路.

关键词: 界面水, 催化, 原位实验, 理论模拟

PACS: 68.08.-p, 82.45.Jn, 82.47.-a

DOI: 10.7498/aps.68.20182180

1 引言

水是生命之源, 和生命相关的物理和化学过程大多都在水溶液中进行. 近年来, 随着工业发展和人们生活水平的提高, 能源短缺和工业污染已成为人类社会可持续发展的最大威胁^[1-4]. 如何有效利用以水为原料的清洁能源, 以及如何降低空气和饮用水的化学污染, 是新能源开发和环境保护的首要问题, 而催化反应则是当前解决这些问题最有效的手段之一.

与催化反应相关的水可分为以下几类. 1) 水作为反应物, 直接参与反应, 如光解水、电解水、水煤气变换、甲烷重整等^[5-8]. 这类反应多与能源相关, 常见催化剂有金属(如Pt, Pd等)、金属氧化物(TiO₂, CeO₂等)、生物酶(PSII等)、低维材料(碳纳米管、石墨烯等). 2) 水作为催化剂, 促进反应进

行. 如实验发现少量水汽参与可加速CO在金团簇表面的氧化^[9,10], 同时理论研究表明水分子作为催化剂可显著降低反应能垒^[11]. 又如近年中国雾霾经常同时发生, 且雾常会促进霾的形成, 表明水团簇有可能催化了污染物的生成^[12-14]. 这类反应有部分实验证据支持, 但是水催化的机理和路径目前知之甚少. 3) 水作为溶剂协助催化反应发生. 可溶性分子反应基本都借助于水作为溶剂, 如何增加分子的可溶性是一个重要的研究课题^[15,16]. 4) 水中有机物分子的催化降解^[17-20]. 这类反应与废水处理及饮用水安全相关, 常见手段有光催化和化学催化等.

与上述催化反应相关的界面主要包含水-固界面和气-固界面. 要完全理解这些界面的催化机理, 就必须对上述界面进行原子尺度的表征、解析和理论模拟. 近年来, 实验和计算机技术的快速发展为人们利用最新的原位表征和理论手段解决这类基

* 国家自然科学基金(批准号: 11574340)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hujun@sinap.ac.cn‡ 通信作者. E-mail: gaoyi@sinap.ac.cn

础问题提供了基本条件. 本文简述能源与环境热点问题中的与催化相关的界面水研究现状及所遇到的问题、目前的实验手段和理论方法以及未来可能面临的挑战, 为有志于解决这些问题的研究者提供参考.

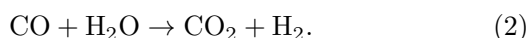
2 界面水与催化的基本问题

2.1 能源利用中的水与催化

水作为一种清洁能源, 核心问题包括两步: 1) 如何以水为原料, 高效生成氢气(或生成高附加值的化学品); 2) 如何有效地结合氢气和氧气生成水, 并把化学能转化为电能. 将两步结合起来, 就能够实现从水到水的能量循环, 避免生成其他污染物. 由于第二步反应中水只是产物而不直接参与反应, 所以在本文中略去讨论.

2.1.1 水分解制氢

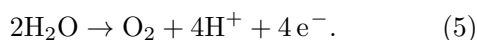
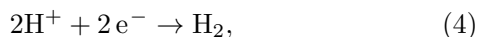
水分解制氢, 工业上通常采用天然气(碳氢化合物)的蒸汽重整反应在高温下实现, 化学方程式如下:



该方法需要依赖石油天然气, 同时产生的 CO_2 也是温室气体的主要成分, 所以并不是未来制备氢气的理想方法. 同样, 甲醇蒸汽重整法(化学方程式(3))也会产生 CO_2 , 所以也不是最理想的氢气制备方法.



近年来, 通过直接利用太阳能分解水产生氢气从而能够实现 CO_2 的零排放, 成为发展清洁能源的一个热门课题. 相关化学方程式如下:



常用的方法有光电化学法和光催化法. 光电化学法是 20 世纪 70 年代开始发展的技术(图 1), 尽管该技术得到了快速的发展, 但是其材料易被腐蚀(一步法)和功率损耗大(二步法), 依然是目前难以克服的问题.

随着纳米技术的发展, 人们发现可以利用纳米材料或纳米颗粒来直接实现上述的光催化水解

氢气反应(图 2). 在这个催化体系中, 水的氧化反应和还原反应在同一种材料上进行(化学方程式(4), (5)), 从而可以很好地降低成本和提高效率. 目前的研究热点集中在如何找到合适的纳米电极材料, 常用的纳米材料有金属氧化物(如 CeO_2 , ZnO , Fe_3O_4 等)、金属(铂、钯、铑、钌、金、银等)、合金(镍-钴、镍-锰、镍-钼等)以及硅基半导体材料^[21-29]等. 其中, 铂系金属材料(钌、铑、钯、钨、铂)到目前为止在所有材料中具有最高的反应活性和稳定性, 但是其高昂的价格以及极其有限的储量使其在工业方面的应用受到极大限制. 为了降低成本, 常采用镍合金等廉价金属来替代贵金属作为电极材料^[21]. 为了提高这些材料的活性, 人们采用了增大催化剂表面积、更换不同的合金材料以及增加催化剂的使用量等方法. 如美国阿贡国家实验室的 Markovic 研究组^[30]在《科学》杂志上报道了使用 $Li^+ - Ni(OH)_2 - Pt$ 的复合材料可以提高 H—OH 键解离率 10 倍. 尽管这些方法能够部分地提高廉价金属电极的活性, 但是这类催化剂极易在催化的间歇

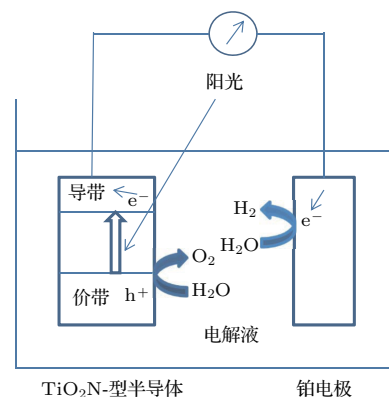


图 1 TiO_2 光电极水解氢气原理

Fig. 1. Hydrolysis of hydrogen by TiO_2 photoelectrode.

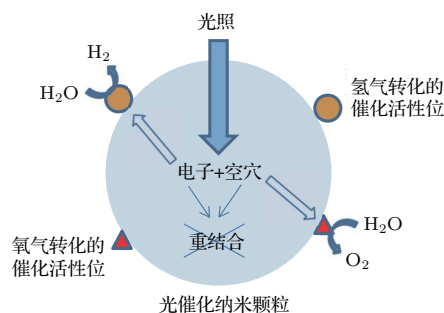


图 2 纳米颗粒光催化水解氢气反应的主要过程

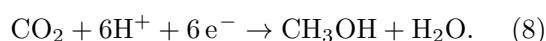
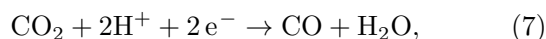
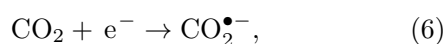
Fig. 2. The main process of photocatalytic hydrolysis of hydrogen by nanoparticles.

过程中形成氢化物或者被氧化从而降低催化活性^[21]. 另一方面, 尽管铂系金属在水解过程中对于析氢反应(hydrogen evolution reaction)过程中的氢吸附和吸附的氢结合生成氢气并脱附这两步反应具有较高的催化活性, 但是对于H—OH键断裂这一步则催化活性不高. 而金属氧化物(如TiO₂等)则正好相反, 其对于O—OH键断裂这一步催化效率很高, 而对于氢气生成及解离这一步催化效率较低. 所以找到能够同时实现促进H—OH键断裂和氢离子生成氢气的廉价催化体系是当务之急.

结合上述两方面的问题, 目前的研究热点也可以分为两部分: 1) 发展具有高催化活性的廉价金属材料, 如美国特拉华大学的Chen等^[31]最近报道的Pt单分子层覆盖的W₂C纳米颗粒具有很好的稳定性和氢生成活性; 2) 将金属氧化物和贵金属一起做成混合催化剂, 如Au(Pt)/CeO₂等^[32], CeO_x(TiO_x)/Au^[33]已经被发现在水气变换反应中(water-gas shift)具有良好的催化性能. 需要指出的是, 尽管人们在该领域做了大量的研究工作, 但是正如美国麻省理工大学催化中心主任Nørskov教授在综述中指出“Unfortunately, a material suitable to work as an efficient photo-anode has to meet specific requirements...have not yet been met by any candidate^[34]”(“不幸的是, 还没有找到任何能够有效的用于光阳极并且符合特殊要求的候选材料”).

2.1.2 CO₂ 还原

CO₂ 排放造成的温室效应已成为当今社会共同关心的焦点问题, 如何把空气中的CO₂ 分子直接还原成CO 或者具有高附加值的工业化学品是其中的关键问题. 最常用方法是利用水解过程中产生的H⁺ 和CO₂ 反应, 通常产生CO(或其他碳氢化合物). 相关化学反应如下:



由于CO₂ 单电子还原(方程式6)在中性水溶液中的静电势差很大(1.90 V), 实际电催化过程中多采用酸性条件以降低静电势进行多电子还原, 直接生成CO等. 但该催化过程通常需要较大的过电位, 能量损失大, 同时电流效率差, 材料稳定性差, 产

量低且选择性差. 2010年以来, 人们在寻找新的催化剂方面取得了一定进展, 如美国伊利诺斯大学的Asadi等^[35]利用MoS₂及其同系物在较低过电位的情况下实现了CO₂ 电催化还原的较高转化率; 荷兰雷顿大学的Angamuthu等^[36]成功利用铜配合物分子作为催化剂还原CO₂ 成为草酸盐. 但是, 寻找兼具低过电位、高活性、高选择性、高稳定性的材料仍是目前主要的研究方向.

另一方面, 光催化材料也是人们努力的方向. 尽管20世纪70年代Halmann^[37]已经实现了在水溶液中把CO₂ 光还原为甲酸, 但由于目前常用半导体材料(如GaP, CdTe, Si, GaAs, LnP等)的水-固界面反应速率很低, 需要很高的过电位. 近年来人们发展了一系列新型复合材料, 如哈佛大学的Nocera教授与合作者^[38-40]设计了一系列无机/生物体复合物, 实现了高效的水解和CO₂ 还原的复合功能. 美国加州大学伯克利分校的Niu等^[41]利用Ni/有机复合多孔材料实现了CO₂ 到CO近乎100%转化. 但是, 如何提高材料表面的稳定性和水-固界面的反应速率仍然是目前急待解决的问题.

2.2 环境保护中的水与催化

将废水纯化为洁净水, 是解决人类饮用水问题的关键步骤. 目前常见的废水处理方法包括: 沉淀过滤、絮凝、离心分离、蒸馏、挥发、溶剂萃取、微滤、超滤、离子交换、氧化、正向和反向渗透、有氧和无氧处理、电催化和电渗析、光催化等. 近年来随着纳米技术的发展, 由于纳米材料具备超大比表面积、催化活性强、快速溶解、强吸附、局域表面等离子体共振等特点, 被广泛应用于废水处理. 废水处理具有量大、成本低、使用周期长等特点, 对材料和工艺的成本及稳定性具有较高要求.

针对废水中常见的化学污染物(如溴酸盐、氯酸盐、氰化物和有机污染物等), 基于金属氧化物的光催化是目前最为有效的手段. 但是, 这些材料有以下缺点: 1) 能带带隙太宽, 通常在紫外区域, 吸收可见光效率不高; 2) 金属氧化物活性位多为亲水位点, 不吸附疏水的有机物分子; 3) 催化剂容易聚集, 不利于活性位点的暴露和对入射光的吸收; 4) 催化剂多为粉末状, 不利于回收. 为了克服上述问题, 人们采取了一系列方法, 譬如在金属氧化物中掺入其他元素^[42-44], 或把其他窄带半导体和金

属氧化物做成复合材料等^[45,46]用于调节带隙并增加量子效率. 也有把金属氧化物掺入碳管和石墨烯^[47-49]或者对其进行修饰等^[50,51]以提高催化剂活性. 但是, 这些材料在实际应用中受到pH值、温度、催化剂浓度、污染物种类及浓度等多种因素的影响, 要找到能够在紫外-可见-红外区都可用且能有效处理不同水质中各类污染物的光催化剂仍具挑战.

对于某些可溶性有机化合物(如草酸、苯胺等)的降解, 常利用臭氧的强氧化性和金属氧化物的催化能力, 通过光催化进行^[52,53]. 对于氮磷等无机物污染, 则多采用Pt, Pd合金等金属催化剂^[54,55].

2.3 界面水与催化的关键问题

我们知道, 与能源和环境相关的催化基本都发生在水-固/气-固界面, 催化剂为半导体材料(如金属氧化物、钙钛矿)、金属、碳基和硅基材料以及上述材料的复合物等. 但是目前研究主要集中在催化剂材料的自身性质, 对水和催化剂界面的研究并不多. 水和催化剂界面不仅包括界面水分子、水团簇或者水层, 也包括催化剂界面、反应物分子、电解质离子、表面活性剂分子, 催化反应过程中的中间产物和生成物分子、和电化学过程中可能产生的纳米气泡等. 所以, 要完整理解水-催化剂界面, 首先要解析界面水分子和水层结构, 以及与水接触的催化剂表面形貌、元素组成、表面结构, 也包括水-催化剂界面电解质离子和表面分子的位置、分布、取向, 并进一步理解各组分之间的相互作用. 近年来大量实验证据表明, 催化剂形貌、元素组成、表面结构等在催化过程中并非一成不变, 而是随着反应环境(如温度、压力、溶质、溶剂、pH值等)的变化而变化, 随之可能造成催化剂表面的界面水分子结构取向、水层结构、氢键网络、催化剂表面的亲疏水性、反应物(中间体、生成物)分子的界面吸附脱附都有可能变化, 从而导致催化路径和机理的变化. 这就要求我们在催化反应过程中对界面水和催化剂自身进行原子尺度的界面原位表征并对其进行定量化描述, 从动态角度来理解和设计催化剂.

催化过程中界面水相关的基本科学问题如下:

1) 界面水分子构型、取向、成团情况、水层结构及氢键网络、亲疏水性、界面离子吸附/脱附构型;

2) 水溶液(或水汽)环境中催化剂形貌和表面元素构成; 光照、电流、温度、压力、pH值、溶质等因

素如何影响催化剂表面形貌和元素组成;

3) 在催化反应过程中, 催化剂形貌、表面元素、界面水分子及水层结构如何作用和变化, 这些变化是否影响以及何影响反应物分子、电解液中离子、表面活性分子、纳米气泡等在催化剂表面的吸附、脱附、反应及迁移;

4) 催化反应循环如何影响催化剂形貌和表面元素构成; 界面水结构和性质在循环中如何变化.

要解决上述问题, 必须发展最先进的原位表征技术, 对整个催化过程的水-固(气-固)界面进行原子尺度、实时原位监控和表征, 并且借助于理论模型对催化反应进行全过程定量模拟.

2.3.1 界面水结构的测量和表征

电极(催化剂)表面水结构是电催化和多相催化的核心问题之一. 在20世纪60—70年代, 人们在双电层模型的基础上, 通过电极表面水分子的静态偶极取向, 发展了一系列模型来描述界面水层的极化分布^[56-58], 但是当时通过实验取得界面水分子结构取向的直接证据还非常困难. 到80年代初, Bewick等^[59-61]利用原位红外反射吸收谱研究了Au, Pt电极在电化学调制过程中界面水的结构. 他们在0.1 M HClO₄溶液和多晶金电极表面观察到OH的特征振动峰(3580 cm⁻¹), 并将此归结为吸附在电极表面的双分子水^[62]. 随后, 傅里叶变换红外反射吸收谱^[63]、表面增强红外反射吸收谱等技术也被用于研究界面水^[64]. 与此同时, 沈元壤教授在20世纪80年代末提出的振动和频光谱能够精确测量表层水分子构型, 成为研究电极界面水的重要手段^[65,66]. 自2000年以后, 基于表面增强的等离子增强拉曼技术开始被广泛应用到界面表征和小分子探测^[67], 并发展出了针尖增强拉曼光谱^[68-71], 壳层分离纳米颗粒增强拉曼光谱等^[72]全新的表征方法. 最近, Shpigel等^[73]发展了原位流动光谱技术专门用于研究电极的界面水和材料结构. 需要指出的是, 表面光谱技术得到的是界面水层内分子的平均构型和性质, 想要直接获得表面特定局域位置的水分子构型仍具挑战.

自2000年以来, 隧道扫描显微镜(STM)和原子力显微镜(AFM)等技术也开始被应用于界面水结构, 用于研究一个到几个水分子在界面的构型、运动和反应行为. 如英国伦敦大学学院的Thornton等^[74]应用STM技术确定了金红石(110)表面

氧缺陷能够分解单个水分子生成OH. 美国威斯康辛大学的Mavrikakis等^[75]用高速STM捕捉到氧化物表面通过水分子调节的质子迁移过程. 江颖和王恩哥团队结合STM和非接触AFM表征了NaCl界面的水分子和水团簇结构, 及其和离子的相互作用^[76-78]. 但是, 目前原子表征技术多用于表征高真空或极低压下的界面水分子结构, 解析界面的液态水结构仍很困难.

2.3.2 水环境中催化剂界面结构的测量和表征

催化剂尺寸、形状、表面结构形貌直接决定其性能. 近年来研究发现, 气体环境(包括水汽)可以显著改变催化剂的形貌和表面元素构成. 2002年, Hansen等^[79]通过原位环境透射电子显微镜观察Cu/ZnO体系, 首先报道了Cu纳米团簇形貌在水汽环境下的可逆变化. 随后的一系列原位扫描透射电子显微镜、STM、近常压X射线光电子能谱(XPS)等实验证实, 不仅氧化和还原气氛能够造成纳米团簇和金属的形貌变化、表面重构和元素偏析^[80-82], 甚至惰性气氛(如N₂)也可能改变材料结构^[83]. 但是, 水汽如何在反应条件下影响纳米催化剂的结构和形貌的研究目前仍是空白.

另一方面, 为了观察液态水中材料表面的变化, 液体原位池在电子显微技术中得到广泛应用, 如纳米颗粒在水中的成核生长过程^[84-86]、材料在水中的结晶、相变和腐蚀等^[87-89]. Loh等^[90]报道了在水溶液中金纳米团簇聚合过程中形成的金-水复合物协助结晶过程. 但是, 电子束辐照对水的影响(如pH值、气泡等)以及水中的低图像解析度是目前急待解决的问题.

2.3.3 界面水的理论模拟

随着计算机能力的大幅提高, 近年来人们开始能够模拟水分子和水团簇在材料表面的吸附和相互作用, 也可以模拟催化剂界面的水层结构、催化、腐蚀等复杂化学过程^[91-93]. 目前常用方法包括: 从头计算方法、密度泛函理论、分子动力学模拟、从头算分子动力学等. 自1990年代开始, Parrinello与合作者^[94,95]通过从头算分子动力学方法模拟了水中水合质子和水合氢氧根离子的动力学行为. Vittadini等^[96]利用密度泛函方法计算了TiO₂锐钛矿(101)和(001)表面不同覆盖度下水分子的吸附构型. 2002年, Meng等^[97]利用第一性

原理分子动力学模拟了Pt(111)表面的双层水有序结构. 2010年前后, Fang等^[98,99]利用经典分子动力学模拟预言了常温下材料表面疏水水滴(水层)的存在. 这些方法结合上述原位表征可以更好地解析实验结果, 从而在原子尺度上理解界面水层和材料表面在催化反应中的结构和性质变化.

但是, 现有的理论方法在尺寸、时间和模拟体系上有很大限制. 量子方法目前最多计算数百个原子的体系, 所以只能构建小尺寸的模型体系, 而不能处理真实实验中纳米颗粒及表(界)面体系. 量子动力学方法只能模拟皮秒级的物理化学过程, 不能模拟电极表面重构、纳米团簇结晶融合等长时间过程以及多步反应和高能垒反应等复杂过程. 经典动力学方法可以模拟数十万原子的纳秒级过程, 如水的相变、蛋白质分子的折叠等, 但不能描述化学键(如水的OH键)的生成和断裂等化学过程, 故也很难模拟界面水在催化过程中的真实情况. 所以, 发展能够模拟真实反应环境中水-催化剂界面形貌、性质变化的理论方法成为当务之急.

2.4 发展方向

综上所述, 单一实验方法能够解析和表征水-催化剂在特定界面、特定时间的特定性质, 不能同时得到催化剂的表面原子组分、表面结构和形貌、活性位点、界面水结构、构型取向、反应物分子吸附构型等信息. 同时由于反应环境的引入, 使得体系更为复杂, 对现有表征手段的空间和时间分辨提出了更高的要求. 所以, 必须借助于多种实验表征手段对同一体系同时进行原位表征, 如结合基于同步辐射的原位红外、原位扩展X射线吸收精细结构、原位近常压XPS等手段就有可能在相同的实验条件下同时得到界面水结构、催化剂表面形貌和组分等信息, 为完整揭示催化反应机理提供基本的实验证据. 同时, 最新的理论模型已经能够准确地描述实验环境中的催化剂形貌和表面结构^[100,101]. 如何将这此模型方法应用到催化过程中水-催化剂界面的结构形貌和性质的描述是未来理论发展的关键. 另一方面, 现有实验方法和理论模型已经为水-催化剂界面的研究提供了丰富的实验证据和理论预测. 如何通过已有实验结果进一步理解界面水的结构和催化机理, 以及通过实验验证理论预言, 对于进一步的实验和理论发展至关重要.

应当注意的是, 目前对于水-催化剂界面的理解仍有很多不足. 譬如实验证据表明在光催化过程中会产生纳米气泡^[102], 这些纳米气泡在催化剂表面的吸附、在水中的转移及其存在时间都有可能对催化反应速率、光量子效率等产生重要影响. 但是目前在该方向上的研究仍非常匮乏. 又如电解质离子(分子)壳层水结构对于其在材料表面的吸脱附和电极反应有着重要意义^[91,103]. 但目前的实验和理论对于水溶液中以及水-固界面附近的离子壳层水的结构和行为的研究手段仍然有限, 很难进行精确表征和模拟. 如何发展更为有效的实验方法和理论模拟来准确描述水-催化剂的界面性质成为目前实验研究的主要瓶颈.

3 总 结

水是能源应用和环境保护的关键. 不论是水解制氢和CO₂还原等清洁能源利用过程, 或者是石油、页岩气等传统能源开采, 以及人们的日常生活和工业生产, 都需要大量的洁净水, 同时也会带来洁净水的污染. 如何利用催化反应来尽量减少能源利用中的水消耗, 并能够有效地减少水污染, 需要研究者设计出更为高效节能的催化剂, 这取决于对于水-催化剂界面结构、行为和机理在原子尺度的理解. 原位表征和理论模拟方法的快速发展为我们提供了精确表征催化过程中水-催化剂界面的可能, 对于指导催化剂的设计、合成和优化起到积极作用.

参考文献

- [1] Eizember T R 2010 *EIA 2010 Energy Conference: Short-Term Stresses, Long-Term Change* Washington, DC, USA, April 6–7, 2010
- [2] Malyshkina N, Niemeier D 2010 *Environ. Sci. Technol.* **44** 9134
- [3] Sustainability and Energy 2007 *Science* **315** 721
- [4] Whitesides G M, Crabtree G W 2007 *Science* **315** 796
- [5] Satterfield C 1996 *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice* (2nd Ed.) (Malabar, FL: Krieger Publishing Company)
- [6] Kanan M W, Nocera D G 2008 *Science* **321** 1072
- [7] Kudo A, Miseki Y 2009 *Chem. Soc. Rev.* **38** 253
- [8] Meyer T J 2008 *Nature* **451** 778
- [9] Daté M, Okumura M, Tsubota S, Haruta M 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2129
- [10] Bond G C, Thompson D T 2000 *Gold Bull.* **33** 41
- [11] Gao Y, Zeng X C 2012 *ACS Catalysis* **2** 2614
- [12] Cheng Y, Zheng G, Wei C, Mu Q, Zheng B, Wang Z, Gao M, Zhang Q, He K, Carmichael G 2016 *Sci. Adv.* **2** e1601530
- [13] Zhang L, Liu L, Zhao Y, Gong S, Zhang X, Henze D K, Capps S L, Fu T M, Zhang Q, Wang Y 2015 *Environ. Res. Lett.* **10** 084011
- [14] Xue J, Yuan Z, Griffith S M, Yu X, Lau A K, Yu J Z 2016 *Environ. Sci. Technol.* **50** 7325
- [15] Percastegui E G, Mosquera J, Nitschke J R 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 9136
- [16] Egorova K S, Ananikov V P 2016 *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** 12150
- [17] Lee K M, Lai C W, Ngai K S, Juan J C 2016 *Water. Res.* **88** 428
- [18] Varshney G, Kanel S R, Kempisty D M, Varshney V, Agrawal A, Sahle-Demessie E, Varma R S, Nadagouda M N 2016 *Coord. Chem. Rev.* **306** 43
- [19] Qu Y, Duan X 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 568
- [20] Herrmann J M 1999 *Catal. Today* **53** 115
- [21] Lasia A 2003 *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications* (Vol. 2) (Chichester, UK: Wiley) p416
- [22] Primo A, Marino T, Corma T, Molinari R, Garcia H 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 6930
- [23] Yang X Y, Wolcott A, Wang G M, Sobo A, Fitzmorris R C, Qian F, Zhang J Z, Li Y 2009 *Nano Lett.* **9** 2331
- [24] Parkinson G S, Novotny Z, Jacobson P, Schmid M, Diebold U 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 12650
- [25] Jaramillo T F, Jørgensen K P, Bonde J, Nielsen J H, Horch S, Chorkendorff L 2007 *Science* **317** 100
- [26] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I, Norskov J K 2006 *Nature Mater.* **5** 909
- [27] Kaneko H, Miura T, Fuse A, Ishihara H, Taku S, Fukuzumi H, Naganuma Y, Tamaura Y 2007 *Energy & Fuels* **21** 2287
- [28] Dinca M, Surendranath Y, Nocera D G 2010 *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **107** 10337
- [29] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, Jarvi T, Esswein A J, Pijpers J J H, Nocera D G 2011 *Science* **334** 645
- [30] Subbaraman R, Tripkovic D, Strmcnik D, Chang K C, Uchimura M, Paulikas A P, Stamenkovic V, Markovic N M 2011 *Science* **334** 1256
- [31] Esposito D V, Hunt S T, Kimmel Y C, Chen J G 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 3025
- [32] Fu Q, Saltsburg H, Flytzani-Stephanopoulos M 2003 *Science* **301** 935
- [33] Rodriguez J A, Ma S, Liu P, Hrbek J, Evans J, Pérez M 2007 *Science* **318** 1757
- [34] Valdés Á, Brillet J, Grätzel M, Gudmundsdóttir H, Hansen H A, Jónsson H, Klüpfel P, Kroes G J, Formal F L, Man I C, Martins R S, Nørskov J K, Rossmeisl J, Sivula K, Vojvodic A, Zäch M 2012 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** 49
- [35] Asadi M, Kim K, Liu C, Addepalli A V, Abbasi P, Yasaei P, Phillips P, Behranginia A, Cerrato J M, Haasch R, Zapol P, Kumar B, Klie R F, Abiade J, Curtiss L A, Salehi-Khojin A 2016 *Science* **353** 467

- [36] Angamuthu R, Byers P, Lutz M, Spek A L, Bouwman E 2010 *Science* **327** 313
- [37] Halmann M 1978 *Nature* **275** 115
- [38] Kanan M W, Nocera D G 2008 *Science* **321** 1072
- [39] Reece S Y, Hamel J A, Sung K, Jarvi T, Esswein A J, Pijpers J J H, Nocera D G 2011 *Science* **334** 645
- [40] Liu C, Colón B C, Ziesack M, Silver P A, Nocera D G 2016 *Science* **352** 1210
- [41] Niu K, Xu Y, Wang H, Ye R, Xin H L, Lin F, Tian C, Lum Y, Bustillo K C, Doeff M M, Koper M T M, Ager J, Xu R, Zheng H 2017 *Sci. Adv.* **3** e1700921
- [42] Zhang X, Qin J, Hao R, Wang L, Shen X, Yu R, Limpantart S, Ma M, Liu R 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20544
- [43] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y 2001 *Science* **293** 269
- [44] Etacheri V, Di Valentin C, Schneider J, Bahnemann D, Pillai S C 2015 *J. Photochem. Photobiol. C* **25** 1
- [45] Di J, Xia J, Ji M, Wang B, Yin S, Zhang Q, Chen Z, Li H 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 20111
- [46] Jia X, Cao J, Lin H, Chen Y, Fu W, Chen S 2015 *J. Mol. Catal. A: Chem.* **409** 94
- [47] Benjwal P, Kar K K 2015 *J. Environ. Chem. Eng.* **3** 2076
- [48] Wang H, Dong S, Chang Y, Faria J L 2012 *J. Hazard. Mater.* **235** 230
- [49] Hamid S B A, Das R, Ali M E 2014 *Adv. Mater. Res.* **925** 48
- [50] Chen X, Liu L, Peter Y Y, Mao S S 2011 *Science* **331** 746
- [51] Wang G, Wang H, Ling Y, Tang Y, Yang X, Fitzmorris R C, Wang C, Zhang J Z, Li Y 2011 *Nano Lett.* **11** 3026
- [52] Li Y H, Cheng S W, Yuan C S, Lai T F, Hung C H 2018 *Chemosphere* **208** 808
- [53] Cheng W, Quan X J, Li R H, Wu J, Zhao Q H 2018 *Ozone Sci. Eng.* **40** 173
- [54] Liu Y H, Lin H, Dong Y B, Li B, Wang L, Chu S Y, Luo M K, Liu J F 2018 *Chem. Eng. J.* **347** 669
- [55] Duca M, Koper M T M 2012 *Energy Environ. Sci.* **5** 9726
- [56] Mott N F, Watts-Tobin R J 1961 *Electrochim. Acta* **4** 79
- [57] Bockris J O'M, Habib M A 1975 *J. Electroanal. Chem.* **65** 473
- [58] Bockris J O'M, Khan S U M 1993 *Surface Electrochemistry* (New York: Plenum Press) Ch. 2 and references therein
- [59] Bewick A, Kunimatsu K, Robinson J, Russell J W 1981 *J. Electroanal. Chem.* **276** 175
- [60] Bewick A 1983 *J. Electroanal. Chem.* **150** 481
- [61] Bewick A, Kunimatsu K 1980 *Surface Sci.* **101** 131
- [62] Kunimatsu K, Bewick A 1986 *Indian J. Tech.* **24** 407
- [63] Shingaya Y, Hirota K, Ogasawara H, Ito M 1986 *J. Electroanal. Chem.* **409** 103
- [64] Ataka K, Yostuyanagi T, Osawa M 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 10664
- [65] Shen Y R 1989 *Nature* **337** 519
- [66] Liu W T, Shen Y R 2014 *Proc. Natl. Acad. Soc. U.S.A.* **111** 1293
- [67] Ding S Y, Yi J, Li J F, Ren B, Wu D Y, Panneerselvam R, Tian Z Q 2016 *Nature Rev. Mater.* **1** 16021
- [68] Stöckle R M, Shu Y D, Deckert V, Zenobi R 2000 *Chem. Phys. Lett.* **318** 131
- [69] Anderson M S 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3130
- [70] Hayazawa N, Inouye Y, Sekkat Z, Kawata S 2000 *Opt. Commun.* **183** 333
- [71] Pettinger B, Picardi G, Schuster R, Ertl G 2000 *Electrochemistry* **68** 942
- [72] Li J F, Huang Y F, Ding Y, Yang Z L, Li S B, Zhou X S, Fan F R, Zhang W, Zhou Z Y, Wu D Y, Ren B, Wang Z L, Tian Z Q 2010 *Nature* **464** 392
- [73] Shpigel N, Levi M D, Sigalov S, Girshevitz O, Aurbach D, Daikhin L, Pikma P, Marandi M, Jänes A, Lust E, Jäckel N, Presser V 2016 *Nature Mater.* **15** 570
- [74] Bikondoa O, Pang C L, Ithnin R, Muryn C A, Onishi H, Thornton G 2006 *Nature Mater.* **5** 189
- [75] Merte L R, Peng G W, Bechstein R, Rieboldt F, Farberow C A, Grabow L C, Kudernatsch W, Wendt S, Laegsgaard E, Mavrikakis M, Besenbacher F 2012 *Science* **336** 889
- [76] Guo J, Meng X Z, Chen J, Peng J B, Sheng J M, Li X Z, Xu L M, Shi J R, Wang E G, Jiang Y 2014 *Nature Mater.* **13** 184
- [77] Guo J, Lu J T, Feng Y X, Chen J, Peng J B, Lin Z R, Meng X Z, Wang Z C, Li X Z, Wang E G, Jiang Y 2016 *Science* **352** 321
- [78] Peng J B, Cao D Y, He Z L, Guo J, Hapala P, Ma R Z, Cheng B W, Chen J, Xie W J, Li X Z, Jelinek P, Xu L M, Gao Y Q, Wang E G, Jiang Y 2018 *Nature* **557** 701
- [79] Hansen P L, Wagner J B, Helveg S, Rostrup-Nielsen J R, Clausen B S, Topsøe H 2002 *Science* **295** 2053
- [80] Nolte P, Stierle A, Jin-Phillipp N Y, Kasper N, Schull T U, Dosch H 2008 *Science* **321** 1654
- [81] Tao F, Dag S, Wang L W, Liu Z, Butcher D R, Bluhm H, Salmeron M, Somorjai G A 2010 *Science* **327** 850
- [82] Tao F, Grass M E, Zhang Y, Butcher D R, Renzas J R, Liu Z, Chung J Y, Mun B S, Salmeron M, Somorjai G A 2008 *Science* **322** 932
- [83] Zhang X, Meng J, Zhu B, Yuan W, Yang H, Zhang Z, Gao Y, Wang Y 2018 *Chem. Comm.* **54** 8587
- [84] Zheng H M, Smith R K, Jun Y W, Kisielowski, C, Dahmen U, Alivisatos, A P 2009 *Science* **324** 1309
- [85] Liao H G, Cui L K, Whitelam S, Zheng H M 2012 *Science* **336** 1011
- [86] Liao H G, Zherebetskyy D, Xin H L, Czarnik C, Ercius P, Elmlund H, Pan M, Wang L W, Zheng H M 2014 *Science* **345** 916
- [87] Mirsaidov U, Mokkapatil V R S S, Bhattacharya D, Andersen H, Bosman M, Ozyilmaz B, Matsudaira P 2013 *Lab Chip* **13** 2874
- [88] Smeets P J M, Cho K R, Kempen R G E, Sommerdijk N A J M, de Yoreo J J 2015 *Nat. Mater.* **14** 394
- [89] Chee S W, Pratt S H, Hattar K, Duquette D, Ross F M, Hull R 2015 *Chem. Comm.* **51** 168

- [90] Loh N D, Sen S, Bosman M, Tan S F, Zhong J, Nijhuis C A, Král P, Matsudaira P, Mirsaidov U 2017 *Nature Chem.* **9** 77
- [91] Pham T A, Govoni M, Seidel R, Bradforth S E, Schwegler E, Galli G 2017 *Sci. Adv.* **3** e1603210
- [92] Zeng Z H, Chang K C, Kubal J, Markovic N M, Greeley J 2017 *Nature Energy* **2** 17070
- [93] Luo L L, Su M, Yan P F, Zou L F, Schreiber D K, Baer D R, Zhu Z H, Zhou G W, Wang Y T, Bruemmer S M, Xu Z J, Wang C M 2018 *Nature Mater.* **17** 514
- [94] Tuckerman M, Laasonen K, Sprik M, Parrinello M 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 150
- [95] Marx D, Tuckerman M E, Hutter J, Parrinello M 1999 *Nature* **397** 601
- [96] Vittadini A, Selloni A, Rotzinger F P, Gratzel M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 2954
- [97] Meng S, Xu L F, Wang E G, Gao S W 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 176104
- [98] Wang C L, Lu H J, Wang Z G, Xiu P, Zhou B, Zuo G H, Wang R Z, Hu J Z, Fang H P 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 137801
- [99] Guo P, Tu Y S, Yang J R, Wang C L, Sheng N, Fang H P 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 186101
- [100] Zhu B, Xu Z, Wang C L, Gao Y 2016 *Nano Lett.* **16** 2628.
- [101] Duan M, Yu J, Meng J, Zhu B, Wang Y, Gao Y 2018 *Angew. Chem. Int. Ed.* **57** 6464
- [102] Lohse D, Zhang X H 2015 *Rev. Mod. Phys.* **87** 981
- [103] Smith W, Lam R K, Shih O, Rizzuto A M, Prendergast D, Saykally R J 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 084503

SPECIAL TOPIC — Critical topics in water research

Interfacial water and catalysis*

Hu Jun^{1)2)†} Gao Yi^{1)2)‡}

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

2) (*Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China*)

(Received 11 December 2018; revised manuscript received 29 December 2018)

Abstract

Catalysis of water, normally occurring at the interface, is crucial for the development of renewable energy and the environmental protection. Understanding the structures and chemical/physical properties of interfacial water during catalysis is of paramount importance for the sustainable development of human society, such as clean energy, wastewater treatment, and etc. However, owing to its complexity structure and mysterious property, the effect of water during catalysis is still an open question. The role of water during reactions, as reactant, catalyst, solvent, or both, has not been resolved. Recently, with the fast-development of *in-situ* experimental techniques and the computational capacity, the scientists started to investigate the behaviors of interfacial water using the real-time characterization and theoretical modeling at the atomic level, which provides the evidences and pictures to understand the effects of interfacial water. This paper will briefly introduce the current opportunities and challenges in studying the interfacial water, and the latest development and facing difficulty in experiment and theory, which will be beneficial for the future design of efficient catalysts for their applications in water.

Keywords: interfacial water, catalysis, *in-situ* experimental techniques, heoretical modeling

PACS: 68.08.-p, 82.45.Jn, 82.47.-a

DOI: [10.7498/aps.68.20182180](https://doi.org/10.7498/aps.68.20182180)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11574340).

† Corresponding author. E-mail: hujun@sinap.ac.cn

‡ Corresponding author. E-mail: gaoyi@sinap.ac.cn