



TiO₂纳米粉在水中通过摩擦还原CO₂

李鹏程 唐重阳 程亮 胡永明 肖湘衡 陈万平

Reduction of CO₂ by TiO₂ nanoparticles through friction in water

Li Peng-Cheng Tang Chong-Yang Cheng Liang Hu Yong-Ming Xiao Xiang-Heng Chen Wan-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 214601 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210210

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210210>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

过渡金属(Cr, Mn, Fe, Co)掺杂对TiO₂磁性影响的第一性原理研究

First principle study of influence of transition metal (Cr, Mn, Fe, Co) doping on magnetism of TiO₂

物理学报. 2020, 69(19): 197101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200644>

双金属/TiO₂纳米管复合结构中增强的光电流

Enhanced photocurrent in bimetallic/TiO₂ nanotube composite structures

物理学报. 2021, 70(3): 038103 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201134>

界面羟基对碳纳米管摩擦行为和能量耗散的影响

Influences of hydroxyl groups on friction behavior and energy dissipation of carbon nanotube

物理学报. 2018, 67(7): 076101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180311>

Ce和O空位共掺杂TiO₂的电子结构与光学性质

Electronic structures and optical properties of Ce-doped anatase TiO₂ with oxygen vacancy

物理学报. 2019, 68(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181946>

界面接枝羟基对碳纳米管运动和摩擦行为影响的分子动力学模拟

Influence of hydroxyls at interfaces on motion and friction of carbon nanotube by molecular dynamics simulation

物理学报. 2017, 66(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.66.046101>

速度对聚四氟乙烯摩擦系数影响的分子动力学模拟

Effect of velocity on polytetrafluoroethylene friction coefficient using molecular dynamics simulation

物理学报. 2019, 68(17): 176801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190495>

TiO₂ 纳米粉在水中通过摩擦还原 CO₂*

李鹏程¹⁾ 唐重阳¹⁾ 程亮²⁾ 胡永明²⁾ 肖湘衡¹⁾ 陈万平^{1)†}

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 武汉 430072)

2) (湖北大学物理与电子科学学院, 武汉 430062)

(2021 年 1 月 28 日收到; 2021 年 6 月 1 日收到修改稿)

纳米材料与特氟龙磁力搅拌棒之间的摩擦被发现可导致磁力搅拌条件下的染料降解. 本文对磁力搅拌条件下 TiO₂ 纳米粉还原 CO₂ 进行了研究. 在充有 CO₂ 的 100 mL 石英反应器中, 在 50 mL 的水中分散 1.00 g TiO₂ 纳米粉, 经过 50 h 磁力搅拌可产生 6.65×10^{-6} (体积分数, 下同) CO, 2.39×10^{-6} CH₄ 和 0.69×10^{-6} H₂; 而如果没有 TiO₂ 纳米粉, 则只能产生 2.22×10^{-6} CO 和 0.98×10^{-6} CH₄. 对含有分散 TiO₂ 纳米粉的水同时采用 4 个磁力搅拌棒, 50 h 磁力搅拌产生的气体进一步提高到 19.94×10^{-6} CO, 2.33×10^{-6} CH₄ 和 2.06×10^{-6} H₂. 基于 TiO₂ 纳米粉通过摩擦吸收机械能被激发产生电子-空穴对, 建立了 TiO₂ 纳米粉对 CO₂ 和水还原的催化机理. 本发现表明, 纳米材料能够通过摩擦利用机械能进行 CO₂ 的还原, 从而为开发利用环境中的机械能提供了一个新的方向.

关键词: 摩擦, 磁力搅拌, CO₂ 还原, TiO₂**PACS:** 46.55.+d, 82.65.+r, 92.20.cj, 61.46.Hk**DOI:** 10.7498/aps.70.20210210

1 引言

人类对不可再生化石燃料的过度消耗, 已经造成了十分严重的能源及环境危机. 开发利用各种形式的清洁能源, 将是减少化石能源消耗、实现环境修复的理想方法, 因此这一领域亟待开展更多的研究. 在众多开发利用清洁能源的技术中, 光催化技术具有能量来源充足、过程清洁、成本低廉等特点, 在环境治理、缓解能源压力及减轻温室气体排放等方面已经得到了深入研究和广泛应用^[1-5]. 例如半导体纳米材料利用太阳光激发产生具有反应活性的光生电子-空穴对, 其表面的水分子或 CO₂ 捕获光生电子而被还原成氢气或甲烷、甲醇、一氧化碳等化学燃料, 也称为光解水和 CO₂ 光催化还原技术^[6,7], 具有能耗低、成本低、无污染等显著优点.

但是, 光催化技术存在太阳光利用率低、受透光度影响、无光或弱光条件下无响应等缺点^[8], 对于其他形式清洁能源的开发利用, 现在正得到人们越来越多的重视.

机械能也是自然界中一种重要的清洁能源, 近年来人们对其开发利用进行了十分卓有成效的研究. 例如人们近年开发了一种纳米摩擦发电技术, 可有效地将环境中的机械能转化成电能, 为许多特殊场合中工作的元器件或者电子设备自动供电^[9-13]. 而压电催化则是近年在开发利用机械能的研究中取得的另一项重要成果^[14-17]. 一维二维纳米压电材料在很小外力的作用下即可发生较大的变形, 该变形经过压电效应产生的电压可在溶液中诱导各类氧化还原反应^[18], 例如分解水产氢^[19-21]、降解有机物^[22-26]等, 通常称为压电催化反应. 通过吸收自然环境中的机械能使纳米材料产生变形, 压电

* 国家自然科学基金 (批准号: U2067207) 和国家重点研发计划 (批准号: 2020YFB2008800) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wpchen@whu.edu.cn

催化技术可将机械能的开发利用拓展到环境治理、氢能生产等重要方面.

在压电催化的研究中, 纳米压电材料一般都是通过超声振动进行变形激励的. 但是, 自然界中的超声振动相对较少, 大量机械能其实都蕴含于各种低频运动之中, 因此有必要更多地开展纳米压电材料在低频机械能激励下的压电催化研究. 作为低频运动的一个代表, 磁力搅拌已经常常出现在一些纳米压电材料的压电催化研究之中^[27]. 但总的来看, 纳米压电材料在磁力搅拌驱动下的压电催化效果并不理想, 类似于超声分解水制氢的磁力搅拌制氢迄今尚没有被报道, 磁力搅拌作用下纳米压电材料降解染料的效率也远不能与超声振动作用下的染料降解相比^[28–30]. 例如 Liu 等^[31]对 $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ 压电纳米纤维进行磁力搅拌以降解染料, 经过 24 h 偶氮染料 AO7 (10 mg/L) 仅完成 67% 的降解.

最近, 磁力搅拌被发现能够以一种颇为意想不到的方式驱动纳米材料进行染料降解: 在一个对 $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{TiO}_3$ (BST) 纳米粉料在磁力搅拌作用下降解染料的研究中, 发现引起染料降解的真正原因是 BST 粉料与特氟龙磁力搅拌棒之间的摩擦, 而不是 BST 粉料的变形^[32]. 如果纳米材料通过这种摩擦就能够引起染料降解, 那么一些重要的非压电纳米材料, 例如 TiO_2 纳米粉, 也应该能够通过磁力搅拌对染料进行降解. 更为重要的是, 纳米粉料与磁力搅拌棒之间的摩擦可通过增加纳米粉料的数量, 以及同时采用多个磁力搅拌棒的方法得到显著加强. 对于 BST 纳米颗粒^[32]、 BiOIO_3 纳米颗粒^[33]、 ZnO 纳米棒^[34]、 CdS 纳米线^[35] 和 Bi_2WO_6 纳米花^[36], 人们的确都已经通过增强纳米粉料与磁力搅拌棒之间的摩擦实现了磁力搅拌作用下有机染料的高效降解. 这些结果表明, 通过摩擦, 一些纳米材料能够有效地将低频机械能转化为化学能, 这为人们开发利用自然界中的机械能开辟了一个新的方法, 被称为摩擦催化^[32].

众所周知, 固德塞 P25 (二氧化钛纳米粉末) 具有良好的稳定性, 作为光催化剂具有非常广泛与重要的应用. 本文则对 P25 能否作为摩擦催化剂应用进行了一次探索研究, 即研究 P25 在磁力搅拌作用下能否对 CO_2 进行还原, 并取得了非常令人鼓舞的结果. 在 1.00 g P25 分散到 50 mL 水中以

及同时采用 4 个磁力搅拌棒的条件下, 经过 50 h 的磁力搅拌, 在 100 mL 的反应器中产生了 19.94×10^{-6} (体积分数, 以下同) CO , 2.33×10^{-6} CH_4 和 2.0×10^{-6} H_2 . 而且随着磁力搅拌时间的延长, CO 和 H_2 产量持续增加. 利用太阳能、机械能等可再生能源, 将 CO_2 转化为有用的化学品或燃料, 对于同时解决能源和环境危机, 意义重大. 我们的工作表明, 纳米材料可通过摩擦将机械能应用于环境治理与可燃气体的制备, 摩擦催化因此将具有非常广阔的发展应用前景, 摩擦这一具有悠久历史的物理现象也将在现代社会的发展中发挥新的关键作用.

2 实验过程

2.1 CO_2 还原实验

市售的 C 型特氟龙磁力搅拌棒 ($\phi 8 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$)、固德塞 P25 粉末、去离子水和 CO_2 气体 (纯度为 99.999%) 为主要实验原料 (使用前无其他特殊处理). 其中 P25 粉末是一种商用的二氧化钛纳米粉末, 具有价格低廉、无毒无害及高化学稳定性等特点, 是一种常用的光催化剂.

典型的 CO_2 还原实验过程如下: 将 1.00 g P25 粉末、50 mL 去离子水、1 个或 4 个磁力搅拌棒依次加入 1 个石英反应器 (100 mL) 中, 用 CO_2 气体鼓泡 20 min 后将反应器密封. 在室温无光条件下, 通过一台磁力搅拌机驱动反应器内的磁力搅拌棒转动 (500 r/min), 每隔 50 h 用注射器抽取反应器内气体样本 3 mL 并用气相色谱仪进行分析.

在对照实验中, 仅将 50 mL 去离子水和 1 个磁力搅拌棒加入石英反应器 (100 mL) 中, 后续过程不变.

2.2 荧光探针法检测羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$)

由于对苯二甲酸 (TA) 与 $\cdot\text{OH}$ 反应生成高荧光产物 2-羟基对苯二甲酸 (TAOH)^[37]. TAOH 在 425 nm 处的荧光信号强度与溶液中产生的 $\cdot\text{OH}$ 含量成正比. 将 1.00 g P25 粉末、50 mL 2 mmol/L NaOH 和 0.5 mmol/L 对苯二甲酸 (TA) 构成的悬浮液、4 个磁力搅拌棒依次加入反应器中, 并在室温下暗室中磁力搅拌. 25 h 后取样 3 mL 悬浮液并离心, 并在荧光分光光度计 (Hitachi F-4600) 上测量 315 nm 处光激发的荧光光谱.

2.3 结构及形貌表征

本实验采用日本岛津公司所产 FL600 扫描电子显微镜 (SEM) 对二氧化钛纳米粉进行形貌观察.

3 结果与讨论

图 1 为 P25 粉末的一个典型的 SEM 显微照片. 可以看到, 大多数 TiO_2 纳米颗粒尺寸仅约为 30 nm, 它是 P25 具有优良光催化性能的重要保证. 需要特别指出的是, 在本实验中 P25 经过几十甚至上百小时的磁力搅拌之后, 其纳米颗粒的 SEM 形貌没有出现任何可觉察的变化. 实际上在典型的光催化实验中, P25 总是通过磁力搅拌均匀分散在溶液之中, 在此过程中 P25 具有极高的稳定性, 而且作为催化剂能够重复使用.

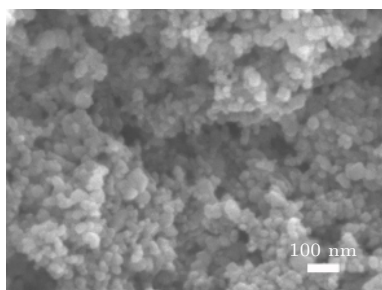


图 1 二氧化钛纳米颗粒的 SEM 照片

Fig. 1. An SEM micrograph taken for as-received TiO_2 nanoparticles.

在对照实验中, 只有 1 个特氟龙磁力搅拌棒在去离子水中进行长时间的搅拌. 令人惊讶的是, 经过 50 h 的磁力搅拌, 反应器里面竟然产生了 2.22×10^{-6} CO 和 0.98×10^{-6} CH_4 . 虽然反应器里同时有水和 CO_2 , 但它们的分子都非常稳定, 如果没有其他因素的作用它们是无法反应生成 CO 和 CH_4 的. 显然, 本实验中的磁力搅拌促使了水和 CO_2 发生反应生成了 CO 和 CH_4 . 在该磁力搅拌过程中, 磁力搅拌棒的特氟龙表面与石英反应器底部之间形成了摩擦, 水与反应器的内表面及水与磁力搅拌棒的表面也存在摩擦. 尽管有关细节尚有待研究, 但可以说本实验中磁力搅拌在反应器里制造了摩擦, 而 CO 和 CH_4 则是 CO_2 与水分子在摩擦条件下发生化学反应生成的产物. 事实上, 摩擦是一个非常复杂的过程, 例如有人发现如果将特氟龙等有机材料在空气中摩擦后放入溶液中, 可使溶液中的染料降解或者金离子被还原成金的纳米颗粒, 并提出有机材料在摩擦过程中发生变形产生的机械自由基

引起了上述反应^[38]. 可见, 摩擦过程中发生的化学反应即摩擦化学反应具有非常丰富的内容, 尚需人们去开展深入的研究.

在典型的采用一个磁力搅拌棒的 CO_2 还原实验中, 与上述对照实验相比, 仅仅反应器的水里多了 1.00 g P25 粉末, 其他条件均与对照实验相同. 然而经过 50 h 的磁力搅拌后, 该实验反应器里产生了 6.65×10^{-6} CO, 2.39×10^{-6} CH_4 和 0.69×10^{-6} H_2 , 与对照实验中生成的气体形成了鲜明对比, 如图 2 所示. 在其他条件相同的情况下, TiO_2 纳米粉的引入将摩擦过程中生成的 CO 由 2.22×10^{-6} 增加到 6.65×10^{-6} , CH_4 由 0.98×10^{-6} 增加到 2.39×10^{-6} , 而且还产生了 0.69×10^{-6} H_2 , 而 TiO_2 纳米粉则在反应前后保持不变. 根据摩擦化学中的定义, TiO_2 纳米粉对于这些气体的生成具有显著的摩擦催化作用^[39,40].

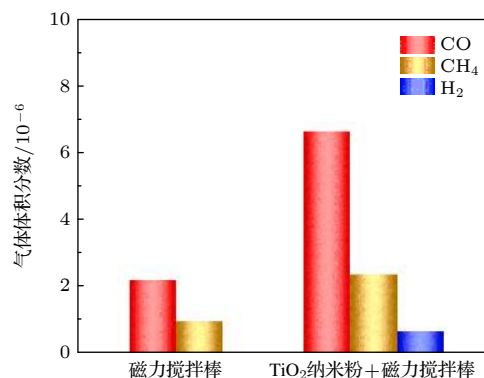


图 2 单个磁力搅拌棒分别搅拌 50 h 溶解有 CO_2 的水及溶解有 CO_2 并分散有 TiO_2 纳米粉的水所产生的气体产物
Fig. 2. Gases produced from water dissolved with CO_2 through 50 h magnetic stirring using a PTFE (poly tetra fluoroethylene) magnetic stirring rod. There were no TiO_2 nanoparticles in water in the reference test.

在磁力搅拌驱动纳米材料降解染料的实验中, 同时采用多个磁力搅拌棒可大幅提高染料的降解效率^[32-36]. 本文采用 4 个搅拌棒的磁力搅拌同样也取得了非常显著的效果. 在其他条件不变而采用 4 个磁力搅拌棒进行磁力搅拌时, 经过 50 h 的磁力搅拌, 反应器里面分别产生了 19.94×10^{-6} CO, 2.33×10^{-6} CH_4 和 2.06×10^{-6} H_2 . 相比于只采用 1 个磁力搅拌棒的实验, 在相同磁力搅拌时间的条件下, CO 和 H_2 的产量均约提高到原来的 3 倍, 但 CH_4 的产量基本不变. 这个结果进一步表明, 对于摩擦催化, 通过增加摩擦催化剂与某些表面之间的摩擦, 可有效地提高机械能转化为化学能的效率.

而随着磁力搅拌时间的增加, CO 和 H₂ 的产量均不断显著增加, 但 CH₄ 的产量增长很慢, 如图 3 和图 4 所示. 搅拌 150 h 后, 反应器内分别产生了 49.83×10^{-6} CO, 2.81×10^{-6} CH₄ 和 10.04×10^{-6} H₂. 在许多过程中, CO, CH₄ 和 H₂ 等可燃气体都能同时生成, 并存在竞争关系. 在本实验中, CH₄ 显然在早期能够较快地生成, 但很快就达到饱和, 之后其生成则被抑制. 而 CO 和 H₂ 的生成则是另外一种情况, 在整个实验时间范围内, 它们都保持了一个较高的生成速率. 当然这只是通过摩擦制备可燃气体的一个初步结果, 以后还应该开展大量的深入研究.

摩擦是一个非常复杂的物理现象, 通过摩擦

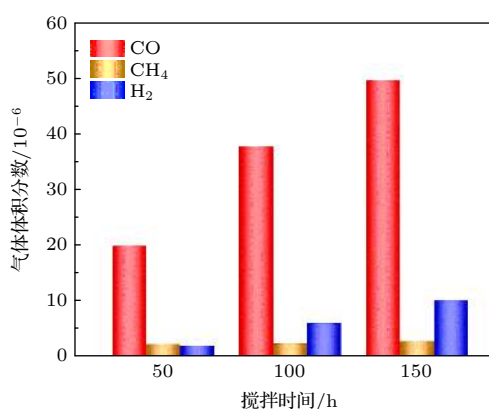


图 3 分别经过 50, 100, 150 h 磁力搅拌的气体产物, 在磁力搅拌中同时采用 4 个特氟龙磁力搅拌棒

Fig. 3. Gases produced from water dissolved with CO₂ through 50, 100 and 150 h, separately, magnetic stirring using four PTFE magnetic stirring rods.

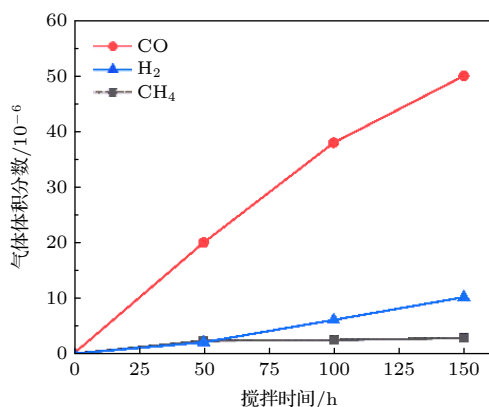
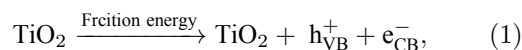


图 4 生成的气体体积分数与磁力搅拌时间的关系: 对溶解有 CO₂ 并分散有 TiO₂ 纳米粉的 50 mL 的水采用 4 个特氟龙磁力搅拌棒进行搅拌

Fig. 4. Stirring time dependence of CO, CH₄ and H₂ produced from water dissolved with CO₂ and dispersed with TiO₂ nanoparticles through magnetic stirring using four PTFE magnetic stirring rods.

机械能可转换成电能 (摩擦起电)、化学能 (金属材料的抛光)、热能 (钻木取火)、光能 (摩擦发光) 等. 通过摩擦, 机械能能够在某些材料里面激发产生电子-空穴对 [41-43], 这些电子-空穴能够引起各种氧化-还原反应, 这就是摩擦催化现象 [41]. 但摩擦催化容易被摩擦过程中其他更直接的现象, 包括摩擦发热、材料磨损等现象所掩盖, 所以摩擦催化现象迄今并不为人们所熟知. 而在纳米材料通过磁力搅拌降解有机染料的实验中, 因为摩擦引起的发热、材料磨损都可以忽略, 染料降解的摩擦催化现象才逐渐为人们所认识, 即通过摩擦机械能在 BST, CdS 等纳米材料中激发产生电子-空穴对, 而这些电子、空穴随后引起溶液中的染料降解 [32-36].

同理, 在本研究中的实验条件下, 摩擦发热、材料磨损等现象也可以被忽略, 机械能也是通过在 TiO₂ 中激发产生电子-空穴对而被吸收转换, 可以表示为



式中, e_{CB}^- 表示 TiO₂ 中被激发到导带 (conduction band, CB) 的电子, h_{VB}^+ 表示价带 (valence band, VB) 中形成的空穴.

一旦在 TiO₂ 中激发产生电子-空穴对, 它们就能够在溶液中诱导产生自由基, 进而引起各种氧化还原反应, 包括 CO₂ 和 H₂O 还原反应. 图 5 显示了利用荧光探针法检测磁力搅拌 TiO₂ 纳米粉过程中羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的产生 [37]. 当对苯二甲酸钠溶液中含有 TiO₂ 纳米粉时, 25 h 搅拌后 425 nm 左右的光致发光 (PL) 强度可以被明显观察到, 即溶液中有 TAOH 生成, 说明 TiO₂ 纳米粉与聚四氟乙烯之间的摩擦激发了 TiO₂ 表面产生电子-空穴对进而诱导了羟基的产生.

图 6 为 TiO₂ 纳米颗粒在摩擦条件下还原 CO₂ 与水的示意图, 它与 TiO₂ 纳米颗粒光催化还原 CO₂ 的过程非常相似, 只是光催化中 TiO₂ 中的电子-空穴对是在光的激发下产生的 [44,45].

二氧化碳等温室气体的过度排放而导致的全球变暖问题是人类社会面临的一个巨大挑战, 将二氧化碳进行有效的捕获和利用具有极为重要的经济和社会意义 [46]. 从能量转换的角度来看, 将 CO₂ 转化为有价值的碳基燃料需要有很高的能量输入. 可再生能源, 如阳光, 是该能量输入的首选来源. 因此, 在过去的几十年里, 大量的研究都致力于

实现高效的光催化二氧化碳还原反应,也取得了很大的进展.但另一方面,机械能也是环境中一种重要的清洁能源,在CO₂的转化研究中机械能尚没有得到应有的重视.我们的这项研究工作表明,通过摩擦机械能也能够将二氧化碳还原为一氧化碳等可燃气体.因此摩擦催化在利用自然界中的机械能进行环境治理,以及可燃气体的制造等方面必将具有广阔的发展前景.

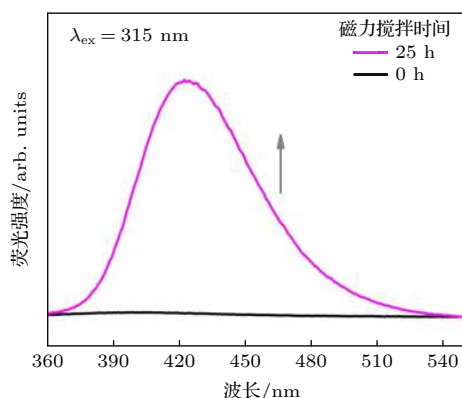


图5 对含有TiO₂纳米粉的苯二甲酸钠溶液在室温及黑暗条件下用4个搅拌棒磁力搅拌后的荧光光谱(激发波长为315 nm)

Fig. 5. Fluorescence spectra (excitation wavelength: 315 nm) of sodium terephthalate solution containing TiO₂ nanoparticles after being magnetically stirred using four stirring rods at room temperature in dark.

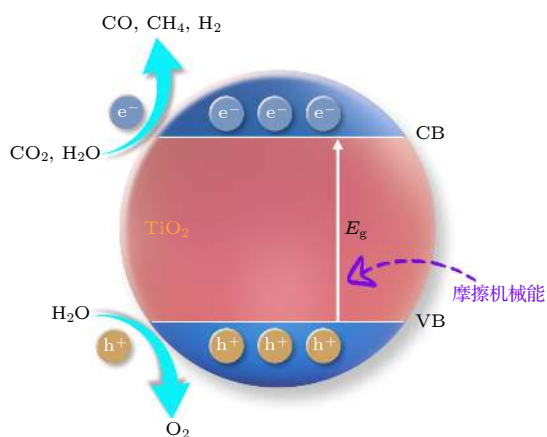


图6 TiO₂纳米颗粒摩擦催化还原CO₂和水的示意图

Fig. 6. Schematic illustration of the tribocatalytic reduction of CO₂ and H₂O by TiO₂ nanoparticles under magnetic stirring.

4 结论

通过对比实验,清晰地揭示了TiO₂纳米粉料对于CO₂和水还原的摩擦催化现象:对于分散有

1.00 g P25 的 50 mL 的去离子水, 50 h 的磁力搅拌可制造 6.65×10^{-6} CO, 2.39×10^{-6} CH₄ 和 0.69×10^{-6} H₂; 而对于无 P25 的 50 mL 的去离子水, 同样的磁力搅拌仅制造出 2.22×10^{-6} CO 和 0.98×10^{-6} CH₄. 基于 TiO₂ 纳米粉料被通过摩擦吸收的机械能激发产生电子-空穴对构建了 CO₂ 和水还原的摩擦催化机理. 在采用 4 个磁力搅拌棒的条件, 50 h 磁力搅拌可将制造的可燃气体进一步提高到 19.94×10^{-6} CO, 2.33×10^{-6} CH₄ 和 2.06×10^{-6} H₂. 这些结果表明, 摩擦催化有望成为一种将环境中的机械能应用到环境治理和能源生产中的重要方法.

参考文献

- [1] Li D D, Wang L L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 034212 (in Chinese) [李冬冬, 王丽莉 2012 *物理学报* **61** 034212]
- [2] Li P, Li H J, Tu W G, Zhou Y, Zou Z G 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 094209 (in Chinese) [李平, 李海金, 涂文广, 周勇, 邹志刚 2015 *物理学报* **64** 094209]
- [3] Wu H P, Ling H, Zhang Z, Li Y B, Liang L H, Chai G Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 167702 (in Chinese) [吴化平, 令欢, 张征, 李研彪, 梁利华, 柴国钟 2017 *物理学报* **66** 167702]
- [4] Zhao J, Hu H F, Zeng Y P, Cheng C P 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 158104 (in Chinese) [赵娟, 胡慧芳, 曾亚萍, 程彩萍 2013 *物理学报* **62** 158104]
- [5] Cui Z Y, Xie Z S, Wang Y J, Yuan G L, Liu J M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 127706 (in Chinese) [崔宗杨, 谢忠帅, 汪尧进, 袁国亮, 刘俊明 2020 *物理学报* **69** 127706]
- [6] Ran J, Jaroniec M, Qiao S Z 2018 *Adv. Mater.* **30** 1704649
- [7] Kreft S, Wei D, Junge H, Beller M 2020 *Energy Chem.* **2** 100044
- [8] Wang X, Li Z, Yang X 2015 *J. Mol. Sci.* **31** 190201
- [9] Wu Y S, Liu Q, Cao J, Li K, Cheng G G, Zhang Z Q, Ding J N, Jiang S Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 190201 (in Chinese) [吴晔盛, 刘启, 曹杰, 李凯, 程广贵, 张忠强, 丁建宁, 蒋诗宇 2019 *物理学报* **68** 190201]
- [10] Han J M, Wang M, Tong Z M, Ma Y F 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 839 (in Chinese) [韩杰敏, 王梅, 仝召民, 马一飞 2019 *无机材料学报* **34** 839]
- [11] Cheng G G, Zhang W, Fang J, Jiang S Y, Ding J N, Pesika N S, Zhang Z Q, Guo L Q, Wang Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 060201 (in Chinese) [程广贵, 张伟, 方俊, 蒋诗宇, 丁建宁, Pesika N S, 张忠强, 郭立强, 王莹 2016 *物理学报* **65** 060201]
- [12] Qin J M, Tian L F, Zhao D X, Jiang D Y, Cao J M, Ding M, Guo Z 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 107307 (in Chinese) [秦杰明, 田立飞, 赵东旭, 蒋大勇, 曹建明, 丁梦, 郭振 2011 *物理学报* **60** 107307]
- [13] Deng J N, Kuang X, Liu R Y, Ding W B, Wang A C, Lai Y C, Dong K, Wen Z, Wang Y X, Wang L L, Qi H J, Zhang T, Wang Z L 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705918
- [14] Wu J M, Chang W E, Chang Y T, Chang C K 2016 *Adv. Mater.* **28** 3718
- [15] Liang Z, Yan C F, Rtimi S, Bandara J 2019 *Appl. Catal. B-Environ* **241** 256
- [16] Hong Y T, Ma J P, Wu Z, Ying J S, You H L, Jia Y M 2018

- Acta Phys. Sin.* **67** 107702 (in Chinese) [洪元婷, 马江平, 武峥, 应静诗, 尤慧琳, 贾艳敏 2018 物理学报 **67** 107702]
- [17] Xu S Y, Liu Z H, Zhang H, Yu J R 2019 *Acta Phys. Sin.* **77** 427 (in Chinese) [徐姝雅, 刘治宏, 张淮, 于金冉 2019 化学学报 **77** 427]
- [18] Starr M B, Shi J, Wang X D 2012 *Angew. Chem. Int. Ed.* **51** 5962
- [19] You H, Wu Z, Zhang L, Ying Y, Liu Y, Fei L, Chen X, Jia Y, Wang Y, Wang F, Ju S, Qiao J, Lam C H, Huang H 2019 *Angew. Chem.* **58** 11779
- [20] Feng W, Yuan J, Zhang L, Hu W, Wu Z, Wang X, Huang X, Liu P, Zhang S 2020 *Appl. Catal. B-Environ* **277** 119250
- [21] Su R, Hsain H A, Wu M, Zhang D, Hu X, Wang Z, Wang X, Li F T, Chen X, Zhu L, Yang Y, Yang Y, Lou X, Pennycook S J 2019 *Angew. Chem.* **131** 15220
- [22] Yein W T, Wang Q, Liu Y, Li Y, Jian J H, Wu X H 2020 *J. Environ. Chem. Eng.* **8** 103626
- [23] Kang Z H, Qin N, Lin E Z, Wu J, Yuan B W, Bao D H 2020 *J. Cleaner Prod.* **261** 121125
- [24] Hao A, Ning X, Cao Y, Xie J, Jia D 2020 *Mater. Chem. Front.* **4** 2096
- [25] Wei Y, Zhang Y, Geng W, Su H, Long M 2019 *Appl. Catal. B-Environ* **259** 118084
- [26] Ismail M, Wu Z, Zhang L, Ma J, Jia Y, Hu Y, Wang Y 2019 *Chemosphere* **228** 212
- [27] Lin J H, Tsao Y H, Wu M H, Chou T M, Lin Z H, Wu J M 2017 *Nano Energy* **31** 575
- [28] Feng Y, Ling L, Wang Y, Xu Z, Cao F, Li H, Bian Z 2017 *Nano Energy* **40** 481
- [29] Zhu R, Xu Y, Bai Q, Wang Z, Guo X, Kimura H 2018 *Chem. Phys. Lett.* **702** 26
- [30] Nie Q, Xie Y, Ma J, Wang J, Zhang G 2020 *J. Cleaner Prod.* **242** 118532
- [31] Liu D, Song Y, Xin Z, Liu G, Jin C, Shan F 2019 *Nano Energy* **65** 104024
- [32] Li P, Wu J, Wu Z, Jia Y, Ma J, Chen W, Zhang L, Yang J, Liu Y 2019 *Nano Energy* **63** 103832
- [33] Lei H, Wu M, Mo F, Ji S, Dong X, Wu Z, Gao J, Yang Y, Jia Y 2020 *Nano Energy* **78** 105290
- [34] Zhao J, Chen L, Luo W, Li H, Wu Z, Xu Z, Zhang Y, Zhang H, Yuan G, Gao J, Jia Y 2020 *Ceram. Int.* **46** 25293
- [35] Yang B, Chen H, Guo X, Wang L, Xu T, Bian J, Yang Y, Liu Q, Du Y, Lou X 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14845
- [36] Wu M, Lei H, Chen J, Dong X 2020 *J. Colloid Interface Sci.* **587** 883
- [37] Ishibashi K I, Fujishima A, Watanabe T, Hashimoto K 2000 *Electrochem. Commun.* **2** 207
- [38] Baytekin B, Baytekin H T, Grzybowski B A 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 7223
- [39] Heinicke G, Hennig H P, Linke E, Steinike U, Thiessen K P, Meyer K 1984 *Cryst. Res. Technol.* **19** 1424
- [40] Kajdas C, Hiratsuka K 2009 *Proc. Inst. Mech. Eng., Part J* **223** 827
- [41] Park J Y, Salmeron M 2014 *Chem. Rev.* **114** 677
- [42] Manini N, Mistura G, Paolicelli G, Tosatti E, Vanossi A 2017 *Adv. Phys.: X* **2** 569
- [43] Qi Y, Park J Y, Hendriksen B L M, Ogletree D F, Salmeron M 2008 *Phys. Rev. B* **77** 184105
- [44] Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, Zhang J, Horiuchi Y, Anpo M, Bahnemann D W 2014 *Chem. Rev.* **114** 9919
- [45] Fujishima A, Zhang X, Tryk D 2008 *Surf. Sci. Rep.* **63** 515
- [46] Al-Mamoori A, Krishnamurthy A, Rownaghi A A, Rezaei F 2017 *Energy Technol.* **5** 834

Reduction of CO₂ by TiO₂ nanoparticles through friction in water^{*}

Li Peng-Cheng¹⁾ Tang Chong-Yang¹⁾ Cheng Liang²⁾
Hu Yong-Ming²⁾ Xiao Xiang-Heng¹⁾ Chen Wan-Ping^{1)†}

1) (*School of Physics and Technology, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*School of Physics and Electronic Science, Hubei University, Wuhan 430062, China*)

(Received 28 January 2021; revised manuscript received 1 June 2021)

Abstract

The friction between some nanomaterials and teflon magnetic stirring rods has recently been found responsible for dye degradation by magnetic stirring in dark. In this work, a study is conducted on the reduction of CO₂ by TiO₂ nanoparticles under magnetic stirring in water. In a 100-mL reactor filled with 50-mL water, 1.00-g TiO₂ nanoparticles and 1-atm CO₂, 50-h magnetic stirring results in the formation of 6.65×10^{-6} (volume fraction) CO, 2.39×10^{-6} CH₄ and 0.69×10^{-6} H₂; while in a reactor without TiO₂ nanoparticles, the same magnetic stirring leads only 2.22×10^{-6} CO and 0.98×10^{-6} CH₄ to form. Four magnetic stirring rods are used simultaneously to further enhance the stirring, and 50-h magnetic stirring can form 19.94×10^{-6} CO, 2.33×10^{-6} CH₄, and 2.06×10^{-6} H₂. A mechanism for the catalytic role of TiO₂ nanoparticles in the reduction of CO₂ and H₂O is established, which is based on the excitation of electron-hole pairs in TiO₂ by mechanical energy absorbed through friction. This finding clearly demonstrates that nanostructured semiconductors are able to utilize mechanical energy obtained through friction to reduce CO₂, thus providing a new direction for developing and utilizing the mechanical energy harvested from ambient environment.

Keywords: friction, magnetic stirring, CO₂ reduction, TiO₂

PACS: 46.55.+d, 82.65.+r, 92.20.cj, 61.46.Hk

DOI: [10.7498/aps.70.20210210](https://doi.org/10.7498/aps.70.20210210)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. U2067207) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFB2008800).

† Corresponding author. E-mail: wpchen@whu.edu.cn