中国科学: 技术科学 2023 年 第 53 卷 第 6 期: 830 ~ 843
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS
评 述 北京纳米能源与系统研究所专辑

多相间跨原子光谱学与接触电致催化学

李丁[1,2], 唐伟[1,2], 王中林[1,2,3*]

1. 中国科学院北京纳米能源与系统研究所, 北京 101400;
2. 中国科学院大学纳米科学与工程学院, 北京 100049;
3. 佐治亚理工学院材料科学与工程学院, 亚特兰大 30332-0245, 美国
* E-mail: zhong.wang@mse.gatech.edu

收稿日期: 2023-04-05; 接受日期: 2023-05-17; 网络版发表日期: 2023-05-30
国家自然科学基金(批准号: 52192613, 52192610, 52002028)和国家重点研发计划(编号: 2021YFA1201601)资助项目

摘要 接触起电(contact electrification, CE)或摩擦起电(triboelectrification)是两种材料之间通过物理接触产生电荷的现象. 本文将介绍基于接触起电过程中电子转移原理的两个新兴领域——接触起电诱导的界面光谱学(contact electrification induced interface spectroscopy, CEIIS)和接触电致催化学(contact-electro-catalysis, CEC). CEIIS是两种材料在接触起电过程中所产生的特征辐射. 这种特征光谱传递了有关界面上能量结构的大量信息, 开启了一种与界面接触起电相对应的光谱学. 接触电致催化学(CEC)是利用机械振动, 在接触起电过程中惰性介质之间产生电子转移, 从而直接发生催化反应, 而无需使用常规催化剂. 这种新的催化原理不仅扩大了催化材料的选择范围, 而且开创了一个新的催化领域.

关键词 界面光谱学, 接触电致催化学, 电子转移, 跃迁, 催化

1 引言

接触起电(contact electrification, CE)是众所周知的摩擦起电(triboelectrification, TE)的科学术语, 它表示由于物体相互接触而产生电荷的过程. 接触起电是我们日常生活和自然界中的普遍现象[1~6]. 当云在空气中移动时, 云和空气之间会有接触起电. 当地球振动时, 岩石界面之间有接触起电. 尽管最早在2600年前, 古希腊文明中首先记录了接触起电现象, 但对接触起电背后的机制是由电子转移引起的[7,8], 还是离子转移[9,10], 甚至是材料转移引起的[11], 仍争论不休.

2012年, 王中林团队[12]发明了摩擦纳米发电机(triboelectric nanogenerator, TENG). 它不仅可以将机械能转换为电能[13], 为微/纳米器件供能, 实现自驱动传感, 蓝色能源, 高压电源; 还是一种独特的探测技术, 通过直接测量表面电荷密度帮助人们深入探索接触起电背后的物理机制. 在2018年, 王中林团队[14]探索了TENG在接触起电中实时电荷转移的温度依赖关系, 并指出电子转移是金属和陶瓷之间接触起电的主要过程. 然后, 他们进一步提出了针对接触起电的电子热发

引用格式: 李丁, 唐伟, 王中林. 多相间跨原子光谱学与接触电致催化学. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 830–843
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, doi: 10.1360/SST-2023-0132

© 2023 《中国科学》杂志社

射[15]和电子云模型[16,17]. 在微观上, 王中林团队[18]使用开尔文探针显微镜(KPFM)在纳米尺度上进一步证实了CE背后的电子转移机制, 即当两个原子彼此接近时, 电子转移在排斥区域发生. 他们还从几个方面进行了更详细的分析[19~22], 并由此诞生了电子转移相关的固液界面双电层模型两步走理论[23]. 基于量子力学计算以及宏观、微观的实验结果[24], 王中林团队提出了一种更为普适的接触起电过程中的原子间相互作用模型[23].

基于接触起电过程中电子转移的物理机制和王中林团队的超前引领, 我们将向读者介绍两个新兴领域——接触起电诱导的界面光谱学(contact electrification induced interface spectroscopy, CEIIS)和接触电致催化学(contact-electro-catalysis, CEC).

在固-固界面, 两种固体材料接触起电过程中观测到了原子特征的光谱. 这种原子特征的光谱是在接触起电界面, 由电子从一种材料中的一个原子转移到另一种材料中的另一个原子时发射的. 这也是Wang Transition的强有力实验证据. 这个过程称为接触起电诱导的界面光子发射光谱(contact-electrification induced interface photon emission spectroscopy, CEIIPES). 接触起电诱导的特征光子发射携带了界面处能量结构的丰富信息. 这也为一个全新光谱学的发展铺平了道路. 这种光谱学对应于接触起电的界面处, 将对理解固体、液体和气体之间的相互作用, 产生深远的影响. 未来, 它可以扩展到更多的情况, 如接触起电过程中的俄歇电子激发、X射线发射和电子发射, 这些还有待探索. 这将兴起一个全新的光谱学领域——接触起电诱导的界面光谱学(contact-electrification induced interface spectroscopy, CEIIS).

在固-液界面, 首次提出了一种独特的接触电致催化学机制, 证明了在接触起电期间, 在水和介电颗粒界面处的转移电子可以通过接触电催化过程作用于化学反应. 我们通过在氟化乙烯丙烯(FEP)-水界面进行接触起电, 发现引发的电子转移可促进活性氧的形成, 从而降解甲基橙水溶液. 我们不仅提出了一种可适用于Teflon、Nylon-6,6和橡胶等各种介电材料的接触电催化机制, 还基于该原理提出了一种新型废水处理系统. 接触电致催化学(CEC)是一种通过接触起电产生的电子转移进行化学反应的催化过程, 代表了一种产生活性氧和处理难降解有机污染物的创新策略, 为催化开辟了一个新领域.

2　接触起电诱导的界面光谱学(CEIIS)

接触起电诱导的界面光谱(CEIIS)是两种材料在接触起电过程中所产生的特征辐射. 这辐射形式可以是光子辐射、俄歇电子激发、X射线发射和电子发射等. 这种特征光谱传递了有关界面上能量结构的丰富信息, 开启了一种与界面接触起电相对应的光谱学.

2.1　实验装置与工作原理

实验装置如图1所示. 其核心部分由一个金属盖、一个金属底座以及夹在它们之间的空心圆柱体组成. 在这个圆柱体内, 有四个由电机驱动的金属扇叶. 用于接触起电的材料可以附着在金属扇叶上或空心圆柱体内壁上. 当扇叶旋转时, 接触起电(CE)发生在接触起电材料的界面上. 为了尽量减少空气放电的影响, 我们把核心部分放置于真空腔中(真空腔的直径为31 cm, 高为50 cm)并用真空泵将腔内抽至真空. 实验中, 真空腔内压力由压力表测量得出. 其压力控制则通过玻璃管浮子流量计, 利用真空腔入口和出口的流量差来实现. 在真空腔的一侧留有一个石英窗口, 它从深紫外线到红外线都是透明的. 如果有来自核心部件的光子信号, 它们将被光谱仪上带有灵敏电荷耦合器件(CCD)的探测器记录下来(如图1(a)所示).

我们有两种测量模式实验. 第一种为接触滑动模式, 模式A. 这是指附着在金属扇叶上的材料和构成圆柱体内壁的材料直接接触. 例如, 在图1(b)中, FEP附在金属扇叶上并直接与亚克力制成的圆柱体内壁接触. 当金属扇叶旋转时, 这就在接触滑动模式下, 让FEP和亚克力界面之间发生了接触起电. 第二种为接触分离模式, 模式B. 这种模式情况下, 一种材料附在金属扇叶上, 而另一种材料附在圆柱体内壁上, 但与圆柱体的内壁之间有一个微小的间隙(<1 mm). 这种模式的俯视实物图如图1(c)所示, 以铜箔附着在金属扇叶, 而FEP附着石英圆柱体内壁上为例. 该模式的原理图如图1(e)所示[25], 以尼龙附着在金属扇叶上, 而FEP附着石英圆柱体内壁上为例. 此外, 模式B的工作原理也在图1(d)中表示. 当金属扇叶旋转时, 它交替接触或者分离FEP的表面. 当它接触FEP表面时, 它会挤压FEP与石英圆柱体的内壁接触. 由于接触起电, 界面处同时也发生了电子的转移. 当它离开了FEP的表面, 它会让FEP复原, 自然地与石英圆柱体的内壁分离. 此时,

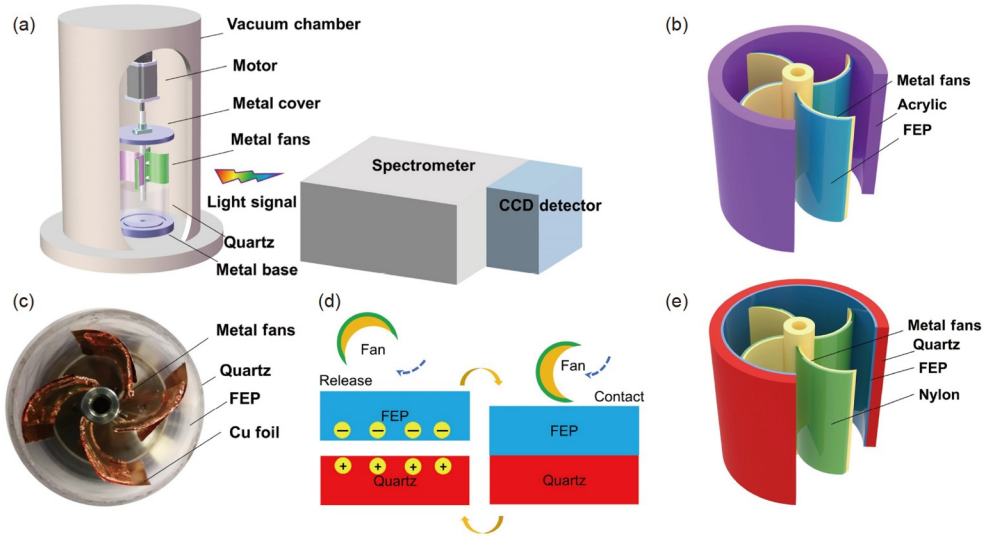


图 1 实验装置示意图. (a) 真空腔中的CE部件和光谱仪. (b) 模式A: FEP附着在金属扇叶上, 直接与石英或亚克力接触. (c) CE部件的光学照片. (d) 模式B的工作原理. (e) 模式B: FEP附着在石英或亚克力上而尼龙等附着在金属扇叶上[25]

Figure 1 The schematic diagram of experiments. (a) CE parts in a vacuum chamber and spectrometer. (b) Measurement mode A: FEP on fans and directly contacts with quartz or acrylic. (c) Optical photograph of the CE parts. (d) The working principle of the measurement mode B. (e) Measurement mode B: FEP attached to quartz or acrylic with nylon, etc., on fans [25]. Copyright©2021, The Author(s).

FEP会带上负电荷, 而石英会带上正电荷.

2.2 实验观测到的接触起电诱导界面光子发射光谱(CEIIPES)

我们观察到了接触起电界面的光子发射. 以FEP-亚克力摩擦组为例, 在24 Pa左右的空气压强下, FEP附着在金属风扇上并由电机驱动以模式A的形式与亚克力圆柱体内壁接触滑动. 在此过程中, 我们观察到了具有原子光谱特征的几条锐线. 它们是离散分布光谱, 而且半峰全宽(FWHM)非常窄(<1 nm), 如图2(a)所示. 根据它们的峰值位置, 我们对一些主峰进行了指认, 将峰值位置为434.0, 486.0 (图2(a)的插图)和656.2 nm的三条谱线归因于与氢(H)原子(红色)相关的电子跃迁; 777.5和844.7 nm的两条谱线归因于与氧(O)原子(品红色)相关的电子跃迁. 观察到了H原子光谱谱线非常令人意外.

为进一步证实我们的研究, 使用更高分辨率光栅1800线/mm来观测486.0和656.2 nm谱线. 这会让指认具有更高的准确度. 在进一步实验中, 如图2(b)所示, 原486.0 nm谱线的更精确的峰值位置为486.17 nm, FWHM为0.192 nm. 此处的标准H原子谱线为486.135 nm[26], 经对比, 两者之间的差别仅为0.035 nm. 这已经远远低于光谱仪的误差范围. 这条谱线对应于电子在H原子中从激发态n = 4跃迁到激发态n = 2. 同样, 如图2(c)所示, 对于原656.2 nm的谱线, 其更精确的峰值位置为656.34 nm, FWHM为0.209 nm. 此处的标准H原子谱线656.285 nm[26], 经对比, 两者之间的差别仅为0.055 nm, 这也在光谱仪的误差范围内. 它对应于电子在H原子中从激发态n = 3到激发态n = 2的跃迁引起的光子发射. 令人惊讶的是, 我们甚至观察到了H原子激发态n = 5到激发态n = 2的电子跃迁对应的微弱光谱信号(434.0 nm).

H原子对CEIIPES的重大贡献可以从接触起电期间的原子半径大小来理解. 我们使用H原子的玻尔模型对H原子核外电子半径进行简单的估计(1)

$$r_n = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}\cdot n^2, \tag{1}$$

其中e和m_e是常数分别代表电子电量和电子质量. $\hbar = h/2\pi$, 其中h是普朗克常数. n和r_n表示n能级和对应的氢原子的玻尔半径. n = 5, 4, 3, 2, 1时能级的H原子半径为1.325, 0.848, 0.477, 0.212和0.053 nm(图2(d)). 这些大原子半径使处于激发态H原子的电子波函数容易与其他原子在接触起电期间交叠. 特别在一种材料与另一种材料相挤压的物理过程, 这会使电子转移从一个原子到H原子或从H原子到另一个原子的机会增加. 我们将观察到的H原子的电子跃迁能级总结在图2

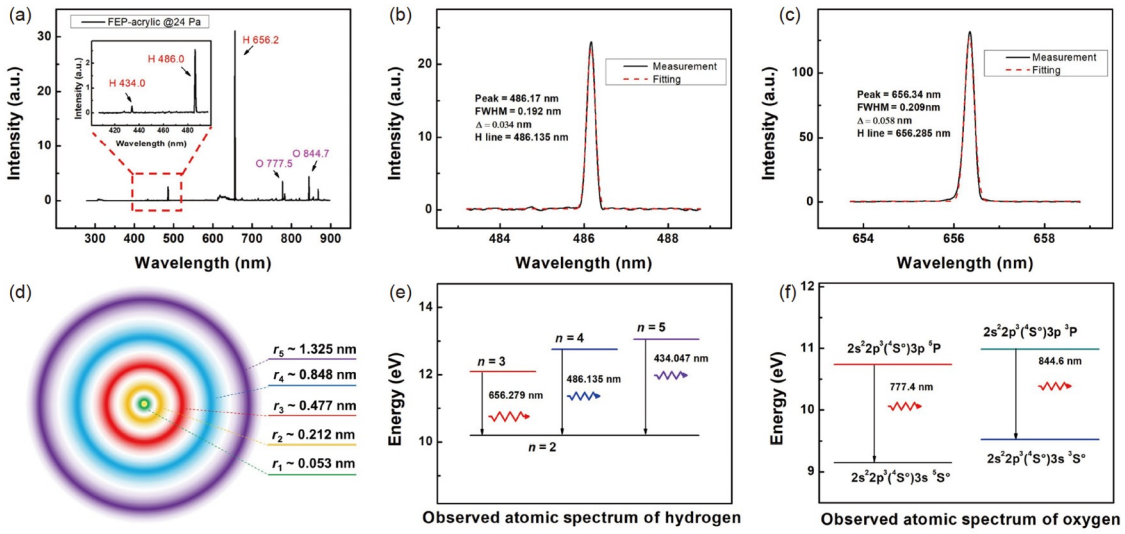


图 2　FEP-亚克力组合在低压下接触起电时的界面电子跃迁诱导光发射光谱和相关能级. (a) 在24 Pa下记录的光谱, 具有确定的氢和氧原子光谱. (b), (c) 对于氢光谱, 使用更高分辨率的光栅进行进一步确认. (d) 氢原子玻尔模型上的电子能量半径. (e), (f) 为(a)中确定的原子线的能级[25]

Figure 2　Interface electron transition induced photo emission spectra and related energy levels in CE at low pressure for the FEP-acrylic group. (a) The spectra recorded at 24 Pa with identified hydrogen and oxygen atomic spectra. (b), (c) For hydrogen spectra, the higher-resolution grating was used for further confirmation. (d) Electron energy radius on Bohr model of a hydrogen atom. (e), (f) Energy levels for identified atomic lines in (a) [25]. Copyright©2021, The Author(s).

(e)中. 此外, 我们在此压力下观察到的O原子电子跃迁的能级总结在图2(f). 777 nm附近的谱线对应于电子从$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^5P$跃迁至$2s^2 2p^3(^4S°)3s\ ^5S°$, 844 nm附近的则对应于自$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^3P$到$2s^2 2p^3(^4S°)3s\ ^3S°$的电子跃迁[26,27]. 正如Wang[28]所预测的那样, 在接触起电的物理过程中将会有相关的光子辐射. 这些观察到的光子辐射具有原子光谱特征的现象与接触起电过程中的电子跃迁密切相关. 在此, 我们将其定义为接触起电诱导界面光子发射光谱(CEIIPES).

CEIIPES有两点显著不同于传统的荧光光谱. 第一点, 光子辐射的来源不同. CEIIPES是与两个原子之间电子转移相关的光子辐射, 而荧光光谱与分子能级之间电子跃迁相关, 涉及许多与分子振动相关的亚能级. 第二点, 光谱特征不同. CEIIPES是离散的, 具有原子谱线特征的锐利谱线, 通常其FWHM小于1 nm. 而荧光光谱通常是连续的宽光谱, 其FWHM通常高达数十纳米. 有关此实验中CEIIPES随压力、转速变化, 不同材料更多谱线的指认, 模式B的光谱情况以及其与空气击穿光谱的区别, 感兴趣的读者可以参考文献[25].

虽然CEIIS和摩擦发光(triboluminescence)都发生在接触分离的摩擦界面, 但我们认为CEIIS与由摩擦界面损坏而导致的摩擦发光[29,30]有显著不同. (1) 在机理方面不同. CEIIS其物理本质是电子在接触起电界面的跨原子转移. 而摩擦发光是由于摩擦界面损坏, 如晶格键断裂、化学键破坏, 或者使得摩擦界面周围气体氛围形成等离子体(往往是气体在摩擦导致的高电压下击穿)形成的光辐射. (2) 在光谱特征上不同. 对于晶格键断裂、化学键破坏而导致的摩擦发光光谱通常是连续的宽光谱, 其FWHM通常大于10 nm. 对于在摩擦导致的高电压下, 击穿周围气体氛围形成等离子体发光光谱, 其谱线主要来自电子在自身原子从激发态到基态的跃迁.

2.3　接触起电诱导的界面光谱学(CEIIS)中电子转移的物理过程

跨原子间电子转移的光谱的物理过程图像如图3所示, 包括相应能级和电子转移、跃迁的过程. 图3(a)使用VESTA[31]在原子级别示意性地描绘了FEP和石英的界面. H, O, Si, F和C原子分别由黄色, 红色, 灰色, 蓝色和棕色球表示. 石英沿*a*轴投影. 当FEP与石英接触时, 这些材料将会有电子转移. 例如, 电子转移可能发生在F原子和O原子之间, F原子和H原子之间, 甚至在

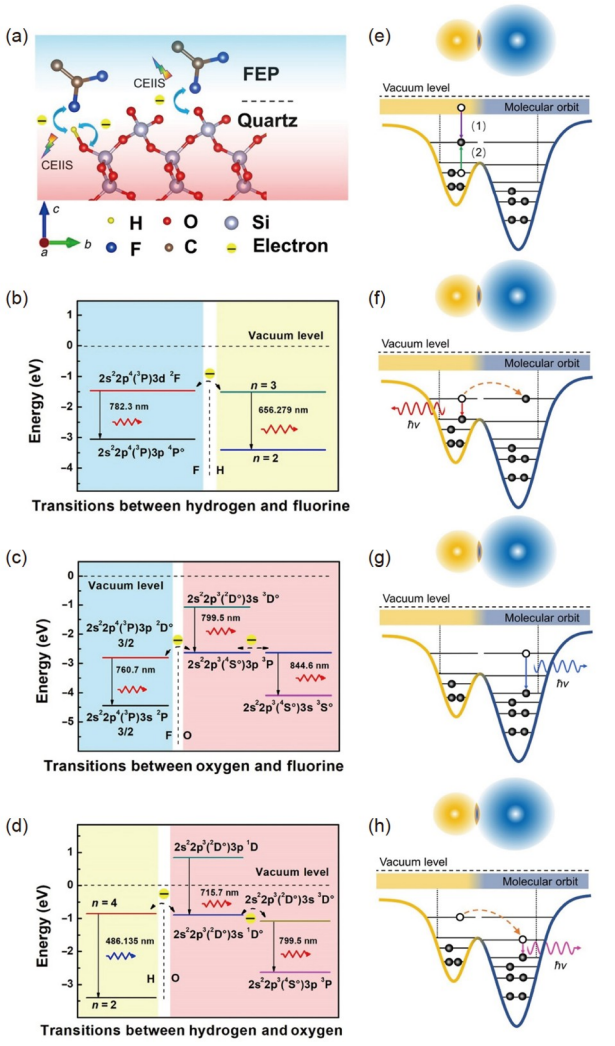


图 3 界面电子跃迁诱导光子发射的物理过程示意图. (a) FEP和Quartz界面原子级示意图. (b) 氢和氟之间电子跃迁的能级图. (c) 氧和氟之间电子跃迁的能级图. (d) 氢和氧之间电子跃迁的能级图. 当两个原子彼此靠近(e)~(h)时, 电子跃迁和相关光子发射的可能物理过程的示意图, 也称为Wang Transition[25]

Figure 3 Energy diagram for interface electron transition induced photo emission. (a) The schematic diagram of FEP and quartz interface at atomic level. (b) Energy diagram of electron transition between hydrogen and fluorine. (c) Energy diagram of electron transition between oxygen and fluorine. (d) Energy diagram of electron transition between hydrogen and oxygen. In addition, the schematic diagram of possible physical processes of electrons transitions and the associated photon emission, also known as Wang transition, when two atoms are close to each other ((e)–(h)) [25]. Copyright©2021, The Author(s).

H原子和O原子之间. 光子辐射也会伴随着这些转移而发生. 当F和H原子彼此接近至排斥力区时, 即两者具有强电子云交叠时, 电子可能通过能量共振转移过程在两原子之间转移. 例如, 656.279 nm谱线表示电子在H原子从n = 3能级到n = 2能级的跃迁; 而782.3 nm谱线表示电子在F原子中从$2s^2 2p^4(^3P)3d\ ^2F$到$2s^2 2p^4(^3P)3p\ ^4P°$的跃迁. 当我们将真空能级定义为0 eV, 而第一电离能为真空能级和基态之间的能量差时, 我们可以按照能级位置将它们绘制在一起, 如图3(b)所示. 我们立即发现, H原子的n = 3能级非常接近F原子的$2s^2 2p^4(^3P)3d\ ^2F$能级, 以至于电子可以轻松地通过能量共振转移过程在这些能级之间转移. 由于我们在接触起电过程中观察到了H原子的656 nm谱线, 这就证明有电子占据了n = 3能级. 考虑到FEP在与石英接触起电后会产生负电荷, 也就说明有电子从石英转移到了FEP. 这个物理过程的一个可能的途径是通过从H原子中的n = 3能级到F原子的$2s^2 2p^4(^3P)3d\ ^2F$的能量共振转移. 当电子来到F原子的$2s^2 2p^4(^3P)3d\ ^2F$能级时, 它将进一步跃迁到F原子的较低能级$2s^2 2p^4(^3P)3p\ ^4P°$, 同时产生光子辐射. 我们观察到的782 nm谱线是这些转移和跃迁过程的完美证据.

当F原子与O原子接触时, 我们也可以观察到类似的行为. 通过将真空能级定义为0 eV, 其余能级以此为基准相对画出(图3(c)). 在O原子中, 高能级$2s^2 2p^3(^2D°)3s\ ^3D°$的电子可以跃迁到较低能级$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^3P$并产生光子辐射(799 nm谱线). 当电子处于O原子的$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^3P$能级时, 它有两种可能的选择. 一种选择是进一步跃迁到O原子中的更低能量$2s^2 2p^3(^4S°)3s^3\ S°$能级同时产生光子辐射(844 nm谱线). 这条谱线的观测也同时证明在O原子$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^3P$能级的上有电子占据. 另一种选择是通过接触起电的过程, 利用能量共振转移到F原子的$2s^2 2p^4(^3P)3p\ ^2D°$ 3/2能级. 之后, 它进一步跃迁到F原子的较低能级$2s^2 2p^4(^3P)3s\ ^2P$ 3/2, 并产生光子辐射(760 nm谱线). 考虑到FEP与石英在经历接触起电过程之后会带负电, 势必有电子从O原子到F原子进行转移. 我们观察到的760 nm谱线是这一物理过程的证据.

在FEP和石英之间的接触起电期间, 在石英表面的H原子和O原子之间也存在电子转移, 如图3(d)所示. 较高能级的电子($2s^2 2p^3(^2D°)3p\ ^1D°$ O原子)会向较低能级($2s^2 2p^3(^2D°)3s\ ^1D°$ O原子)跃迁并产生光子辐射(715 nm谱线). 当电子处于O原子的$2s^2 2p^3(^2D°)3s\ ^1D°$时, 它可以通过能量共振转移过程到另一个能级. 此时, 它有两种可能的选择. 一种是到O原子的$2s^2 2p^3(^2D°)3s\ ^1D°$

能级, 继而跃迁到更低能量$2s^2 2p^3(^4S°)3p\ ^3P$能级, 并产生光子辐射(799 nm谱线). 另一种是通过在能量共振转移过程到H原子的$n = 4$. 之后, 它将其进一步跃迁到H原子的更低能级$n = 2$, 并产生光子辐射(486 nm谱线). 我们观察到的谱线正是这些物理过程的证据.

如上所述, 在图3(e)–(h)中示意性地总结了不同原子之间电子转移的可能物理途径. 例如, 原子A(黄色)和原子B(蓝色). 当原子A和原子B在排斥力区域彼此接近时, 由于强烈的电子波函数交叠, 两者之间的势垒被降低. 在每个原子的势阱内部, 从基态到真空能级分布着电子可以占据的能级, 且越接近真空能级的距离, 能级越密集. 我们使用虚线来表示这些接近真空能级的高度密集能级. 在我们的示意图中只表示了其中的一些. 在接触起电过程中, 某些电子受激发暂时跃迁到了激发态. 电子跃迁到激发态有两种可能的途径(图3(e)): (1) 电子从分子轨道跃迁到原子的激发态. 在此期间, 它可能会经历非辐射性跃迁或辐射跃迁; (2) 电子在原子内部从较低的能级受激发跃迁至较高的能级. 当电子处于激发态时, 它一方面可以通过辐射光子来跃迁到较低的能级; 另一方面, 它也可以通过能量共振转移过程到另一个原子的激发态(从原子A到原子B), 此时原子A中激发态的能级接近原子B中的另一个激发态的能级(图3(f)). 在此之后, 从原子A转移到原子B的电子可以跃迁到原子B中的较低能级(图3(g))并产生光子辐射. 如先前的理论分析表明的那样, 原子A中较高能级的电子可能会直接转移到原子B中较低的能级. 随后, 其再跃迁到更低的能级, 并产生光子辐射(图3(h)).

2.4　多相间跨原子光谱总结与展望

我们观察到了两种固体界面之间, 在接触起电过程中产生的具有原子光谱特征的光子辐射. 这种光子辐射是在接触起电界面, 电子从一种材料中的一种原子转移到另一种材料中的另一种原子的证据. 该过程称为接触起电诱导的界面光子光谱(CEIIPES). 针对这一物理现象, 我们可以通过三个可能的物理过程以理解接触起电过程中由电子转移引起的光子辐射. 在接触起电过程中, 处于较高能级或激发态的电子, (1) 在本原子中跃迁到一个较低能级并产生光子辐射; (2) 通过能量共振转移到另一个原子的激发状态, 然后跃迁到这个原子的较低能级并产生光子辐射; (3) 转移至另一个原子中的较低的能级, 然后跃迁到更低的能级并产生光子辐射. 当来自不同材料的原子彼此接近至斥力区时, CEIIPES过程中的电子转移是通过能量共振转移而发生的.

目前, 我们实验报道了在固体-固体界面处与CEIIPES相关的光子辐射. 我们期待, 在固体-液体、固体-气体、气体-气体、气液-液体、液体-液体等界面上, 揭示出更多有趣的现象. 在阐明接触起电过程背后的物理过程后, 它可以帮助我们更好地了解接触起电过程中两种材料是如何带电的. 这自然地开创了一种与界面接触起电过程相对应的光谱新方法, 这对我们进一步了解固体、液体和气体之间的相互作用将会有根本的影响. 尽管在目前研究中, 我们仅专注于固体-固体情况下接触起电过程中产生光子辐射, 但它可以将其扩展为俄歇电子激发、X射线发射和接触起电过程中的电子发射等更多的情况. 虽然这尚待探讨, 但这标志着一个新的领域的诞生. 这个领域就是接触起电诱导的界面光谱学(CEIIS). 我们期待CEIIS能够在更多物理、化学、生物甚至地质等领域的不同界面研究中(图4), 提供更多的有趣视角.

3　接触电致催化学

接触电致催化学(CEC)是利用接触起电时材料界

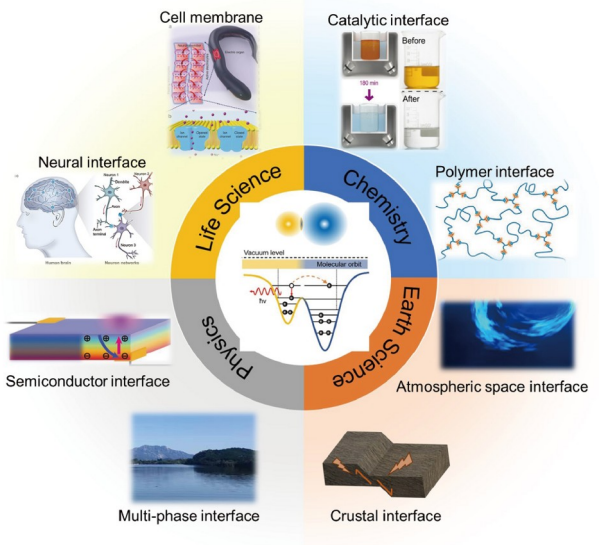


图 4　CEIIS未来将扩展至更多学科领域[32~36]

Figure 4　CEIIS will expand to more fields [32–36]. Copyright©2022, The Author(s); Copyright©2022, Wiley-VCH GmbH; Copyright©2022, Elsevier Ltd.; Copyright©2019, The Author(s); Copyright©2021, Wiley-VCH GmbH.

面的电子转移, 直接催化化学反应, 扩大了催化材料的选择范围, 提出了一个新的催化方向.

3.1 接触电致催化学(CEC)对甲基橙的降解

图5为甲基橙降解研究示意图. 我们的实验设计如图5(a)所示. 将20 mg FEP粉末加入50 mL甲基橙(5 ppm)水溶液中, 然后搅拌48 h以改善FEP与水之间的接触. 此后, 将所制备的悬浮液以40 kHz的频率和120 W的功率进行超声处理. 原始的浅黄色溶液在3 h后变得透明(图5(c)). 此处采用超声处理来产生空化气泡, 这些气泡能够诱导接触分离持续产生. 通过对反复浸入去离子水中的单电极摩擦纳米发电机(SE-TENG)的电输出进行分析, 我们证明了水-FEP界面处存在接触起电(图5(b)). 水和FEP薄膜之间的单一一次接触分离循环所转移电荷量从8.05 nC增加到饱和后的10.47 nC. 这表明在FEP与去离子水接触期间, 电荷会在FEP表面上产生并积累. 为了研究变色过程, 以特定间隔对等分试样(2 mL)进行取样, 并通过紫外-可见光谱进行分析. 相应的光学照片和紫外-可见光结果分别如图5(c)和(d)所示. 甲基橙的特征吸收峰随着超声时间的增加而降低, 120 min后趋于零. 我们的对照组则是除了没有FEP粉末外, 在相同条件下进行了对照实验. 然而, 在这种情况下, 我们没有观察到明显的光谱吸收度降低(图5(e)). 这表明FEP粉末的存在是启动降解过程的先决条件.

之后, 我们采用液相色谱质谱(LC-MS)来鉴定降解产物. 图5(f)[32]描绘了5 ppm甲基橙溶液在不同降解时间的色谱图, 所有峰都标有相应的质荷比(m/z). 保留时间为8.61 min且m/z为304的主峰对应于甲基橙. 它的强度随着其他峰的形成而减弱, 180 min后所有峰都消失了. 质谱的详细分析表明, 这些峰对应于甲基橙的氧化降解产物, 证实了化学反应对甲基橙降解的贡献. 尽管FEP对大多数化学品呈惰性, 但FEP的表面电荷密度在与水接触后可达到约50 μC/m^2[21]. 这些电荷能够促进化学反应[37~39]. 我们将该方法拓展到其他各种介电粉末中, 如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、尼龙66(N6)和丁腈橡胶(NBR), 都展现出了类似的接触电催化行为, 具体可参见文献[32]. 但甲基橙降解率的差异与这些颗粒与水时接触带负电的能力差异一致. FEP在与水接触后表现出最高的表面电荷密度, 降解性能最好. 其次是PTFE和PVDF. 值得注意的是, 对于总体降解率而言, 带正电的颗粒(如NBR和N6)是低于带负电的颗粒的. 带正电的颗粒在降解后都表现出明显的着色. 这种着色是甲基橙在其表面吸附的结果, 这可归因于基材和带电粉末之间的静电吸引力. 例如, 甲基橙是一种阴离子物质, 可以通过静电吸附附着在这些带正电的粉末表面. 这种附着聚集不利于甲基橙降解. 因为水和这些颗粒之间的直接接触受到附着在这些带正电的粉末表面的甲基橙阻碍. 这与带正电和带负电的粉末之间的降解速率差异一致. FEP颗粒对甲基橙降解的优异性能启发我们进一步探索CEC的机制.

3.2 接触电致催化学(CEC)机制

我们认为接触电致催化学(CEC)是在FEP颗粒存在下降解MO的机制. 超声波在溶液中的传播引起空化气泡(CB)的形成. 假定空化气泡的破裂会在FEP-水界面处引起频繁的接触起电, 由此产生电子转移. 其分步说明如图6(a)所示. CB的核首先在超声处理过程中形成. 此后, 含有溶解气体的CB由核生长直至达到临界尺寸. 此时, CB的破裂会产生高压微射流, 追逐先前吸附在FEP表面上的水分子. 这样, 电子在接触时从水中转移到FEP. 我们提出FEP*的符号来描述FEP在与水分离后的带电状态. 与此同时, 一旦发生碰撞, 封闭在CB中的O_2就会被释放并从FEP*的带电表面夺取电子. FEP*将此电子转移到O_2后恢复其初始未带电状态. 只要持续发射超声波, 此循环就会重复进行. 通过密度泛函理论(DFT), 我们评估了实现这些电子转移过程的势垒. 考虑到接触起电过程对外部条件敏感, CB破裂产生的高压环境也考虑到了计算中. 在水/FEP和FEP*/O_2的情况下, 计算显示这两种情况下电子转移的能垒分别降低了18.8%和23.3%(图6(b)). 因此, CB的形成和破裂不仅可以诱导接触分离循环, 还可以促进接触起电过程的电子转移. 图6(c)总结并说明了CEC降解有机污染物的潜在机制. 一方面, 接触起电过程中, 水和FEP之间的单电子转移(SET)导致形成了水自由基阳离子. 由此产生的水自由基阳离子在水中经历了快速质子转移, 形成水合氢阳离子和羟基自由基. 另一方面, 在FEP*表面积累的电子被O_2捕获, 形成$\cdot O_2^-$自由基. 紧接着, $\cdot O_2^-$被质子化为超氧化氢基($HO_2\cdot$)[40], 进而通过链式反应导致羟基自由基的形成. 在这两个步骤结

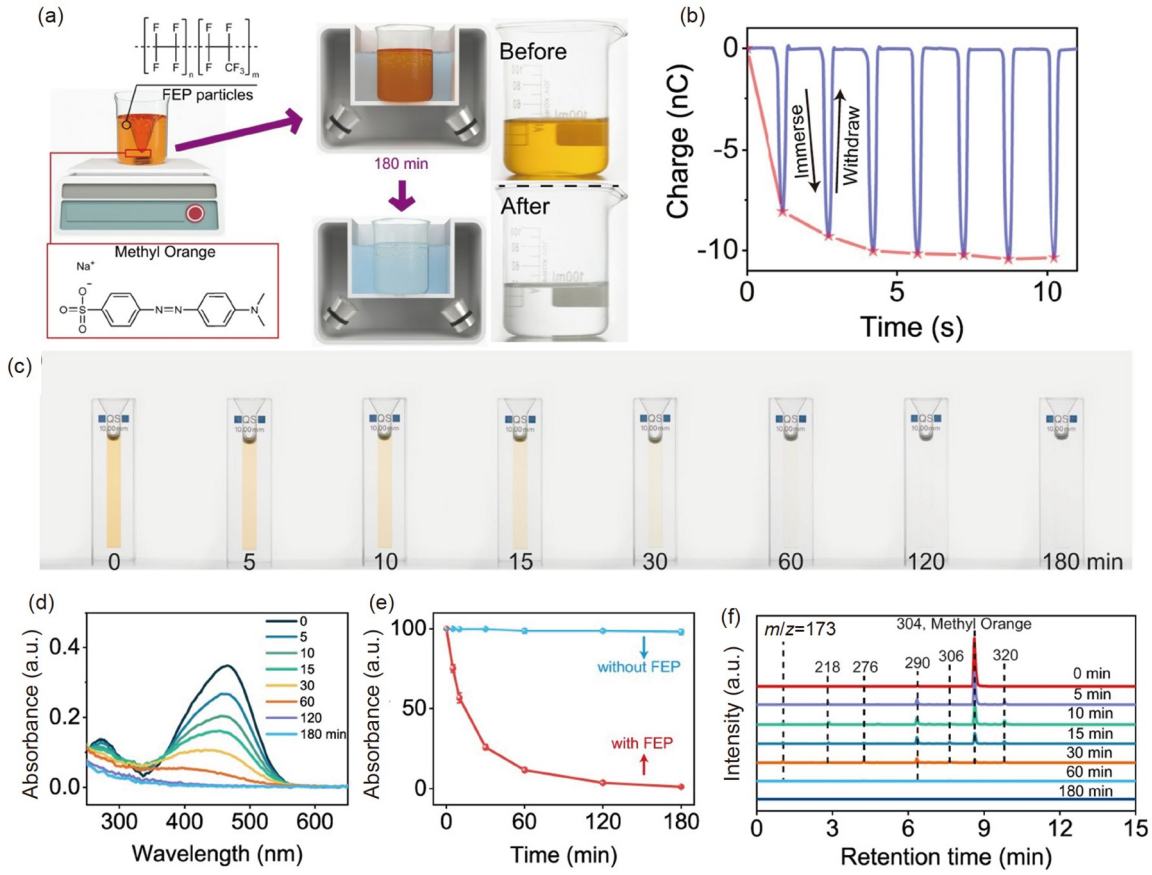


图 5　接触电催化降解甲基橙. (a) 实验装置和方案的3D示意图. (b) 反复浸入去离子水中的单个电极TENG的测量电输出. (c) 0~180 min的甲基橙水溶液样品的照片. (d) 50 mL甲基橙(MO)水溶液在FEP粉末(20 mg)存在下超声处理3 h期间的紫外-可见光谱. (e) 甲基橙吸光度有/无FEP+粉末情况发比较. (f) 通过液相色谱法分离后甲基橙溶液的质谱. 误差条表示基于三个重复数据的标准偏差[32]

Figure 5　Degradation of methyl orange by contact-electro-catalysis. (a) 3D schematic of the experimental setup and protocol. (b) Measured electric output of a single electrode TENG that is repeatedly immersed in DI water. (c) Photographs of MO aqueous solution samples from 0 to 180 min. (d) UV-Vis spectra of a 50 mL aqueous methyl orange (MO) solution during ultrasonication in the presence of FEP powder (20 mg) for 3 h. (e) Comparison of absorbance of MO solution between situations of with/without FEP powder. (f) Mass spectra of the MO solution after separation by liquid-chromatography. Error bars represent standard deviation based on three replicate data [32]. Copyright©2022, The Author(s).

束时产生的羟基自由基随后与水溶液中的有机污染物发生反应, 完成接触电催化过程.

长期以来, 双电层结构中带电固体表面被认为是由于离子吸附或是表面离子化反应而产生的. 其并未考虑到液体-绝缘体接触起电过程中的电子转移. 近期, 根据接触起电的基本原理, 王中林团队[23]提出了双电层(EDL)两步走的形成模型: 认为双电层中固体表面在与液体接触的过程中首先由电子转移开始, 然后转变为离子的物理或化学吸附过程的两步走模型. 该模型在实验上得到了进一步确认, 利用宏观[41,42]和微观[43]的两种层面分别独立的测试方法, 从不同的角度证明了固-液接触起电中存在电子转移, 在某些材料表面, 电子转移甚至占主导作用.

EDL的两步走模型具体如下. 第一步, 当溶液中的分子首先接近没有预先存在表面电荷的原始表面时(图7(a)), 溶液中的原子/分子可能直接与固体上的原子相互作用, 形成强烈的电子云重叠, 如图3所示. 首先发生电子转移, 使固体表面的“中性”原子带电, 即形成离子(图7(b)). 为了便于说明, 我们将八个分子标记为A-H, 因此可以很容易地跟踪特定分子在不同阶段的运动. 在液体流动或湍流的压力下, 在固体表面上的液体分子由于形成的“键”被破坏而被迫/被推离界面区域, 留下一层附着在固体表面的离子(图7(c)), 而被切断的分子则变成在液体中自由迁移的离子. 必须指出

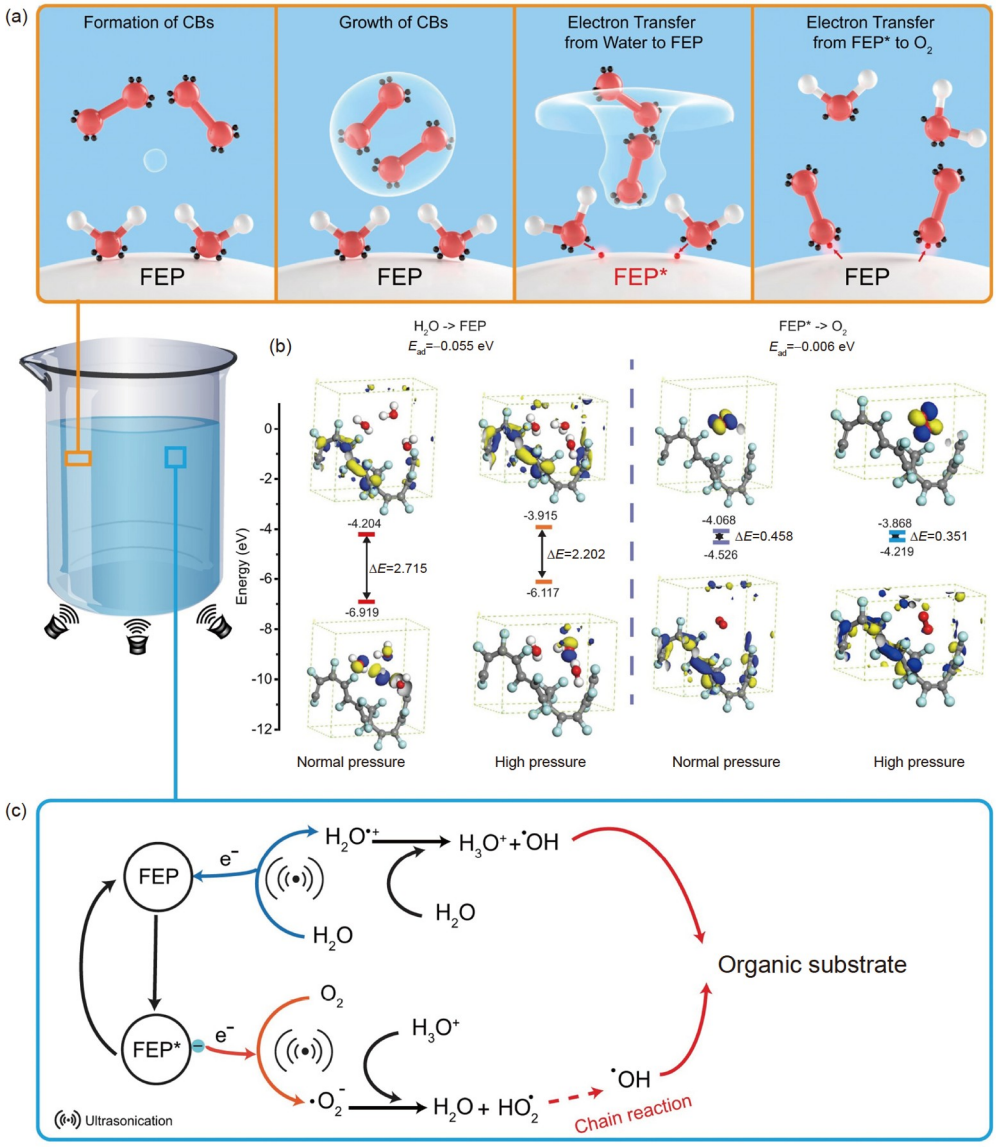


图 6 接触电致催化学机理. (a) 超声处理过程中接触电致催化现象的示意图. 红色球体代表氧原子, 白色代表氢原子, 黑色代表电子. (b) DFT计算水-FEP和O_2-FEP在各种条件下的LUMO和HOMO能级. (c) 我们提出通过接触电致催化学产生的自由基降解甲基橙的机制[32]

Figure 6 Mechanism of contact-electro-catalysis. (a) Schematic representing the contact-electro-catalysis phenomenon during ultrasonication. The red sphere represents the oxygen atom, while the white for a hydrogen atom, and the black for electrons. (b) DFT calculations of the values of LUMO and HOMO levels for water-FEP and O_2-FEP in various conditions as indicated by the legend. (c) Proposed mechanism for the degradation of MO by contact-electro-catalysis generated radicals [32]. Copyright©2022, The Author(s).

的是, 这种表面电荷的密度应该与固-固接触起电中的表面电荷密度相当(约30000个表面原子中的一个, 非常稀疏地分布在表面上, 而不是许多教科书中描述的密集层). 第二步, 如果液体中存在离子, 如H^+和OH^-, 溶液中松散分布的负离子会因静电相互作用而被吸引向表面键合离子迁移, 从而形成EDL. 我们认为EDL的形成正是源于最初第一步中固-液接触起电过程中的电子转移. 一旦EDL形成, 之前文献中关于相关电势分布和表面化学的许多讨论和模型都是适用的.

3.3 接触电致催化学(CEC)催化合成应用

过氧化氢(H_2O_2)是各个行业不可或缺的基础试剂.

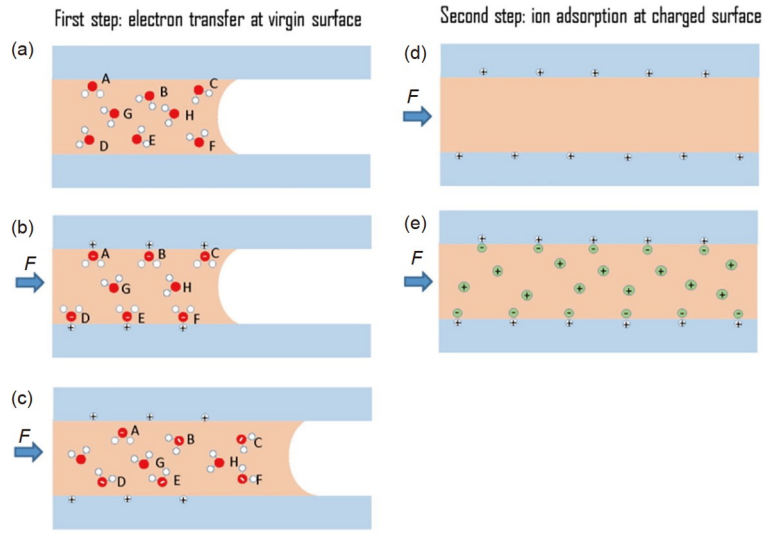


图 7　一个关于在液-固界面形成双电层程序的建议两步模型. 第一步, 在固体表面形成第一层静电荷. (a) 溶液中分子的示意图; (b) 分子在表面的吸附和电子转移, 导致表面带电; (c) 由于液体的压力, 被吸附的分子被推离吸附位置. 第二步, 液体中离子的分离. 第一步导致带电表面的存在 (d)和液体中的离子(e)吸附在带电固体表面上, 形成EDL[23]

Figure 7　A proposed two-step model on the procedures for forming an electric double layer at a liquid-solid interface. The first step: The formation of the very first layer of electrostatic charges on the solid surface. (a) Schematic representation of molecules in solution; (b) the adsorption of molecules on the surface and electron transfer, resulting in the surface being charged and (c) the adsorbed molecules being pushed off the adsorbed locations due to the pressure of the liquid. The second step: The segregation of ions in the liquid. (d) The presence of the charged surface as a result of the first step and (e) adsorption of ions in liquid on charged solid surface, forming the EDL [23]. Copyright©2019, Elsevier Ltd.

然而, 在室温条件下以绿色、安全、简单和高效的方式制备H_2O_2确具有挑战性. 在这里, 我们发现仅通过在室温和常压下接触起电两相界面, 就可以使用催化途径合成H_2O_2. 这种直接生产H_2O_2的方法简便, 依靠聚四氟乙烯(PTFE)颗粒和去离子(DI)水之间的接触电致催化学(CEC), 无需任何其他传统催化剂, 如贵金属[44]、高熵合金[45]和过渡金属氧化物. 在超声波下, PTFE颗粒和水之间在界面处反复产生接触和分离的循环, 这会使界面之间发生电子转移. 电子可以从水转移到PTFE表面, 形成带电界面. 这样就可以有效地催化在常温常压下通常不会发生的化学反应. 聚四氟乙烯颗粒与去离子水/O_2界面发生物理接触时, 发生了电子转移. 这会诱导产生反应性自由基(·OH和·O_2^-), 自由基进而反应生成H_2O_2, 起产量高达313 μmol L^{-1} h^{-1}. 实验证实, PTFE颗粒的表面结构和化学成分在超声处理过程中没有发生变化. 这种物理化学稳定性可能有利于大规模生产H_2O_2. 这项工作为高效制备H_2O_2提供了一种新方法, 也可能激发对接触电致催化学(CEC)过程的进一步探索. 总之, 我们提出了一种基于接触电致催化学(CEC)原理的简单、经济的生产体系, 有望应用于更多体系, 这将开辟一个新的催化领域(图8[46]).

3.4　接触电致催化学(CEC)展望

本文重点介绍接触电致催化学(CEC)的基本实验现象和基础性机理. 若要以进一步提高催化效率, 可以通过比较不同实验条件下催化的产率, 总结影响接触电致催化学(CEC)效率的更为普适的规律. 比如适当减小聚合物粒径至约1~10 μm、增加接触面积、增加超声功率[47]以及对表面进行化学修饰来改善[48]. 这些目的都是增加转移电子的数量, 进而提高接触电致催化学(CEC)催化效率.

接触电致催化学(CEC)的规模是可扩展的, 且介电材料可回收. 如图9(a)所示, 在FEP粉末循环使用5次后, 没有观察到甲基橙降解性能的明显下降. 此外, 接触电致催化学(CEC)也可以进行规模化放大, 如图9(b)所示. 由于接触起电现象普遍存在, 基于接触电致催化学(CEC)原理, 可用于降解有机污染物的材料范围很广, 而且这些材料通常是商业化的廉价聚合物. 如图9(c)所示, 基于接触电致催化学(CEC)原理设计了一种

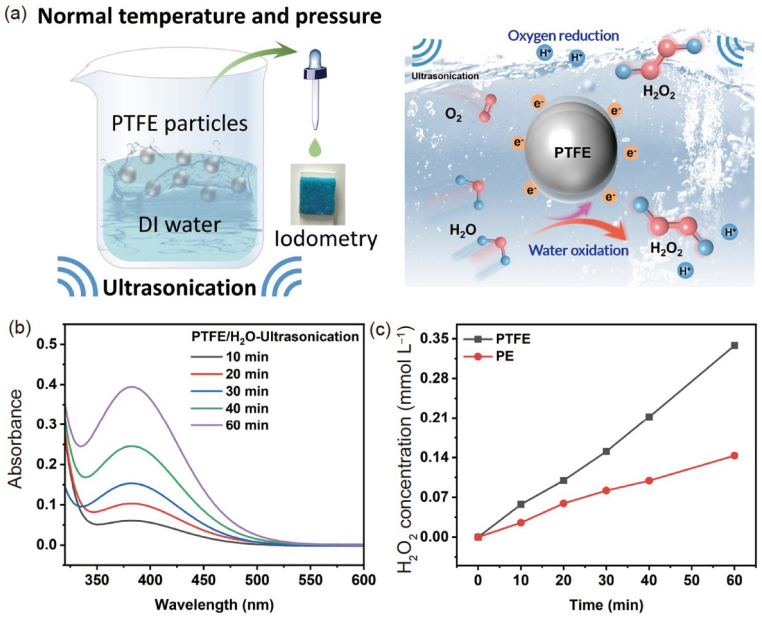


图 8 (a) 实验装置及实验原理示意图; (b) 不同超声时间下吸收谱的变化(以草酸钛钾法计); (c) 在不同超声时间下, PTFE和PE颗粒对于H_2O_2产率的比较[46]

Figure 8 (a) Schematic representation of the experimental setup and overall reaction. (b) Absorbance variation at different ultrasonic times (using potassium titanium oxalate method). (c) Comparison of H_2O_2 yields under PTFE particles and PE particles at different ultrasonic times [46]. Copyright©2023, Wiley-VCH GmbH.

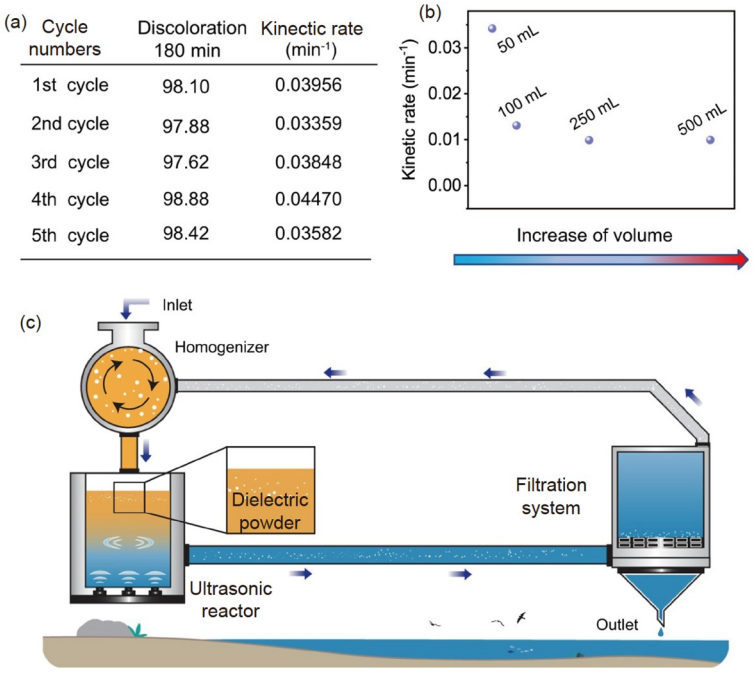


图 9 接触电致催化学的可扩展性以及接触电催化剂的可回收性. (a) 从1~5个反应循环的降解变化; (b) 不同体积甲基橙溶液的降解率研究; (c) 预期接触电致催化学可扩展至处理有机废水[32]

Figure 9 Recyclability of contact-electro-catalysts. (a) Evolution of degradation from one to five cycles of reaction; (b) investigations on the degradation rate for different volume MO solutions; (c) expected large application of contact-electro-catalysis for the treatment of organic wastewater [32]. Copyright©2022, The Author(s).

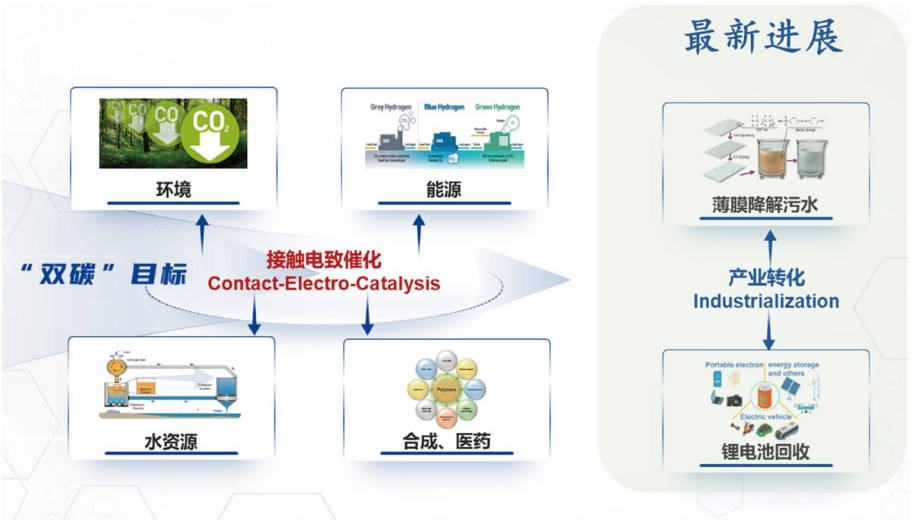


图 10　接触电致催化在各个学科及不同领域中的潜在应用.
Figure 10　The potential applications of CEC in different fields.

紧凑的架构, 用于经济而有效地处理有机废水. 我们希望这种有吸引力的策略能在化学工程、生物研究以及与ROS密切相关的领域应用.

接触电致催化是一种全新的催化途径, 具有更广泛的材料选择和更强的起电优势. 接触起电作为各种界面之间无处不在的现象, 其衍生的接触电致催化学(CEC), 具有极丰富的催化机理魅力, 并扩大了作为催化剂的材料选择范围(图10). 这些, 对扩大接触电致催化学(CEC)的应用领域具有重要的科学意义.

4　总结

接触起电诱导的界面光谱学(CEIIS)和接触电致催化学(CEC)两个领域发展的序幕刚刚打开, 这可能对我们认识固体、液体和气体之间的相互作用有根本的影响. 我们期待它们未来在原始创新方面, 如界面科学、绿色合成、污染可持续降解等, 有持续创新成果涌现. 在产业化方面, 它们也能助力我国“碳达峰、碳中和”目标的实现.

参考文献

1　Davies J T. Measurement of contact potentials at the oil water interface. Nature, 1951, 167: 193–194
2　Gill E. Frictional electrification of sand. Nature. 1948, 162: 568–569
3　Gill E W B, Alfrey G F. Electrification of liquid drops. Nature, 1949, 164: 1003
4　Jamieson W. The electrification of insulating materials. Nature, 1910, 83: 189
5　Latham J, Stow C D. Electrification of snowstorms. Nature, 1964, 202: 284–285
6　Workman E J, Reynolds S E. Production of electric charges on water drops. Nature, 1952, 169: 1108–1109
7　Liu C, Bard A J. Electrons on dielectrics and contact electrification. Chem Phys Lett, 2009, 480: 145–156
8　Pan S, Zhang Z. Triboelectric effect: A new perspective on electron transfer process. J Appl Phys, 2017, 122: 14430214
9　McCarty L, Whitesides G. Electrostatic charging due to separation of ions at interfaces: Contact electrification of ionic electrets. Angew Chem Int Ed, 2008, 47: 2188–2207
10　Diaz A F, Wollmann D, Dreblow D. Contact electrification: Ion transfer to metals and polymers. Chem Mater, 1991, 3: 997–999
11　Baytekin H T, Baytekin B, Incorvati J T, et al. Material transfer and polarity reversal in contact charging. Angew Chem Int Ed, 2012, 51: 4843–4847
12　Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L. Flexible triboelectric generator. Nano Energy, 2012, 1: 328–334

13 Wang Z L, Lin L, Chen J, et al. Triboelectric Nanogenerators. Cham: Springer International Publishing AG Switzerland, 2016
14 Xu C, Zi Y, Wang A C, et al. On the electron-transfer mechanism in the contact-electrification effect. Adv Mater, 2018, 30: 1706790
15 Xu C, Wang A C, Zou H, et al. Raising the working temperature of a triboelectric nanogenerator by quenching down electron thermionic emission in contact-electrification. Adv Mater, 2018, 30: 1803968
16 Xu C, Zhang B, Wang A C, et al. Contact-electrification between two identical materials: Curvature effect. ACS Nano, 2019, 13: 2034–2041
17 Xu C, Zhang B, Wang A C, et al. Effects of metal work function and contact potential difference on electron thermionic emission in contact electrification. Adv Funct Mater, 2019, 29: 1903142
18 Lin S, Xu C, Xu L, et al. The overlapped electron-cloud model for electron transfer in contact electrification. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1909724
19 Lin S, Xu L, Zhu L, et al. Electron transfer in nanoscale contact electrification: Photon excitation effect. Adv Mater, 2019, 31: 1901418
20 Lin S, Xu L, Tang W, et al. Electron transfer in nano-scale contact electrification: Atmosphere effect on the surface states of dielectrics. Nano Energy, 2019, 65: 103956
21 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
22 Zheng M, Lin S, Xu L, et al. Scanning probing of the tribovoltaic effect at the sliding interface of two semiconductors. Adv Mater, 2020, 32: 2000928
23 Wang Z L, Wang A C. On the origin of contact-electrification. Mater Today, 2019, 30: 34–51
24 Willatzen M, Lew Yan Voon L C, Wang Z L. Quantum theory of contact electrification for fluids and solids. Adv Funct Mater, 2020, 30: 1910461
25 Li D, Xu C, Liao Y, et al. Interface inter-atomic electron-transition induced photon emission in contact-electrification. Sci Adv, 2021, 7: eabj0349
26 Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, et al. Nist atomic spectra database (ver. 5.8). Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology, 2020
27 Drake G W F. Atomic, Molecular, and Optical Physics Handbook. Woodbury: AIP Press, 1996
28 Wang Z L. Triboelectric nanogenerator (TENG)—Sparking an energy and sensor revolution. Adv Energy Mater, 2020, 10: 2000137
29 Nakayama K, Suzuki N, Hashimoto H. Triboemission of charged particles and photons from solid surfaces during frictional damage. J Phys D-Appl Phys, 1992, 25: 303–308
30 Olawale D O, Okoli O O I, Fontenot R S, et al. Triboluminescence Theory, Synthesis, and Application. Cham: Springer International Publishing AG Switzerland, 2016
31 Momma K, Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. J Appl Crystlogr, 2011, 44: 1272–1276
32 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
33 Zhang Y M, Wang Y C, Wang L F, et al. Highly sensitive photoelectric detection and imaging enhanced by the pyro-phototronic effect based on a photoinduced dynamic schottky effect in 4H-SiC. Adv Mater, 2022, 34: 2204363
34 Yu J R, Wang Y F, Qin S S, et al. Bioinspired interactive neuromorphic devices. Mater Today, 2022, 60: 158–182
35 Zou Y, Tan P C, Shi B J, et al. A bionic stretchable nanogenerator for underwater sensing and energy harvesting. Nat Commun, 2019, 10: 2695
36 Zhang P P, Guo W B, Guo Z H, et al. Dynamically crosslinked dry ion-conducting elastomers for soft iontronics. Adv Mater, 2021, 33: 2101396
37 Liu C, Bard A J. Electrostatic electrochemistry at insulators. Nat Mater, 2008, 7: 505
38 Zhang J. Electrochemistry on tribocharged polymers is governed by the stability of surface charges rather than charging magnitude. J Am Chem Soc, 2019, 141: 5863–5870
39 Chamberlayne C F, Zare R N. What role does the electric double layer play in redox reactions at planar electrostatically charged insulating surfaces? Top Catal, 2021, 64: 228–233
40 Hayyan M, Hashim M A, Alnashef I M. Superoxide ion: Generation and chemical implications. Chem Rev, 2016, 116: 3029–3085
41 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: 19056962
42 Zhan F, Wang A C, Xu L, et al. Electron transfer as a liquid droplet contacting a polymer surface. Acs Nano, 2020, 14: 17565–17573
43 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
44 Teng Z, Zhang Q, Yang H, et al. Atomically dispersed antimony on carbon nitride for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide. Nat Catal, 2021, 4: 374–384
45 Edwards J K, Solsona B, N E N, et al. Switching off hydrogen peroxide hydrogenation in the direct synthesis process. Science, 2009, 323: 1037–1041
46 Zhao J, Zhang X, Xu J, et al. Contact-electro-catalysis for direct synthesis of H_2O_2 under ambient conditions. Angewandte Chem (Int Ed In English). 2023, 62: e202300604
47 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
48 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

Contact electrification induced interface spectroscopy and contact-electro-catalysis

LI Ding[1,2], TANG Wei[1,2] & WANG ZhongLin[1,2,3]

[1] *Beijing Institute of Nanoenergy and Nanosystems, Chinese Academy of Sciences, Beijing 101400, China;*
[2] *School of Nanoscience and Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;*
[3] *School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332-0245, USA*

Contact electrification (CE) or triboelectrification is a phenomenon in which electrical charges are generated through physical contact between two materials. Here, we will introduce two emerging fields based on the principle of electron transfer in the process of contact electrification—contact electrification induced interface spectroscopy (CEIIS) and contact-electro-catalysis (CEC). CEIIS is the photon emission with atomic characteristics produced by two materials in the process of contact electrification. This characteristic spectrum conveys a wealth of information about the energy structure at the interface, opening a spectroscopy corresponding to interfacial contact electrification. CEC is the use of vibration, in the process of contact electrification electron transfer occurs between the mediators to directly catalyze the reaction without the use of conventional catalysts. This new catalytic principle not only expands the selection range of catalytic materials, but also opens up a new field of catalysis.

CEIIS, CEC, electron transfer, transition, catalysis

doi: 10.1360/SST-2023-0132