http://pmse.scu.edu.cn

塑料废弃物的电催化升级回收技术

鄢 维[1]，李 渊[2,3]，潘其云[4]

（1. 湖北科技职业学院 机电工程学院，湖北 武汉 430074；2. 武汉理工大学 光纤传感技术与网络国家工程研究中心，湖北 武汉 430074；3. 湖北科技职业学院 电信工程学院，湖北 武汉 430074；4. 湖北师范大学 材料科学与工程学院，湖北 黄石 435000）

摘要：废弃塑料已导致严重的生态环境问题，开发高效、环保和可持续的塑料升级回收技术是近年来备受关注的热点。与传统化学回收方法相比，电催化重整具有低能耗、无污染和高选择性等特点，能够在温和条件下将塑料氧化为小分子单体或高附加值化学品，在废弃物资源化利用等领域有着巨大的应用潜力。文中聚焦塑料电催化氧化技术的最新研究进展，系统总结了电催化重整技术在塑料升级回收方面的应用，着重探讨了各类电催化材料的性能与用途，并展望了塑料废弃物电催化回收技术的未来发展方向。

关键词：塑料废弃物；电催化重整；高附加值化学品；升级回收

中图分类号：X705 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2024）07-0181-10

塑料已成为日常生活中必不可少的材料之一。随着物质生活水平的提升，各类塑料包装材料的用量逐年提升[1]。预计到2050年，全球塑料产量将达到16亿吨[2]。然而，塑料的广泛使用也引发了严重的污染问题。全球每年产生约4.6亿吨塑料，由于降解周期极长且再利用率较低，仅有约9%的塑料能够被循环利用[3]。塑料废弃物在降解过程中释放的微塑料以及焚烧时产生的呋喃、二噁英等有毒物质均会造成生态环境问题。最新研究表明，人体内已发现微塑料的存在[4]。如何实现塑料的回收和高效再利用，已成为当前全球共同关注的焦点问题之一。

废弃塑料的回收主要有机械回收和化学回收2种方式[5]。机械回收是通过机械力使塑料发生物理形变，并未在分子层面破坏塑料的结构。由于光学和力学性能有所降低，仅能用于合成低附加值下游产品，因此该方法也被认为是降级回收[6, 7]。化学回收则是通过热解或各类催化反应将塑料废弃物转化为热能、燃料及小分子单体的过程，可看作是一种升级回收技术[8]。其中，热解是最常见的塑料化学回收方法，按照工艺形式可分为催化热解、氧化热解、加氢热解、微波热解等[9~12]。热解是直接利用高温将塑料分解，产物主要包括气体（氢气、甲烷、CO_x和C_2~C_5碳氢化合物）、油（芳烃和脂肪烃混合物）和固体残留物[13]。然而，热解技术存在产物纯度低、能耗大、反应条件相对苛刻等缺点。因此，学者们逐渐开始研究光催化和电催化技术在塑料废弃物资源化利用方面的应用价值[7,14~18]。以聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）为例，传统的解聚通常需高温高压等条件，降低温度则需额外引入高浓度酸或碱[19]，而光催化和电催化技术可以在相对温和的条件下实现PET废弃物处理甚至是转化为高附加值化学品（例如光催化或电催化塑料氧化耦合制氢）[20]，实现废弃物的资源化利用。由于光催化剂的光吸收率不足，光生载流子极易复合，因此光催化反应效率并不理想。与之相比，电催化反应效率更高，且由于有机分子的氧化电位不同，直接调整反应电位即可控制反应速率和产物选择性。因此，电催化塑料重整技术实现大规

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0124
收稿日期：2023-09-11
基金项目：国家自然科学基金青年基金资助项目（51901074）；湖北省教育厅科学研究计划指导性项目（B2022620）
通讯联系人：李渊，主要从事光电功能材料研究，E-mail: liyuan@hbou.edu.cn

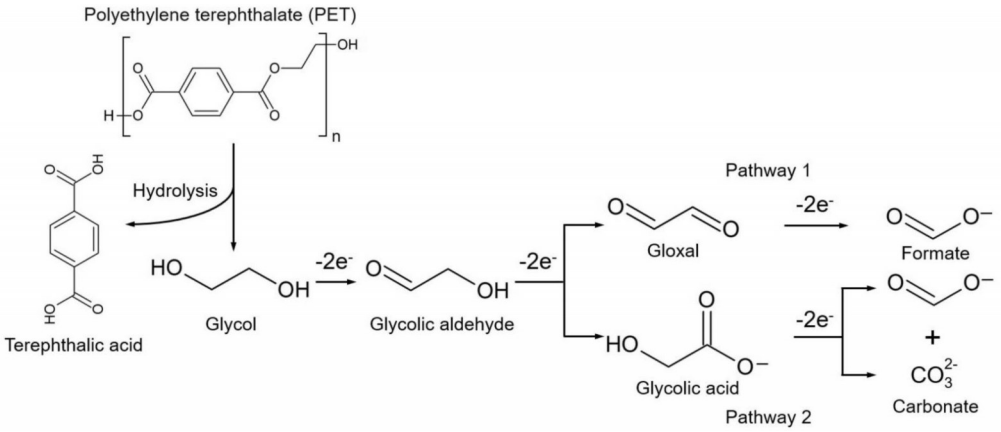


Fig. 1 Schematic illustration of reaction pathways of up-cycling reaction of PET plastics

模应用的可能性更高。本文结合近期研究进展，重点聚焦电催化技术在PET等塑料废弃物升级回收方面的应用，分析了各类电催化材料在塑料电催化氧化过程中的性能特点和反应机制，并展望了塑料废弃物电催化回收技术的未来发展趋势。

1 电催化塑料重整的反应机理

电催化分解水制氢是一种将电能转化为化学能的有效途径，为塑料的电催化升级回收提供了研究思路和技术支持。和析氧反应（OER）相比，醇分子的氧化电位更低，利用醇分子的电氧化替代OER不仅可以提升制氢效率，也可在阳极获得高附加值化学品[21,22]。由于乙二醇是合成PET的主要原料之一，因此学者们针对性地开展了乙二醇电氧化耦合制氢的相关研究，在此基础上提升了塑料的电催化重整效果。PET电催化氧化的反应过程如下：PET分子在碱性溶液中水解为对苯二甲酸盐和乙二醇单体，前者在pH < 3的条件下可直接分离纯化为对苯二甲酸重新用于合成PET；乙二醇具有沸点高（197 °C）、黏度大（16.1 mPa·s，25 °C）、易溶于水等特性，分离回收的工艺复杂且能耗较高，可将其电催化选择性氧化为甲酸、乙醇酸等。反应时，阳极的乙二醇首先发生羟基脱氢转变为乙醇醛，然后氧化为乙二醛（Fig.1中的反应路径1）或乙醇酸（Fig.1中的反应路径2），最后发生选择性C—C键断裂生成甲酸盐或碳酸盐。阴极则发生析氢反应。具体反应方程如式(1~4)

水解反应：$(PET)_n + (2n-1)H_2O \rightarrow nC_8H_6O_4 + nC_2H_6O_2$ (1)

阴极反应：$6H_2O + 6e^- \rightarrow 3H_2 + 6OH^-$ (2)

阳极反应：$C_2H_6O_2 + 8OH^- \rightarrow 2HCOO^- + 6H_2O + 6e^-$ (3)

总反应：$C_2H_6O_2 + 2OH^- \rightarrow 2HCOO^- + 3H_2$ (4)

塑料电催化氧化过程中，乙二醇分子在催化剂表面的吸附行为和产物分子的快速解吸对提升电催化效率有着至关重要的作用，而电催化剂设计则能够精确调控催化反应路径，提升催化效率和产物纯度。因此，电催化剂是塑料电重整反应的核心（催化剂性能对比见Tab.1），以下将重点介绍近期各类电催化剂的设计思路、催化性能以及调控PET等塑料电氧化反应的微观机制。

2 电催化塑料重整的催化剂设计策略

2.1 原子修饰

原子修饰是通过元素掺杂、合金化等手段构筑多金属活性位点，能够从原子层面优化电子结构和金属原子配位环境，调控反应中间体的吸附和产物的解吸，进而提升电催化活性。Mao等[23]制备了Mn掺杂的$NiCo_2O_4$纳米纤维，由于Mn离子具有不同价态，能够引起催化剂局部电子结构的变化，减弱金属—氧的共价性，使费米能级远离O的2p中心，从而减弱$NiCo_2O_4$的晶格氧氧化。少量的Mn杂质仅导致催化剂结晶度降低。当Mn原子分数为10%时，电催化性能最佳，和OER反应相比，加入EG后电流密度为50 mA/cm^{2}时的过电位减小了232 mV(Fig.2(a))，甲酸盐产物的法拉第效率（FE）为95%（1.42 V_{RHE}，V_{RHE}

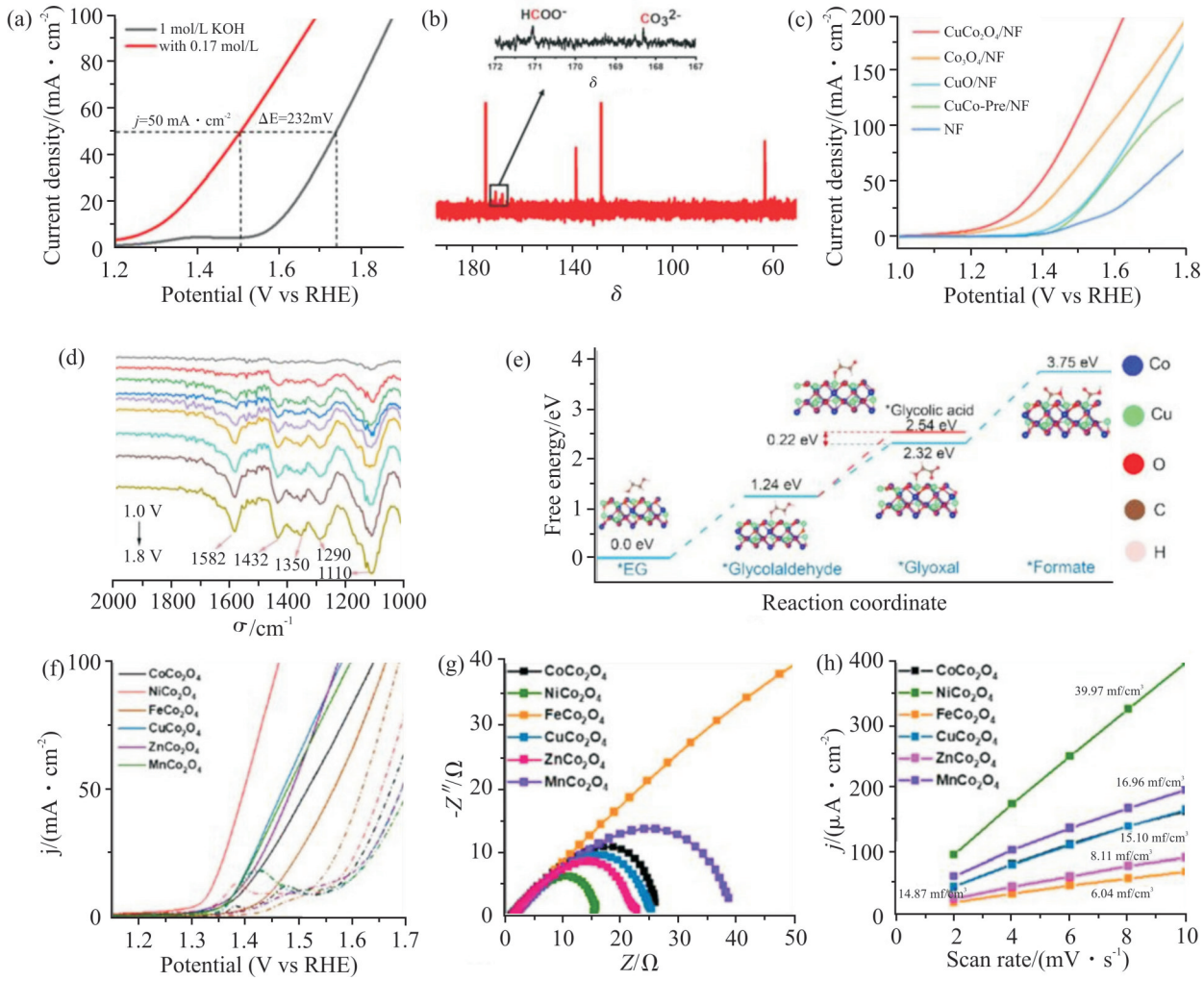


Fig. 2　(a) LSV curves of $Mn_{0.1}Ni_{0.9}Co_2O_{4-\delta}$ nanofibers recorded in 1 mol/L KOH with or without EG; (b) ^{13}C-NMR spectrum of PET hydrolysate[23]; (c) LSV curves of different Cu-containing electrocatalysts and nickel foam; (d) in-situ FT-IR spectra of $CuCo_2O_4$ recorded in 1 mol/L KOH containing EG at different potentials; (e) comparison of Gibbs free energy diagrams for EGOR and optimized configurations of the EGOR surface species on the $CuCo_2O_4$ catalyst[24]; (f) LSV curves of MCo_2O_4 recorded in 1 mol/L KOH (solid lines) and 1 mol/L KOH + 0.1 mol/L PEF hydrolysate (dash lines); (g) EIS spectra of MCo_2O_4 tested at 1.35 V_{RHE}; (h) current density at different scan rates recorded in non-faradic potential range[25]

为可逆氢电极电势)。^{13}C核磁共振谱中检测到$HCOO^-$和CO2- 3的信号(Fig.2(b)),证实了“乙二醇→乙醇醛→乙醇酸→甲酸盐”的反应路径。Liu等[24]设计了$CuCo_2O_4$尖晶石催化剂,和单金属氧化物(Co_3O_4和CuO)相比,$CuCo_2O_4$的PET电催化氧化效果更好(Fig.2(c))。增大反应电压后,原位红外光谱观察到乙二醛的醛基伸缩振动信号、乙醇酸盐和甲酸盐的COO^-信号、乙醇酸的C—O伸缩信号(Fig.2(d)),即该体系中可能同时存在2种反应路径。通过密度泛函(DFT)理论计算推测反应机理,和氧化为乙醇酸的自由能变化(ΔG)相比,乙醇醛氧化为乙二醛的ΔG更小,因此乙二醛是主要的反应中间体(Fig.2(e))。同时,$CuCo_2O_4$的d带中心相对费米能级位置更负,能诱导更多未填充反键轨道促进反应物种的吸附和活化。$CuCo_2O_4$中Cu和Co双金属的协同作用是PET高效催化氧化的关键,其中Cu作为乙二醇吸附位点,Co则作为OH*吸附位点。Ren等[25]对比了双过渡金属尖晶石催化剂,其中$NiCo_2O_4$的电荷传输电阻最小,双电层电容更大,反应动力学更快且表面活性位点的数目更多,因此电催化性能最佳(Fig.2(f~h))。此外,$NiCo_2O_4$用于聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)氧化时的主要产物也是甲酸盐。

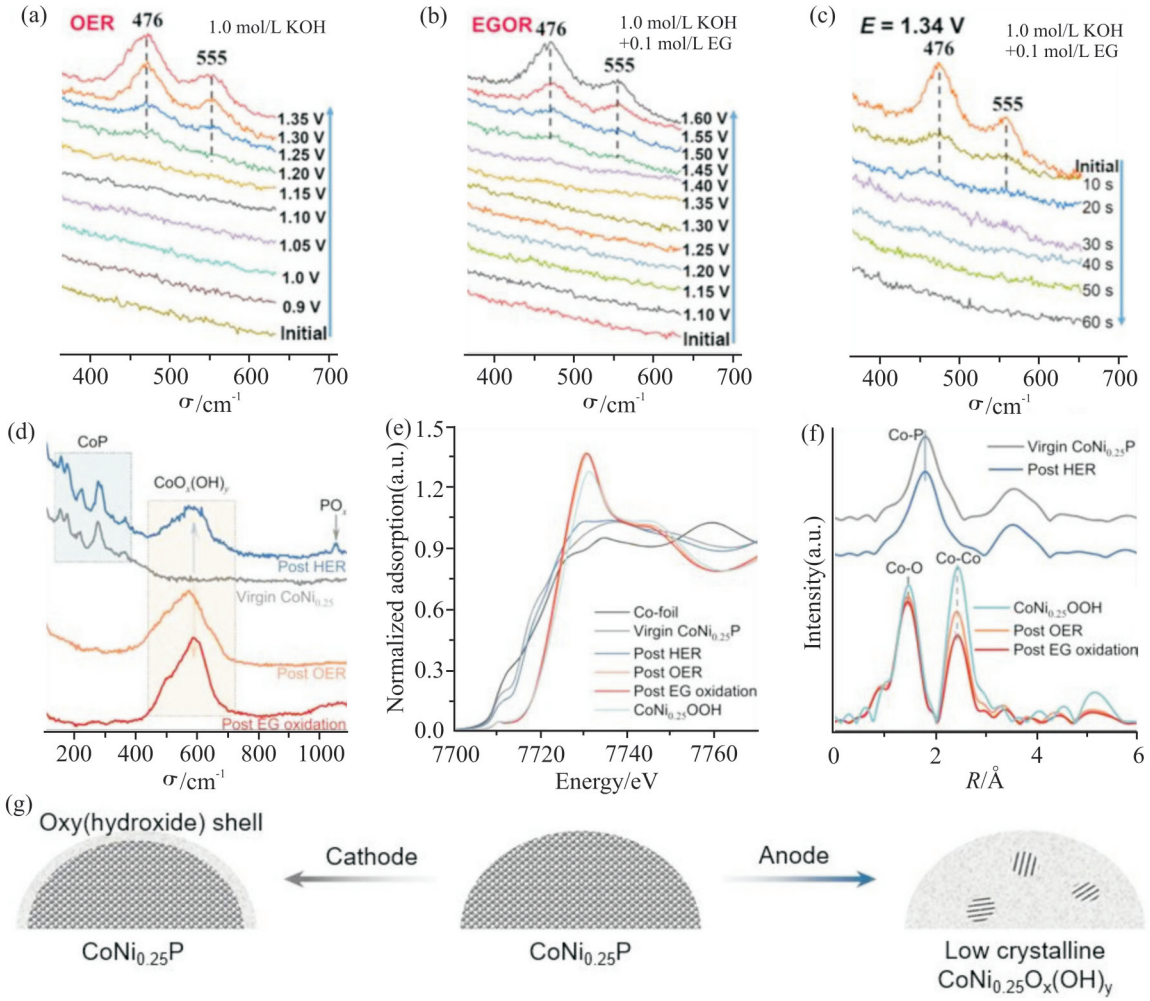


Fig. 3 (a) In-situ Raman spectra of Co-Ni_3N recorded in (a) 1 mol/L KOH and (b) 1 mol/L KOH + 0.1 mol/L EG; (c) in-situ Raman spectra recorded at 1.34 V in 1 mol/L KOH + 0.1 mol/L EG[27]; (d) Raman spectra, (e) Co K-edge XANES spectra, and (f) Co K-edge EXAFS spectra of $CoNi_{0.25}P$ before and after reaction; (g) schematic illustration of structural evolution of $CoNi_{0.25}P$ during reaction[28]

另一方面，双金属磷化物、氮化物和羟基氧化物也呈现出良好的电催化性能。例如，Wang等[26]将$CoCl_2$/$NiCl_2$-$K_2Ni(CN)_4$作为自模板片状骨架，在泡沫镍（NF）表面形成$CoNi_{0.2}(OH)_2$，再经磷化处理获得双金属磷化物（$CoNi_{0.2}P$）。该催化剂在电解水时展现出优异的析氢性能，过电势仅43 mV，且用于PET电氧化耦合制氢时过电位仅增加了11 mV，证实其在PET电解时仍能保障快速的阴极动力学。以$CoNi_{0.2}P$/NF在两电极体系中催化PET水解液电解，仅1.24 V即可达到50 mA/cm^2的电流密度。Liu等[27]通过水热—高温氮化两步法获得Co-Ni_3N。水分子在Ni_3N和Co-Ni_3N表面的吸附能分别为-0.26 eV和-0.32 eV，证实Co掺杂可促进表面吸附并加快析氢反应。同时，费米能级附近Co-Ni_3N的态密度更高，因此电导率更大，差分电荷密度结果也证实Ni_3N和金属Co位点之间存在较强的电荷交换。原位拉曼测试深入分析了催化剂表面的动态演化。OER反应时，催化剂表面形成NiOOH活性物种(Fig.3(a))。当乙二醇电氧化时，NiOOH可将乙二醇迅速氧化，因此低电位时并无NiOOH的信号峰(Fig.3(b))。恒定电压延长拉曼测试时间后发现NiOOH信号逐渐消失(Fig.3(c))，证明NiOOH是催化乙二醇分子氧化的活性中心。Zhou等[28]将$CoNi_{0.25}P$用于PET水解液电氧化耦合制氢，结合拉曼光谱、X射线吸收近边结构谱（XANES）、扩展X射线吸收精细结构（EXAFS）等光谱表征(Fig.3(d~f))，证实阳极反应过程中催化剂完全重构为低结晶度$CoNi_{0.25}O_x(OH)_y$，而阴极反应时则部分重构形成$CoNi_{0.25}P$/$CoNi_{0.25}O_x(OH)_y$核壳结

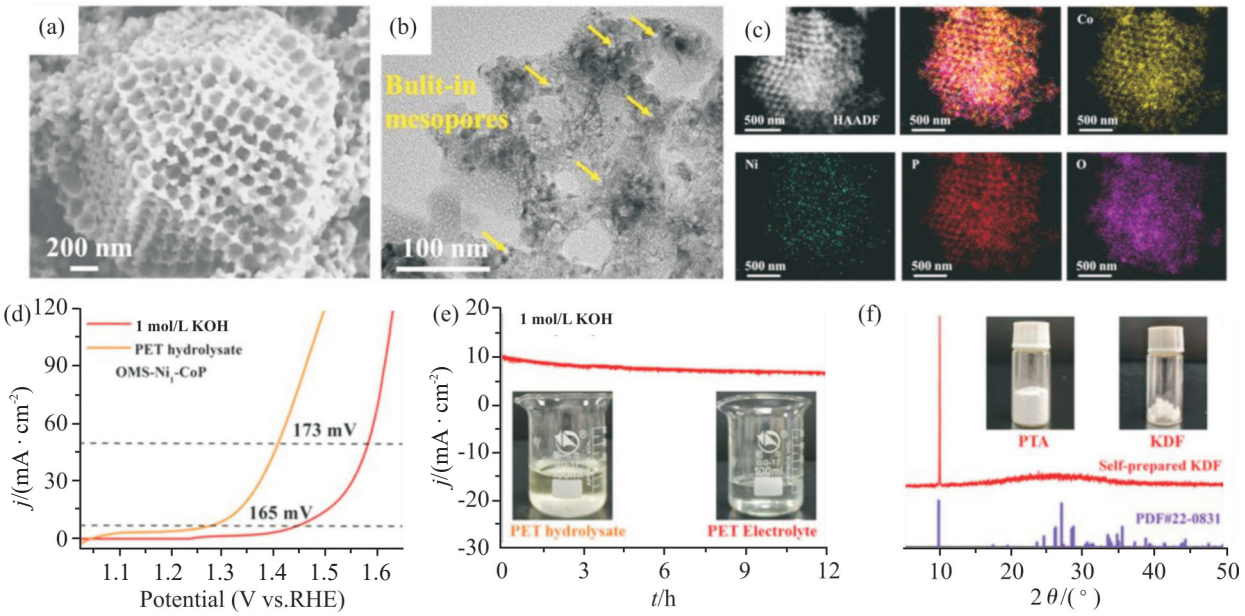


Fig. 4 (a) SEM image, (b) TEM image, and (c) elemental mapping of OMS-Ni$_i$-CoP; (d) LSV curves of OMS-Ni$_i$-CoP recorded in KOH and PET hydrolysate; (e) chronoamperometric test of the HER//EGOR over OMS-Ni$_i$-CoP//OMS-Ni$_i$-CoP in PET hydrolysate, the insets are photographs of PET hydrolysate before and after test; (f) XRD patterns of KDF prepared from the PET hydrolysate, the insets are photographs of KDF and PTA[32]

构(Fig.3(g))。Ren 等[29]在泡沫镍衬底表面合成了 CoRu-MOF 预催化剂，并用硝酸盐还原反应替代 PET 水解液氧化时的析氢反应。施加电压后，CoRu-MOF 预催化剂在阴极和阳极发生表面重构，分别转变为 Ru-Co(OH)$_2$ 和 Ru-CoOOH。对于阴极反应而言，Co(OH)$_2$ 中掺入 Ru 可以优化氢的吸脱附性质，为表面加氢提供更多活性氢物种，加快合成氨的加氢速率。引入 Ru 也可以促进羟基氧化物的形成并作为电子-质子耦合过程的反应活性物种加速氧化反应。在 1.33 V_{RHE} 时，EG 氧化为甲酸盐的 FE 为 96.53%。该研究构建了硝酸盐/PET 水解液共电解体系，有望同时实现 PET 塑料废弃物和硝酸盐废水资源化利用。

2.2　表面和微观结构调控

由于电催化反应往往仅在催化剂表面或表层几个纳米厚度的区域内进行[30]，因此调控催化剂表面结构或显微结构，不仅能够有效增大电极表面积，也可以改变表面金属位点的价态和电子结构，调节表面吸附行为并加快催化反应动力学。例如，Liu 等[31]以 NaCl 溶液为腐蚀溶液，通过电化学伏安法在泡沫镍(NF)电极表面形成一层 NiOOH。腐蚀后的 NF 电极可将 1,4-丁二醇(可用于合成聚对苯二甲酸丁二醇酯)电催化氧化为琥珀酸盐，在 1.36 V_{RHE} 时的电流密度高达 50 mA/cm^2，且 FE 为 93%。反应过程中，1,4-丁二醇先氧化为 4-羟基丁醛，随后由于醛基和羟基的竞争氧化，导致 2 种反应路径：①醛基先发生氧化形成中间体 4-羟基丁醛酸后，羟基再发生氧化；②羟基先氧化形成丁二醛，醛基再氧化形成琥珀酸。DFT 计算证实，1,4-丁二醇的 O—H 键断裂形成 OH(CH$_2$)$_3$–HCO*中间体是催化反应的决速步，而形成 OH(CH$_2$)$_3$–COOH*的自由能更小，意味着反应过程沿路径①的可能性更高。

Wang 等[32]以聚乙烯球为模板形成三维有序大孔结构，随后利用双溶剂诱导多相成核合成了 Ni 掺杂的 ZIF-67 单晶，通过氧化和磷化处理获得了 Ni-CoP 有序大孔超结构催化剂(OMS-Ni$_i$-CoP，Fig.4(a~c))。多孔结构和大比表面积不仅暴露更多活性位点，也缩短了传质扩散通道，使催化剂在碱性环境和 PET 水解液中均能够实现乙二醇电催化氧化(Fig.4(d))。以 OMS-Ni$_i$-CoP 为两电极的电解槽可将 PET 水解液转化为透明溶液(Fig.4(e))，经酸化处理获得对苯二甲酸，滤液冷凝结晶后则析出二甲酸钾白色粉末(Fig.4(f))。Wang 等[33]设计了 CuO 纳米线，将 PET 水解液中的乙二醇氧化为甲酸时也表现出较为

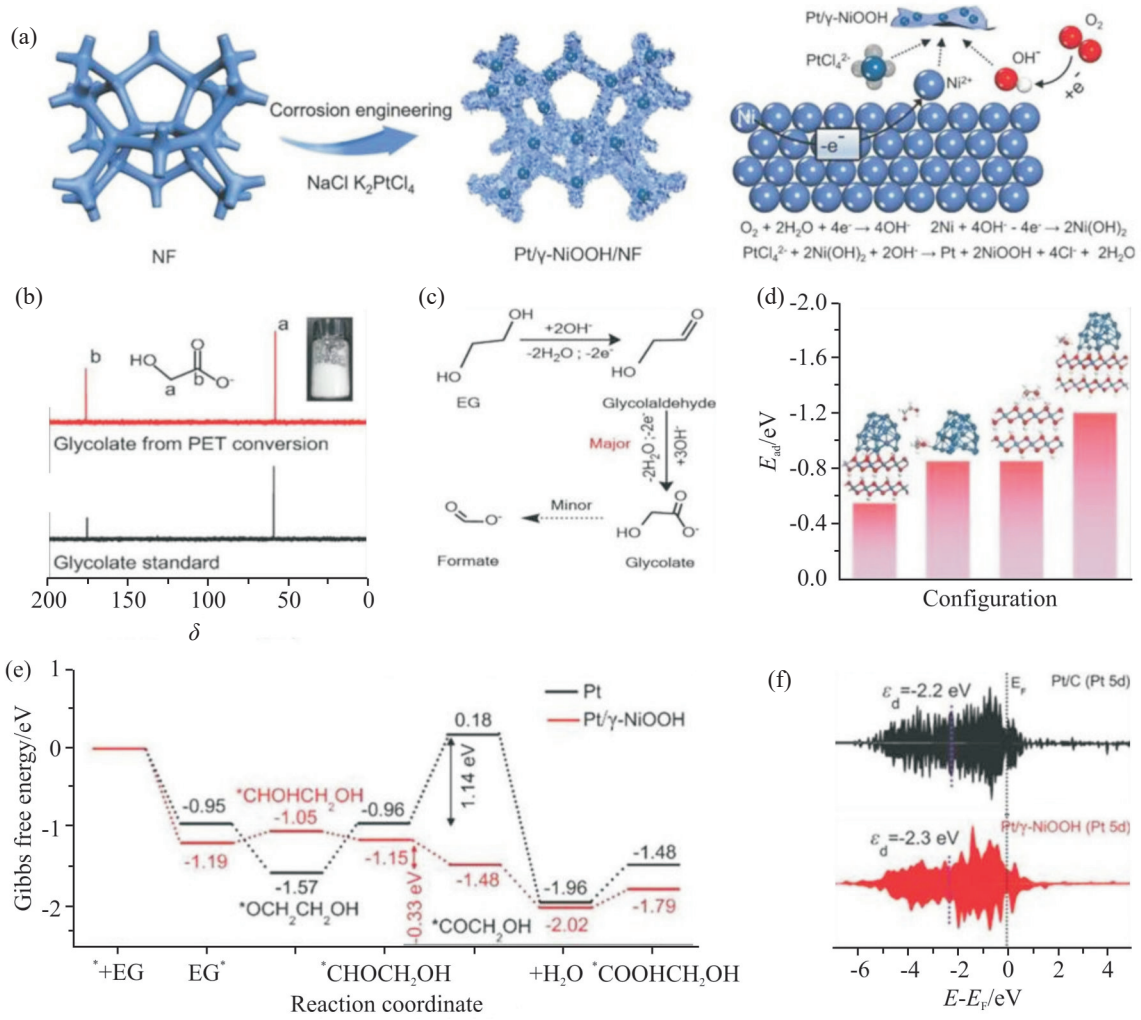


Fig. 5 (a) Schematic illustration of preparation of Pt/γ- NiOOH/NF using corrosion method; (b) ^{13}C- NMR spectra of commercial glycolate and glycolate product from electro- oxidation of PET; (c) reaction mechanism of conversion from ethylene glycol to glycolate; (d) adsorption of ethylene glycol on different sites; (e) Gibbs free energy diagrams of the glycolate formation over Pt and Pt/γ-NiOOH surfaces; (f) projected density of states of d-orbitals of Pt atoms on Pt/γ-NiOOH and Pt/C[38]

出色的催化性能，FE为88%。在此基础上，以CuO纳米线为阳极，Pt/C为阴极的流动相反应器可直接由太阳能电池驱动120 h，在AM 1.5G光照条件下（功率为100 mW/cm^2）的太阳能-化学能转化率为32.6%，甲酸和氢气的FE分别为67%和90%[34]。此外，该团队以$NiCo_2O_4$纳米线和SnO_2分别用于阳极PET氧化和阴极CO_2还原，当电压为1.9 V时联产甲酸的*FE*高达155%（其中阳极为80%、阴极为75%），同步实现了废弃塑料升级回收和CO_2资源化利用[35]。

2.3 界面工程

界面工程旨在提高催化剂在电化学反应过程中的活性、选择性和稳定性。例如，异质结催化剂的界面处存在晶格失配、原子空位等各类缺陷，引起催化活性位点邻近配位环境发生变化，能够进一步增加反应活性位点的数目，从而提高催化效率[36]。例如，Ma等[37]利用氮化物诱导生长设计了一种Ni_3N/W_5N_4 Janus纳米结构并用于海水中微塑料电催化氧化耦合制氢。由于2种材料的功函数和费米能级存在差异，构筑异质界面时由于电荷重新分布会导致界面处形成肖特基势垒或内建电场。而Janus结构中界面处并无任何势垒，因此催化剂界面处的电导率更高，耐氯离子腐蚀的稳定性更好。此外，W_5N_4纳米片具有超亲水特性且水分子在W_5N_4表面易发生解离，而Ni_3P纳米颗粒则具有较为适中的H*吸附能，因此两者的协同作用能够显著提升塑料的电催化重整性能。

Tab. 1 Performance comparison of different electrocatalysts used for electrocatalytic oxidation of plastics

Electrocatalysts	Substrate	Plastics	Products	Faradic efficiency	Selectivity	Ref.
$Mn_{0.1}Ni_{0.9}Co_2O_{4-\delta}$	Carbon cloth	PET	Formate	>95% (1.42 V_{RHE})		[23]
$CuCo_2O_4$	Nickel foam	PET	Formate	93% (1.5 V_{RHE})	86%	[24]
$NiCo_2O_4$	Nickel foam	PEF	Formate	98% (1.4 V_{RHE})	98%	[25]
$CoNi_{0.2}P$	Nickel foam	PET	Formate	92% (1.3 V_{RHE})		[26]
Ru-CoOOH	Nickel foam	PET	Formate	96.53% (1.33 V_{RHE})		[29]
NF	Nickel foam	PBT	Succinate	93% (1.36 V_{RHE})		[31]
Ni-CoP	Carbon paper	PET	Formate	96% (1.3 V_{RHE})		[32]
CuO	Copper foil	PET	Formate	88% (1.35 V_{RHE})	86.5%	[33]
CuO	Copper foil	PET	Formate	>90% (1.5 ~ 1.8 V)	90%	[34]
Ni_3N/W_5N_4	Nickel foam	PET	Formate	~85% (1.4 ~ 1.6 V_{RHE})		[37]
Pt/γ-NiOOH	Nickel foam	PET	Glycolate	97.7%±1.8% (0.55 V)	98.2%	[38]
Pd－$Ni(OH)_2$	Nickel foam	PET	Glycolic acid	>85% (1.15 V_{RHE})	91.6%	[40]
Pd/nickel foam	Nickel foam	PET	Carbonate	93% (0.7 V_{RHE})	95%	[41]
$Ni(OH)_2$	Nickel foam	PET	Formate	93.2% (1.6 V_{RHE})	96%	[42]
B,Co-NiS	Nickel foam	PET	Formate	>93% (1.3 ~ 1.7 V_{RHE})	92%	[43]

Du等[38]通过NaCl和K_2PtCl_4混合溶液将NF电极腐蚀，利用$PtCl_4^{2-}$和Ni之间自发的氧化还原反应(Fig.5(a))，制备出了Pt/γ-NiOOH/NF电极。当工作电压恒定为0.55 V_{RHE}时，Pt/γ-NiOOH/NF能够将PET塑料选择性氧化为乙醇酸盐(Fig.5(b))，*FE*为97.2%±1.8%，选择性为98.2%，产率为0.14 mmol/($cm^2 \cdot h$)。反应时，乙二醇分子首先吸附在催化剂表面，然后通过去质子化与吸附配位的氢氧根发生氧化形成乙醇醛中间体，再氧化为乙醇酸(Fig.5(c))。Pt/γ-NiOOH界面处聚集了大量电荷，能够有效促进乙二醇分子的吸附(Fig.5(d))。DFT计算证实形成乙醇酸过程涉及3个去质子化步骤(Fig.5(e))：首先，形成吸附的1,2-二羟基乙基或2-羟基乙氧基；随后形成2-羟基乙酰基；最后氧化为乙醇酸。其中，第2步去质子化形成吸附态2-羟基乙酰物种是催化反应过程的决速步。Pt/γ-NiOOH界面处的自由能变化(ΔG = －0.33 eV)远低于Pt表面的自由能变化(ΔG = 1.14 eV)，因此形成Pt/γ-NiOOH界面能够加快乙醇酸的合成速率。此外，乙醇酸盐的高选择性是由于Pt/γ-NiOOH和Pt/C相比d带位置离费米能级更远，能够加快乙醇酸盐的脱附且避免过度氧化为甲酸盐(Fig.5(f))。Yan等[39]构筑了Au/$Ni(OH)_2$催化剂，在无隔膜流动电解槽中将乙二醇选择性氧化为乙醇酸(选择性为94%；产率为36.8 mmol/h)。乙二醇和$Ni(OH)_2$形成氢键后能够在Au/$Ni(OH)_2$界面处富集，增大局部浓度并提升电流密度。Liu等[40]设计了Pd-$Ni(OH)_2$电催化剂，利用Pd和Ni双金属的协同作用将乙二醇氧化为乙醇酸。其中，$Ni(OH)_2$的存在可以生成OH*，促进乙二醇氧化为乙醇酸并快速去除羰基中间体；而Pd/$Ni(OH)_2$界面形成后，d带中心下移的Pd和具有亲氧性的Ni通过协同作用可促进乙醇酸快速解吸并从Pd位点转移到Ni位点，避免过度氧化或C—C键断裂。此外，该催化剂在工业级电流密度(600 mA/cm^2，1.15 V_{RHE})条件下将乙二醇氧化为乙醇酸时的FE和选择性分别为85%和90%，且能够保证200 h以上的稳定电解，有着较好的实际应用前景。

3　结语

塑料电催化重整是一种高效、清洁的固废处理技术，不仅能够为解决塑料污染等问题提供可行的解决方案，也为实现废弃塑料的资源化利用提供更多的可能。本文总结了近期研究进展，分析了电催化剂的设计思路及催化性能调控因素。尽管该技术已表现出良好的潜力，但仍面临一些挑战。后期研

究可关注以下几个方面。

（1）充分发挥理论计算对于实验设计的指导意义，结合高通量平台筛选出成本低、性能优异的催化剂体系，利用机器学习等辅助手段确定反应过程中的热力学和动力学参数，为开发高效催化系统提供更多的理论依据。

（2）利用各类原位谱学技术深入分析塑料电催化反应过程中的微观机制，例如催化剂原子结构和配位结构演化、小分子的表面吸附和氧化、催化剂和分子间的相互作用，为揭示塑料电重整的催化反应机制提供理论指导。

（3）由于氧化过程中C—C键的氧化断裂通常很难避免，导致乙醇酸等C_2产物的选择性较低，如何将塑料高效转化为经济价值更高的C_2产物将成为后期研究的热点之一。

（4）塑料电催化氧化的研究尚处于实验阶段，中试规模的验证甚至是商业化应用的数据较少。进一步提升催化剂稳定性、塑料转化率和产物选择性，能够为该技术的工业化应用奠定基础。

参考文献：

[1] Peng Y, Wu P, Schartup A T, *et al*. Plastic waste release caused by COVID-19 and its fate in the global ocean[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2021, 118: e2111530118.

[2] Zheng J, Suh S. Strategies to reduce the global carbon footprint of plastics[J]. Nature Climate Change, 2019, 9: 374-378.

[3] Rahimi A, García J M. Chemical recycling of waste plastics for new materials production[J]. Nature Reviews Chemistry, 2017, 1: 0046-0056.

[4] Yang Y, Xie E, Du Z, *et al*. Detection of various microplastics in patients undergoing cardiac surgery[J]. Environmental Science & Technology, 2023, 57: 10911-10918.

[5] Hu H, Chen Y, You F, *et al.* Recycling and upgrading utilization of polymer plastics[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2023, 41: 469-480.

[6] Ellis L D, Rorrer N A, Sullivan K P, *et al*. Chemical and biological catalysis for plastics recycling and upcycling[J]. Nature Catalysis, 2021, 4: 539-556.

[7] Eisenreich F. Photocatalysis as an effective tool for upcycling polymers into value- added molecules[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202301303-e202301313.

[8] Zhao X, Korey M, Li K, *et al*. Plastic waste upcycling toward a circular economy[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 131928-131943.

[9] 肖皓宇, 杨海平, 张雄, 等. 塑料催化热解制备高附加值产品的研究进展[J]. 化工学报, 2022, 73(8): 3461-3471.
Xiao H Y, Yang H P, Zhang X, *et al*. Recent progress of catalytic pyrolysis of plastics to produce high value- added products[J]. CIESC Journal, 2022, 73(8): 3461-3471.

[10] 谢雯, 张祥琨, 赵志刚, 等. 基于热解的废塑料化学升级回收研究进展[J]. 能源环境保护, 2023, 37(3): 98-108.
Xie W, Zhang X K, Zhao Z G, *et al.* Progress of research on chemical upcycling of plastic waste based on pyrolysis[J]. Energy Enviromental Protection, 2023, 37(3): 98-108.

[11] 廖启军, 李绍元, 马文会, 等. 废弃塑料微波热解回收研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(5): 25-30.
Liao Q J, Li S Y, Ma W H, *et al.* Research progress on recycling spent plastics through microwave pyrolysis[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(5): 25-30.

[12] 付凯妹, 王红秋, 雷俊伟, 等. 废塑料化学回收技术进展[J]. 现代化工, 2023, 43(7): 50-54.
Fu K M, Wang H Q, Lei J W, *et al.* Advances in chemical recycling technologies for spent plastics[J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(7): 50-54.

[13] Mishra R, Kumar A, Singh E, *et al*. Recent research advancements in catalytic pyrolysis of plastic waste[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 2033-2049.

[14] Zheng K, Wu Y, Hu Z, *et al.* Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals[J]. Chemical Society Reviews, 2023, 52: 8-29.

[15] Deng L, Guo W, Ngo H H, *et al*. Novel catalysts in catalytic upcycling of common polymer wastes[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 471: 144350-144366.

[16] Ashraf M, Ullah N, Khan I, *et al*. Photoreforming of waste polymers for sustainable hydrogen fuel and chemicals feedstock: waste to energy[J]. Chemical Reviews, 2023, 123: 4443-4509.

[17] Tang X, Han X, Sulaiman N H M, *et al.* Recent advances in the photoreforming of plastic waste: principles, challenges, and perspectives[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62: 9032-9045.

[18] Wang J, Li X, Zhang T, *et al*. Rational design of photo−/electro−catalytic systems for the transformation of plastic wastes[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 332: 122744-122760.

[19] Pereira P, Savage P E, Pester C W. Neutral hydrolysis of post-consumer polyethylene terephthalate waste in different phases[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11: 7203-7209.

[20] Li X, Wang J, Zhang T, *et al*. Sustainable catalytic strategies for the transformation of plastic wastes into valued products[J].

Chemical Engineering Science, 2023, 276: 118729-118746.

[21] Kahlstorf T, Hausmann J N, Sontheimer T, *et al*. Challenges for hybrid water electrolysis to replace the oxygen evolution reaction on an industrial scale[J]. Global Challenges, 2023, 7: 2200242-2200252.

[22] Arshad F, Haq T U, Hussain I, *et al*. Recent advances in electrocatalysts toward alcohol-assisted, energy-saving hydrogen production[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4: 8685-8701.

[23] Mao Y, Fan S, Li X, *et al*. Trash to treasure: electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate (PET) microplastic to value-added products by $Mn_{0.1}Ni_{0.9}Co_2O_{4-\delta}$ RSFs spinel[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 457: 131743-131752.

[24] Liu F, Gao X, Shi R, *et al*. A general electrochemical strategy for upcycling polyester plastics into added- value chemicals by a $CuCo_2O_4$ catalyst[J]. Green Chemistry, 2022, 24: 6571-6577.

[25] Ren L, Yang S, Wang J, *et al.* Electrocatalytic valorization of waste polyethylene furanoate (PEF) bioplastics for the production of formic acid and hydrogen energy[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2023, 8: 1937-1942.

[26] Wang X H, Zhang Z N, Wang Z, *et al.* Ultra- thin $CoNi_{0.2}P$ nanosheets for plastics and biomass participated hybrid water electrolysis[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 465: 142938-142948.

[27] Liu X, Fang Z, Xiong D, *et al*. Upcycling PET in parallel with energy- saving H_2 production via bifunctional nickel- cobalt nitride nanosheets[J]. Nano Research, 2022, 16: 4625-4633.

[28] Zhou H, Ren Y, Li Z, *et al*. Electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate to commodity chemicals and H_2 fuel [J]. Nature Communications, 2021, 12: 4679-4687.

[29] Ren T, Yu Z, Yu H, *et al*. Sustainable ammonia electrosynthesis from nitrate wastewater coupled to electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate plastic waste[J]. ACS Nano, 2023, 17: 12422-12432.

[30] Tung C W, Hsu Y Y, Shen Y P, *et al*. Reversible adapting layer produces robust single- crystal electrocatalyst for oxygen evolution[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8106-8114.

[31] Liu X, Wang J, Fang Z, *et al.* Ultrafast activation of Ni foam by electro-corrosion and its use for upcycling PBT plastic waste[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 334: 122870-122879.

[32] Wang N, Li X, Hu M K, *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: 121667-121678.

[33] Wang J, Li X, Zhang T, *et al.* Electro- reforming polyethylene terephthalate plastic to co- produce valued chemicals and green hydrogen[J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13: 622-627.

[34] Zhang T, Li X, Wang J, *et al.* Photovoltaic-driven electrocatalytic upcycling poly(ethylene terephthalate) plastic waste coupled with hydrogen generation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 450: 131054-131061.

[35] Wang J, Li X, Wang M, *et al*. Electrocatalytic valorization of poly (ethylene terephthalate) plastic and CO_2 for simultaneous production of formic acid[J]. ACS Catalysis, 2022, 12: 6722-6728.

[36] Ahsan M A, He T, Noveron J C, *et al*. Low- dimensional heterostructures for advanced electrocatalysis: an experimental and computational perspective[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51: 812-828.

[37] Ma F, Wang S, Gong X, *et al*. Highly efficient electrocatalytic hydrogen evolution coupled with upcycling of microplastics in seawater enabled via Ni_3N/W_5N_4 Janus nanostructures[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 307: 121198-121210.

[38] Du M, Zhang Y, Kang S, *et al*. Electrochemical production of glycolate fuelled by polyethylene terephthalate plastics with improved techno-economics[J]. Small, 2023, 2303693-2303701.

[39] Yan Y, Zhou H, Xu S M, *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: 6144-6155.

[40] Liu F, Gao X, Shi R, *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: e202300094-e202300102.

[41] Shi R, Liu K S, Liu F, *et al*. Electrocatalytic reforming of waste plastics into high value- added chemicals and hydrogen fuel[J]. Chemical Communications, 2021, 57: 12595-12598.

[42] Liu K, Wang Y, Liu F, *et al*. Selective electrocatalytic reforming of PET- derived ethylene glycol to formate with a Faraday efficiency of 93.2% at industrial- level current densities[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 473: 145292.

[43] Chen Z, Wei W, Shen Y, *et al*. Defective nickel sulfide hierarchical structures for efficient electrochemical conversion of plastic waste to value- added chemicals and hydrogen fuel[J]. Green Chemistry, 2023, 25: 5979-5988.

Overview of Electrocatalytic Upcycling Technology of Plastic Wastes

Wei Yan[1], Yuan Li[2,3], Qiyun Pan[4]

(*1. School of Mechanical and Electrical Engineering, Hubei Science and Technology College, Wuhan 430074, China; 2. National Engineering Research Center of Fiber Optical Sensing Technology and Networks, Wuhan University of Technology, Wuhan 430074, China; 3. School of Telecommunications Engineering, Hubei Science and Technology College, Wuhan 430074, China; 4. School of Materials Science and Engineering, Hubei Normal University, Huangshi 435000, China*)

ABSTRACT: Plastic wastes have leaded to a series of ecological and environmental issues. Recently, developing a highly-efficient, environmental-friendly and sustainable upcycling technology of plastic waste has become a hot topic in this field. Compared to traditional chemical recycling methods, electrocatalytic reforming which is low-cost and pollution-free, can oxidize plastics to small molecular monomers or high-value-added chemicals with high selectivity under mild conditions, showing a great potential in the field of waste resource recycling. This paper focused on the latest research progress and systematically summarized the applications of electrocatalytic reforming technology in the upgrading and recycling of plastics. In addition, this review discussed the performance and applications of various electrocatalysts, and offered the outlook on the future development of electrocatalytic recycling technology of plastic wastes.

Keywords: plastic wastes; electrocatalytic reforming; high value-added chemicals; upcycling