

光催化技术在塑料废弃物升级回收中的研究进展

龚正雅^{1,2}, 张明³, 于志昊⁴, 熊健^{1,2}, 李易明¹, 吕学斌^{1,2,*}

(1. 西藏大学生态环境学院, 西藏拉萨 850000; 2. 西藏自治区高原环境工程与污染控制重点实验室, 西藏拉萨 850000; 3. 中国能源建设集团安徽省电力设计院, 安徽合肥 340100; 4. 天津大学环境科学与工程学院, 天津 300350)

摘要: 塑料因其成本效益、便携性、耐久性和多功能性而广为人知, 是现代生活中不可或缺的一部分。然而, 日益增加的塑料废弃物堆积正在引发全球性的污染危机。近年来, 塑料升级回收已成为应对这一危机的重要手段, 它不仅提供了可持续的解决方案来减轻环境污染, 还将塑料废弃物转化为高附加值的产品。光催化技术利用太阳能作为唯一能源驱动塑料升级回收, 有望在能量中性的条件下同时实现清洁能源储存、资源可持续性和环境修复。首先简要回顾了光催化技术在塑料转化中的发展历程。其次分析了塑料的光催化降解及在非均相和均相条件下的光催化升级回收机理; 从机理角度出发, 重点讨论了在两种相态下应用光催化技术升级回收塑料废弃物的最新研究进展。最后, 结合催化体系的合理设计和优化、机理探究、塑料升级回收的实际应用及光催化技术的耦合等方面, 探讨了塑料光催化升级回收面临的挑战和机遇。期望为推动光催化技术在塑料升级回收的工业化应用, 开发更绿色、经济和可持续的塑料升级回收技术提供一定的见解和参考。

关键词: 塑料废弃物; 升级回收; 增值产品; 非均相光催化; 均相光催化

中图分类号: X705

文献标识码: A

Research progress of photocatalytic technology in upcycling of plastic waste

GONG Zhengya^{1,2}, ZHANG Ming³, YU Zhihao⁴, XIONG Jian^{1,2}, LI Yiming¹, LYU Xuebin^{1,2,*}

(1. School of Ecology and Environment, Tibet University, Lhasa 850000, China; 2. Key Laboratory of Environmental Engineering and Pollution Control on the Plateau of Tibet Autonomous Region, Lhasa 850000, China; 3. China Energy Engineering Group Anhui Electric Power Design Institute Co., Ltd., Hefei 340100, China; 4. School of Environmental Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: Plastics have become an indispensable component of modern society, with the unparalleled merits of cost-effectiveness, portability, durability, and versatility. However, the escalating accumulation of plastic waste is exacerbating a global pollution crisis. In recent years, upcycling plastics has emerged as a crucial strategy to address this crisis, not only offering a sustainable solution to mitigate environmental pollution but also converting plastic waste into high-value-added products. Photocatalytic technology, harnessing solar energy as the sole energy source to drive the upcycling of plastics, holds promise for clean energy storage, simultaneous resource sustainability, and environmental remediation under energy-neutral conditions. This paper provides a concise overview of the history of photocatalysis for plastic conversion, analyzes the mechanism of the photocatalytic degradation of plastics as well as the photocatalytic upcycling in both heterogeneous and homogeneous phases. Then, it focuses on the recent progress in applying photocatalysis to upcycle plastic wastes in two phases through different pathways. Finally, the challenges and opportunities of plastic photocatalytic upcycling are dis-

收稿日期: 2024-06-14

修回日期: 2024-08-07

DOI: 10.20078/j.eep.20240807

基金项目: 西藏大学中央支持地方高校财政项目(2023年1号, 2024年1号); 2023年西藏自治区科技计划重点研发计划项目(XZ202301ZY0020G)

作者简介: 龚正雅(1991—), 女, 甘肃兰州人, 博士研究生, 主要研究方向为有机固废资源增值转化。E-mail: 18359198750@163.com

通讯作者: 吕学斌(1980—), 男, 河北衡水人, 教授, 主要研究方向为有机固废处理处置与资源化与生物质能源开发。E-mail: xbltju@tju.edu.cn

cussed in terms of the rational design and optimization of the catalytic system, mechanistic investigation, practical application, and the coupling of photocatalysis. It aims to offer insights and references to promote the industrial application of photocatalytic technology for plastic upcycling and to develop more eco-friendly, more cost-effective, and sustainable plastic upcycling technologies.

Keywords: Plastic waste; Upcycling; Value-added products; Heterogeneous photocatalysis; Homogeneous photocatalysis

0 引言

塑料源自希腊语“*plastikos*”,泛指适合成型并易于加工成不同形状的多种聚合物材料,包括聚乙烯(PE)、聚苯乙烯(PS)、聚丙烯(PP)、聚乳酸(PLA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚氯乙烯(PVC)和聚氨酯(PUR)等^[1-3]。塑料因其成本效益、便携性、耐久性和多功能等优点已成为全球范围内的主要商品,被广泛应用于包装、建筑、运输和电子等各种领域^[4-5]。全球塑料产量在2022年达到了4.0亿吨^[4,6],预计未来20年产量还将翻一番^[7]。截至目前,全球已累计生产了约92亿吨塑料^[8]。这些塑料中约有40%用于短期使用,大多数(>91%)未回收^[9-10]。绝大部分塑料废物因管理不善,最终进入河流和海洋^[11]。化石燃料衍生的塑料经自发降解回归自然循环可能需要几个世纪,其在自然环境中的持续堆积引发了近乎永久性的环境污染。此外,塑料会不断降解成微米级或纳米级塑料,存在于海洋、大气,甚至饮用水中^[12-15],并通过食物链转移污染至海洋生物、农作物和动物,威胁人类健康^[16-19]。据估计,在没有任何有效治理的情况下,2030年全球塑料废弃物的数量将达到4.2亿吨^[20]。理想情况下,回收利用全球所有的塑料废弃物,每年可节省近35亿桶石油的潜在能源^[21]。因此,探索绿色高效和可持续的塑料废弃物回收技术,对于缓解环境污染,实现碳循环经济目标至关重要。

目前,塑料废弃物处理技术主要有填埋、焚烧、机械回收和化学回收,如图1所示。塑料废弃物中约79%堆积在填埋场,12%被焚烧^[9]。这些传统技术尽管具有操作简单、低成本、便于处理混合废物和转化为电力等优点,但易造成土壤、地下水污染和释放有毒气体等严重的环境问题,几乎不产生附加值^[22]。机械回收通过洗涤、研磨、挤压、复合和造粒等过程对塑料进行物理重塑以便连续使用,无需在分子水平解构塑料。然而,在一系列连续步骤中,原生塑料发生断链、支化、氧化

等副反应,添加剂也会参与热诱导降解,导致再生塑料的热、物理和机械性能逐渐降低,降级为低价值产品,限制了可能的循环次数^[23]。值得关注的是,化学回收可以快速地将大量塑料废物回收为其原始单体、燃料或增值产品,从而实现塑料的闭环或升级利用^[24-25]。化学回收(溶剂解、气化和热解等)能够断裂所有类型塑料中的化学键,生成单体或其他小分子,这是其他回收技术无法达到的。然而,鉴于塑料的化学惰性,目前的化学回收技术往往需要高温、高压或腐蚀性酸、碱等苛刻的反应条件和极高的能量消耗,难以获得满意的产品收率和分布,且会产生危险废物,不具有成本和环境效益^[26-27]。

光催化技术不同于需要高能耗和苛刻反应条件的热化学途径,该技术利用清洁、丰富和可持续的太阳光作为唯一能源,在温和条件下(室温和大气压)进行反应,具有独特的化学反应活性,为塑料废物的升级回收提供了新的见解和反应途径。光所提供的空间、时间和能量精度是其他任何外部刺激无法比拟的^[28]。根据催化剂与反应物是否处于同一相态,光催化体系分为均相体系和非均相体系^[29]。简而言之,均相光催化体系中分子催化剂受可见光激发后可以转化为激发态。分子催化剂电子从最高占据分子轨道激发到最低未占据分子轨道,类似于半导体固体光催化剂中电子从价带(VB)激发到导带(CB)的过程。高能激发态光催化剂与底物相互作用,进行氢原子或电子转移生成活性中间体,进而触发选择性化学反应^[30-31]。非均相光催化则是固体催化剂吸收光子后产生电子和空穴,高能电子和空穴又分别引发还原和氧化反应的过程^[32]。均相体系通常以金属配合物和有机小分子为光催化剂,而非均相体系以半导体及其异质结构为光催化剂^[32-33]。均相光催化由于其体系构建简单、结构清晰、催化转化数高、选择性高和性能优异等优点广泛应用于有机合成^[34]、CO₂还原^[35]和光解水制氢^[36]等领域。然而,截至目前,均相催化剂的稳定性和可回

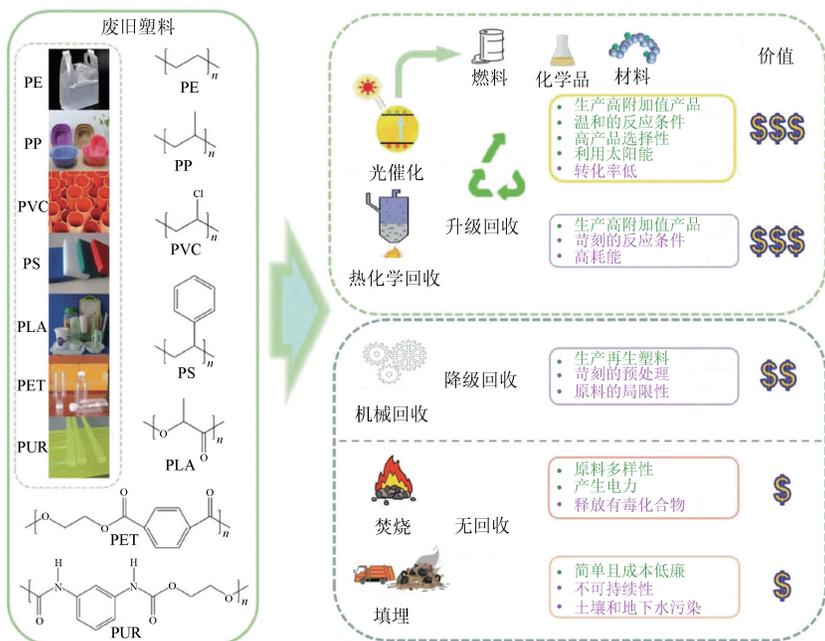


图 1 塑料废弃物处理策略^[22]

Fig. 1 Plastic waste disposal strategy^[22]

收性依然是限制其发展的重要因素^[37]。与之对应,非均相光催化剂稳定性好且具有可回收性,适用于连续的化学工业,但受限于界面传质以及半导体催化剂固有的宽带隙和快速地光生载流子复合而表现出较低的催化效率。起初,光催化作为一种低成本和环保的技术,通过不可控的自由基或非自由基途径将塑料废物降解成一系列无毒产物(丁醛、丙酮和 CO_2 等)^[38-42]。迄今为止,光催化技术已经引起了人们对选择性键断裂和理想官能团保存下精确合成的浓厚兴趣^[43-44]。塑料废弃物可以被光催化升级回收为燃料、化学品和材料,不仅为实现零塑料环境开辟了一条可持续发展的途径,还能在能量中性的情况下回收有成本竞争力的产品。光催化塑料转化已成为一个新的研究前沿。

目前,已有一些综述从催化材料、目标产物类型和反应设计等方面总结了光催化塑料转化的研究进展^[3,22,28,45-47],但关注两种相态(非均相和均相)下光催化塑料升级回收的不同转化途径的总结性研究较少。本文首先简要回顾了光催化塑料转化的历程,分析了塑料光催化降解以及非均相和均相下光催化升级回收的机理,重点讨论了在两种相态下应用光催化技术以不同途径升级回收塑料废弃物的最新研究进展,通过介绍一些代表性的研究为未来高性能光催化体系的设计提供参考。最后,展望了光催化选择性塑料升级回收的研究方向,以期促进实现零塑料废物和碳中和目标。

1 光催化塑料废弃物转化的简要回顾

自 1972 年 FUJISHIMA 等^[48]发现 TiO_2 半导体能够光催化分解水以来,半导体光催化技术引起了高度关注,并且被广泛应用于有机污染物降解、重金属离子去除、固氮、 CO_2 还原、细菌灭活和环境修复等领域^[49]。塑料可以在无催化剂的条件下直接吸收光子产生激发态,然后发生链断裂、支链交联和氧化反应^[46,50-52]。这种自发的光诱导塑料降解耗时且不利于后续的产物分离。在体系中引入光催化剂不仅可以缩短反应时间,还可以获得更好的产品选择性。在过去的几十年,人们专注于研究塑料的光催化降解并将其视为环保且可行的方法^[38-42,53-54]。例如,SHANG 等^[54]在空气中的荧光灯下利用酞菁铜敏化的 TiO_2 (TiO_2/CuPc) 实现了 PS 到 CO_2 的固相光催化转化。JIAO 等^[42]在氙灯照射下利用二维异质结构 $\text{NiO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 纳米片以 100% 的选择性将 PET 转化为 CO_2 。目前,已经发表了一些关于塑料光催化降解研究进展的综述^[11,22,55-57]。在这些报道中,OUYANG 等^[11]强调光催化降解塑料和塑料衍生化学品的最新进展,CHU 等^[22]强调塑料废弃物从光降解到光合成的光催化转化。NABI 等^[57]强调 TiO_2 在光催化降解宏观和微观塑料中的应用。然而,非选择性的空穴 (h^+) 和活性氧物种 (ROSs) 诱导的氧化具有不可控的产物分布。此外, CO_2 和中间残留

物不仅对环境有负面或未知的影响,而且不符合现行的全球零碳排放政策。同时,塑料在降解过程中被视为污染物,失去了潜在的经济价值。从可持续发展的角度出发,塑料作为一种富碳和富氢的资源被光催化技术选择性地升级回收为燃料、增值化学品和碳基功能材料,更具吸引力和经济效益。

2 光催化塑料废弃物转化的机理

塑料废弃物光催化转化可以在非均相半导体和均相溶液催化两种体系中进行。在非均相半导体光催化体系中,能带理论可以很好地解释其光催化原理。反应过程涉及3个基本步骤:1)光子吸收、电子跃迁以及高能电子-空穴对的形成;2)光生载流子的分离和迁移;3)迁移到表面的光生电子和空穴发生界面电荷转移,引发表面氧化还原反应^[47]。为了进行光催化反应,入射光子的能量必须 \geq 半导体光催化剂的带隙能。同时,光催化剂的氧化还原能力取决于其能带位置和氧化

还原电位。针对特定的氧化还原反应,光催化剂的VB比氧化半反应的电位更正,CB比还原半反应的电位更负,才能使反应发生^[55,58]。光催化反应的效率主要由吸收光子的比例(带隙)、到达表面光生载流子的份额(电荷迁移率和复合位点的存在)以及反应物与催化剂表面之间电荷迁移的效率(表面活性位点,反应的热力和动力学)3个因素影响^[59]。由此可知,反应途径随着光催化剂、反应物以及反应条件的改变而发生变化。塑料废弃物的非均相光催化转化包括3个主要途径:塑料的光催化降解、塑料的光重整和塑料向 C_n 产品($n \leq 8$)转化,如图2所示。所有途径都依赖于使用被辐照的光催化剂产生光生载流子,从而在环境温度和压力下驱动氧化还原反应。均相溶液光催化体系被用于塑料废弃物到含氧化学原料的转化,是一种基于配体到金属电荷转移(LMCT)或氢原子转移(HAT)介导的光化学过程,可能涉及的机理有自由基氧化和C—C键裂解^[26,47,60-61]。

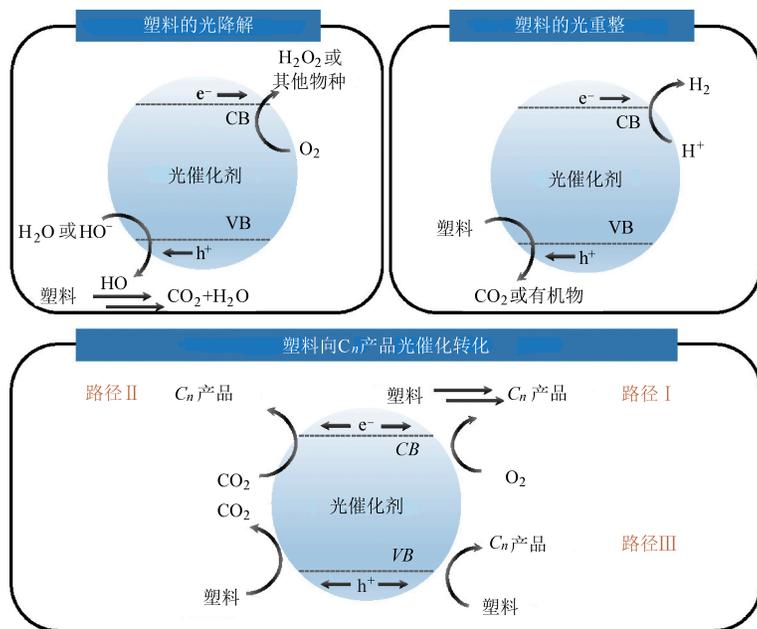


图2 在光照射下,塑料的光降解、光重整以及塑料向 C_n 产品($n \leq 8$)光催化转化的可能过程^[3]

Fig. 2 Possible processes of photodegradation, photoreforming and photocatalytic conversion of plastics to C_n products ($n \leq 8$) under light irradiation^[3]

2.1 光催化塑料降解的机理

一般而言,塑料的光催化降解通过间接自由基途径在空气或有氧条件下进行。光催化剂受到光激发后,VB处的电子跃迁至CB,在VB留下空穴。位于VB的空穴迁移至催化剂表面可以直接氧化塑料或与吸附在催化剂表面的 H_2O 或羟基($-OH$)生成羟基自由基($\cdot OH$)。CB处的光生

电子与 O_2 结合生成超氧阴离子($\cdot O_2^-$), $\cdot O_2^-$ 进一步质子化还原为 H_2O_2 , H_2O_2 解离生成更多的 $\cdot OH$ 。ROs($\cdot O_2^-$ 、 $\cdot OH$ 、 H_2O_2)在塑料的光催化降解中起重要作用^[54]。它们通过攻击相邻的聚合物链启动塑料的降解,降解过程通过ROs扩散在空间上延伸到聚合物基体中。在塑料的光催化降解过程中, $\cdot OH$ 攻击塑料分子的C—H键,

键上的 H 带走一个电子,并与 $\cdot\text{OH}$ 结合生成 H_2O 。这一过程为键上的 C 原子留下了一个电子,使其余的塑料分子成为以碳原子为中心的自由基。一旦聚合物链中引入碳中心自由基,他们会与多种 ROSs 不断发生反应,进而链断裂并产生羟基衍生物、羧基和羰基中间体^[53],最终形成 CO_2 、 H_2O 和其他中间体^[56]。ROSs 的非选择性通常会导致降解过程产生微塑料、纳米塑料、小有机碎片和矿化产物的混合物。已有文献对塑料光催化降解的机理进行了详细的阐述与总结^[11,55-57,62]。

2.2 非均相光催化塑料升级回收的机理

塑料的非均相光催化升级回收大致分为塑料的光重整和塑料向 C_n 产品 ($n \leq 8$) 转化 2 种途径,如图 2 所示。在缺氧条件下,塑料升级回收过程遵循光重整的反应途径。从机理的角度分析,塑料光重整反应中光生电荷载流子的消耗路径与使用有机牺牲剂的光催化分解水制氢反应类似。在分解水制氢反应中,光生空穴参与水或有机牺牲剂的氧化(即析氧反应(OER)),而光生电子参与质子还原(即析氢反应(HER))^[63]。同样地,塑料光重整过程中光催化剂受到光激发后,VB 电子跃迁至 CB,还原质子形成 H_2 。VB 上留下的空穴通过空穴转移直接氧化塑料,或者通过空穴与 H_2O 反应生成的 $\cdot\text{OH}$ 间接氧化塑料。如前所述,非均相光催化反应的途径受到光催化剂、反应条件以及反应物等多种因素的影响。例如:1) TiO_2 和 ZnO 等光催化剂相比于 $\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ 氧化还原电对 (+ 2.27 V vs. RHE) 具有更高的 VB 位置,可以按照间接途径进行反应,而在光氧化能力不足的光催化剂(CdS 和 MoS_2) 上可能发生直接途径;2) 通过使用惰性载气(Ar 和 N_2) 降低 O_2 浓度,减少与 HER 竞争光生电子的副反应从而获得更高的 H_2 产率,同时有助于防止发生不必要的氧化反应,保持光催化的稳定性和有效性;3) 利用塑料氧化相对于水氧化的热力学优势,将水分解氧化半反应的反应物替代为塑料,有助于降低总体反应的能量需求^[22,44]。理论上,OER 的热力学要求 1.23 eV 的带隙能(相对于标准氢电极(NHE)),而缓慢的水氧化由于过电势的存在,需要更多的能量(1.6 eV)驱动水分解反应。57% 的太阳光子由于能量小于 1.6 eV 不能用于水分解制氢。因而,塑料氧化和 HER 耦合允许可见光和红外范围的低能量光子驱动反应,拓宽了可利用的光子能量范围。此外,塑料作为有机牺牲剂能够快速清除空

穴,减少光生电子-空穴对复合,进一步促进还原半反应中 H_2 的析出,反应更具有动力学优势。

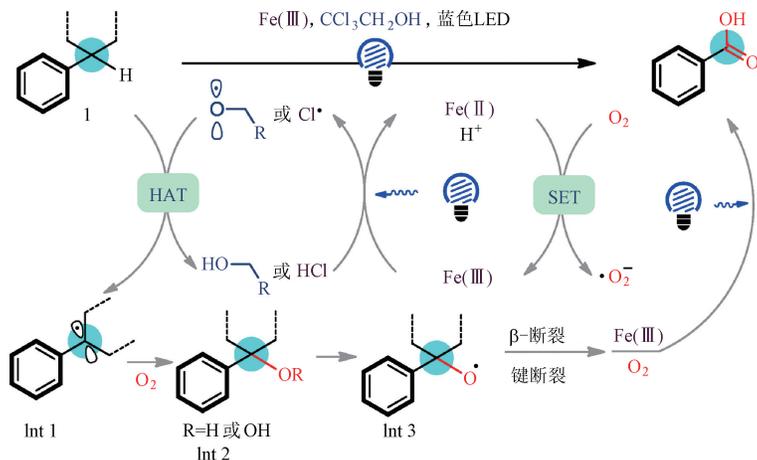
塑料向 C_n 产品 ($n \leq 8$) 光催化转化是塑料升级回收的另一种途径,即获得和量化有机化合物。在塑料转化过程中, C_n 产品可能来自 3 条路径。在路径 I 中,光在有氧条件下激发催化剂的高反应性能能够选择性断裂 C—C 键,由此生成的碳中心烷基自由基和 ROSs 对塑料选择性氧化生成 C_n 产品起着关键作用^[64-65]。这一路径挑战在于实现塑料中 C—C 键选择性裂解的同时抑制产物的完全氧化。在路径 II 中,塑料通过设计的两步策略在相同光催化剂上得到 C_n 产品:一是塑料通过光氧化 C—C 键裂解降解为 CO_2 ;二是产物 CO_2 通过光诱导 C—C 键偶联还原为 C_n 产品^[66]。设计和制备多功能光催化剂是实现此路径的关键。在路径 III 中,塑料在 VB 处被直接氧化生成 C_n 产品^[67-68]。此路径的挑战是调控氧化半反应的选择性来改进体系,生成单组分高价值 C_n 产品。综上所述,非均相体系中塑料底物一方面直接与光生电子-空穴对相互作用发生氧化还原反应,另一方面间接通过光生电子-空穴对与吸附在催化剂表面的 H_2O 和 O_2 生成的 ROSs 反应。ROSs 间接反应因具有扩散优势比直接反应更容易发生。非均相体系一般通过合理设计催化剂(选择适当带隙和合适能带的光催化剂、改变催化剂粒径和晶型、掺杂和构建异质结等)以及调整外部反应条件(温度、溶剂和气氛)等优化策略使塑料升级回收具有理想的活性和选择性。

2.3 均相光催化塑料升级回收的机理

不同于非均相光催化体系,均相光催化体系在塑料升级回收中的应用较少。目前,大部分研究工作集中于 PS 的升级回收^[69-71]。在这些报道中,涉及的机理包括利用均相催化剂和 O_2 作为末端氧化剂来光驱动氢原子转移(HAT)和自由基选择性地 C—C 键断裂,如图 3 所示。大致过程如下:均相催化剂被光激发后发生光诱导 LMCT,光激发的催化剂通过 HAT 直接从底物的 C—H 键中获取 H 原子(或者诱导形成 ROSs 与 C—H 键反应)生成苯甲基自由基(Int 1),随后被 O_2 氧化剂捕获后形成 C—O 键(Int 2),C—O 键由下一个 HAT 和 O 转移形成 C—O \cdot (Int 3),C—O \cdot 发生 β 断裂或 α 键断裂形成较短的链,最后生成小分子产物。例如,有文献报道单线态氧($^1\text{O}_2$)在催化剂和 PS 相互作用形成的均相体系中是重要的中

间体,可以选择性地从 PS 中的叔 C—H 键中提取 H,随后引发 C—C 主链的裂解^[71]。值得注意的是,这种自由基断键过程不仅存在于均相体系,在一些非均相体系中同样观察到活性自由基和类似

的过程^[65]。均相体系下的反应相比非均相体系不够稳定,反应中自由基的活性易受到光源、温度、气氛、溶剂和酸、碱性等因素的影响^[47]。



注:SET为单电子转移过程。

图3 在可见光下,均相体系中 PS 光催化升级回收为苯甲酸的机理^[69]

Fig. 3 Mechanism of photocatalytic upgrading and recycling of PS to benzoic acid in a homogeneous system under visible light^[69]

3 光催化塑料升级回收的研究进展

在过去的几十年中,塑料光催化降解为 CO₂ 和 H₂O 被广泛报道^[55]。研究人员采用了不同的策略(控制催化剂晶粒尺寸^[72],掺杂^[73-74],半导体复合^[42]等)最大限度地提高催化剂的效率。这些光催化降解方法尽管能够在温和条件下将塑料非选择性地降解为 CO₂、H₂O 和其他小分子等无毒产物,但是没有考虑产物的经济性。与光催化降解不同,塑料的光催化升级回收强调塑料废物作为错位的碳氢化合物资源可以用于选择性地生成高附加值的产品,有显著的经济优势,符合绿色化学和可持续发展的理念,是最有前途的塑料废弃物管理方法之一。鉴于上述的机理部分,本节将从非均相体系下塑料的光重整和塑料向 C_n 产品 (n ≤ 8) 转化以及均相体系下自由基选择性断键三个方向讨论塑料光催化升级回收的研究进展。近期关于塑料废弃物光催化升级回收的代表性工作列于表 1。

3.1 非均相光催化塑料升级回收的研究进展

3.1.1 塑料光重整的研究进展

塑料的光重整利用塑料代替析氧反应物并且利用质子还原,同时生产有价值的化学品和 H₂,为塑料的光催化升级回收提供了新途径。1981年,KAWAI 等^[75]首次使用塑料光重整产生 H₂。

当氙灯照射在 Pt/TiO₂ 光催化剂上,PVC 在室温水分解产生 H₂,并且通过用重水(D₂O)代替 H₂O 的实验证明了 H₂ 来自水的还原而不是来自底物的脱氢。近年来,UEKERT 等^[67]设计了一种使用廉价的 CdS/CdO_x 量子点在碱性水溶液中对 3 种常用的聚合物(PLA、PET、PUR)和 PET 水瓶进行有效光重整的催化系统。该催化系统在室温常压下产生 H₂ 的同时将废弃聚合物转化为有机产物,并首次提出了可见光驱动和无贵金属催化剂的塑料光催化重整。尽管初始活性较高,但是所有聚合物的总转化率仍然低于 40%。作者认为聚合物的不完全矿化降低了 H₂ 的产量,但是可以防止温室气体的排放并允许高价值产品在溶液中有益地积累。考虑到金属 Cd 的毒性,UEKERT 等^[68]进一步改进催化剂体系,使用廉价且无毒的 CN_x/Ni₂P 光催化剂在碱性水溶液中成功地将 PET 和 PLA 重整为 H₂ 和多种有机化学品。该体系不仅实现了对现实生活中不可回收废弃物的重整,还将实验规模从 2 mL 升级到 120 mL,证实了该体系的实际适用性。与 Ni₂P 纳米颗粒均匀分布在 CN_x 上的构型相比,2D/2D 异质结构通过多个 2D 纳米材料在垂直或横向上的耦合建立了强界面接触,具有最显著的界面接触面积,很大程度上促进界面电荷转移^[76]。基于此,LI 等^[77]开发了一种具有均匀的 2D/2D 结构的 MoS₂/Cd_xZn_{1-x}S 异质结

光催化剂用于 PET 和水中重整生成 H₂。DU 等^[78]利用 MoS₂/CdS 光催化剂实现了从 PET、PLA 到 PE 的光重整产 H₂和化学品。HAN 等^[79]提出了使用碳化聚合物点-石墨氮化碳(CPDs-CN)光催化剂将 PET 重整为 H₂和乙醇酸、乙醇醛和乙醇等高价化学品。EDIRISOORIYA 等^[80]合成了在紫外和可见光下碱性水溶液中有效光重整 PET 生产 H₂的 TiO₂和 ZnO 基纳米复合光催化剂。LIU 等^[81]利用 Ni₂P/ZnIn₂S₄光催化剂将聚酯塑料光重整为 H₂和丙酮酸等高附加值化学品。

如前所述,越来越多的研究工作致力于合成高催化活性、高选择性和低成本的光重整催化剂。然而,这一领域在实际应用中仍面临一些挑战:1) 一般情况下,塑料由于其化学惰性本身不溶于水溶液,因此很难与光催化剂有效接触。为了促进塑料底物的溶解性,光反应之前必须进行高腐蚀性的碱性预处理。极性塑料在碱性条件下容易水解成单体,进而参与光重整反应。然而碱性预水解不仅增加了产品的成本和分离难度,而且引发的醇醛缩合等副反应导致产品选择性差^[61];2) 仅适用于含有酯基的极性聚合物,对非极性的聚烯烃的光重整仍然具有挑战性;3) 氧化半反应通常产生 CO₂和有机物的混合物,对单一高价值产物

的选择性差;4) 受塑料底物转化不完全、转化率低和复杂液体产物的限制,很难大规模实际应用。LI 等^[82]针对苛刻的碱性预处理问题开发了在双核锌催化剂上通过分子内水解机制将 PET 转化为甲酸和 H₂的化学解聚和光重整串联工艺。尽管该工艺相比于相应的强碱预处理系统,产率高出近 5 倍,但光催化性能仍然不足以满足工业化。

3.1.2 塑料向 C_n 产品 (n ≤ 8) 转化的研究进展

塑料向 C_n 产品 (n ≤ 8) 转化一般有 3 条路径,如图 2 所示。在路径 I 中,C_n 产品可能通过有氧条件下对塑料进行选择性氧化而获得。反应过程中的关键是选择性的 C—C 键裂解。XING 等^[64]设计了一种自组装钼-取代磷钼酸团簇/g-C₃N₄ 纳米片 (VPOM/CNNS) 在氙灯照射下乙腈溶剂中将聚烯烃 (PE、PP、PVC) 氧化生成甲酸。作者还利用 VPOM/CNNS 将现实生活中的 PE 袋、PVC 保鲜膜和 PP 外科口罩转化为甲酸。有氧条件下,反应涉及的机理有光驱动的 LMCT、烷基自由基生成和 ROSs 参与的 C—C 键断裂。该项工作强调了 Z 型异质结作为塑料废物光驱动升级回收的不寻常工具的潜力。在这之后,QIN 等^[83]制备出 ZnO/U_iO₆₆-NH₂ 异质结光催化剂,在氙灯照射下水溶液中将 PLA 和 PVC 转化为甲酸。为了解决塑料

表 1 光催化技术在塑料升级回收中的催化性能总结

Table 1 Summary of catalytic performance of photocatalytic technology in upcycling of plastics

催化剂	塑料类型	催化机理	光源	温度/℃	气氛	气压/bar	溶剂	主要产物	产品收率/%
CdS/CdO _x ^[67]	PLA、PET、PUR	非均相光催化	模拟太阳光	25	N ₂	1	NaOH 水溶液	H ₂	38.8(PLA)、 16.6(PET)、 22.5(PUR)
CN _x /Ni ₂ P ^[68]	PET、PLA	非均相光催化	模拟太阳光	25	N ₂	1	KOH 水溶液	H ₂	24.5(PET)、 6.7(PLA)
VPOM/CNNS ^[64]	PE、PP、PVC	非均相光催化	氙灯	25	O ₂	1	乙腈	甲酸	0.6(PE)、 0.6(PP)、 2.6(PVC)
CDs/Zr-MOF ^[84]	PVC	非均相光催化	氙灯	25	空气	1	水	乙酸	14
Nb ₂ O ₅ ^[66]	PE、PP、PVC	非均相光催化	氙灯	25	空气	1	水	乙酸、CO ₂	—
Co-Ga ₂ O ₃ ^[85]	PE、PP、PET	非均相光催化	模拟太阳光	25	空气	1	水	CO、H ₂ 、CO ₂	—
FeCl ₃ +CCl ₃ CH ₂ OH ^[69]	PS	均相光催化	390 nm LED	25	O ₂	1	丙酮	苯甲酸	67.0
FeCl ₂ ^[70]	PS	均相光催化	400 nm LED	25	O ₂	1	二氯甲烷、乙腈	苯甲酸	65.0
FeCl ₃ ^[86]	PS	均相光催化	白光 LED	25	环境气流	—	丙酮	苯甲酸	11.3
pTsOH · H ₂ O ^[71]	PS	均相光催化	405 nm LED	25	O ₂	1	苯、乙腈	甲酸、 苯甲酸	67.0(甲酸)、 50.0(苯甲酸)
茚酮, H ₂ SO ₄ ^[87]	PS	均相光催化	蓝色 LED	50	O ₂	1	乙酸乙酯	苯甲酸	30

注:产品收率=塑料转化率×所有检测产品中主要产品的选择性。

氧化动力学缓慢的问题, QIN 等^[84]在后续的工作中开发了新型碳纳米点与金属有机骨架相结合的 CDs/Zr-MOF 光催化剂, 用于 PVC 的光催化升级回收。温和热解策略制备的 CDs/Zr-MOF 由于保留了丰富的活性位点和空隙, 实现了高效的传质。CDs 作为电子阱中心能够提高载流子分离率。反应过程如下: C—Cl 键优先被 CDs/Zr-MOF 产生的活性自由基裂解; 在 CDs 和 Zr-MOF 的协同作用下, PVC 碳链伴随着长链聚合物被氧化成含氧基团的有机片段逐渐断裂; 有机碎片转化为高附加值化学品。路径 I 中涉及的塑料选择性氧化生成 C_n 产品是一种独特的方法, 目前受限于极低的产物生成率难以实际应用。

在路径 II 中, 塑料通过设计的连续光诱导 C—C 键断裂和偶联两步路径转化为 C_n 产品。JIAO 等^[66]开发了一种双功能 Nb_2O_5 光催化剂, 并将其应用于 PE、PP 和 PVC 的光催化光转化。在模拟自然环境下, 塑料废弃物(一次性使用的袋子、食品容器、食品包装膜)可以在纯水中, 不使用牺牲剂的情况下被光降解为 CO_2 , 随后 CO_2 光还原形成 C_2 燃料。实验结果证明, O_2 和 $\cdot OH$ 引发了 PE 中 C—C 键氧化, CH_3COOH 来源于 $\cdot COOH$ 中间体的 C—C 键偶联。 Nb_2O_5 具有合适的能带结构为 PE 的光氧化提供 $\cdot OH$ 和 $\cdot O_2^-$, 并且为 CO_2 的光还原提供电子。该反应在空气气氛下具有较高的光降解效率, 但是 CO_2 还原偶联生成 C_2 的速率有限, 仅为 CO_2 生成速率的 1% 左右。在后续工作中, XU 等^[85]实现了在环境温度和压力下利用 Co-Ga₂O₃ 纳米片光催化剂将塑料在纯水中转化为合成气(CO 和 H₂)。实验证明 H₂O 被光还原成 H₂, 而 PE、PP 和 PET 被光降解为 CO_2 , CO_2 进一步选择性地光还原成 CO。深入研究表明, 合成气的生产效率主要取决于 CO_2 还原过程。然而, 大部分塑料氧化生成的 CO_2 (约占总碳的 2/3) 没有转化为 CO。尽管路径 II 涉及的工艺效率受限于平台分子(CO_2) 还原的活性, 但是这种在同一催化剂上实现氧化和还原的策略可以为设计级联反应和串联催化工艺带来新的启发。

在路径 III 中, C_n 产品来自无氧条件下塑料在价带处光生空穴的氧化。典型的例子是 UEKERT 等^[68]利用 CN_x/Ni_2P 光催化剂在碱性水溶液条件下重整 PET 和 PLA 为 H₂ 和各种有机化学品。相比于传统的水重整, 作者验证了 CN_x 上光生空穴的氧化性不足以生成 $\cdot OH$, 氧化半反应是通过

CN_x 与基底之间的直接空穴转移进行的。反应过程中, PET 碱性水解为对苯二甲酸酯(TPA) 和乙二醇(EG), 其中 TPA 后续没有被氧化, EG 被氧化为甲酸盐、乙二醛、乙醇酸盐和乙酸盐。此外, PLA 水解为乳酸盐, 之后被氧化为 CO_3^{2-} 、少量甲酸盐和乙酸盐。由此可知, 氧化反应中有机物的积累导致塑料不能完全转化为 H₂, 但允许提取其他有机化学品。为了更好的利用路径 III 将塑料转化为 C_n 产品, 未来需要开发出理想的选择性氧化助催化剂, 以调整氧化半反应的选择性来获得单组份的高值化学品。此外, 芳香族化合物, 如对苯二甲酸酯的氧化具有挑战性, 无法在上述催化体系中被转化。因此, 选择设计加氢裂解聚合物 C—C 或 C—O 键的光催化加氢催化剂可以作为塑料向 C_n 产品转化的一个新思路^[3]。

3.2 均相光催化塑料升级回收的研究进展

尽管非均相光催化体系的塑料升级回收已取得长足的进展, 但归因于塑料的化学惰性和疏水性, 催化过程通常发生在固-固界面, 其催化效率存在局限性。相比之下, 均相光催化剂可以溶解并吸附在塑料上, 这意味着理论上每个催化剂分子都具有反应性。另一种基于均相物质的替代方案是采用光辅助芬顿反应来产生 ROSs, 从而使废塑料矿化^[26, 61]。GAZI 等^[88]提出由钒(V)基均相光催化剂介导的可见光驱动的 C—C 键氧化用于羟基封端聚合物的选择性转化。在白光 LED 照射下, PE 在 85 °C 乙腈和甲苯溶剂中完全溶解, 之后在 6 d 内完全转化, 选择性地氧化为甲酸和烷基甲酸酯, 且不需要碱性预处理。该反应的关键是 O_2 作为末端氧化剂允许 C—C 键断裂产生的瞬时烷基自由基发生氧化, 导致中间产物可以进行受控的级联 C—C 键活化。反应过程需要调控温度至 85 °C 以溶解 PE, 但这可能导致甲酸被过度氧化为 CO_2 。

对于含有芳香族基团的聚合物, 尤其是 PS, 完全矿化显然是不明智的。均相光催化体系能够选择性地激活底物结构中特定的化学键, 在不破坏苯环等特殊结构的情况下, 解聚塑料的主链。目前已有均相光催化体系用于氧化 PS 生成苯甲酸的报道^[69-71, 86-87, 89]。ZHANG 等^[69]首先在室温、1 个大气压、 O_2 气氛和可见光(蓝色 LED)照射条件下, 利用廉价易得的 $FeCl_3$ 光催化剂高选择性地氧化 PS 为苯甲酸, 产品收率为 67%。在反应过程中, 体系中的醇或 Cl⁻ 通过 LMCT 产生 $\cdot OR$ 或 $\cdot Cl$;

随后,叔烷基芳烃被 $\cdot\text{OR}$ 或 $\cdot\text{Cl}$ 激活发生HAT生成苯甲基自由基,被双氧捕获后发生HAT和O转移生成叔醇或过氧化物;最后在光诱导铁催化体系下通过氧自由基的形成和紧接的 β 断裂深度氧化为苯甲酸。此外, O_2 和生成的 Fe^{2+} 之间的单电子转移(SET)过程可以再生 $\cdot\text{O}_2^-$ 和 Fe^{3+} 。这个过程对于相应中间体的深度氧化具有高反应活性。该体系为利用丰富的PS废弃物生产高附加值化学品提供了重要的实用工具。同样地,WANG等^[70]和OH等^[86]分别使用 FeCl_2 和 FeCl_3 光催化剂成功地在可见光、有氧且温和条件下选择性地升级回收PS为苯甲酸,并通过流动化学将该体系扩大到克级,但苯甲酸的总体产率相对较低。

在铁盐催化体系基础上,研究者们陆续开发出一些基于有机小分子的无金属催化体系,比如酸性催化体系^[71]、芳香族酮催化体系^[87]和溴化剂体系^[89]。HUANG等^[71]首次建立了分子氧选择性转化PS废弃物的新型光驱动酸催化体系。该体系无需光敏剂,在可见光和温和条件下利用对甲苯磺酸一水合物($p\text{TsOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$)酸性催化剂实现了光氧化PS为甲酸和苯甲酸。反应持续15 h后,甲酸和苯甲酸的产率分别达到67%和50%。机理研究表明, $^1\text{O}_2$ 是参与该反应的关键ROs, $^1\text{O}_2$ 介导了选择性地从C—H键中提取H原子过程,引起了加氢过氧化反应,之后以自由基过程使C—C键断裂。在紫蓝光照射下,原位形成的PS和酸催化剂的加合物可以作为光敏剂来启动 $^1\text{O}_2$ 的形成。尽管该体系的苯甲酸的产率更高(表1),但是需要使用苯和乙腈作为溶剂,环境友好性较差。LI等^[87]受小分子C—H键活化的启发,开发了一种可见光驱动、苄酮为HAT催化剂的反应,在50℃和环境压力下将PS解构为产品收率接近40%的苯甲酸和20%其他单体芳香族化合物。实验结果表明该反应通过C—H键氧化途径进行,光催化剂和PS之间发生了高效的电子转移过程。PS泡沫的克级反应证明了该体系的实用性和可扩展性。然而,这项工作需要大量的稀释 H_2SO_4 来促进塑料解构,增加了额外的成本。QIN等^[89]提出了一种无金属光催化集成策略用于在室温下选择性地回收13种实际PS基废弃物升级回收为低级芳烃,并实现了现实生活中塑料的克级转化。

分析非均相和均相两种体系的产率可知,均相体系的目标产物产率得到了明显提升(表1),

但要实现从实验室规模到工业化应用还有很大的差距。这归因于均相催化剂不利于回收和循环以及均相体系普遍需要有机溶剂来溶解塑料,增加了额外的成本和环境污染的风险。上述均相催化体系为塑料升级回收提供了可靠的途径并有着相似的机理,深入研究反应机理对于指导未来催化剂的设计至关重要。此外,相比于非均相体系,均相体系在连续流动光反应器的应用中显现出优势,为其在工业中的潜在应用提供了支持。

4 总结与展望

塑料光催化升级回收是一种有前途且可持续发展的塑料废弃物管理方法,因为以太阳光为唯一能源,在温和条件下进行反应。该技术因其能够将塑料废弃物视为富含碳氢化合物的资源并转化为燃料和化学品等有成本竞争力的产品而受到越来越多的关注,并取得了突破性的进展。研究表明,多种类型的塑料废弃物(PE、PLA、PET、PUR、PP、PVC和PS)可以在温和条件下通过光催化技术升级回收为 H_2 、CO、甲酸、乙酸和苯甲酸等有价值的产品。光催化技术相比于传统的化学回收能够在能量中性的条件下利用光子能量初始化反应,通过控制催化剂结构实现产品类型的调整,提高了塑料升级回收为目标产物的选择性,并有可能在工业规模上实现塑料废弃物闭环循环。

塑料光催化升级回收技术仍处于起步阶段,有以下几方面问题和挑战需要解决。

(1)虽然光催化技术在不同相态下实现了塑料的升级回收并取得了显著的进展,但是该技术受效率、耐用性和成本等因素制约远达不到实际应用的要求。在实验室规模上,基于太阳能捕获率低、活性自由基物种不易大量产生、光生载流子易复合且宽带隙半导体等缺陷使非选择性 $\cdot\text{OH}$ 参与反应,非均相光催化体系的性能仍不理想且对单一组分的产物选择性不高。目前,已被报道的催化剂类型(TiO_2 、 CN_x 、 CdS 、 Nb_2O_5 、 FeCl_3 等)十分有限。均相光催化体系中,分子催化剂具有优异的活性和选择性,但其稳定性和耐久性不足,难以分离和回收。因此,设计和开发高活性、高选择性、高稳定性、可回收、低成本且无毒的新型光催化剂对于实际应用至关重要。在设计催化剂时,需综合考虑带隙、异质元素掺杂、异质结(如Z方案)、等离子体共振辅助(如Au、Ag和Cu)和分子催化剂的异质化等因素^[90-91]。此外,新型光催化

剂的开发与技术先进的光反应器的相辅相成。间歇式反应器受限于传热、传质的低效以及二维平面的光源照射不容易扩大规模。因此,需要特别注意反应器设计(使用连续流微反应器,太阳光代替人造光源)和工艺优化,以改善产品分离和纯化,进一步扩展反应体系,提高工业应用的处理能力。

(2)光催化技术用于塑料升级回收反应体系的机理尚不明确。由于反应中涉及高分子塑料底物、ROSs、中间体以及自由基引发的断键和成键,明确反应体系的机理并不容易。然而,阐明机理可以揭示反应中的活性位点、结构-性能相关性以及反应途径,进而指导设计出更加合理、高效和高选择性的反应体系,对于光催化技术用于塑料升级回收技术意义重大。在均相体系中,分子催化剂和光敏剂具有明确的结构,有利于确定催化机理,从而合理地开发催化剂。相对而言,非均相体系中典型的半导体材料的晶体结构不明确,活性位点理解不清晰,阻碍了构效关系和催化机理的揭示^[91]。先进的原位表征方法、算法分析和机器学习是明确反应机理的可靠工具,有助于为反应机理建立结构-机理-功能关系以及提供关键的见解,并且筛选和预测潜在的光催化剂和反应路径。此外,塑料与木质纤维素等生物质特性相似,借鉴对现有的生物质光催化增值转化策略和机理的认识可以加速塑料光催化升级回收技术的发展^[92]。

(3)现实生活中的塑料由于受添加剂和废弃后污染物的影响总是以化学组分变化很大的复杂混合物形式存在,并且其疏水性导致底物和催化剂之间无法有效接触。为了解决现实世界中的塑料废弃物在光催化升级回收中面临的上述挑战,可以采取以下几种措施:1)开发出有效的收集和分选系统,采用先进的机械和光电分选代替落后的手工分选;2)探索出能够解决复杂塑料混合物选择性升级回收的新型方案,包括设计一个步骤同时转化多种塑料为一类产物、多个独立的化学步骤分级转化不同类型的塑料、更通用且耐受杂质和毒性的催化剂、更有利于传质和传热的反应器等^[93];3)通过开发纳米级催化剂以及利用有机表面活性剂使催化剂表面疏水、对塑料的功能基团改性使其亲水、使用绿色的生物基溶剂或酶预处理等方式增加塑料的溶解度以及与催化剂的相互作用;4)减少需要强酸、强碱和大量有机溶剂的传统预处理方式带来的环境风险。

(4)塑料底物复杂的分子结构和高度的化学稳定性给光催化技术体系带来了巨大的挑战。因此,将光催化与其他更有价值的化学反应或学科技术相结合,研发出更多创新的、多功能的光催化体系,对于该技术的实际部署发挥关键作用。目前,光催化塑料升级回收中氧化半反应主要与质子还原为 H_2 的还原半反应结合,但是光催化技术有望通过合理设计还原助催化剂将还原半反应的结合范围扩展到 CO_2 还原和有机合成等。两个半反应的合理结合能够使反应过程在热力学和动力学上更具优势。此外,光催化与热催化、电催化、生物催化等多学科技术的耦合能够在产生协同效应的同时改善单一光催化反应固有的低效率特性^[94-96]。光催化耦合技术能够借助外场(微波辐射、热场、电场、磁场等)额外产生的驱动力来促进反应物扩散和吸附、光生电子-空穴对分离和迁移、活性物种产生以及反应和中间体活化等过程,从而更有效地克服决速步骤的能垒,提高光催化效率,进而推动塑料废弃物光催化升级回收技术的工业化进程。

参考文献 (References):

- [1] CHEN Xi, WANG Yudi, ZHANG Lei. Recent progress in the chemical upcycling of plastic wastes[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(19): 4137-4151.
- [2] ZHENG Kai, WU Yang, HU Zexun, et al. Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals [J]. *Chemical Society Reviews*, 2023, 52(1): 8-29.
- [3] 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.
- [4] Plastics Europe. Plastics europe launches plastics - the fast facts 2023 [EB/OL]. (2023-10-19) [2024-6-13]. <https://plasticseurope.org/media/plastics-europe-launches-the-plastics-the-fast-facts-2023/>.
- [5] XING Chuanwang, CAI Haiting, KANG Dingxuan, et al. Photothermal catalysis: An emerging green approach to upcycling plastic waste [J]. *Advanced Energy and Sustainability Research*, 2023, 4(10): 2300015.
- [6] BROOKSA L, WANG Shunli, JAMBECK J R. The Chinese import ban and its impact on global plastic waste trade [J]. *Science Advances*, 2018, 4(6): eaat0131.
- [7] LEBRETON L, ANDRADY A. Future scenarios of global plastic waste generation and disposal [J]. *Palgrave Communications*, 2019, 5(1): 6.
- [8] WALKERT R, FEQUET L. Current trends of unsustainable plastic production and micro (nano) plastic pollution [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 160: 116984.

- [9] GEYER R, JAMBECK J R, LAW K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. *Science Advances*, 2017, 3 (7): e1700782.
- [10] ZHANG Fan, ZENG Manhao, YAPPERT R D, et al. Polyethylene upcycling to long-chain alkylaromatics by tandem hydrogenolysis/aromatization [J]. *Science*, 2020, 370(6515): 437–441.
- [11] OUYANG Zenglin, YANG Yang, ZHANG Chen, et al. Recent advances in photocatalytic degradation of plastics and plastic-derived chemicals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(23): 13402–13441.
- [12] JAMBECK J R, GEYER R, WILCOX C, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean [J]. *Science*, 2015, 347 (6223): 768–771.
- [13] MASON A, WELCH V G, NERATKO J. Synthetic polymer contamination in bottled water [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 407.
- [14] PIVOKONSKY M, CERMAKOVA L, NOVOTNA K, et al. Occurrence of microplastics in raw and treated drinking water [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 643: 1644–1651.
- [15] WANG Jundong, TAN Zhi, PENG Jinping, et al. The behaviors of microplastics in the marine environment [J]. *Marine Environmental Research*, 2016, 113: 7–17.
- [16] BARBOZAL G A, DICK VETHAAK A, LAVORANTE B R B O, et al. Marine microplastic debris: An emerging issue for food security, food safety and human health [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2018, 133: 336–348.
- [17] SANTOS R G, MACHOVSKY CAPUSKA G E, ANDRADES R. Plastic ingestion as an evolutionary trap; Toward a holistic understanding [J]. *Science*, 2021, 373(6550): 56–60.
- [18] BUCCI K, TULLIO M, ROCHMAN M. What is known and unknown about the effects of plastic pollution: A meta-analysis and systematic review [J]. *Ecological Applications*, 2020, 30(2): e02044.
- [19] WRIGHTS L, KELLY F J. Plastic and human health: A micro issue? [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51 (12): 6634–6647.
- [20] THOMAS HUNDERTMARK, MIRJAM MAYER, CHRIS MCNALLY, et al. How plastics waste recycling could transform the chemical industry [EB/OL]. (2018–12–12) [2024–06–13]. <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry>.
- [21] GARCIA J M, ROBERTSON M L. The future of plastics recycling [J]. *Science*, 2017, 358(6365): 870–872.
- [22] CHU Sheng, ZHANG Bowen, ZHAO Xin, et al. Photocatalytic conversion of plastic waste: From photodegradation to photosynthesis [J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12 (22): 2200435.
- [23] TAN Tian, WANG Wei, ZHANG Kai, et al. Upcycling plastic wastes into value-added products by heterogeneous catalysis [J]. *ChemSusChem*, 2022, 15(14): e202200522.
- [24] ZHOU Hua, WANG Ye, REN Yue, et al. Plastic waste valorization by leveraging multidisciplinary catalytic technologies [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(15): 9307–9324.
- [25] ZHANG Fan, WANG Fang, WEI Xiangyue, et al. From trash to treasure: Chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 69: 369–388.
- [26] ZHANG Shengbo, LI Mei, ZUO Zhenyang, et al. Recent advances in plastic recycling and upgrading under mild conditions [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(18): 6949–6970.
- [27] CELIK G, KENNEDY R M, HACKLER R A, et al. Upcycling single-use polyethylene into high-quality liquid products [J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(11): 1795–1803.
- [28] EISENREICH F. Photocatalysis as an effective tool for upcycling polymers into value-added molecules [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(29): e202301303.
- [29] JIANG Zhihui, WANG Pei, LIANG Guijie, et al. Homogeneous-heterogeneous hybrid artificial photosynthesis induced by organic semiconductors with controlled surface architectures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33 (34): 2303335.
- [30] ZEITLER K. Photoredox catalysis with visible light [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(52): 9785–9789.
- [31] ZHU Shasha, WANG Dunwei. Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7 (23): 1700841.
- [32] GAO Chao, WANG Jin, XU Hangxun, et al. Coordination chemistry in the design of heterogeneous photocatalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2017, 46(10): 2799–2823.
- [33] RAVELLI D, FAGNONI M, ALBINI A. Photoorganocatalysis. What for? [J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(1): 97–113.
- [34] PRIER K, RANKIN D A, MACMILLAN D W C. Visible light photoredox catalysis with transition metal complexes: Applications in organic synthesis [J]. *Chemical Reviews*, 2013, 113 (7): 5322–5363.
- [35] OUYANG Ting, HUANG Haihua, WANG Jiawei, et al. A dinuclear cobalt cryptate as a homogeneous photocatalyst for highly selective and efficient visible-light driven CO₂ reduction to CO in CH₃CN/H₂O solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(3): 738–743.
- [36] LIN Chundan, XIANG Wenli, WANG Guochen, et al. The first principle screening and design of the high-performance organic photosensitizers based on EY2-dye in homogeneous non-noble metal photocatalytic hydrogen production system [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46 (69): 34298–34304.
- [37] ZHANG Biaobiao, SUN Licheng. Artificial photosynthesis: Opportunities and challenges of molecular catalysts [J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(7): 2216–2264.

- [38] YANG Changjun, GONG Chuqing, PENG Tianyou, et al. High photocatalytic degradation activity of the polyvinyl chloride (PVC)–vitamin C (VC)–TiO₂ nano–composite film [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1–3): 152–156.
- [39] GOU Ning, YANG Weiyi, GAO Shuang, et al. Incorporation of ultrathin porous metal–free graphite carbon nitride nanosheets in polyvinyl chloride for efficient photodegradation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 447: 130795.
- [40] VENKATARAMANA C, BOTSAS M, SHYAMALA P, et al. Photocatalytic degradation of polyethylene plastics by NiAl₂O₄ spinels–synthesis and characterization [J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129021.
- [41] VERMAR, SINGH S, DALAI M K, et al. Photocatalytic degradation of polypropylene film using TiO₂–based nanomaterials under solar irradiation [J]. *Materials & Design*, 2017, 133: 10–18.
- [42] JIAO Xingchen, HU Zexun, WU Yang, et al. Photoconverting polyethylene terephthalate into exclusive carbon dioxide by heterostructured NiO/Fe₂O₃ nanosheets under mild conditions [J]. *Science China Materials*, 2022, 65(4): 985–991.
- [43] SUN Xianshun, ZHANG Xiaodong, XIE Yi. Surface defects in two–dimensional photocatalysts for efficient organic synthesis [J]. *Matter*, 2020, 2(4): 842–861.
- [44] CHEN Junliang, ZHANG Luyao, WANG Li, et al. Toward carbon neutrality: Selective conversion of waste plastics into value–added chemicals [J]. *Matter*, 2023, 6(10): 3322–3347.
- [45] WANG Li, JIANG Shan, GUI Wenke, et al. Photocatalytic upcycling of plastic waste: Mechanism, integrating modulus, and selectivity [J]. *Small Structures*, 2023, 4(10): 2300142.
- [46] ZHANG Congyang, KANG Qingyun, CHU Mingyu, et al. Solar–driven catalytic plastic upcycling [J]. *Trends in Chemistry*, 2022, 4(9): 822–834.
- [47] CAO Ruochen, XIAO Dequan, WANG Meng, et al. Solar–driven photocatalysis for recycling and upcycling plastics [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123357.
- [48] FUJISHIMA A, HONDA K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode [J]. *Nature*, 1972, 238(5358): 37–38.
- [49] ZHENG Ziyi, TIAN Shuang, FENG Yuxiao, et al. Recent advances of photocatalytic coupling technologies for wastewater treatment [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 54: 88–136.
- [50] FAIRBROTHER A, HSUEH H C, KIM J H, et al. Temperature and light intensity effects on photodegradation of high–density polyethylene [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2019, 165: 153–160.
- [51] XIE Hui, YANG Keke, WANG Yuzhong. Photo–cross–linking: A powerful and versatile strategy to develop shape–memory polymers [J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 95: 32–64.
- [52] GEWERT B, PLASSMANN M, SANDBLOM O, et al. Identification of chain scission products released to water by plastic exposed to ultraviolet light [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2018, 5(5): 272–276.
- [53] CHO S, CHOI W. Solid–phase photocatalytic degradation of PVC–TiO₂ polymer composites [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, 143(2–3): 221–228.
- [54] SHANG Jing, CHAI Ming, ZHU Yongfa. Photocatalytic degradation of polystyrene plastic under fluorescent light [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(19): 4494–4499.
- [55] LEE Qianying, LI Hong. Photocatalytic degradation of plastic waste: A mini review [J]. *Micromachines*, 2021, 12(8): 907.
- [56] GE Jianhua, ZHANG Zhiping, OUYANG Zhuozhi, et al. Photocatalytic degradation of (micro) plastics using TiO₂–based and other catalysts: Properties, influencing factor, and mechanism [J]. *Environmental Research*, 2022, 209: 112729.
- [57] NABI I, BACHA A U R, AHMAD F, et al. Application of titanium dioxide for the photocatalytic degradation of macro– and micro–plastics: A review [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105964.
- [58] CHEN Aizhu, YANG Minquan, WANG Sibao, et al. Recent advancements in photocatalytic valorization of plastic waste to chemicals and fuels [J]. *Frontiers in Nanotechnology*, 2021, 3: 723120.
- [59] ANH NGUYEN T K, 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.
- [60] SKOLIA E, MOUNTANEA O G, KOKOTOS C G. Photochemical upcycling of polystyrene plastics [J]. *Trends in Chemistry*, 2023, 5(2): 116–120.
- [61] ZHAO Xin, BORUAH B, CHIN K F, et al. Upcycling to sustainably reuse plastics [J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(25): 2100843.
- [62] EBRAHIMBABAIE P, YOUSEFI K, PICHELTEL J. Photocatalytic and biological technologies for elimination of microplastics in water: Current status [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806: 150603.
- [63] WANG Wei, TADÉ M O, SHAO Zongping. Nitrogen–doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review [J]. *Progress in Materials Science*, 2018, 92: 33–63.
- [64] XING Chuanwang, YU Guiyang, ZHOU Jun, et al. Solar energy–driven upcycling of plastic waste on direct Z–scheme heterostructure of V–substituted phosphomolybdenic acid/g–C₃N₄ nanosheets [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 315: 121496.
- [65] CAO Ruochen, ZHANG Meiqi, HU Chaoquan, et al. Catalytic oxidation of polystyrene to aromatic oxygenates over a graphitic carbon nitride catalyst [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4809.
- [66] JIAO Xingchen, ZHENG Kai, CHEN Qingxia, et al. Photocatalytic conversion of waste plastics into C₂ fuels under simu-

- lated natural environment conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(36): 15497–15501.
- [67] 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.
- [68] UEKERT T, KASAP H, REISNER E. Photoreforming of non-recyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(38): 15201–15210.
- [69] ZHANG Guoxiang, ZHANG Zongnan, ZENG Rong. Photoinduced FeCl₃-catalyzed alkyl aromatics oxidation toward degradation of polystyrene at room temperature[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2021, 39(12): 3225–3230.
- [70] WANG Miao, WEN Jinglan, HUANG Yahao, et al. Selective-degradation of styrene-related plastics catalyzed by iron under visible light[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(22): 5049–5056.
- [71] HUANG Zhiliang, SHANMUGAM M, LIU Zhao, et al. Chemical recycling of polystyrene to valuable chemicals *via* selective acid-catalyzed aerobic oxidation under visible light [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6532–6542.
- [72] THOMAS R T, SANDHYARANI N. Enhancement in the photocatalytic degradation of low density polyethylene-TiO₂ nanocomposite films under solar irradiation [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(33): 14080–14087.
- [73] ARIZA TARAZONA M C, VILLARREAL CHIU J F, HERNÁNDEZ LÓPEZ J M, et al. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 395: 122632.
- [74] ZHANG Yan, SUN Tianyi, ZHANG Dashuai, et al. Enhanced photodegradability of PVC plastics film by codoping nano-graphite and TiO₂ [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2020, 181: 109332.
- [75] 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.
- [76] YU Huijun, DAI Meng, ZHANG Jing, et al. Interface engineering in 2D/2D heterogeneous photocatalysts [J]. *Small*, 2023, 19(5): e2205767.
- [77] LI Yiqun, WAN Shipeng, LIN Cheng, et al. Engineering of 2D/2D MoS₂/Cd_xZn_{1-x}S photocatalyst for solar H₂ evolution coupled with degradation of plastic in alkaline solution[J]. *Solar RRL*, 2021, 5(6): 2000427.
- [78] DU Mengmeng, ZHANG Yu, KANG Sailei, et al. Trash treasure: Photoreforming of plastic waste into commodity chemicals and hydrogen over MoS₂-tipped CdS nanorods[J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(20): 12823–12832.
- [79] HAN Mei, ZHU Shoujun, XIA Chunlei, et al. Photocatalytic upcycling of poly(ethylene terephthalate) plastic to high-value chemicals [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 316: 121662.
- [80] EDIRISOORIYAE M N T, SENANAYAKE P S, WANG H B, et al. Photo-reforming and degradation of waste plastics under UV and visible light for H₂ production using nanocomposite photocatalysts[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(2): 109580.
- [81] LIU Chuxuan, SHI Rui, MA Wangjing, et al. Photoreforming of polyester plastics into added-value chemicals coupled with H₂ evolution over a Ni₂P/ZnIn₂S₄ catalyst [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(15): 4562–4568.
- [82] LI Mei, ZHANG Shengbo. Tandemchemical depolymerization and photoreforming of waste PET plastic to high-value-added chemicals[J]. *ACS Catalysis*, 2024, 14(5): 2949–2958.
- [83] QIN Jibo, DOU Yibo, ZHOU Jianchi, et al. Photocatalytic valorization of plastic waste over zinc oxide encapsulated in a metal-organic framework [J]. *Advanced Functional Materials*, 2023, 33(28): 2214839.
- [84] QIN Jibo, DOU Yibo, ZHOU Jianchi, et al. Encapsulation of carbon-nanodots into metal-organic frameworks for boosting photocatalytic upcycling of polyvinyl chloride plastic [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 341: 123355.
- [85] XU Jiaqi, JIAO Xingchen, ZHENG Kai, et al. Plastics-to-syngas photocatalysed by Co-Ga₂O₃ nanosheets [J]. *National Science Review*, 2022, 9(9): nwac011.
- [86] OHS, STACHE E E. Chemical upcycling of commercial polystyrene *via* catalyst-controlled photooxidation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(13): 5745–5749.
- [87] LI Tengfei, VIJETA A, CASADEVALL C, et al. Bridging plastic recycling and organic catalysis: Photocatalytic deconstruction of polystyrene *via* a C-H oxidation pathway [J]. *ACS Catalysis*, 2022, 12(14): 8155–8163.
- [88] GAZIS, ĐOKIĆ M, CHIN K F, et al. Visible light-driven cascade carbon-carbon bond scission for organic transformations and plastics recycling [J]. *Advanced Science*, 2019, 6(24): 1902020.
- [89] QIN Yuman, ZHANG Tong, VINCENT CHING H Y, et al. Integrated strategy for the synthesis of aromatic building blocks *via* upcycling of real-life plastic wastes [J]. *Chem*, 2022, 8(9): 2472–2484.
- [90] SHI Qiuji, DUAN Haohong. Recent progress in photoelectrocatalysis beyond water oxidation [J]. *Chem Catalysis*, 2022, 2(12): 3471–3496.
- [91] ZHANG Jihong, GONG Yunnan, WANG Hongjuan, et al. Ordered heterogeneity of molecular photosensitizer toward enhanced photocatalysis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2022, 119(11): e2118278119.
- [92] 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.
- [93] ZHANG Meiqi, WANG Meng, SUN Bo, et al. Catalytic strategies for upvaluing plastic wastes [J]. *Chem*, 2022, 8(11):

2912–2923.

- [94] HU Cheng, TU Shuchen, TIAN Na, et al. Photocatalysis enhanced by external fields [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(30) : 16309–16328.
- [95] LI Yiyang, WANG Zihan, WANG Yiqi, et al. Local magnetic spin mismatch promoting photocatalytic overall water splitting

with exceptional solar-to-hydrogen efficiency [J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(1) : 265–277.

- [96] YANG Qian, DU Jinyan, NIE Xiaoqin, et al. Magnetic field-assisted photoelectrochemical water splitting: The photoelectrodes have weaker nonradiative recombination of carrier [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(3) : 1242–1247.