



接触电致催化技术及其应用: 现状、发展和挑战

袁艾¹, 程晨¹, 石莹莹¹, 秦俊豪¹, 李晶¹, 银仁莉^{1*}, 朱明山^{2*}

1. 华南农业大学资源环境学院, 广东省农业农村污染治理与环境安全重点实验室, 广州 510642

2. 暨南大学环境与气候学院, 广州 511443

* 联系人, E-mail: yinrenli@scau.edu.cn; zhumingshan@jnu.edu.cn

2024-07-11 收稿, 2024-08-23 修回, 2024-09-06 接受, 2024-09-14 网络版发表

国家自然科学基金(22206053)和广东省自然科学基金(2023A1515011353)资助

摘要 接触电致催化(contact-electro-catalysis, CEC)技术是一种利用固-液甚至液-液界面的接触起电产生的电子转移效应, 从而驱动氧化还原反应的新型催化技术. 与传统的电催化和光催化不同, 它的能量来源于外部机械刺激, 无需依赖催化剂的导电或光敏特性, 极大地拓宽了催化剂的遴选范围, 丰富了催化体系设计的可能性, 反应范围更加全域化, 具有较大的规模化应用前景, 因此CEC技术将引领一系列前沿催化研究. 但目前针对CEC技术的研究刚起步, 其反应机理和应用潜能尚不明晰. 因此, 本文总结了CEC技术的基本原理和机制, 综述了该技术当前的研究进展和应用潜能, 并提出了强化CEC效率的潜在策略和未来值得深入研究的方向, 旨在明晰CEC技术设计与应用的关键问题, 推动新型CEC技术的革新和发展, 为碳中和、新能源、水资源、医药化工等一系列国家战略和国计民生问题的解决提供新原理和新思路.

关键词 接触电致催化, 催化机理, 污染物去除, 资源回收利用

自2022年Wang等人^[1]提出接触电致催化(contact-electro-catalysis, CEC)以来, 这一新兴领域引起了各界的广泛关注. CEC是一种利用固-液界面甚至液-液界面的接触起电(contact electrification, CE)效应产生的电子转移来驱动氧化还原反应的新型催化技术. 与传统的催化策略不同, 它的能量来源是外部机械刺激, 催化材料可以是原始聚合物(如聚全氟乙丙烯(FEP)、聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)等)、高度疏水陶瓷等有机或无机材料, 甚至是化学和催化惰性的材料^[2,3], 只要能够参与CE过程就可以实现CEC. 由于CE效应广泛存在于各类材料间, 这一特性为新型催化剂的制备和催化技术的创新提供了更多可能. 从环境影响的角度来看, CEC技术可以选用大量环境友好的材料作为催化剂, 并且这些催化剂能够与底物通过简单的方式

实现高效分离, 避免了对环境的二次污染. 同时, 这些催化剂能够反复回收利用, 进一步降低了制备成本 and 环境污染. 因此, CEC技术将引领一系列前沿催化研究, 为碳中和、新能源、水资源、医药化工等国家战略和国计民生问题的解决提供新的原理和思路.

基于CEC技术的诸多优势, 研究者开展了该技术在多个领域的应用试验研究(图1), 如有机污染物的去除、金属资源的还原回收、温室气体的转化以及重要化学品的合成等. 尽管如此, 目前该技术的研发尚处于起步阶段, 其反应机理和应用潜能尚不明晰. 因此, 本文基于现有的研究总结了CEC的工作原理和机制, 分析了该技术在上述四个领域的发展和应用, 并提出了强化CEC效率的潜在策略和未来值得深入研究的方向, 旨在全面深入了解CEC技术的现状与前景, 推动CEC

引用格式: 袁艾, 程晨, 石莹莹, 等. 接触电致催化技术及其应用: 现状、发展和挑战. 科学通报, 2025, 70: 2044–2055

Yuan A, Cheng C, Shi Y, et al. Research on contact-electro-catalytic technology and its applications: current status, development and challenges (in Chinese).

Chin Sci Bull, 2025, 70: 2044–2055, doi: [10.1360/TB-2024-0750](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0750)

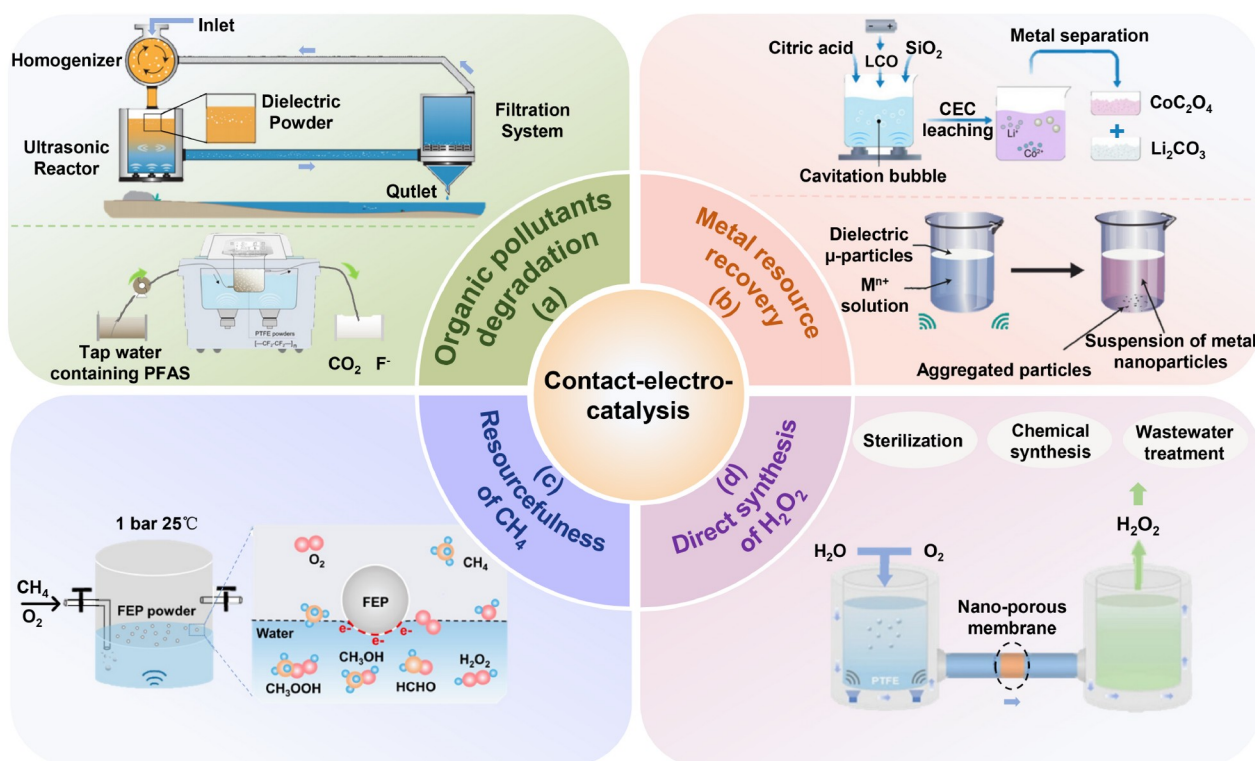


图1 (网络版彩色)CEC的应用领域。(a) 机污染物的高效去除^[1,4]。(b) 锂电池回收^[5]和贵金属还原^[6]。(c) CH₄的直接氧化^[7]。(d) H₂O₂的直接合成^[8]

Figure 1 (Color online) Application areas of CEC technology. (a) Efficient removal of organic pollutants^[1,4]. (b) Lithium-ion battery recycling^[5] and precious metal reduction^[6]. (c) Resourcefulness of CH₄^[7]. (d) Direct synthesis of H₂O₂^[8]

技术的革新与发展。

1 CEC的工作机制

1.1 从CE实现CEC

CE是一种普遍存在于各种界面的自然现象^[9]。Wang等人^[10]对CE的基本机制进行了系统论述。与以往认为CE是由离子吸附、材料转移或电离反应引起的观点不同。他们指出,在机械力作用下电子云重叠产生的电子转移是固体、液体和气体之间CE的主要机制(图2(a))。当界面材料之间的原子/分子距离小于排斥力区域的正常键长(通常为0.2 nm)时,会产生强电子云重叠(或波函数重叠),导致原子/分子之间的电子跃迁,使材料表面的“中性”原子带电并产生离子,形成双电层。此外,瞬时高压和局部热点温度能够促进电子激发转移过程的发生。高温和高压能够提供足够的能量,使得电子更容易从基态跃迁到激发态,并从固体表面发射出去^[2,11]。通常材料表面的任何接触都涉及化学键的形成和断裂,

电子转移是引起物质变化的关键,这表明CE驱动的电子转移可以促进化学反应的发生。2022年,王中林团队^[1]首次提出了一种利用CE过程中交换的电子来促进化学反应速率的新型催化技术,这一技术被称为CEC技术。CEC诱导的催化化学过程如图2(b)所示,反应物“A”和CEC催化剂“C”接触时,电子在CE的驱动下从“A”转移到“C”表面,通过电子交换将“A”氧化为“A_{oxd}”,并用“C^{*}”符号表示“C”的带电状态。在“A_{oxd}”解吸后,留在“C^{*}”表面的电子和另一反应物“B”接触并将“B”还原为“B_{red}”。随后,“C^{*}”恢复至最初的不带电“C”状态,完成整个催化循环。

1.2 CEC的启动策略

外部机械刺激诱导的接触分离循环是启动CEC的有效手段。超声空化引起的固液分离循环是启动CEC的典型。超声在溶液传播的过程中会产生空化气泡(CB),CB的核倾向于在溶解气体(如O₂)附近形成,并将邻近气体分子包裹。含有溶解气体的CB由核衍生直至

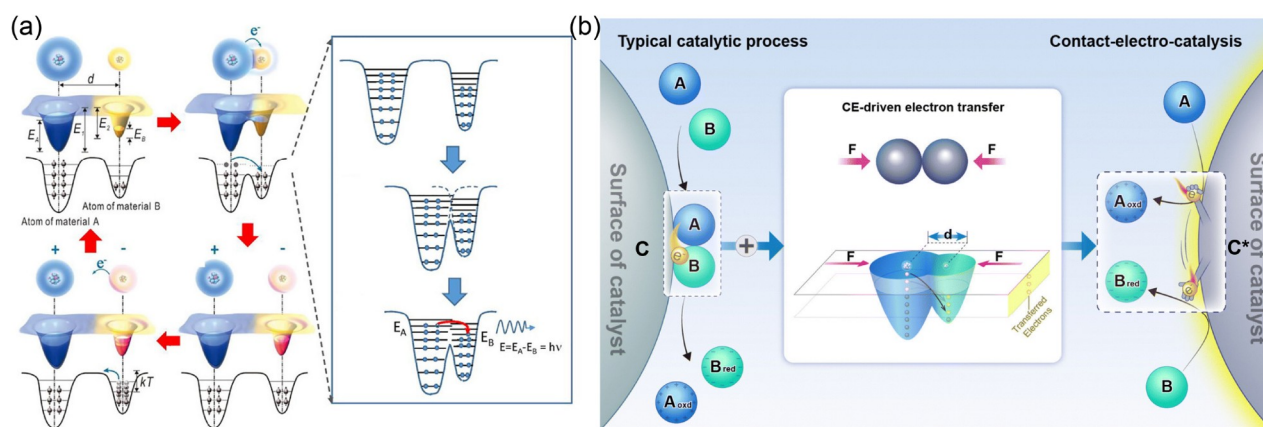


图2 (网络版彩色)从CE到CEC. (a) 原子尺度的电子转移机制^[10]. (b) CEC诱导的催化化学过程^[2]

Figure 2 (Color online) From CE to CEC. (a) Atomic-scale electron transfer mechanism^[10]. (b) CEC-induced catalytic chemical processes^[2]

达到临界尺寸后塌缩、破裂。CB的破裂不仅提供了频繁接触分离循环以促进CE的发生，还提供了瞬时高压(1000~2000 atm)和局部热点温度(5000~6000 K)环境以增加电子激发转移的机会^[12]。从头算分子动力学计算表明，水的氢键网络可以促进质子和电子的交换，促进电子与O₂的自发反应，而CB坍塌过程中微射流产生的压力进一步稳定了氢键网络中的 $\cdot\text{OH}$ 和O₂ $\cdot^-$ ，使它们在衰变前有更多的反应机会^[13]。这里以超声处理下的FEP膜与周围底物之间的电子转移催化产生活性氧物质(ROS)为例^[14](图3(a))。在局部高温高压和频繁的CE下，一个电子从H₂O转移到FEP膜上生成H₂O $^{+}$ ，通过水的质子化迅速将其转化为H₃O $^{+}$ 和OH $^-$ 。同时，O₂从FEP膜上获得电子并生成O₂ $\cdot^-$ 。O₂ $\cdot^-$ 和H₃O $^{+}$ 反应可生成 $\cdot\text{OOH}$ ，随后再通过链式反应生成 $\cdot\text{OH}$ 。只要超声处理持续，这种催化循环就会继续进行。

球磨过程中材料间频繁的接触和分离能够诱导高频CE，这为启动CEC提供了有利条件。Wang等人^[15]利用原始聚合物构建的液体辅助磨削装置验证了这一可能(图3(b))。磨削过程不仅提供触发CE条件，还提供高能量物理冲击，通过增加电子云重叠和激发声子以促进电子跃迁，从而催化ROS的产生。与催化效率更高的PTFE球磨装置相比，常规的ZrO₂球磨装置在磨削过程中提供了更强的能量冲击。这一结果表明，CEC的启动可能不需要高能量的冲击，高CE性能的材料在温和条件下也能实现。在此基础上，Wang等人^[16]提出了一种无需催化剂的直接氧化水合成H₂O₂的方法，该方法甚至可以在仅有机械搅拌的情况下启动CEC合成H₂O₂。此外，聚合物表面的液滴滑动^[17]和摩擦电纳米发电机

的溶液浸入^[18]等简单方式也可以启动CEC(图3(c))，并在有机污染物的去除方面表现出色。以上这些启动方式可能为未来基于CEC器件的开发提供新的思路。

1.3 CEC与摩擦催化

在机械外力作用下，两种物体表面之间的接触/滑动会引发多种物理和化学过程，这为催化策略的开发提供了新的途径，其中包括CEC和摩擦催化。摩擦催化的概念由Heinicke等人^[19]提出，它通过在剧烈摩擦过程中引起的温度变化或化学键断裂来促进化学反应速率，这一过程涉及加入一些本身保持不变的材料。摩擦催化通常需要固-固摩擦来创造适宜的催化条件，所使用的催化剂材料多为金属或其氧化物^[20]，它们在提供催化活性位点的同时还将承受高温和严重的表面磨损。相较之下，CEC的过程要温和得多。即使在接触过程中没有剧烈的摩擦，CEC也能实现电催化效果；同时，由于CE效应的普遍存在，使得CEC在气相或液相中也可以实现。值得注意的是，虽然在典型的摩擦催化过程中也存在CE效应，但该效应可能不会起主导反应，原因在于温度升高后的电子会热发射而不是交换^[2,11]。

1.4 CEC的影响因素

CEC性能与催化剂材料通过CE效应从水中获取电子的能力有关。表面化学官能团影响固-液界面的CE过程^[21]，主链相似但侧链官能团不同的原始聚合物在有机污染物降解^[14,15]、贵金属还原^[6]、重要化学品合成^[8]以及温室气体转化^[7]等的研究均证明了这一点。原始聚合物的CEC性能：FEP>PTFE>PVDF>高密度聚乙烯

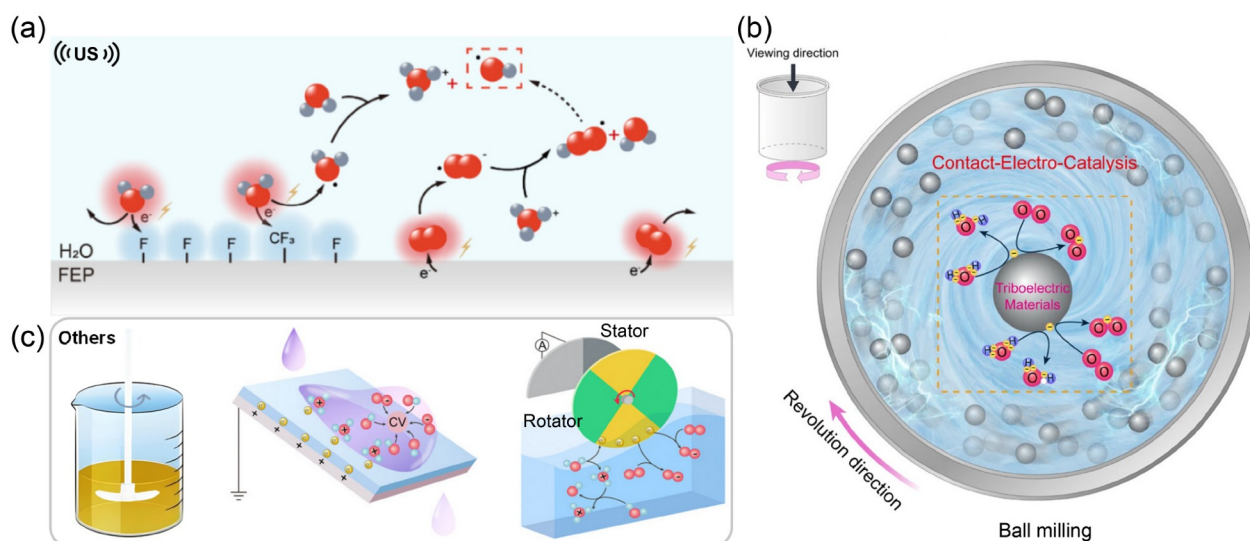


图3 (网络版彩色)启动CEC的策略。(a) 超声启动CEC^[14]。(b) 球磨启动CEC^[15]。(c) 启动CEC的其他策略^[2]
 Figure 3 (Color online) Strategies for initiating the CEC. (a) Ultrasound initiated CEC^[14]. (b) Ball milling excitation CEC^[15]. (c) Other strategies for activating CEC^[2]

烯(HDPE), 其中HDPE是一种具有天然的准零电荷转移能力的聚合物^[22]。FEP在从水中获取电子方面表现出色, 这归因于其-F和- CF_3 官能团具有较高的吸电子性质。此外, 研究者通过在聚丙烯^[21]、 SiO_2 ^[23]、 $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ^[24]和金属有机骨架(MOF)^[25]表面引入不同的官能团, 探索其对CEC性能的影响。研究表明, 具有高吸电子特性的官能团能够通过调整固体表面态能级, 促进固-液界面之间的电子转移, 从而提升CEC性能。这一发现或可为新型CEC催化剂的设计提供新的思路。

在固-液界面引入有效的接触分离循环是启动CEC的关键。超声启动CEC是利用超声波在传播过程中形成的CB所诱导的, 超声的功率和频率显著影响作为接触分离循环来源的CB的数量和大小^[26]。研究表明, 当超声频率为40 kHz时, 随着超声功率的增加, 甲基橙(MO)的去除率也随之提高。这是因为增加超声功率会产生更多的CB, 从而增加了界面接触分离循环的机会。然而, 在相同功率下增加超声频率后, MO的去除率呈先升高后下降趋势。这可能是因为增加的超声频率导致形成更多小尺寸的CB, 这些小尺寸的CB在塌缩、破裂释放的能量较少, 不足以驱动电子转移。此外, CEC的启动可能存在一定的速度阈值。低于该阈值, 能量冲击不足以克服电子转移的能垒。增加球磨转速^[15]或者搅拌频率^[27]不仅可以增加接触分离循环, 还可以降低界面电子转移的能量势垒, 以实现更高的催化效率。

温度变化引起的催化剂理化性质和反应活化能的

改变影响CEC过程。聚合物的玻璃化转变会影响其CE性能, 并降低CEC效率。多数材料的最佳CEC工作温度在20~30°C之间^[2], 这很大程度限制了CEC技术在高温条件下的应用。因此, 开发适应高温环境的CE材料, 有望进一步提升CEC效率, 从而拓展CEC的应用领域和设计可能性。

反应体系的离子强度和酸碱范围对CEC产生影响。首先, 溶液中的自由离子会通过屏蔽效应阻止电子转移^[28]; 其次, 轻微增加溶液中离子的浓度可以促进离子的转移, 这有助于CE过程中的电子转移^[29]。溶液pH的变化引起离子浓度的改变, 不同离子浓度引起的其他效应也可能影响固-液界面的CE过程, 导致转移电荷的非线性变化。

CE引起的带电表面会在空间中产生强界面电场, 这种强电场对周围环境产生显著影响, 进而影响CEC过程。一方面, 电场可以诱导极化或调整相邻分子的电子结构, 从而降低反应的活化能并改变化学活性^[30]; 另一方面, 接触界面的电场可以驱动带电物质的运输和扩散^[31]。此外, 高温高压环境也能降低两相界面上电子激发转移的能量势垒^[1]。因此, 强界面电场与高温高压环境可能有助于促进CEC。

深入研究CEC工作机制有助于更好地理解其催化过程, 从而推动基于这一原理的催化技术在各领域的应用。外部机械刺激诱导的电子转移是各种界面之间CE的主要机制, CE所驱动的电子交换能有效催化化学

反应. CEC的启动策略包括超声、球磨、搅拌以及表面液滴滑动等机械刺激方式, 其效率依赖于介质材料的CE能力和外部机械刺激引发的接触分离循环过程. 此外, 体系的温度变化、离子强度以及界面电场等因素也可能干扰CE过程, 进而影响其效率. 尽管CEC是一个新兴的领域, 但其独特的催化优势已在多个领域(如有机污染物的去除、金属资源的还原回收、 CH_4 的资源化利用和 H_2O_2 的直接合成等)得到广泛应用, 并展现出在其他研究领域的应用潜力.

2 CEC的重要应用

2.1 有机污染物去除

有机污染物造成的水污染问题对人类和环境健康构成严重威胁, 已成为全球关注的焦点. 传统的有机污染物去除方法, 包括物理吸附^[32]、生物降解^[33]、氧化还原降解^[34]等. 尽管这些方法在废水处理中取得了一定的成效, 但仍然存在一些问题. 物理吸附只是将污染物从一种介质转移到另一种介质, 需要后续额外的处理; 生物降解易受环境条件(如温度、pH、氧气含量、盐分含量等)影响, 且处理周期较长; 氧化还原降解通常需投入大量化学试剂, 增加了运营成本, 同时可能引发二次污染. 近期研究表明, 利用机械刺激作为能量来源的CEC技术在有机合成染料、水体抗生素以及全氟和多氟烷基物质(PFAS)的去除方面表现突出, 为实现有机污染物的绿色高效去除开辟了新的可能性.

水体中有机合成染料的去除对环境修复至关重要. Wang等人^[1]证明, 在原始介质微粒和水界面之间的CE过程中, 转移的电子可以直接用于催化反应, 产生ROS($\text{O}_2^{\cdot-}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 等), 从而降解有机染料. 如图4(a)所示, 当存在FEP微粒时, 以超声(120 W, 40 kHz)处理3 h后, 50 mL浓度为5 mg/L的MO溶液完全降解. 球磨也被证明是诱导CEC降解有机染料的有效策略之一^[15], 其效率甚至高于超声处理. 在PTFE球磨装置中, 以350 r/min的转速对50 mL浓度为5 mg/L的MO水溶液进行球磨, 2 h后实现了完全降解. Chen等人^[24]通过在 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ 表面引入-F、- CH_3 和- NH_2 基团, 合成了用于CEC降解MO染料的磁性介电材料. 他们提出, - CH_3 修饰的磁性介电粒子有望取代氟化材料作为CEC降解催化剂, 从而减少氟化物对环境的污染. Zhang等人^[25]成功制备了不同基团修饰的MOF, 并证明了吡啶(PY)-MOF是一种有效的CEC材料, 能够高效降解亚甲基蓝(MB). 此外, 风力驱

动的机械旋转使固-液界面接触带电(SL-CE)能够使结晶紫褪色, 其去除效率甚至高于高级氧化工艺^[18]. CEC技术对酸性橙17和罗丹明B(RhB)^[36]等有机染料也表现出了良好的去除效果. 但阳离子染料RhB的去除机制与其他阴离子染料有所不同(图4(b)). 介质材料接触起电后表面带负电荷, 阳离子染料主要靠静电吸附去除, 介质材料吸附部位的CE也会被带相反电荷的染料分子所抑制.

水体抗生素污染是当前环境治理中一个重要的挑战. 传统的高级氧化工艺虽然能有效去除抗生素, 但其高成本和大量化学品投入限制了其广泛应用. 机械刺激诱导的CEC技术为解决这一问题提供了新的途径. Cao等人^[35]的研究展示了该技术在抗生素降解中的潜力, 并揭示了其降解机制. 在抗生素溶液(1 mg/L)和PTFE微粒存在的条件下, 经过90 min超声处理后, 磺胺甲恶唑(SMX)、环丙沙星(CIP)和四环素(TET)的去除率分别达到50%、80%和90%(图4(c)). 超声CEC促进 H_2O 和 O_2 的电子转移, 诱导生成 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$, 从而有效降解抗生素. 此外, 他们采用静电纺丝法制备了PVDF纳米纤维膜, 成功回收了PTFE颗粒, 回收率接近100%, 有效预防了微塑料带来的二次污染. 回收的PTFE颗粒可以重新投入废水中进行后续处理反应, 这一方法有望成为未来污水处理技术的一种替代方案.

PFAS由于其高稳定性的C-F键结构, 在全球范围内的大规模生产和使用已经引起了严重的环境污染和人类健康风险^[37]. 传统的水处理技术通常难以有效地去除PFAS, 这主要是由于其化学结构的特殊性质导致难以彻底除氟, 这对PFAS的绿色高效去除提出了更大挑战. PFAS的降解和除氟过程依赖于氧化剂或还原性物质的类型^[38], 有效结合氧化和还原过程可以增强对更广泛类别PFAS的去除效果. Wang等人^[4]在其研究中利用PTFE微粒和低频超声(US, 40 kHz, $0.3 \text{ W}/\text{cm}^2$)构建的CEC系统(US/PTFE), 成功结合了强还原性和氧化性中心, 实现了对包括5种不同结构的PFAS的协同去除. 其基本机制依赖于PTFE与 H_2O 之间的CE效应. 以全氟辛酸(PFOA)的去除为例(图4(d)), PTFE表面可以诱导累积电子, 并产生高表面电压(数十伏). 这种高表面电压可以产生丰富的ROS和强大的界面静电场(IEF, $10^9 \sim 10^{10} \text{ V}/\text{m}$). 强IEF有效激活PFAS分子, 降低了 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 亲核反应的能垒. 此外, 表面电子和 $\cdot\text{OH}$ 的共存, 使PFAS及其中间产物能够在还原和氧化过程中被协同降解. 这种机制不仅增强了PFAS的去除效率, 还有助于彻

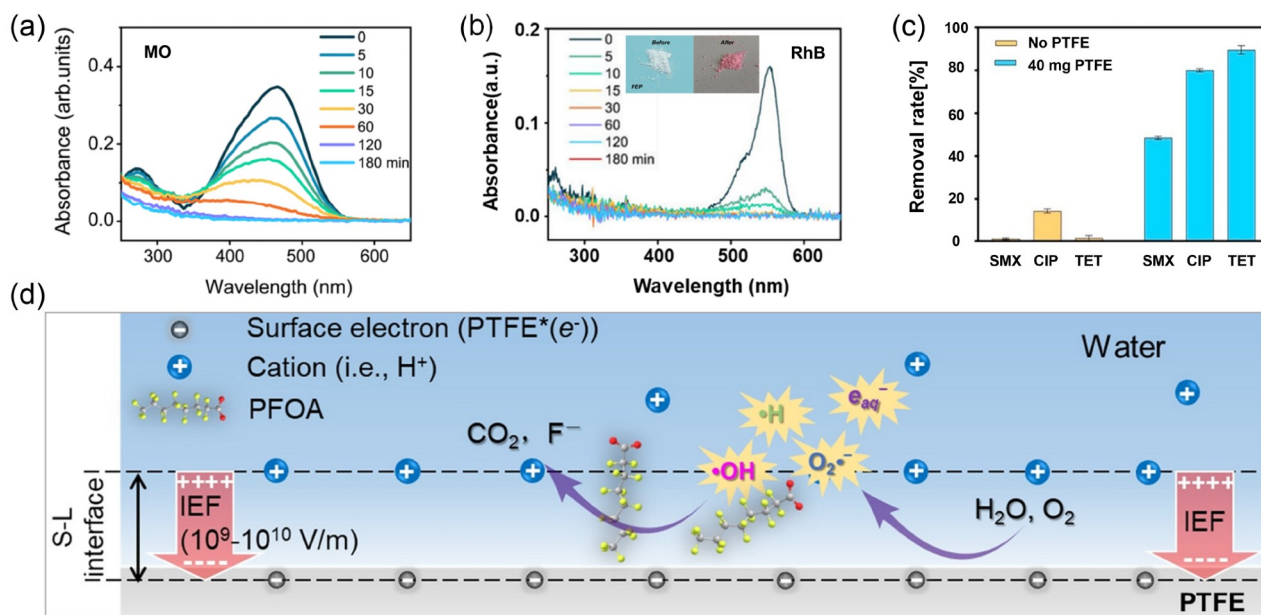


图4 (网络版彩色)应用CEC技术去除有机污染物。(a) MO的去除^[1]。(b) RhB的去除^[1]。(c) 抗生素的去除^[35]。(d) PTFE-水界面PFOA的去除过程^[4]
 Figure 4 (Color online) Apply CEC technology to remove organic pollutants. Removal of (a) MO and (b) RhB by CEC technology^[1]. (c) Removal of antibiotics^[35]. (d) The process of removing PFOA from the PTFE-water interface^[4]

底降解这些环境污染物。因此,这种结合了PTFE和超声的CEC系统展示了一种潜在的绿色高效去除PFAS的新途径,为解决PFAS污染带来的挑战提供了重要的技术支持和理论基础。

2.2 金属资源回收

巨大的环境压力、经济效益和社会需求对金属资源的回收技术提出了更高的要求。以往的回收技术仍然存在回收效率低和环境污染等问题,未来的回收技术倾向于实现金属资源的最大回收和最小环境影响。基于CEC技术产生的自由基促进金属浸出的金属资源回收技术有望缓解这一难题。

废旧锂离子电池(LIBs)中含有大量有价值的金属资源,如锂(Li)、钴(Co)、铜(Cu)、银(Ag)和镍(Ni)等^[39],实现LIBs的有效回收对环境保护、经济发展和社会进步具有重要意义^[40]。Li等人^[5]提出了一种利用CEC技术代替传统还原剂的有机酸浸出方法,用以提取LIBs中的金属。如图5(a)所示,通过手工分解废旧LIBs得到锂钴(III)氧化物(LCO)前驱体。将LCO放入柠檬酸溶液中,以廉价的SiO₂作为催化剂,在90℃条件下超声处理6 h直至溶液变为粉红色,表明LIBs阴极材料中的金属已成功浸出。通过离心分离催化剂和浸出液,催化剂可以回收并参与下一轮浸出反应,向浸出液中

依次加入Na₂C₂O₄和Na₂CO₃使Co²⁺和Li⁺分别反应生成合成LCO的前驱物CoC₂O₄和Li₂CO₃。电子、O₂^{·-}和·OH都可能参与了金属的浸出过程。具体而言,超声诱导CB的频繁形成和破裂,使SiO₂与H₂O接触起电,驱动电子从去H₂O转移到SiO₂表面^[41]。这个过程中产生的H₂O⁺与H₂O反应形成·OH和H₃O⁺,水溶液中的O₂与SiO₂表面的电子结合生成O₂^{·-}。值得注意的是,金属浸出过程中使用的催化剂SiO₂可以简单回收并循环再利用,并且催化效果几乎不会降低;使用柠檬酸代替昂贵的强无机酸,可以很大程度上减少对环境的负面影响。

CEC技术在贵金属资源回收方面展现出了卓越的效果。Su等人^[6]利用CEC的原理开发了一种无金属催化还原水溶液中贵金属的方法。在超声处理下,具有高CEC活性的FEP微粒能够促使水溶液中金(Au)、汞(Hg)、钯(Pd)、铂(Pt)、铱(Ir)、铑(Rh)和银(Ag)等金属离子发生CEC还原。如图5(b)所示,超声驱动下,H₂O与FEP微粒接触使其带电(FEP^{*}),FEP^{*}在超声诱导下向溶液中发射电子,这些电子可以还原水溶液中存在的金属离子;电子离开FEP^{*}后恢复至基态FEP,只要保持超声条件,催化还原循环过程就能继续进行。一些金属离子在有氧或厌氧条件下的还原效果差异较大(图5(c)),这归因于氧的吸附能以及钯的存在使催化剂与氧之间的距离和能垒进一步减小,导致许多电子被高度氧化

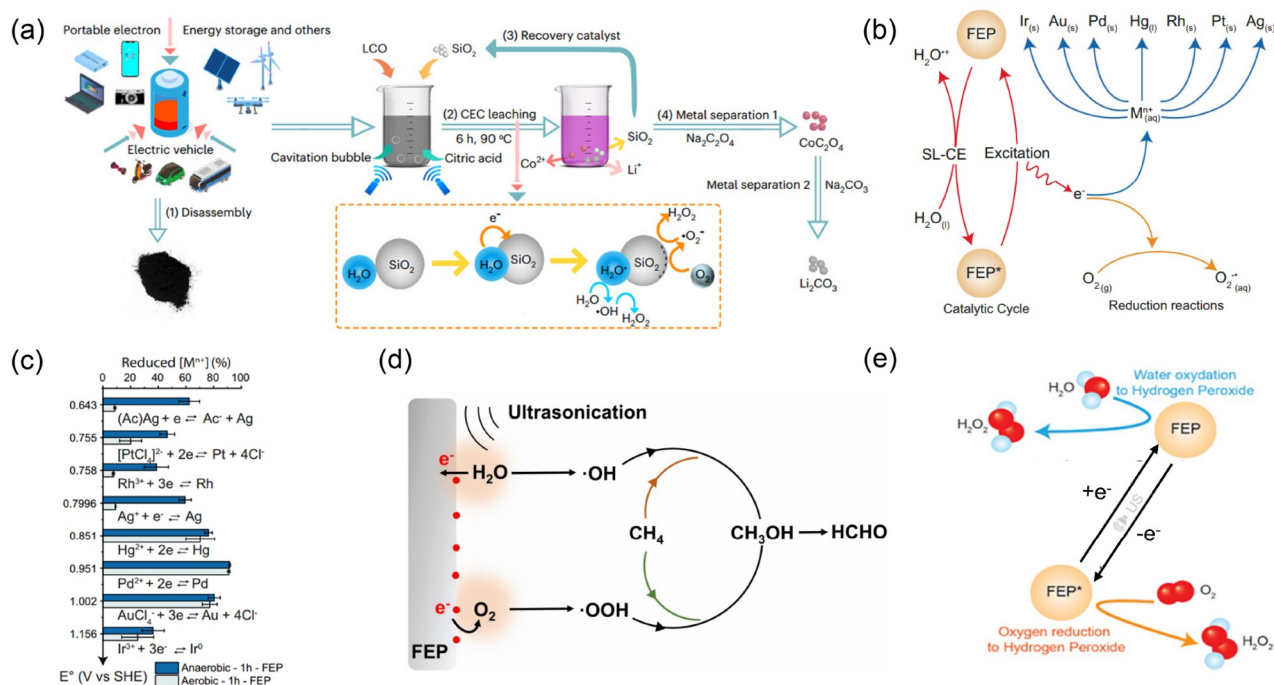


图 5 (网络版彩色)CEC技术的重要应用. (a) 废旧LIBs的回收^[5]. (b) 金属离子的还原^[6]. (c) 有氧或厌氧条件下金属离子的还原对比^[6]. (d) CH₄的氧化过程^[7]. (e) H₂O₂的合成机制^[13]

Figure 5 (Color online) Important applications of CEC technology. (a) Recovery of used LIBs^[5]. (b) Reduction of metal ions^[6]. (c) Reduction effects of metal ions under aerobic or anaerobic conditions^[6]. (d) The oxidation process of CH₄^[7]. (e) The synthesis mechanism of H₂O₂^[13]

的氧捕获, 而不是被金属离子收集. 值得注意的是, 由于金与其他金属的还原在动力学上存在显著差异, CEC技术能够选择性地从电镀废物或废弃CPU的工业渗滤液中回收金. 甚至可以成功地从浓度低至0.196~196 mg/L的合成溶液中提取, 且在3 h内的提取量可达0.756~722.5 mg/g. 这一结果在当前已发表的金提取方法中具有显著的竞争优势, 特别是在低浓度提取方面.

2.3 CH₄的资源化利用

甲烷(CH₄)是天然气、沼气的重要组分, 同时也是排放量仅次于CO₂的第二大温室气体. 有效地利用和转化CH₄对于减缓能源危机和保护环境具有重要意义. 然而, 传统的催化技术通常需要高温、高压以及昂贵的催化剂和强氧化剂来将CH₄转化为高附加值产品, 这些条件使得成本高昂且技术实施复杂^[42,43]. 尽管自然界中的甲烷单加氧酶具有在温和条件下将CH₄和O₂直接转化为CH₃OH的能力^[44], 这激发了研究者们开发模拟这种活性位点的催化技术的兴趣, 但是目前这仍然是一个挑战. 最近研究表明, CEC技术具有在温和条件下

持续产生能够活化碳氢键的ROS的潜力, 可以在环境条件下催化水溶液中CH₄和O₂的直接转化.

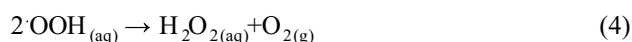
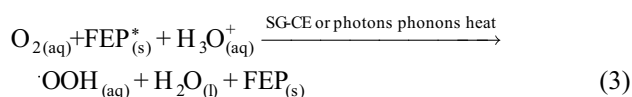
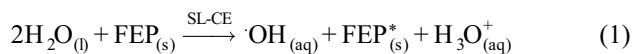
Li等人^[7]在他们的研究中展示了这种在环境条件下直接转化CH₄的新工艺. 如图5(d)所示, 通过超声驱动FEP与H₂O之间的CE效应, 在常温常压下成功将CH₄和O₂直接氧化为HCHO和CH₃OH等化合物. 同位素标记实验结合GC-MS和核磁共振氢谱揭示了其生成的催化机理. 具体而言, CE驱动FEP和H₂O之间的电子转移, 使水分子失去一个电子并迅速与附近的H₂O结合生成[•]OH和H₃O⁺, 吸附在FEP表面的电子与O₂结合后进一步质子化生成[•]OOH. 这些氧自由基进一步将CH₄转化成CH₃OOH和HCHO. 由于CH₃OOH的可还原性, 可进一步还原生成CH₃OH和H₂O₂. 该工艺使用FEP作为催化剂, 其不仅价格低廉且容易获取, 还具有良好的通用性、耐用性和可回收性, 以及对CH₄转化的可扩展性, 这为天然气和沼气的资源化利用提供了新的途径.

2.4 H₂O₂的直接合成

过氧化氢(H₂O₂)是一种环保高效的氧化剂, 在不同行业中有着广泛的应用^[45,46]. 工业上主要采用成熟的

蒽醌氧化工艺来生产 H_2O_2 ^[47], 但该工艺涉及昂贵的钌催化剂和有害副产物生成; H_2O_2 的直接电化合成有望取代传统的蒽醌氧化工艺^[48], 不过通常需要昂贵的催化剂和复杂的设计^[49], 或使用牺牲剂^[13]; 由 H_2 和 O_2 直接合成 H_2O_2 的方法也需要贵金属和高压环境, 同时存在 H_2 爆炸的危险^[50]. 因此, 有必要开发一种具有成本效益和环境友好的新型 H_2O_2 生产工艺.

基于CEC原理的 H_2O_2 生产工艺有望成为可能. Zhao等人^[8]报道了这一种无需传统催化剂, 在环境条件下直接合成 H_2O_2 的新方法. 以PTFE微粒作为催化剂, 通过超声驱动CEC, 用空气和 H_2O 生成 H_2O_2 . PTFE微粒使用纳米多孔膜分离, 产生的 H_2O_2 在产品室中收集后可供下一步应用. 具体的反应途径为利用两种物质在CE过程中传递的电子来催化化学反应的发生, 构建了 H_2O 与PTFE微粒、PTFE微粒与 O_2 之间的电子循环传递体系. 电子的转移引发自由基的产生, 自由基进一步重组生成 H_2O_2 . Berbille等人^[13]以FEP微粒为催化剂, 详细研究了 H_2O_2 的生成机理(图5(e)), 通过同位素标记实验结合LC-MS分析验证了CEC形成 H_2O_2 的原子来源. H_2O_2 的生成包括水氧化反应(WOR)途径和氧还原反应(ORR)途径. 在WOR路径中, H_2O 与FEP微粒之间接触起电失去一个电子产生 $\cdot\text{OH}$ (式(1)), 两个 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 H_2O_2 (式(2)). 该路径不涉及 O_2 的参与, 表明在厌氧条件下也能通过CEC合成 H_2O_2 ; 在ORR路径中, O_2 从FEP*微粒中捕获电子后和 H_3O^+ 生成 $\cdot\text{OOH}$ (式(3)), 两个 $\cdot\text{OOH}$ 反应生成 H_2O_2 (式(4)). 对于WOR路径, CB坍塌过程中微射流产生的压力不仅有助于 H_2O 和FEP之间的电子交换, 而且还稳定了氢键网络中的 $\cdot\text{OH}$, 使其在衰变前有更多的反应机会, 这表明WOR可能是 H_2O_2 生成的主要途径, Wang等人^[16]的研究证实了这一结论.



CEC技术在上述四个方面的应用展示出了良好的效果, 然而与电催化或光催化等技术相比, 其效率仍相对较低. 这种效率差异主要受到催化剂类型、机械刺激方式以及体系环境条件等因素的影响. 因此, 有必要探索进一步强化CEC效能的策略.

3 强化CEC的潜在策略

CEC技术的效率主要取决于催化剂的CE能力, 而提升介质材料从水中获取电子的能力则是设计高性能CE催化剂的关键(图6). 物理蚀刻增加的接触表面积或化学修饰提高的表面电荷密度可以有效增强催化剂的CE能力. 一方面, 接触表面积的增加可以增加水分子与固体表面的有效碰撞概率, 从而加快催化反应速率; 另一方面, 表面官能团的化学修饰可以调整最低未占据分子轨道和最高已占据分子轨道的位置^[51], 提高表面电荷密度以改善介质材料的CE性能. 设计具有高CE能力的新型催化剂种类或通过优化调整固有催化剂的形态和结构也是强化CEC效率的另一种方法. 如金属基的引入, 利用金属基催化剂具有卓越的催化活性和高原子利用率特性^[52,53], 探索设计负载金属基的高性能CE材料有望强化CEC效率.

调整体系反应条件后的协同效应也可以强化CEC效率. 超声处理和机械球磨是目前CEC启动的主要方式, 其效率随碰撞频率和能量输入的差异而不同, 多种启动方式的协同(如超声与球磨的结合)刺激或开发新的启动方式可以提升CEC的效率; CE现象的普遍存在为基于CEC原理的催化剂与其他类型催化剂或催化方式(如光/电催化)的耦合协同提供了可能, 可实现更高的整体催化效率; 局部热点温度和高压环境可以降低

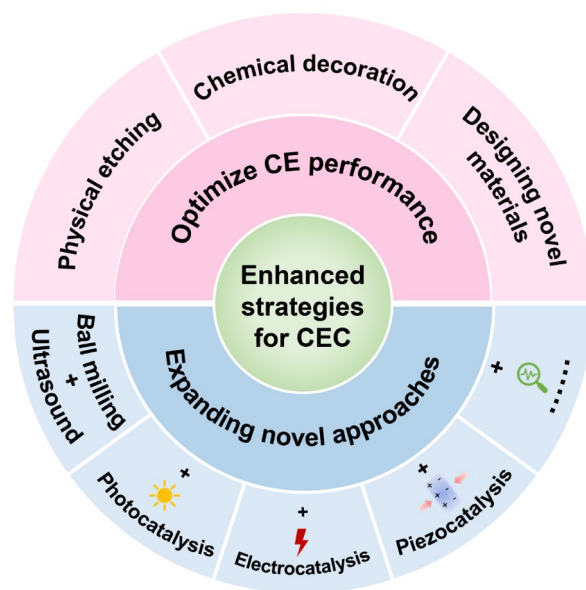


图6 (网络版彩色)强化CEC效率的潜在策略
Figure 6 (Color online) Potential strategies for enhancing CEC efficiency

两相界面电子转移的能量势垒, 高强度电场可以促进电子转移而加速催化反应速率. 因此, 推测高温高压环境和高强度电场的协同有望提高CEC的效率.

4 总结与展望

开发具有高CE性能的材料与优化启动方式是强化CEC效率的重点, 对工作机理的深入研究可以更好理解CEC的催化过程, 进而促进其在各领域的应用. 本文综述了CEC的工作机制以及在有机污染物去除、锂电池回收、贵金属还原、 CH_4 氧化和 H_2O_2 合成等应用的研究现状, 并提出了强化CEC催化剂的潜在策略, 以期实现高CEC效率的设计与应用. 为满足不同应用场景和环保要求, 尽管CEC技术相较于传统催化方式具有反应条件温和、适用范围广和成本效益高等优势, 但仍存在一些短板亟须解决. 在今后的研究中, 可以从以下几个方面进行更深入的探讨:

(1) 氟化聚合物具有优异的CE性能, 但在生产或废水处理、 CH_4 转化和 H_2O_2 合成等应用过程中带来的环境健康风险不可忽视. 因此, 研究寻找替代氟化聚合物的高CE能力的催化材料是未来需要重点关注的问题.

(2) 实际应用中, 纳米尺寸的催化剂微粒因其较大的比表面积而具有较高的CEC效率, 但小尺寸纳米微粒的流失极易造成二次污染和资源浪费问题, 开发容易回收的CEC催化材料或设计高效的后端过滤系统意义重大.

(3) 目前CEC技术在废水处理、锂电池回收、贵金属还原、 CH_4 转化和 H_2O_2 合成等领域的催化形式单一, 多种耦合催化技术的协同应用或可成为未来的研究趋势, 探索多种技术/条件的协同催化十分必要.

(4) 目前对CEC机理的研究更多地集中在评估和提高接触面的电荷密度上, 但对于电子在外部刺激下的产生和迁移过程研究缺失, 研究界面电子的转移过程有待进一步明确.

(5) CEC可以诱导ROS的形成, 除现有研究领域外, 与ROS产生密切相关的健康医疗、土壤修复等研究领域值得进一步发掘.

(6) 理论计算在很大程度上能够指导CEC技术的发展, 而人工智能(AI)的进步使数据驱动的决策系统成为可能. 因此, AI在CEC的机理及应用等方面的潜在贡献也值得进一步探索.

参考文献

- Wang Z, Berbille A, Feng Y, et al. Contact-electro-catalysis for the degradation of organic pollutants using pristine dielectric powders. *Nat Commun*, 2022, 13: 130
- Wang Z, Dong X, Tang W, et al. Contact-electro-catalysis (CEC). *Chem Soc Rev*, 2024, 53: 4349–4373
- Li X, Tong W. Contact-electro-catalysis under natural and industrial conditions: Mechanisms, strategies, and challenges. *J Mater Chem A*, 2024, 12: 19783–19805
- Wang Y, Zhang J, Zhang W, et al. Electrostatic field in contact-electro-catalysis driven C–F bond cleavage of perfluoroalkyl substances. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202402440
- Li H, Berbille A, Zhao X, et al. A contact-electro-catalytic cathode recycling method for spent lithium-ion batteries. *Nat Energy*, 2023, 8: 1137–1144
- Ren W, Xu Z, Chang Y, et al. Pharmaceutical targeting of OTUB2 sensitizes tumors to cytotoxic T cells via degradation of PD-L1. *Nat Commun*, 2024, 15: 9
- Li W, Sun J, Wang M, et al. Contact-electro-catalysis for direct oxidation of methane under ambient conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2024, 63: e202403114
- Zhao J, Zhang X, Xu J, et al. Contact-electro-catalysis for direct synthesis of H_2O_2 under ambient conditions. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202300604
- Li D, Tang W, Wang Z L. Contact electrification induced interface spectroscopy and contact-electro-catalysis (in Chinese). *Sci Sin-Tech*, 2023, 53: 830–843 [李丁, 唐伟, 王中林. 多相间跨原子光谱学与接触电致催化. *中国科学: 技术科学*, 2023, 53: 830–843]
- Wang Z L, Wang A C. On the origin of contact-electrification. *Mater Today*, 2019, 30: 34–51
- Lin S, Xu L, Xu C, et al. Electron transfer in nanoscale contact electrification: Effect of temperature in the metal–dielectric case. *Adv Mater*, 2019, 31: 1808197
- Xiong X, Shang Y, Bai L, et al. Complete defluorination of perfluorooctanoic acid (PFOA) by ultrasonic pyrolysis towards zero fluoro-pollution. *Water Res*, 2023, 235: 119829
- Berbille A, Li X, Su Y, et al. Mechanism for generating H_2O_2 at water-solid interface by contact-electrification. *Adv Mater*, 2023, 35: 2304387

- 14 Zhao X, Su Y, Berbille A, et al. Degradation of methyl orange by dielectric films based on contact-electro-catalysis. *Nanoscale*, 2023, 15: 6243–6251
- 15 Kang K, Ye S, Jeong C, et al. Bionic artificial skin with a fully implantable wireless tactile sensory system for wound healing and restoring skin tactile function. *Nat Commun*, 2024, 15: 10
- 16 Wang Y, Wang Y, Hu B, et al. Catalyst-free contact-electro-catalytic H_2O_2 synthesis via simple combination of a poly(tetrafluoroethylene) stir bar and ultrasound. *Chem Commun*, 2024, 60: 7331–7334
- 17 Song W Z, Zhang M, Qiu H J, et al. Insulator polymers achieve efficient catalysis under visible light due to contact electrification. *Water Res*, 2022, 226: 119242
- 18 Zhang M, Song W Z, Chen T, et al. Rotation-mode liquid-solid triboelectric nanogenerator for efficient contact-electro-catalysis and adsorption. *Nano Energy*, 2023, 110: 108329
- 19 Heinicke G. Tribochemistry. *Acta Polym*, 1985, 36: 400–401
- 20 Cui X, Li P, Lei H, et al. Greatly enhanced tribocatalytic degradation of organic pollutants by TiO_2 nanoparticles through efficiently harvesting mechanical energy. *Separation Purification Tech*, 2022, 289: 120814
- 21 Li X, Zhang L, Feng Y, et al. Solid–liquid triboelectrification control and antistatic materials design based on interface wettability control. *Adv Funct Mater*, 2019, 29: 1903587
- 22 Su Y, Berbille A, Wang Z L, et al. Water-solid contact electrification and catalysis adjusted by surface functional groups. *Nano Res*, 2023, 17: 3344–3351
- 23 Lin S, Zheng M, Luo J, et al. Effects of surface functional groups on electron transfer at liquid–solid interfacial contact electrification. *ACS Nano*, 2020, 14: 10733–10741
- 24 Chen Z, Lu Y, Liu X, et al. Novel magnetic catalysts for organic pollutant degradation via contact electro-catalysis. *Nano Energy*, 2023, 108: 108198
- 25 Zhang Y, Kang T, Han X, et al. Molecular-functionalized metal-organic frameworks enabling contact-electro-catalytic organic decomposition. *Nano Energy*, 2023, 111: 108433
- 26 Dong X, Wang Z, Berbille A, et al. Investigations on the contact-electro-catalysis under various ultrasonic conditions and using different electrification particles. *Nano Energy*, 2022, 99: 107346
- 27 Wang C, Zhao R, Fan W, et al. Tribochemically controlled atom transfer radical polymerization enabled by contact electrification. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309440
- 28 Nie J, Ren Z, Xu L, et al. Probing contact-electrification-induced electron and ion transfers at a liquid–solid interface. *Adv Mater*, 2020, 32: 1905696
- 29 Lin S, Xu L, Chi Wang A, et al. Quantifying electron-transfer in liquid-solid contact electrification and the formation of electric double-layer. *Nat Commun*, 2020, 11: 399
- 30 Du X, Huang J, Zhang J, et al. Modulating electronic structures of inorganic nanomaterials for efficient electrocatalytic water splitting. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 4484–4502
- 31 Song X, Meng Y, Zare R N. Spraying water microdroplets containing 1,2,3-triazole converts carbon dioxide into formic acid. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 16744–16748
- 32 Li X, Cao Y, Fang B, et al. Adsorption characteristics of legacy and emerging per- and polyfluoroalkyl acids (PFAAs) on anion exchange resin (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 1934–1944 [李霞, 曹溢, 方博, 等. 阴离子交换树脂对典型及新型全氟/多氟烷基酸的吸附去除. 科学通报, 2024, 69: 1934–1944]
- 33 Li L J, Hao X L, An X L, et al. Microbial regulation of antibiotic resistance: Effects of protists on bacterial antibiotic resistance (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 746–758 [栗利娟, 郝秀丽, 安新丽, 等. 抗生素耐药性的微生物调控: 原生生物对细菌抗生素耐药性的影响. 科学通报, 2024, 69: 746–758]
- 34 Xiong Z, Zhang H, Zhang W, et al. Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review. *Chem Eng J*, 2019, 359: 13–31
- 35 Cao D Q, Fang R K, Song Y X, et al. Contact-electro-catalysis for degradation of trace antibiotics in wastewater. *Chem Eng J*, 2024, 487: 150531
- 36 Yu H, Fu J, Zhu X, et al. Tribocatalytic degradation of organic pollutants using Fe_2O_3 nanoparticles. *ACS Appl Nano Mater*, 2023, 6: 14364–14373
- 37 Lai G Z, Dai J Y, Sheng N. Recognition, distribution, and toxicities of novel per- and polyfluoropolyether carboxylic acids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2024, 69: 774–786 [来冠铮, 戴家银, 盛南. 新型全氟及多氟聚醚羧酸识别、分布特征及毒理效应研究进展. 科学通报, 2024, 69: 774–786]
- 38 Alalm M G, Boffito D C. Mechanisms and pathways of PFAS degradation by advanced oxidation and reduction processes: A critical review. *Chem Eng J*, 2022, 450: 138352
- 39 Gu F, Guo J, Yao X, et al. An investigation of the current status of recycling spent lithium-ion batteries from consumer electronics in China. *J Cleaner Production*, 2017, 161: 765–780

- 40 Yang Y, Meng X, Cao H, et al. Selective recovery of lithium from spent lithium iron phosphate batteries: A sustainable process. *Green Chem*, 2018, 20: 3121–3133
- 41 Sun M, Lu Q, Wang Z L, et al. Understanding contact electrification at liquid–solid interfaces from surface electronic structure. *Nat Commun*, 2021, 12: 1752
- 42 Meng X, Cui X, Rajan N P, et al. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis. *Chem*, 2019, 5: 2296–2325
- 43 Li S, Zhang B, Gu G, et al. Triboelectric plasma CO₂ reduction reaching a mechanical energy conversion efficiency of 2.3%. *Adv Sci*, 2022, 9: 2201633
- 44 Kim H J, Huh J, Kwon Y W, et al. Biological conversion of methane to methanol through genetic reassembly of native catalytic domains. *Nat Catal*, 2019, 2: 342–353
- 45 Li Z, Lv H, Tong K, et al. Modulating the precursors of carbon nitride to boost local electron delocalization for H₂O₂ photosynthesis to remove oxytetracycline and its antibiotic resistant genes. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 345: 123690
- 46 Zhou Y, Dong H, Xu Z, et al. Carbon modification facilitates piezocatalytic H₂O₂ production over BiOCl nanosheets: Correlation between piezoresponse and surface reaction. *Appl Catal B-Environ*, 2024, 343: 123504
- 47 Campos-Martin J M, Blanco-Brieva G, Fierro J L G. Hydrogen peroxide synthesis: An outlook beyond the anthraquinone process. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 6962–6984
- 48 Bu Y, Wang Y, Han G, et al. Carbon-based electrocatalysts for efficient hydrogen peroxide production. *Adv Mater*, 2021, 33: 2103266
- 49 Xue Y, Wang Y, Pan Z, et al. Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation for hydrogen peroxide production. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 10469–10480
- 50 Freakley S J, He Q, Harrhy J H, et al. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity. *Science*, 2016, 351: 965–968
- 51 Li X, Berbille A, Wang T, et al. Defect passivation toward designing high-performance fluorinated polymers for liquid–solid contact-electrification and contact-electro-catalysis. *Adv Funct Mater*, 2024, 34: 2315817
- 52 Zhang J, Liu W, Liu B, et al. Is single-atom catalyzed peroxy monosulfate activation better? Coupling with metal oxide may be better. *Chin J Catal*, 2024, 59: 137–148
- 53 Zhou D, Li Z, Hu X, et al. Single atom catalyst in persulfate oxidation reaction: From atom species to substance. *Small*, 2024, 20: 2311691

Summary for “接触电致催化技术及其应用: 现状、发展和挑战”

Research on contact-electro-catalytic technology and its applications: current status, development and challenges

Ai Yuan¹, Chen Cheng¹, Yingxi Shi¹, Junhao Qin¹, Jing Li¹, Renli Yin^{1*} & Mingshan Zhu^{2*}

¹ Guangdong Provincial Key Laboratory of Agricultural & Rural Pollution Abatement and Environmental Safety, College of Natural Resources and Environment, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China

² College of Environmental and Climate, Jinan University, Guangzhou 511443, China

* Corresponding authors, E-mail: yinrenli@scau.edu.cn; zhumingshan@jnu.edu.cn

Contact-electro-catalysis (CEC), by utilizing the electron transfer generated by contact electrification (CE) at solid-liquid or liquid-liquid interfaces, has been developed as a novel catalytic technology to drive redox reactions for various applications. The CEC can be stimulated by an external mechanical energy source on the organic or inorganic solid materials, regardless of whether it has chemical or catalytic inertness, including the pristine polymers, semiconductors, highly hydrophobic ceramics, and so on. Thus CEC technology offers a greater scope for the development of novel environmental friendly catalysts and innovates the exploration of broader application areas, which will spearhead a multitude of cutting-edge catalytic fields. However, despite the substantial potential of CEC technology, its development and investigation remain in the nascent stage. The reaction mechanism and potential applications still require further exploration. A comprehensive summary on the definition, performance, mechanism, development and challenges is thus needed to promote the rapid development of CEC technology.

In this review, the working mechanism of CEC technology is firstly introduced, including its implementation process, initiation methods, influencing factors and distinctions from friction catalysis. In detail, the realization of CEC technology is contingent upon the electronic exchange induced by external mechanical stimuli. These typical initiation strategies, like ultrasound or ball milling, can facilitate the introduction of effective contact-separation cycles at the target interface, thereby creating conditions conducive to electronic exchange. However, the efficacy of CEC during this process is influenced by a number of factors, including the CE performance of medium materials, contact separation cycle process, temperature fluctuations, ionic strength, and interface electric fields. Moreover, the distinctions between CEC and friction catalysis are elucidated by comparing material types and reaction mechanisms. Then, a comprehensive overview of the research progress in CEC technology is provided, covering its applications in various areas such as the removal of organic synthetic dyes, degradation of antibiotics and perfluoroalkyl substances, recycling of spent lithium-ion batteries, reduction of precious metals, resource utilization of methane, and direct synthesis of hydrogen peroxide. Furthermore, potential strategies for enhancing CEC efficiency are proposed, including the design of novel catalysts, modification of existing catalysts in terms of morphology and structure, and the coupling and synergy of various reaction conditions. Therein, the development of materials with robust CE properties and the optimization of initiation methods are emphasized as the crucial pathways, such as the combination of typical initiation strategies, catalytic methods, and support of external conditions. Finally, this study provides an overview of the development, challenges as well as the promising avenues for CEC technology. Future research can concentrate on the design and recovery of high CE performance catalytic materials, the exploration of catalytic method combinations, an in-depth investigation and expansion of catalytic mechanisms and the broadening of application fields.

In summary, CEC technology paves a new path for catalysis, offering a broader range of material candidate and enhancing the catalytic performance of various processes, which holds significant promise in the fields of environmental remediation, resource utilization and pharmaceutical chemistry. By summarizing the existing research and exploring the characteristics and advantages in CEC technology, this paper provides an in-depth analysis and discussion of various aspects of CEC technology, aiming to advance its application and development. Overall, the paper is aspired to offer valuable insights and guidance for the further advancement of CEC technology in the areas of carbon neutrality, new energy, water resources, pharmaceuticals, and chemicals, ultimately contributing to greener and more sustainable scientific and technological innovation.

contact-electro-catalysis, catalytic mechanism, pollutant removal, resource recycling

doi: [10.1360/TB-2024-0750](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0750)