

基于光/电催化重整的废弃塑料回收研究进展

苗芯嘉¹, 钟海红^{1,*}, 杨玮婷¹, 冯拥军^{2,*}, 苏忠民^{1,3}

(1. 海南大学 化学化工学院, 海南 海口 570228; 2. 北京化工大学 化学学院, 北京 100029;
3. 吉林大学 化学学院, 吉林 长春 130021)

摘要: 随着全球塑料的大量生产和使用, 塑料废弃物已成为全球面临的重大环境挑战之一。为了实现可持续发展, 废弃塑料的回收与再利用迫在眉睫。化学升级回收策略, 如光催化和电催化重整技术, 因其低能耗、环境友好和可持续等优点, 能够将废弃塑料选择性转化为高价值产品, 成为实现塑料可持续发展的关键技术。尽管光/电催化重整技术在废弃塑料升级回收方面展现出潜在的应用前景, 但其发展仍面临催化效率低、产物选择性差、分离/纯化过程复杂等挑战。总结了近年来光催化和电催化重整废弃塑料的研究进展, 重点探讨了光/电重整的反应机理、催化剂的构效关系、多个耦合反应之间的协同作用以及重整系统对反应效率和产物选择性的影响等。研究结果发现, 采用光催化重整技术可将塑料非选择性地降解成微塑料和纳米塑料, 或转换塑料中的碳氢资源以获得 H₂ 和 CO 等燃料及其他高附加值小分子化学品(如甲酸酯和乙酸酯等)。通过电催化重整技术, 或耦合其他反应, 调控施加电压高低, 可将塑料选择性转化成 C₁、C₂₊ 高价值化学品。此外, 对比了光催化和电催化重整技术在面向实际应用中的经济可行性、反应效率、可扩展性、产品选择性、产品收入、发展潜力和环境影响等主要评价指标。最后, 针对当前光/电催化重整系统存在反应效率、选择性和转化效率等方面存在的问题, 提出未来的研究重点, 包括在更温和条件下高效催化、提高塑料重整的选择性、阐明塑料重整的反应机制, 以及将塑料光/电重整技术与其他反应策略相结合, 有望在常温常压下实现废弃塑料的转化和升级, 为循环化工的发展提供重要支撑。

关键词: 废弃塑料; 化学升级回收; 光催化; 电催化; 高价值化学品; 循环化工

中图分类号: X705

文献标识码: A

Progress in Waste Plastics Recycling via Photocatalytic and Electrochemical Reforming

MIAO Xinjia¹, ZHONG Haihong^{1,*}, YANG Weiting¹,
FENG Yongjun^{2,*}, SU Zhongmin^{1,3}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan University, Haikou 570228, China;
2. College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
3. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130021, China)

Abstract: The extensive production and utilization of plastics globally have resulted in waste plastic pollution becoming a significant environmental concern. To advance sustainable development, it is crucial to enhance the recycling and reuse of these materials. Chemical upcycling strategies, particularly photocatalytic and electrochemical reforming technologies, offer promising solutions due to their low energy consumption, environmental compatibility, and capability to selectively convert waste plastics

收稿日期: 2024-12-03

修回日期: 2025-01-03

接受日期: 2025-01-07

DOI: 10.20078/j.eep.20250201

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22368020); 海南省科技专项资助项目(GHYF2022006)

第一作者: 苗芯嘉(1996—), 男, 河南南阳人, 博士研究生, 主要研究方向为微塑料电芬顿降解和氧电极催化材料。E-mail: 540005521@qq.com

通讯作者: 钟海红(1992—), 女, 广西壮族自治区, 副教授, 主要研究方向为微塑料化学回收和氧电极催化材料。E-mail: hzhong@hainanu.edu.cn

冯拥军(1976—), 男, 湖北黄冈人, 教授, 主要研究方向为耐迁移助剂、多孔载体和环境功能材料。E-mail: yjfeng@mail.buct.edu.cn

into high-value products. These technologies are viewed as essential for achieving a sustainable future for plastic waste management. However, the large-scale implementation of photocatalytic and electrocatalytic reforming still faces several challenges, including low catalytic efficiency, limited product selectivity, and complex separation and purification processes. This review provides an overview of recent advancements in the photocatalytic and electrocatalytic reforming of waste plastics, emphasizing the reaction mechanisms involved, the structure-performance relationships of catalysts, and the synergistic effects of coupled reactions. It also examines how different reforming systems influence reaction efficiency and product selectivity. Recent studies suggest that waste plastics can be directly degraded into microplastics and nanoplastics or converted into fuels such as hydrogen (H₂) and carbon monoxide (CO), as well as high-value chemicals, like formate and acetate via photocatalytic reforming. Electrocatalytic reforming further enables the selective conversion of plastics into C₁ and C₂₊ chemicals through tuning the applied voltage or incorporating additional reactions. Key evaluation metrics, including economic viability, reaction efficiency, scalability, product selectivity, product yield, developmental potential, and environmental impact, are compared. This assessment helps determine the practical applicability of these upcycling processes. Despite significant progress, challenges such as low reaction efficiency and limited selectivity persist in current photocatalytic and electrocatalytic systems. To address these issues, future research directions are proposed, focusing on achieving highly efficient catalysis under milder conditions, enhancing product selectivity in plastic reforming, and elucidating the underlying reaction mechanisms. Additionally, strategies for coupling photocatalytic and electrocatalytic technologies with CO₂ reduction and biomass conversion are suggested to improve the yield of high-value products. Broadening these efforts to encompass CO₂ reduction, N₂ fixation, metal recovery, and organic synthesis is expected to enhance the efficient conversion and upcycling of waste plastics, thereby advancing the development of a circular chemical economy.

Keywords: Waste plastics; Chemical upgrading and recycling; Photocatalysis; Electrocatalysis; High-value chemicals; Circular chemical engineering

0 引 言

塑料制品广泛应用于人们的日常生活,从塑料瓶、包装袋、外卖盒到大型的电子产品、汽车配件、建筑材料等,给人们的生活带来了许多的便利和舒适。由于塑料具有轻量化、低成本、耐用性和化学多功能性等优点,从而可根据不同的应用场景量身定制不同的应用功能^[1-3]。近年来,塑料制品的需求量持续增长,尤其是在汽车、电子、医疗等领域。据统计,全球塑料产量从1950年的200万t飙升至2015年的3.8亿t,预计到2050年将超过5亿t^[4]。我国塑料制品产量在世界排名中始终位于前列,其中多种塑料制品产量已经居全球首位,我国已成为世界塑料制品生产大国。随着国内制造业的快速发展和人们生活水平的提高,对塑料制品的需求将进一步增加。然而,废弃塑料带来的环境污染和资源消耗问题也日益严重^[5-6]。

由于塑料具有强化学惰性,其在自然条件下

至少需要数百年才能完全降解。研究表明,塑料制品被丢弃后,在太阳光照射、生物降解及风化作用下,逐渐被分解成小而不规则的微塑料颗粒,难以被肉眼察觉。微塑料(Microplastics)是指直径小于5mm的塑料碎片和颗粒,其易吸附于环境中的重金属、病原体及有机污染物,进而对生态系统和人类健康产生潜在威胁^[7]。

塑料制品的可持续发展和管理成为当今研究的重点和难点问题,目前废弃塑料处置方式主要包括焚烧、填埋和物理回收等。然而,在焚烧的过程中会产生氯化氢、二噁英、多环芳烃等有毒气体,造成二次污染。再者,占塑料产量46%左右的软包装类、膜袋类等低值废弃塑料则受产品特性制约,基本不具备物理回收的技术经济条件,普遍以焚烧或填埋方式处理。近年来,回收废弃塑料或从废弃塑料中提取高附加值产品等较为绿色的方法替代了早期的处理方法。其中,化学升级回收(Chemical upcycling)策略,通过催化将塑料

废弃物加工成高质量的单体亚单位或升级为增值产品,理论上具有实现废塑料“变废为宝”的潜力,受到了学术界和工业界的广泛关注。化学升级回收方法可分为两大类,剧烈条件化学升级回收(如热解、热催化、微波催化等)和温和条件化学升级回收(如光催化和电催化等),如图1所示。与剧烈条件化学升级回收相比,温和条件化学升级回收具有绿色环保和经济成本低的优势,同时产物选择性相对单一^[8-9]。目前化学升级回收处于早期的研究阶段,反应效率低和产物选择性差是其面临的巨大挑战。

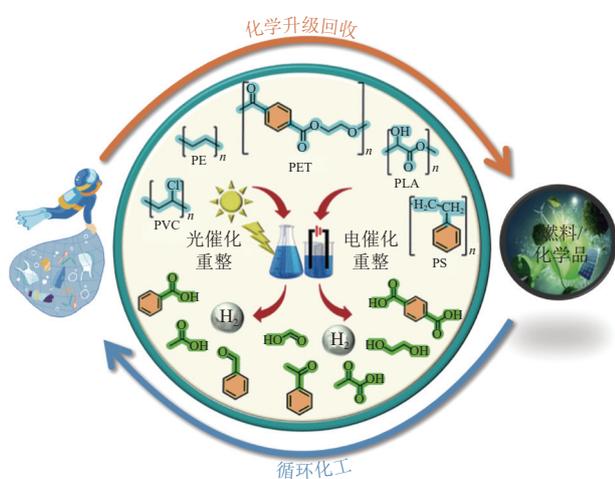


图1 废弃塑料的化学升级转化^[9]

Fig. 1 Major routes for chemical upgrading and transforming of waste plastics^[9]

本文综述了塑料在化学升级回收方面的热点研究成果,重点对温和条件化学升级回收包括光催化重整和电催化重整进行了阐述,并对比探讨了各类方法的优缺点,最后总结了废弃塑料光/电催化升级回收面临的挑战并提出展望。

1 光催化重整

近年来,光催化重整(Photocatalytic reforming)因可利用太阳光能,在光催化剂的作用下实现高效化学反应过程,具有低能耗、环境友好、可持续等优势,逐渐成为助力循环化工的新兴技术^[10]。采用光催化重整技术可将塑料非选择性地降解为微塑料、纳米塑料,或者转换塑料中的碳氢资源以获得高附加值H₂及其他小分子化学品^[11-13]。与热催化转化和电催化重整相比,光催化重整技术无需额外能源输入,具有更高的经济可行性。因此,光催化重整技术有望在常温常压下实现废弃塑料的转化和升级,为循环化工的发展提供重要支撑。

在塑料及塑料衍生化学品的的光催化过程中,光催化产生的光生空穴可直接氧化塑料成高价值的化学品,光生电子和光生空穴与O₂或H₂O反应形成的一些自由基,如羟基和超氧自由基,也可将塑料及塑料衍生化学品降解成小分子有机物或CO₂和H₂O^[14]。再者,光生电子可从光催化剂的导带迁移至助催化剂上,将水还原为绿氢(图2)。尽管光催化重整技术在废弃塑料升级回收方面展现出潜在的应用前景,但其发展仍面临光催化效率低、产物选择性差、分离/纯化过程复杂等难题。

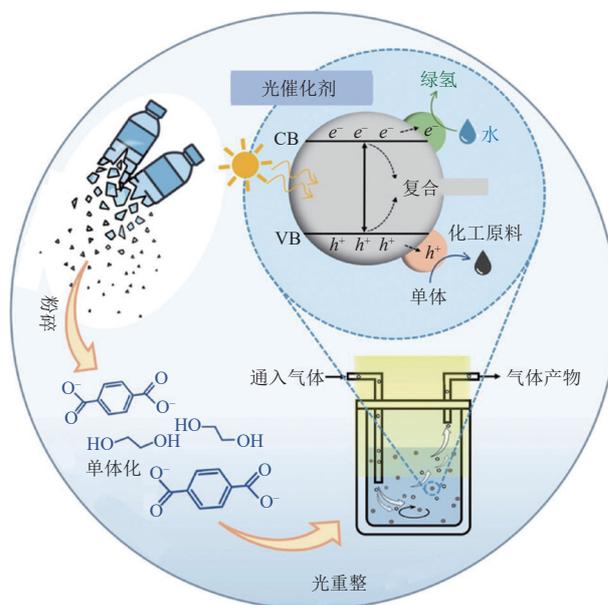


图2 光催化重整塑料过程示意图^[11]

Fig. 2 Schematic illustration of photocatalytic reforming process of waste plastics^[11]

1.1 光催化转化机理

光催化塑料转化过程一般包括以下3个步骤:(1)光激发过程。在光照条件下,光催化剂吸收入射光子,导致价带(VB)中带负电荷的电子激发跃迁到导带(CB),并产生电子-空穴对;(2)光生载体分离。在梯度电位或浓度梯度的推动下迁移到光催化剂表面;(3)光生载体在光催化剂表面发生氧化还原反应^[15]。在这过程中,塑料作为电子供体,消耗空穴的同时被氧化转化为小分子化合物。从热力学的角度来看,这些光生载流子的能量必须与所需产物的氧化还原电位相匹配,因此选择的光催化剂需具备合适的能带结构^[16-17]。在塑料光催化重整过程中,塑料氧化所需的电位较低,这使得光催化剂的选择更为广泛。

目前,光催化重整废弃塑料领域的主要挑战

包括以下 4 个方面: (1)电子和空穴的复合; (2)空穴诱导的底物氧化具有缓慢的动力学特征; (3)氧化物非选择性地破坏反应物分子的化学键; (4)积累的产物可能再分解或逆向转化。因此,光催化剂的设计对光催化重整选择性转化废弃塑料至关重要。要实现塑料的高选择性光催化重整,可通过以下策略对光催化剂进行优化: (1)缺陷工程:该方法侧重于引入缺陷或杂原子以优化光催化剂性能。通过在催化剂表面构建活性位点并优化其能带结构,显著降低能量势垒,从而提高活性中心的催化活性^[18]。(2)负载助催化剂:负载金属作为助催化剂可以增强界面电荷转移。此外,还可以利用表面等离子体共振效应调节光生载流子的还原电位^[19]。(3)材料复合策略:利用不同材料的独特性质,将光催化剂与非金属组分(如碳基材料或金属氧化物)进行复合^[20]。(4)能带工程:通过构建匹配的能带结构,在表面或界面处形成内建电场,可有效促进光生载流子的传输,提高光催化活性^[17,21]。

1.2 光催化转化为燃料

在传统的光解水制氢中,由于光生电子-空穴对的快速复合,光催化效率往往较低。为了提高光解水制氢效率,通常需要在反应体系中加入空穴清除剂来消耗光生空穴,从而避免光生空穴对还原反应的影响。然而,这种方法不仅增加了处理成本,还造成了二次污染。近期,有学者提出使用废弃塑料代替空穴清除剂,进而提高光解水制氢产率。这一策略不仅涉及方法的创新,更是“变废为宝”理念的实践。一方面,光生空穴可将聚合物氧化分解成小分子有机物,另一方面,光诱导电子在光催化剂的还原位点上还原 H_2O 制 H_2 。这种将塑料转化为 H_2 的概念最早可追溯到 1981 年, KAWAI 和 SAKATA 等^[22] 使用二氧化钛负载铂(Pt/TiO₂)作为光催化剂,以聚氯乙烯(PVC)为光生空穴清除剂,在 500 W 氙灯照射下,成功实现光解水制氢。尽管当时未提出确切的反应机制,但这项开创性的研究为利用可再生太阳能同时分解塑料和生产绿色燃料开辟了新的可能性。

2018 年, REISNER 等^[23] 以非贵金属 CdS/CdO_x 量子点为光催化剂,实现了在碱性光照条件下催化塑料转化制氢,再次激活了“塑料-燃料转换”的概念。在碱性水溶液中,在 CdS/CdO_x 量子点作用下,包括聚乳酸(PLA)、聚氨酯(PUR)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在内的多种塑料在可见光下

被转化成 H_2 。这归功于 CdS 适度的带隙(2.4 eV)和合适的能带位置(CB: -0.5 V; VB: +1.9 V, 相对于一般氢电极(NHE))。在这过程中,光生电子被激发用于氢气的产生,而光生空穴则将塑料氧化成如甲酸、乙酸、乳酸和丙酮酸等有机分子。如图 3 所示, PLA、PUR 和 PET 产氢速率分别为 64.3、0.85 和 3.42 $mmol_{H_2} \cdot g_{CdS}^{-1} \cdot h^{-1}$ 。其中,真实的 PET 塑料瓶经光催化重整可以连续稳定地产氢长达 6 d, 产氢速率为 4.13 $mmol_{H_2} \cdot g_{CdS}^{-1} \cdot h^{-1}$ 。然而,在进行光催化反应之前,需要将塑料在强碱性水溶液(10 mol/L NaOH)中进行预处理,将部分水

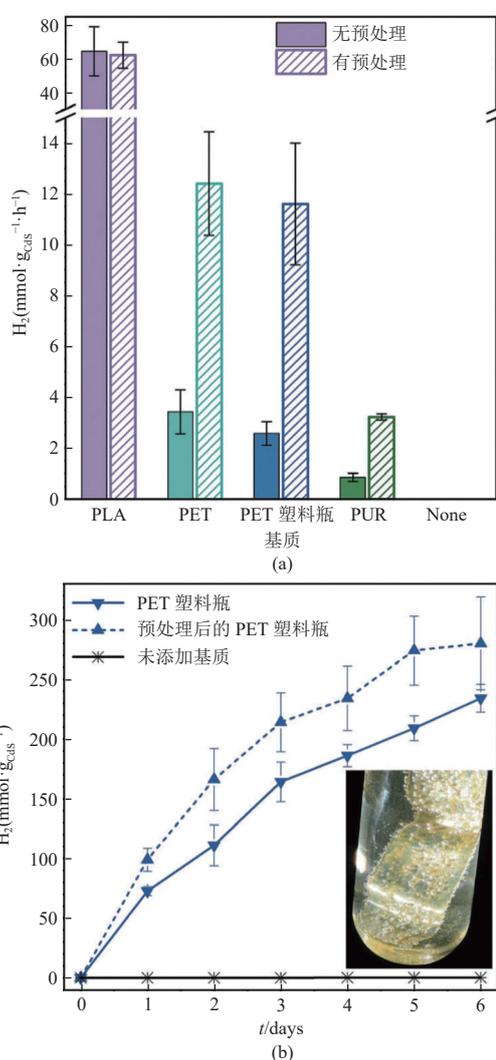


图 3 (a) CdS/CdO_x 量子点(1 nmol)在模拟太阳光(4 h, AM 1.5 G, 100 mW · cm⁻¹, 25 °C)下光催化重整聚合物产 H₂; (b) 光催化重整 PET 塑料瓶产 H₂^[24]

Fig. 3 (a) Photocatalytic reforming of polymers to H₂ using CdS/CdO_x QDs (1 nmol) under simulated solar light (4 h, AM 1.5 G, 100 mW · cm⁻¹, 25 °C). (b) Long-term photocatalytic reforming of a PET bottle to H₂^[24]

解聚合物形成单体。此外, Cd 具有高毒性, 因此该光催化剂中 Cd 的存在限制了其实际应用。后续, 为了解决毒性问题, 该课题组设计并制备了一种廉价且无毒的碳氮化物/镍磷化物($\text{CN}_x/\text{Ni}_2\text{P}$)光催化剂, 并用于 PET 和 PLA 的光催化重整^[24]。研究表明, 氰胺功能化 CN_x 与 Ni_2P 的紧密结合, 可以有效地抑制电子-空穴复合, 延长了载流子参与光氧化还原反应的寿命, 从而提高了催化活性。在可见光的照射下, CN_x 产生的电子被激发到 CB 并转移到 Ni_2P 共催化剂上, 还原 H_2O 产氢, 而 CN_x 的 VB 产生的空穴则将塑料转化为 CO_2 和有机小分子。在 $\text{CN}_x/\text{Ni}_2\text{P}$ 催化作用下, 经过模拟太阳光照射 50 h 后, PET 和 PLA 光催化重整制氢的产率分别为 $(82.5 \pm 7.3) \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{sub}}$ 和 $(178 \pm 12) \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{sub}}$, 转化数分别为 $(7.8 \pm 0.7) \text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Ni}}$ 和 $(16.8 \pm 1.1) \text{mol}_{\text{H}_2}/\text{mol}_{\text{Ni}}$ 。

此外, 光催化重整技术也可以将塑料转化为 CO 燃料。SUN 等^[25]报道了一种新颖的塑料光催化重整技术, 以超薄的 $\text{Co-Ga}_2\text{O}_3$ 纳米片为光催化剂, 利用太阳能即可实现在室温下废弃塑料向合成气的可持续转化。实验结果表明, 通过光化学反应可以有效地将商用塑料如聚乙烯(PE)塑料袋、聚丙烯(PP)塑料盒和 PET 塑料瓶转化为 CO, 同时光还原水制 H_2 。在 PE 塑料袋的光催化过程中, H_2 和 CO 的生成速率分别达到 $647.8 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $158.3 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ 。商用塑料和水转化为合成气的光化学过程涉及 3 个关键过程: 光子吸收、水分解产生氢气和氧气, 以及塑料光降解转化为 CO_2 并经过 *COOH 中间体形成 CO。

1.3 光催化转化为化学品

作为一种富含碳氢元素的材料, 将塑料转化为高价值的化学品对于减少能源消耗具有重要意义。与热催化转化相比, 光催化重整是一种高效的能源增值途径, 且在更温和的反应条件下进行, 回收废弃塑料中化学能的同时还降低了能耗^[26]。通过利用可再生太阳能, 塑料光催化转化能够精准地断裂特定的化学键, 实现产物高选择性。

例如, QIAO 等^[27]制备了一种富含缺陷的镍基硫族磷酸盐耦合的硫化镉($\text{d-NiPS}_3/\text{CdS}$)光催化剂, 并成功实现了塑料的升级回收。在室温条件下, 废弃 PET 塑料瓶和 PLA 塑料杯的光催化重整反应稳定性可长达 100 h。在碱性介质中, 经过连续反应 9 h 后, PLA 的氧化产物为乙酸酯和丙酮酸酯, 而 PET 的氧化产物为甲酸酯、乙酸酯和乙

二醇酸酯。该光催化重整过程的高效率主要归功于 d-NiPS_3 纳米片对光生电子-空穴对分离的促进作用和光催化剂表面缺陷激活的 P 和 S 位点上发生高效的氧化还原反应。这项研究工作为高效光催化剂的设计以及塑料向高价值化学品的可持续转化提供了新思路。

借助光催化重整技术将塑料转化为高价值化学品是一种较有前景的策略。然而, 产品的复杂性给其有效分离和利用带来了一定的挑战。因此, 如何实现塑料向碳富集化学品的高选择性转化成为了当前塑料化学升级回收的研究热点之一。最近, XIE 等^[28]报道了一种通过光诱导 C—C 键断裂和耦合将废弃塑料选择性转化为 C_2 化学品的新方法。以超薄 Nb_2O_5 为光催化剂, PE、PP 和 PVC 被光催化降解后, CH_3COOH 的产量均显著增加。原位红外光谱结果显示, PE 经光催化重整为 CH_3COOH 是一个两步的反应过程。这一过程涉及通过 O_2 和 $\cdot\text{OH}$ 对 C—C 键的氧化裂解, 以降解长链分子并生成 CO_2 单体, 随后经过 C—C 偶联反应被还原为 CH_3COOH ^[29]。同位素标记实验(H_2^{18}O)结果显示, CO_2 中的氧原子不仅来源于 H_2O , 还来源于 O_2 。这是因为 Nb_2O_5 价带的空穴将 H_2O 氧化为 $\cdot\text{OH}$, 而导带的电子将 O_2 还原为 O_2^- 。该研究为塑料转化为化学品的光催化重整反应机制提供了一定的参考。优化 C—C 断键和偶联过程, 在自然环境条件下实现废弃塑料的选择性光催化重整为多碳化学品, 是塑料升级回收的一个潜在途径。然而, 将塑料转化为 CO_2 可能会导致大量的温室气体排放。此外, 两步反应过程可能会限制光催化重整的整体反应速率。

STACHE 等^[30]通过光催化降解技术成功将聚苯乙烯(PS)升级回收转化为苯甲酰产品(主要是苯甲酸)。在白光照射下, FeCl_3 发生均裂生成氯自由基, 并在聚合物主链上提取出一个富电子的氢原子。在富氧环境下, 高分子量 PS (>90 kg/mol) 被降解至 <1 kg/mol, 并生成高达 23% 的苯甲酰产物。研究表明, 氯自由基捕获氢原子促进了降解过程。

1.4 光催化转化为功能材料

对塑料的 C—H 键进行功能化处理, 而不是简单地断键, 具有降低能耗等方面的优势^[31]。LEIBFARTH 等^[32]提出了一种在温和条件下对 PS 的 C—H 键进行功能化处理以生成亲电性氟代烷基自由基的方法, 如图 4 所示。利用 $\text{Ru}(\text{bpy})_3\text{Cl}_2$

和有机催化剂如苯氧嗪、苯并噻嗪和二氢苯并噻嗪反应生成亲电性氟烷基自由基。PS的氟化显著增加了水的接触角,表明其疏水性的增强。C—H键活化所需的能量相对较低,因此光催化C—H烷基化是一种将废弃塑料转化为功能材料的潜在新途径。然而,其循环次数和过程控制需要进一步探索。

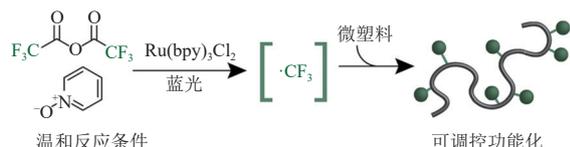


图4 亲电自由基功能化各种芳香族聚合物化学品^[32]

Fig. 4 Electrophilic radical functionalization of various aromatic polymer chemicals^[32]

1.5 光催化重整技术其他应用

近年来,光催化重整技术在塑料升级回收领域取得了重大进展。然而,这些发展处于早期实验室研究阶段,在实际前景、产品选择性、反应稳定性和经济可行性等方面仍有较大发展空间。最近,HYEON等^[33]开发了一种以多孔Pt/TiO₂低温气凝胶复合材料为光催化剂的浮动光催化平台,该平台展现出了显著的催化稳定性和大规模应用

的潜力。采用Pt/TiO₂低温气凝胶复合材料光催化平台,对PET进行塑料光催化重整实验。结果显示,该催化平台在强碱性溶液中仍保持高催化稳定性,产氢速率达到3.45 mmol·h⁻¹·m⁻²。这是由于基于弹性体-水凝胶纳米复合材料的浮动光催化平台能促进光的高效传输,促进气体分离,抑制反向氧化,从而显著提高光催化性能。

多反应耦合技术有助于进一步提高塑料重整的反应速率和选择性。REISNER等^[34]利用光化学技术同时实现了塑料重整和CO₂还原。具体而言,一种集齐各种CO₂还原催化剂作阴极材料,如分子钴卟啉、Cu₉₁In₉合金和甲酸盐脱氢酶的钙钛矿基光催化剂,分别将CO₂还原成CO、合成气和甲酸盐;Cu₂₇Pd₇₃光催化剂为阳极材料,其在碱性溶液中可将PET高选择性转化为乙醇酸。该两电极系统的性能与无偏双光吸收器的性能相当,生产率比单纯的光催化过程高出约10~100倍。该研究中提出的太阳能驱动的光电催化技术为塑料重整提供了一种可行且高效的方法。表1总结了近期在光催化重整塑料领域的一些研究进展。显然,光催化重整技术在废弃塑料循环升级利用方面有着显著的发展潜力,但仍面临着光催化剂催化效率低和选择性差的挑战。

表1 不同催化剂下的塑料光催化转化

Table 1 Photocatalytic conversion of plastics with different catalysts

催化剂	塑料	光源	产物	选择性	稳定性	参考文献
Nb ₂ O ₅	PP、PE、PVC	300 W 氙灯光源搭配 AM 1.5 G 滤光片	乙酸	100%	—	[35]
CN ₄ Ni ₂ P	PET	氙灯光源搭配 AM 1.5 G 滤光片 (100 mW·cm ⁻²)	醋酸盐和 甲酸盐	100%	8 d 光转换后, H ₂ 转化率为 4.4% ± 0.6%	[24]
MoS ₂ /CdS	PLA	300 W 氙灯光源搭配 AM 1.5 G 滤光片	甲酸盐	100%	8 次循环测试, 累计辐照时间达到 200 h 后, H ₂ 产率仍然可达 4.62 mmol·g ⁻¹ ·h ⁻¹	[36]
C/g-C ₃ N ₄ /甲烷八叠球菌属	PLA	紫外线 LEDs	CH ₄	100%	24 d 光照后, CH ₄ 最大转化率 (7.24 ± 0.40) mmol·g ⁻¹	[37]
卟啉基多孔有机聚合物	PS	黑光 (365~370 nm, 20 W)	苯甲酸	97%	光照 48 h 后产率为 72%	[38]

2 电催化重整

以可再生电能驱动的电催化重整 (Electrocatalytic reforming) 是一种实现废弃塑料高值化利用的新型化学升级回收技术。通过施加电压诱导发生解聚反应、氧化以及还原反应,从而实现塑料的转化(图 5(a))^[39]。一方面,由于废弃塑料的

C—C 键断裂主要发生在阳极,施加的阳极电位越高,越利于提高塑料的解聚效率,但同时电解槽能耗也越大^[40]。另一方面,高电流密度会导致产物选择性和法拉第效率下降。在电催化过程中,电流密度升高常伴随着副反应的发生,由于这些副反应与主反应存在竞争关系,使得生成目标产物的法拉第效率下降,同时副反应所生成的产物也

会导致目标产物选择性降低^[41-42]。再者,塑料的电催化改性通常使用强腐蚀性的碱性或酸性溶液进行预处理,增强塑料的溶解性,从而增强催化剂与塑料间的相互作用。这种预处理方法不仅对设备抗腐蚀性要求极高,而且产生大量酸碱工业废水,危害环境的同时增加后处理成本,因此极大地限制了废弃塑料电催化重整技术的规模化应用。

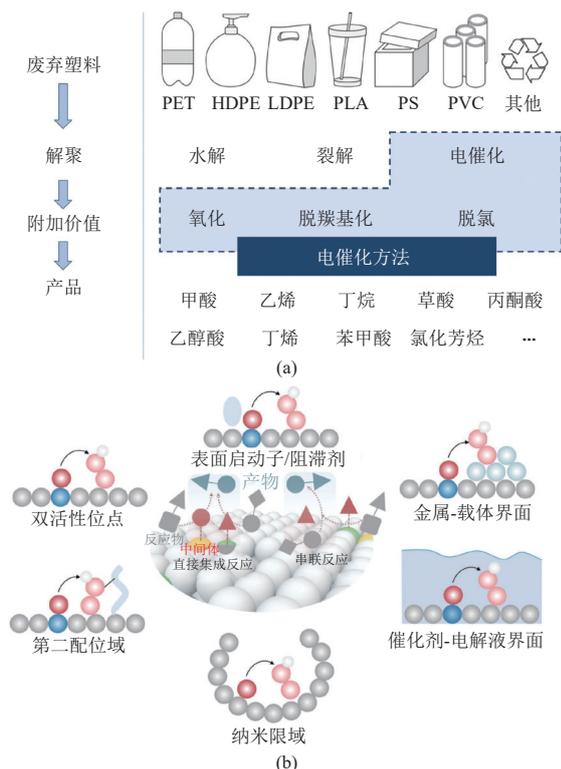


图 5 (a) 电催化重整废弃塑料示意图, (b) 塑料电催化转化的反应类型和催化剂设计策略

Fig. 5 (a) A schematic illustration of the electrocatalytic reforming of plastic waste. (b) Reaction types and catalyst design strategies for electrocatalytic conversion of plastics

2.1 电催化转化机理

电催化反应涉及化学键的断裂和形成,包括连续的多步电子转移过程^[43]。在这些反应中,各种中间体从催化剂表面获得电子并参与反应。中间体与电催化剂之间相互作用的强度由吸附自由能决定,这主要取决于电催化剂的电子结构^[44]。此外,关键中间产物吸附和解吸的热力学和动力学对实现高选择性塑料重整至关重要^[17]。

目前,在塑料解聚的电催化转化过程中,绝大多数的反应为非均相反应。这些反应主要包括直接集成反应(中间体或产物的生成)和局部自供串联反应(吸附产物发生的后续反应)^[45]。由于塑

料解聚的电催化转化反应涉及多个分子同时活化,因此催化剂必须能够独立调节不同中间产物在每个组分反应中的吸附,并促进其相互作用形成新的化学键(图 5(b))^[1, 17, 46]。

2.2 电催化转化为 C₁ 产品

C₁ 化学品包括 CO、CO₂、CH₄、甲醇(CH₃OH)以及甲酸(HCOOH),在能源供应和高价值化学品制备中发挥着重要作用^[47]。利用更高的氧化电位可以实现塑料聚合物的快速解聚,从而将废弃塑料转化为高价值化学品。然而,这种方法往往会导致产物选择性降低,并产生大量副产物,阻碍了目标产物的有效分离和利用。

DUAN 等^[48]采用非贵金属钴镍磷化物(CoNi_{0.25}P/NF)作为双功能电催化剂,实现对废弃 PET 塑料的升级再造,电催化转化废弃 PET 塑料为高附加值的对苯二甲酸(PTA)、二甲酸钾(KDF)和 H₂ 燃料。如图 6 所示,电催化废弃 PET 塑料升级再造工艺主要包括 3 步:(1)PET 在 KOH 电解液中水解为 PTA 和乙二醇(EG)单体;(2)PET 水解液中的乙二醇在阳极发生氧化反应,选择性断裂 C—C 键并生成甲酸盐,同时水在阴极还原生成氢气;(3)向电解液中加入甲酸,过滤得到高

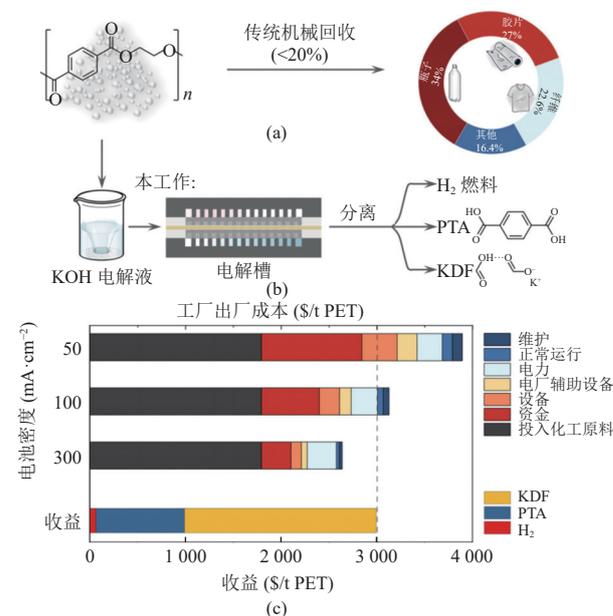


图 6 (a) 传统的 PET 回收路线, (b) 电催化 PET 升级转化为化学品和 H₂ 燃料(路线 I), (c) 在不同电流密度下对路线 I 进行技术经济分析(TEA)^[48]

Fig. 6 (a) Conventional routes for PET recycling. (b) Electrochemical PET upcycling to chemicals and H₂ fuel (Route I). (c) Techno-economic analysis (TEA) of Route I using different current densities^[48]

纯度的对苯二甲酸, 滤液进一步浓缩结晶得到二甲酸钾(KDF)。在组装膜电极流动反应器中, 在 $300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $500 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 恒定电流密度下, EG 被氧化成甲酸的产量分别是 $3.6 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $5.1 \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$, 法拉第效率分别约为 94% 和 80%。随电流密度升高, 甲酸生成量和法拉第效率下降, 主要归因于阳极析氧反应(OER)的发生。1 kg 的 PET 塑料经电催化转化可产生 389.2 g 甲酸和 818.5 g PTA。同时, 研究人员评估了这一过程的经济可行性, 估计升级回收 1 t PET 塑料垃圾的净收入约为 350 美元, 充分展示了未来以电化学升级回收策略清除塑料垃圾的潜力。然而, 使用电催化将高价值的碳燃料转化为低价值的 C_1 产品可能会导致能源浪费。因此, 在追求高碳产品的过程中, 建立可持续碳循环经济至关重要。

2.3 电催化转化为 C_{2+} 产品

电化学氧化是一种可持续且有前景的方法, 可将废弃塑料直接转化为有价值的精细化学品。然而, 目前电催化甘油、乙二醇氧化的产物仍以 C—C 键断裂的甲酸(盐)为主, 经济附加值较低。为了实现高价值 C_{2+} 产品的高选择性生产, DUAN 等^[49] 通过构筑含吸附-催化双活性位点的 Au/Ni(OH)₂ 协同催化剂, 强化了反应物在催化剂表面的传质吸附和催化过程, 实现了工业级大电流密度下 ($>300 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) 甘油和乙二醇选择性催化氧化制备乳酸和乙醇酸(选择性分别达到 77% 和 91%), 同时耦合电解水制氢。电化学氧化实验结果发现, 当反应电位由 0.85 V vs. RHE 增大至 1.05 V vs. RHE 时, 甘油转化率也逐渐增加, 乳酸为主要产物; 当电势进一步增大至 1.75 V vs. RHE 时, 甘油转化率下降, 且甲酸为主要产物, 这可能与 NiOOH 在高电位(约 1.4 V vs. RHE)下将多元醇(甘油)氧化成甲酸有关。为了验证在模拟工况条件下的催化剂性能, 作者利用自制的无隔膜电堆(电极面积为 150 cm^2) 实现了大电流下甘油、乙二醇选择性氧化制备乳酸(产量 $56.9 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, 选择性 65%) 和乙醇酸(产量 $36.8 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$, 选择性 94%), 同时阴极联产 H_2 (甘油、乙二醇氧化对应的产氢量分别为 $120.9 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$ 和 $77.0 \text{ mmol}\cdot\text{h}^{-1}$), 产氢电耗分别为 $3.1 \text{ (kW}\cdot\text{h)/m}^3 \text{ H}_2$ 和 $3.2 \text{ (kW}\cdot\text{h)/m}^3 \text{ H}_2$, 显著低于目前商业碱性电解水制氢的电耗 ($4.2 \text{ (kW}\cdot\text{h)/m}^3 \text{ H}_2$)。为了进一步证明该技术的实际应用潜力, 作者分别以食用油和 PET 塑料瓶为原料, 通过水解工艺

将其转化为粗甘油和乙二醇, 利用无隔膜电堆成功将粗甘油、乙二醇高值转化为乳酸、乙醇酸, 同时阴极联产氢气。该研究为将塑料和生物质等碳资源转化为高价值的 C_{2+} 产品提供了一种新颖的方法。然而, 高氧化电位也导致更高的能耗。因此, 在低电流下实现快速和精准的 C—C 键断裂仍然是一个巨大的挑战。

CHEN 等^[50] 以 Pd-Ni(OH)₂ 为电催化剂, 成功将 EG 电氧化转化为乙二酸, 即使在工业级电流密度 ($600 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 相对于标准氢电极电势 1.15 V) 下, 使用定制的双电极膜电极组装流动电解槽, 仍表现出了优异的催化性能。该催化剂展现出了高法拉第效率和选择性 ($>85\%$), 电解稳定运行超 200 h。与竞争反应 OER 相比, 碱性电解液中的 Pd-Ni(OH)₂ 在 EG 氧化反应中显示出显著降低的氧化电位和增强的电流密度。研究结果表明, *OH 活性物种的生成是该氧化过程的速率决定步骤, 且 Pd-Ni(OH)₂ 催化剂促进了在较低电位下中间产物向乙二酸的转化。该研究工作实现了在较低电位下 PET 塑料衍生物(乙二醇)向乙二酸的高选择性转化, 也意味着应用成本降低。生产更多的 C_{2+} 产品对碳循环具有重要意义。然而, 目前的电催化转化技术仅限于对塑料产品的单体或衍生物的转化, 难以实现对废弃塑料的直接重整。

2.4 电催化耦合 CO_2 还原反应以转化为 C_1 产品

将废弃塑料聚合物电催化重整与 CO_2 还原过程耦合以生产 C_1 高价值化学品, 是一种更高效的塑料升级回收策略, 并有助于显著提高高价值化学品的生产效率。ZHAO 和 MA 等^[41] 提出一种将电催化阳极氧化 PET 废弃塑料与阴极 CO_2 还原反应相耦合联产高附加值甲酸(FA)产物的新策略(图 7)。该电催化耦合重整 PET 废弃塑料策略具有以下特点: (1) 利用电催化技术实现了在常温常压条件下资源化升级回收利用 PET 废弃塑料; (2) 耦合 CO_2 还原半反应, 有效增加了电重整 PET 废弃塑料制备甲酸产物的效率; (3) 相对水氧化反应, PET 水解产物中的 EG 氧化反应具有更有利的热力学和动力学反应特征, 与 CO_2 还原反应耦合可以有效降低反应体系的能耗。研究者以 NiCo₂O₄/CFP 为阳极材料, Sn&SnO₂/CC 为阴极材料, 组装成两电极体系。电化学测试结果表明, 在含有 PET 水解产物的反应体系中, 该两电极体系表现出较低的反应槽压和较高的催化电流密度。产物分析表明, 当反应槽压为 1.90 V 时, 该联产甲

酸的反应体系表现出较高的法拉第效率约 155% (阳极 80%, 阴极 75%)。利用该电催化耦合策略不仅能资源化升级回收利用废弃的 PET 塑料, 而且可以实现温室气体 CO₂ 的资源化转化, 表现出较高的应用研究价值。据估算, 利用该电催化耦合策略每回收一吨 PET 废弃塑料可以创造约 557 美元的经济收益, 表现出较高的商业化价值。

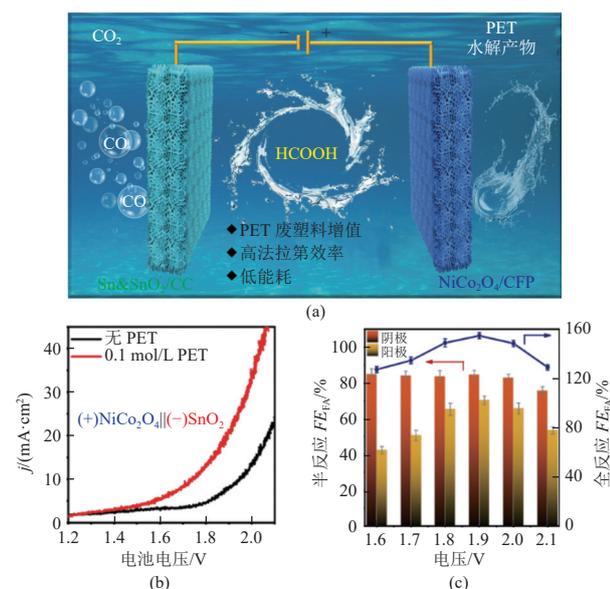


图 7 (a) 电催化重整 PET 废塑料耦合 CO₂ 电还原联产甲酸产物示意图, (b) NiCo₂O₄||SnO₂ 两电极催化体系在含有和未含有 PET 水解产物溶液中的 LSV 曲线, (c) 在不同反应槽压条件下, 两电极体系中阴阳两极生产甲酸产物的法拉第效率图^[41]

Fig. 7 (a) Electrocatalytic reforming of waste PET coupled with CO₂ electrochemical reduction for co-production of formic acid. (b) LSV curves of the NiCo₂O₄||SnO₂ two-electrode electrolytic system in solutions with and without PET hydrolysis products. (c) Faradaic efficiencies of formic acid production at the anode and cathode in the two-electrode system under different reactor pressures^[41]

2.5 电催化耦合生物催化反应以转化为 C₂₊ 产品

将富含 C、H 的废弃塑料转化为高价值的 C₂₊ 产品, 不仅可以减少对石油等原生资源的消耗, 而且将“白色污染”变为“白色油田”, 实现碳资源的循环利用, 并助力“碳达峰、碳中和”目标实现。PARKET 等^[51] 设计和开发了一种新型的太阳能驱动的生物/电催化耦合系统, 以 PET 微塑料作为电子供体, 实现了 C—H 键的氧功能化、C=O 键的还原胺化和 C=C 键的不对称加氢。首先, Zr: α-Fe₂O₃ 光阳极材料从 PET 中夺取电子,

并将电子转移至生物电催化位点; 随后, 碳基阴极材料接受电子以激活还原氧化酶, 从而驱动各种有机合成反应。该光电-酶耦合途径实现了非特异性过氧化物酶、L-谷氨酸脱氢酶和老黄酶的高效连续合成, 相应的总周转数 (TON) 分别为 362 000、144 000 和 1 300。这项工作创新性地将光/电-化学-酶催化相结合, 通过利用 PET 废弃塑料作为电子供体进而驱动酶催化反应, 展示了由可持续太阳能到化学合成转化的应用潜力。

2.6 电催化重整塑料技术其他应用

当前电催化重整废弃塑料领域的研究重点主要集中在低阳极电位下实现高电流密度, 同时保持高法拉第效率。CHEN 等^[52] 提出了一种新颖的电催化策略, 通过使用钯修饰的泡沫镍催化剂可直接将 PET 废弃塑料转化为碳酸盐。该催化剂在碳酸盐生产方面表现出了优异的电催化活性, 在 0.7 V vs. RHE (可逆氢电极) 电位下, 电流密度高达 400 mA·cm⁻²。此外, 该系统还表现出高选择性 (95%) 和高法拉第效率 (93%)。该策略无需对塑料进行碱预处理, 具有良好的经济和环境特性。

废塑料和可再生生物质的电催化升级回收是一种可持续生产化学品的办法, 但目前绝大多数研究仍仅限于碳水化合物, 而很少探索其他增值化学品, 如有机氮化合物。基于此背景下, DUAN 课题组^[53] 报道了一种电催化氧化策略, 在氨 (NH₃) 存在下, 在氧化钨 (WO₃) 催化剂上将 PET 塑料衍生的 EG 和生物质衍生的多元醇转化为甲酰胺, 如图 8 所示。EG-to-甲酰胺体系中, 在流动电解槽中, 在恒流 100 mA·cm⁻² 的条件下, 经过 12 h 的测试, 获得了 537.7 μmol·cm⁻²·h⁻¹ 的甲酰胺产率和 4.2% 的法拉第效率, 与以往报道的甲酰胺电合成性能相比具有更大的优势。机理分析表明, NH₃ 对原位形成的氮自由基的亲核攻击促进了 EG 中 C—C 键的断裂, 导致 C—N 键的构建, 最终产生甲酰胺。此外, 该策略可以扩展到 PET 塑料瓶的转化, 以高效率生产甲酰胺。这项工作证明了塑料的可持续升级战略, 可能对碳水化合物以外更多增值化学品的生产产生影响。

利用可再生能源 (如太阳能、风能等) 驱动的电化学技术, 直接分解水制氢被认为是未来通向“绿氢经济”的最佳途径。其中, 直接海水电解因无需依赖淡水资源成为理想的绿色制氢方式之一, 但高成本以及海水腐蚀带来的催化剂失活已成为限制其发展的主要瓶颈。因此, 如何降低阳

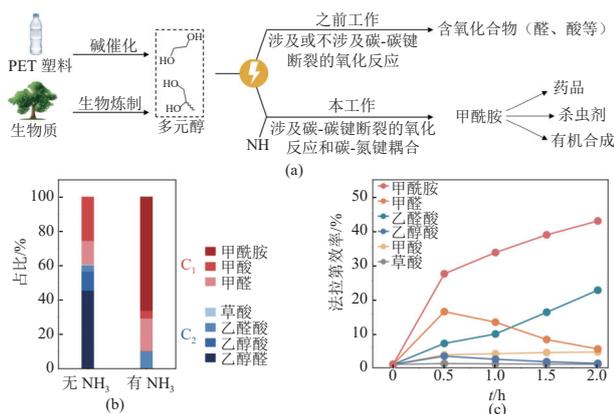


图 8 (a) PET 塑料或生物质衍生多元醇电催化转化为氧合物和甲酰胺示意图, (b) 在无/有 NH₃ 存在下, EG 氧化产物组成图, (c) 法拉第效率图^[53]

Fig. 8 (a) Schematic of electrocatalytic conversion of PET plastic- or biomass-derived polyols to oxygenates and formamide. (b) Products distribution of EG oxidation with or without NH₃. (c) Faraday efficiency^[53]

极的氧化能垒, 并实现氧的综合利用是加速阴极析氢(HER)提升电解水制氢技术降本增效的关键。CHEN 团队^[54]提出电催化重整废弃 PET 塑料耦合海水制氢策略, 通过设计 Pd-CuCo₂O₄ 复合电催化剂, 可以高选择性地废弃 PET 重整为高附加值的乙醇酸(GA)。结果表明: (1)PET-衍生的 EG 对 Pd 的特异性吸附增强了 Pd 的催化性

能, Pd 的 d 带中心下移加速了 GA 解吸, 从而阻止其过氧化; (2) CuCo₂O₄ 对 OH⁻ 的强吸附协同促进 EG 电氧化过程, 形成的阴离子层通过静电斥力有效地排斥 Cl⁻, 从而防止氯腐蚀。这项工作可能为从大量海洋资源和 PET 废物中生产氢气和增值 GA 提供新的机会。ZHAO 课题组^[55]采用光电驱动的电催化策略, 将 PET 升级转化为高附加值 FA 并协同制 H₂。将废弃 PET 用 KOH 溶解后直接泵入以 CuO 纳米线为阳极和 20%Pt/C 为阴极的电化学流动反应器(PV-EFR), 并由商用硅光伏(PV)面板进行驱动。该 PV-EFR 系统在模拟 AM 1.5 G 太阳光(100 mW·cm²)下, 生产甲酸和氢气的法拉第效率分别约为 67% 和 90%, 且具有出色的 120 h 长期稳定性(solar-to-chemical (STC), 太阳能-化学能转化模式)。此外, 这项系统还实现了 32.6% 的太阳能转换成化学能效率。这种光伏驱动的电催化策略, 在通过升级回收废弃塑料来合理利用可再生能源生产高价值化学品和燃料方面, 展现出了一定的发展潜力。表 2 总结了电催化重整塑料方面的一些研究进展。可以看出, 实现废弃塑料的高选择性转化为高碳、高附加值的化学品是该领域未来发展的重点方向。图 9 展示了光/电催化重整技术在面向实际应用的升级回收过程与主要评价特征的相关性分析。

表 2 不同催化剂下的 PET 塑料电催化转化

Table 2 Electrocatalytic conversion of plastics with different catalysts

类别	催化剂	电位 (V vs. RHE)	FE/%	产物	选择性/%	稳定性	参考文献
C ₂₊	CoNi _{0.25} P	1.70	91	二甲酸钾、对苯二甲酸	>80	在 1.7 V vs. RHE 电压下, 持续运行 39 h, 电流密度保持约为 350 mA·cm ⁻²	[48]
	Au/Ni(OH) ₂	1.15	96	乳酸、乙醇酸	77、91	在 1.4 V 电压下电催化生成乳酸, 多次循环后, 绝对电流保持约 6.5 A; 对于 GA, 多次循环后, 绝对电流保持约 4.7 A	[49]
	Pd-Ni(OH) ₂ /NF	1.15	86	乙醇酸	92	连续运行 50 h 后, 在 1.2 V 电压下, 电流密度保持为约 100 mA·cm ⁻² 且具有 >200 h 的长期稳定性	[50]
	Pd/Ni	0.70	93	碳酸盐	95	经过 4 次循环后, 仍保持初始电流密度的 97%	[52]
	NiCo ₂ O ₄	1.55	90	甲酸	>90	当电池电压低于 2.0 V 时, FE 仍能保持在 85% 左右	[56]
	Pd-CuCo ₂ O ₄	0.90	90	乙醇酸	93	在 1.6 A 电流下可稳定运行超 100 h	[54]
C ₁	CuO	1.50	90	甲酸	90	在较高的电池电压下, 电流密度稳定在约 24 mA·cm ⁻² 相当于在 120 h 的测试中, 阴极 H ₂ 产率为 14.7 μmol·min ⁻¹ , 阳极 FA 产率为 6.50 μmol·min ⁻¹	[55]
	Ni/CoP	1.30	96	甲酸	96	可持续 12 h 电解且在不同电压下 FE 变化较小	[57]
其他	WO ₃	2.0	43	甲酰胺	61	在连续运行 12 h 后, 甲酰胺的转化率基本保持不变	[53]

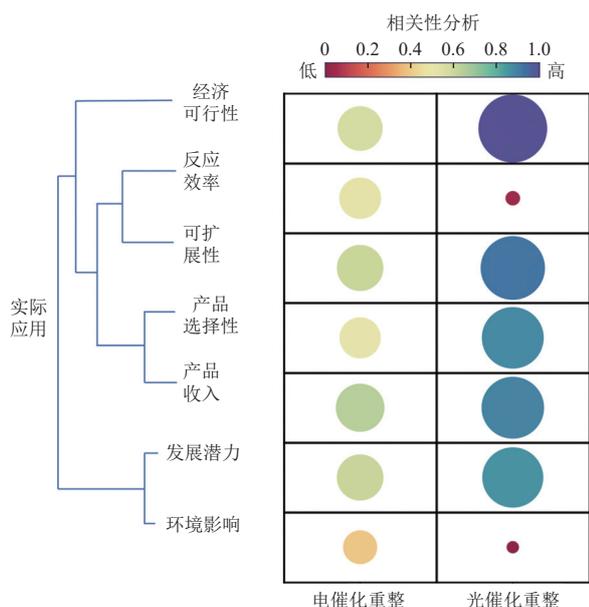


图 9 面向实际应用的升级回收过程与主要评价特征的相关性分析^[17]

Fig. 9 Correlation analysis between upcycling processes and main evaluation characteristics towards practical application^[17]

3 总结与展望

本文主要总结了近年来光/电催化重整技术在废弃塑料资源化利用方面的研究进展,指出通过化学升级回收策略将废弃塑料转化为高价值化工产品(如绿色燃料和化学品),为解决白色污染问题和实现循环化工提供了一条有效的技术途径。然而,这些新型的重整技术仍处于起步阶段,更多的还是作为一种具有前瞻性的研究和技术储备。目前,光/电催化重整技术主要面临反应效率、经济可行性和产品选择性等方面的挑战。未来废弃塑料升级回收领域的研究重点主要集中在以下几个方面。

(1)实现更温和的反应条件和更高的催化效率,如光催化重整过程需要使用强碱对塑料进行预处理,从而限制其规模化应用;而在电催化过程中,在较低外加偏置电压下实现高效解聚塑料,是降低反应成本和促进大规模技术推广的关键。

(2)提高塑料重整的选择性:提高塑料转化的选择性是增加光/电催化技术经济可行性的关键,特别是在生产高价值产品的情况下。这也是当前研究的热点和难点;针对目标产物,可结合实验手段和理论计算,进行具有高活性、高选择性催化剂的设计和制备,并充分探究施加电流(电位)对反

应活性和目标产物选择性的影响,以获得最优运行条件。

(3)阐明塑料重整的反应机制:深入研究塑料重整的机理对于设计和优化重整系统至关重要,原位傅里叶变换红外光谱和拉曼光谱等技术可用于探究反应物、中间产物和单体产物在催化剂表面的吸附和解吸过程,从而探明催化剂表面在反应过程中的动态行为;借助理论计算可模拟反应过程的演变,建立反应路径。

(4)新型塑料重整耦合策略:多个耦合反应的协同作用,有利于提高高价值产品的生成效率或产量,如电催化重整塑料(阳极反应)和水还原制 H_2 、 CO_2 还原、生物质转化等阴极反应耦合,光催化重整与氮固定、金属回收、有机合成反应耦合。

参考文献 (References):

- [1] JEHANNO C, ALTY J W, ROOSEN M, et al. Critical advances and future opportunities in upcycling commodity polymers[J]. *Nature*, 2022, 603(7903): 803-814.
- [2] MACLEOD M, ARP H P H, TEKMAN M B, et al. The global threat from plastic pollution[J]. *Science*, 2021, 373(6550): 61-65.
- [3] STUBBINS A, LAW K L, MUÑOZ S E, et al. Plastics in the Earth system[J]. *Science*, 2021, 373(6550): 51-55.
- [4] KIENDREBEOGO M, KARIMI ESTAHBANATI M R, KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH A, et al. Treatment of microplastics in water by anodic oxidation: A case study for polystyrene[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 269: 116168.
- [5] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. *Science Advances*, 2017, 3(7): e170078.
- [6] CÓZAR A, ECHEVARRÍA F, GONZÁLEZ GORDILLO J I, et al. Plastic debris in the open ocean[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2014, 111(28): 10239-10244.
- [7] 丁子恒, 曹冲, 陈蕾, 等. 人工湿地对微/纳米塑料的去除特性及其生态响应研究进展 [J/OL]. *环境科学*, 2024: 1-23[2024-11-20]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202406192>
DING Ziheng, CAO Chong, CHEN Lei, et al. Research process on the removal characteristics and ecological response of constructed wetlands to microplastics/nanoplastics[J/OL]. *Environmental Science*, 2024: 1-23[2024-11-20]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202406192>.
- [8] KIM S, KONG D, ZHENG Xiaolin, et al. Upcycling plastic wastes into value-added products via electrocatalysis and photoelectrocatalysis[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 91: 522-541.
- [9] SAJWAN D, SHARMA A, SHARMA M, et al. Upcycling of plastic waste using photo-, electro-, and photoelec-

- trocatalytic approaches: A way toward circular economy[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(7): 4865-4926.
- [10] BHATTACHARJEE S, LINLEY S, REISNER E. Solar reforming as an emerging technology for circular chemical industries[J]. *Nature Reviews Chemistry*, 2024, 8(2): 87-105.
- [11] NGUYEN T K A, TRẦN PHÚ T, DAIYAN R, et al. From plastic waste to green hydrogen and valuable chemicals using sunlight and water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(32): e202401746.
- [12] KARIMI ESTAHBANATI D M R, KONG D X Y, ALI ESLAMI D, et al. Current developments in the chemical upcycling of waste plastics using alternative energy sources[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(19): 4152-4166.
- [13] ZHANG Yi, QI Mingyu, TANG Zirong, et al. Photoredox-catalyzed plastic waste conversion: Nonselective degradation versus selective synthesis[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(6): 3575-3590.
- [14] TOFA T S, KUNJALI K L, PAUL S, et al. Visible light photocatalytic degradation of microplastic residues with zinc oxide nanorods[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, 17(3): 1341-1346.
- [15] XIE Mingzheng, FU Xuedong, JING Liqiang, et al. Long-lived, visible-light-excited charge carriers of TiO₂/BiVO₄ nanocomposites and their unexpected photoactivity for water splitting[J]. *Advanced Energy Materials*, 2014, 4(5): 1300995.
- [16] JING Liqiang, ZHOU Wei, TIAN Guohui, et al. Surface tuning for oxide-based nanomaterials as efficient photocatalysts[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(24): 9509.
- [17] YUE Shuai, WANG Pengfei, YU Bingnan, et al. From plastic waste to treasure: Selective upcycling through catalytic technologies[J]. *Advanced Energy Materials*, 2023, 13(41): 2302008.
- [18] XIONG Lunqiao, TANG Junwang. Strategies and challenges on selectivity of photocatalytic oxidation of organic substances[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(8): 2003216.
- [19] ZHANG Dongpeng, WANG Pengfei, WANG Junhui, et al. Tailoring of electronic and surface structures boosts exciton-triggering photocatalysis for singlet oxygen generation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(48): e2114729118.
- [20] WANG Yuying, LIU Yancen, SUN Hongwei, et al. Type I photodynamic therapy by organic-inorganic hybrid materials: From strategies to applications[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 395: 46-62.
- [21] ZHU Shasha, WANG Dunwei. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(23): 1700841.
- [22] KAWAI T, SAKATA T. Photocatalytic hydrogen production from water by the decomposition of poly-vinylchloride, protein, algae, dead insects, and excrement[J]. *Chemistry Letters*, 1981, 10(1): 81-84.
- [23] UEKERT T, KUEHNEL M F, WAKERLEY D W, et al. Plastic waste as a feedstock for solar-driven H₂ generation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(10): 2853-2857.
- [24] UEKERT T, KASAP H, REISNER E. Photoreforming of nonrecyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15201-15210.
- [25] XU Jiaqi, JIAO Xingchen, ZHENG Kai, et al. Plastics-to-syngas photocatalysed by Co-Ga₂O₃ nanosheets[J]. *National Science Review*, 2022, 9(9): nwac011.
- [26] WANG Changlong, HAN Honggui, WU Yufeng, et al. Nanocatalyzed upcycling of the plastic wastes for a circular economy[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 458: 214422.
- [27] ZHANG Shuai, LI Haobo, WANG Lei, et al. Boosted photoreforming of plastic waste *via* defect-rich NiPS₃ nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(11): 6410-6419.
- [28] JIAO Xingchen, ZHENG Kai, CHEN Qingxia, et al. Photocatalytic conversion of waste plastics into C₂ fuels under simulated natural environment conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(36): 15497-15501.
- [29] SU Kaiyi, LIU Huifang, ZHANG Chaofeng, et al. Photocatalytic conversion of waste plastics to low carbon number organic products[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2022, 43(3): 589-594.
- [30] OH S, STACHE E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene *via* catalyst-controlled photooxidation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(13): 5745-5749.
- [31] WILLIAMSON J B, LEWIS S E, JOHNSON R R, et al. C-H functionalization of commodity polymers[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(26): 8654-8668.
- [32] LEWIS S E, WILHELMY B E, LEIBFARTH F A. Upcycling aromatic polymers through C-H fluoroalkylation[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(25): 6270-6277.
- [33] LEE W H, LEE C W, CHA G D, et al. Floatable photocatalytic hydrogel nanocomposites for large-scale solar hydrogen production[J]. *Nature Nanotechnology*, 2023, 18(7): 754-762.
- [34] BHATTACHARJEE S, RAHAMAN M, ANDREI V, et al. Photoelectrochemical CO₂-to-fuel conversion with simultaneous plastic reforming[J]. *Nature Synthesis*, 2023, 2(2): 182-192.
- [35] TOE C Y, TSOUNIS C, ZHANG Jiajun, et al. Advancing photoreforming of organics: Highlights on photocatalyst and

- system designs for selective oxidation reactions[J]. *Energy & Environmental Science*, 2021, 14(3): 1140-1175.
- [36] DU Mengmeng, ZHANG Yu, KANG Sailei, et al. Trash to treasure: Photoreforming of plastic waste into commodity chemicals and hydrogen over MoS₂-tipped CdS nanorods[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(20): 12823-12832.
- [37] YE P J, CHEN Yiping, GAO P C, et al. Sustainable conversion of microplastics to methane with ultrahigh selectivity by a biotic–abiotic hybrid photocatalytic system[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(52): e202213244.
- [38] XU Shuoyu, LIU Shuxin, Song Wangze, et al. Metal-free upcycling of plastic waste: photo-induced oxidative degradation of polystyrene in air[J]. *Green Chemistry*, 2024, 26: 1363-1369.
- [39] CHO J, KIM B, KWON T, et al. Electrocatalytic upcycling of plastic waste[J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(21): 8444-8458.
- [40] FAGNANI D E, KIM D, CAMARERO S I, et al. Using waste poly(vinyl chloride) to synthesize chloroarenes by plasticizer-mediated electro(de)chlorination[J]. *Nature Chemistry*, 2023, 15(2): 222-229.
- [41] CHEN Dexin, DING Yunxuan, CAO Xing, et al. Highly efficient biomass upgrading by a Ni–Cu electrocatalyst featuring passivation of water oxidation activity[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2023, 62: e202309478.
- [42] HE Meng, LI Rui, CHENG Chuanqi, et al. Microenvironment regulation breaks the Faradaic efficiency-current density trade-off for electrocatalytic deuteration using D₂O[J]. *Nature Communications*, 2024, 15: 5231.
- [43] TANG D C, ZHENG D Y, JARONIEC P M, et al. Electrocatalytic refinery for sustainable production of fuels and chemicals[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(36): 19572-19590.
- [44] ANAND R, NISSIMAGOUDAR A S, UMER M, et al. Late transition metal doped MXenes showing superb bifunctional electrocatalytic activities for water splitting *via* distinctive mechanistic pathways[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(48): 2102388.
- [45] TRAN PHU T, DAIYAN R, TA X M C, et al. From stochastic self-assembly of nanoparticles to nanostructured (photo) electrocatalysts for renewable power-to-X applications *via* scalable flame synthesis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(13): 2110020.
- [46] LING Tao, JARONIEC M, QIAO Shizhang. Recent progress in engineering the atomic and electronic structure of electrocatalysts *via* cation exchange reactions[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(46): 2001866.
- [47] ZHANG Qiang, YU Jihong, CORMA A. Applications of zeolites to C₁ chemistry: Recent advances, challenges, and opportunities[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(44): 2002927.
- [48] ZHOU Hua, REN Yue, LI Zhenhua, et al. Electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate to commodity chemicals and H₂ fuel[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 4679.
- [49] YAN Yifan, ZHOU Hua, XU Simin, et al. Electrocatalytic upcycling of biomass and plastic wastes to biodegradable polymer monomers and hydrogen fuel at high current densities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2023, 145(11): 6144-6155.
- [50] LIU Fulai, GAO Xutao, SHI Rui, et al. Concerted and selective electrooxidation of polyethylene-terephthalate-derived alcohol to glycolic acid at an industry-level current density over a Pd–Ni(OH)₂ catalyst[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(11): e202300094.
- [51] KIM J, JANG J, HILBERATH T, et al. Photoelectrocatalytic biosynthesis fuelled by microplastics[J]. *Nature Synthesis*, 2022, 1(10): 776-786.
- [52] SHI Rui, LIU Kesheng, LIU Fulai, et al. Electrocatalytic reforming of waste plastics into high value-added chemicals and hydrogen fuel[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(94): 12595-12598.
- [53] SHI Qiuji, TANG W, KONG Kejian, et al. Electrocatalytic upgrading of plastic and biomass-derived polyols to formamide under ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(33): e202407580.
- [54] LIU Kesheng, GAO Xutao, LIU Chuxuan, et al. Energy-saving hydrogen production by seawater splitting coupled with PET plastic upcycling[J]. *Advanced Energy Materials*, 2024, 14(17): 2304065.
- [55] ZHANG Ting, LI Xin, WANG Jianying, et al. Photovoltaic-driven electrocatalytic upcycling poly(ethylene terephthalate) plastic waste coupled with hydrogen generation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 450: 131054.
- [56] WANG Jianying, LI Xin, WANG Maolin, et al. Electrocatalytic valorization of poly(ethylene terephthalate) plastic and CO₂ for simultaneous production of formic acid[J]. *ACS Catalysis*, 20, 12(11): 6722-6728.
- [57] WANG Ning, LI Xiaofang, HU Mengke, et al. Ordered macroporous superstructure of bifunctional cobalt phosphide with heteroatomic modification for paired hydrogen production and polyethylene terephthalate plastic recycling[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121667.