

• 综述 •

废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯升级再造为 碳材料和金属-有机框架材料

范子芬¹, 刘华健¹, 刘丽洁¹, 牛冉¹, 刘洁^{1,2*}, 龚江^{1*}

(1. 能量转换与存储材料化学教育部重点实验室, 材料化学与服役失效湖北省重点实验室, 华中科技大学化学与化工学院, 武汉 430074; 2. 湖北大学材料科学与工程学院, 武汉 430062)

摘要: 伴随着聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)被广泛应用于饮料瓶、纺织、薄膜和合成纤维, 大量废弃 PET 制品造成的环境污染问题日益突出。将废弃 PET 升级化学回收, 制备高附加值产品是解决废弃 PET 环境污染问题及使资源可持续发展的重要技术。结合本研究组在该领域的工作, 本文介绍了近年来废弃 PET 高值化制备多孔碳和金属-有机框架材料(MOF)的研究进展, 归纳了不同类型多孔碳和 MOF 的制备方法, 总结了 PET 降解和碳化反应的影响因素和反应机理, 概述了所制备的多孔碳和 MOF 在太阳能界面水蒸发以及光催化降解污染物、热电发电集成中的应用, 对未来的发展方向进行了展望。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 碳材料; 金属-有机框架材料; 太阳能界面水蒸发

Upgrading Waste Poly(ethylene terephthalate) into Carbon Material and Metal-Organic Framework

FAN Zi-fen¹, LIU Hua-jian¹, LIU Li-jie¹, NIU Ran¹, LIU Jie^{1,2*}, GONG Jiang^{1*}

(1. Key Laboratory of Material Chemistry for Energy Conversion and Storage, Hubei Key Laboratory of Material Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: With the widespread application of poly(ethylene terephthalate) (PET) in beverage bottles, textiles, film, and synthetic fibers, the environmental pollution caused by discarded PET products is becoming increasingly prominent. Chemical upcycling of waste PET to prepare high value-added materials is an important technology to solve the environmental pollution problem of waste PET and ensure sustainable development of resources. Based on the work of our research group in this field, this article introduces the research progress on the preparation of high-value porous carbon and metal-organic framework (MOF) material from waste PET in recent years, summarizes the preparation methods of different types of porous carbon and MOF, introduces the influencing factors and reaction mechanisms of PET degradation and carbonization reaction, and discusses the applications of the prepared porous carbon and MOF in interfacial solar-driven water evaporation and its integration with photocatalytic degradation of pollutants and thermoelectric power generation. Prospects are made for the future development direction.

Keywords: Poly(ethylene terephthalate); Carbon material; Metal-organic framework material; Interfacial solar-driven water evaporation

收稿: 2023-06-03; 修回: 2023-06-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51903099, 52373099) 和华中科技大学人才引进基金(3004013134)

* 通讯联系人: 刘洁 (1998-), 女, 硕士研究生, 主要从事废弃塑料可控降解。E-mail: liujiel98@163.com; 龚江 (1988-), 男, 博士, 研究员, 主要从事废弃塑料可控降解、太阳能界面光热转换。E-mail: gongjiang@hust.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.11.006

PET 是继聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯之后的第四大聚合物,具有无毒、无味、透明度高、力学性能好等优点,被广泛应用于饮料瓶、纺织、薄膜和合成纤维。随着 PET 被广泛使用为人类带来极大便利的同时,产生的大量废弃 PET 造成了严重的环境污染和资源浪费。废弃塑料回收再利用不仅可以减少“白色污染”,还有助于实现“碳中和”,具有良好的环境效益与经济价值^[1~4]。常见的废弃 PET 回收再利用方法包括物理回收和化学回收^[5]。物理回收也称为机械回收,是在不改变 PET 分子链的前提下,将回收的 PET 经破碎等预处理后再加工成新产品,或其它类型的塑料制品进行物理混合后加以再生利用。但是物理回收产品的附加值往往不高,且回收次数有限。化学回收涉及 PET 分子链的转化,即在反应过程中以特定溶剂、试剂或者反应条件为辅助,PET 降解为单体或者其它产品^[6~8]。常见的化学回收法包括水解法、醇解法、胺解法、氨解法和酶解法。近年来,开发新的升级化学回收策略将废弃 PET 转化为功能材料,如多孔碳和 MOF,并将制备的功能材料用于能量转换与存储、环境污染治理等领域,受到了研究者的广泛关注^[9~12]。

多孔碳具有比表面积大、孔径及表面化学性质可调、物理化学性质稳定等特点^[13~15]。PET 是一类含碳量较高的聚合物,非常适合作为多孔碳材料的碳源。因此,由废弃 PET 设计开发功能性强、应用领域广的多孔碳材料,对于解决废弃 PET 环境污染问题及实现其高值化再利用具有重要意义。MOF 是一类由金属离子或者金属簇和有机配体通过配位键自组装形成的多孔晶体材料^[16],具有结构和功能多变、孔隙率高和比表面积大等优点。通过醇解、水解等方式,PET 可以分解生成对苯二甲酸,而对苯二甲酸恰恰是合成 MOF 最广泛使用的有机配体之一。因此,低成本的废弃 PET 被认为是规模化制备 MOF 的理想前驱体^[17]。显然,将废弃 PET 转化为高附加值 MOF 是一种新的废弃 PET 升级化学回收策略。另一方面,随着工业化进程加快和人口快速增长,全球面临严重的能源危机和环境问题,其中水污染成为巨大的挑战。据报道,目前有 12 亿人无法获取淡水。为此,人们开发了多种淡水生产技术,如反渗透、膜蒸馏等,但这些技术往往存在能耗高、设备昂贵等缺点^[18]。相比之下,界面太阳能蒸发是

一种新兴的淡水生产技术^[19]。这是因为太阳光吸收体将热量集中在空气和水的界面,从而提高水蒸发速率、降低热损失^[20]。可以想象,将废弃 PET 绿色规模化制备的低成本多孔碳材料和 MOF 用于构筑高效界面太阳能蒸发系统则可达到“一箭双雕”的目的,不仅推动废弃 PET 升级化学回收,还同时实现淡水生产,推动“以废治废”和绿色发展。

本文旨在介绍近年来废弃 PET 的高值化制备多孔碳材料和 MOF 的研究进展,归纳总结了不同类型碳材料和 MOF 的制备方法,概述了它们在太阳能界面水蒸发中的应用,最后指出了目前存在的问题并对未来的发展方向进行了展望。

1 废弃 PET 碳化制备多孔碳

1.1 直接碳化法

废弃 PET 制备多孔碳材料的方法主要包括直接碳化法、物理/化学活化法、模板法和逐步交联法。直接碳化法是废弃 PET 合成碳材料最传统、最简单的方法。一般在高温、惰性气体(如氮气)氛围中,PET 分解形成以碳元素为主的碳材料。当碳化温度低于 500 °C 时,主要发生脱酸、脱羧基、脱水和交联等反应。随着碳化温度升高到 500~750 °C 时,杂原子氧以二氧化碳和水等形态释放出来,所占含量因此逐渐减少。当碳化温度超过 750 °C 时,挥发性成分几乎为零。若碳化温度继续升高至 900~1200 °C 及其以上时,主要发生脱氢反应,碳材料的石墨化程度增加。直接碳化法制备的碳材料的孔隙结构对碳化温度、碳化时间、升温速率等制备工艺的依赖性较强,但是比表面积通常较小。

1.2 物理/化学活化法

与直接碳化法相比,活化法可获得具有更丰富孔结构和更大比表面积的多孔碳。活化法可分为物理活化法和化学活化法。物理活化法即先将废弃 PET 在惰性气氛下热解,使其中的非碳元素以气体形式逸出,接着在高温、氧化性气体(如空气、水蒸气和二氧化碳)氛围中碳材料与活化气体进行反应,释放出二氧化碳等气体,使碳材料内部形成孔结构。化学活化法是将废弃 PET 或者其在惰性气氛下热解生成的碳材料与化学活化剂(如浓硫酸、磷酸等强酸,氢氧化钾、氢氧化钠等强碱)混合,然后在高温、惰性气氛中反应,洗去活化

剂后获得多孔碳。与物理活化法相比,化学活化法的温度低、时间短,且孔结构易于调控。

Kaur 等^[21]在 700 °C 将 PET 碳化,之后按照碳材料/KOH 质量比为 1:1、1:2、1:3 和 1:4 混合,在 700 °C 下活化 2 h 后制备多孔碳。多孔碳的比表面积从 591 m²/g 增加到 1320 m²/g 和 1690 m²/g,随后降低至 1280 m²/g。Liu 等^[22]在 500 °C 将 PET 碳化,之后按照碳材料/KOH 质量比为 1:6 混合后在 700 °C 下活化 1 h 制备多孔碳(图 1),比表面积为 2644 m²/g。有意思的是,如果 PET 在高温 700 °C 碳化后,再采用类似的活化程序,多孔碳的比表面积只有 909 m²/g。这是因为 700 °C 高温碳化后生成的碳材料中含有大量 sp² 结构,稳定性较高,难以被 KOH 刻蚀,因此多孔碳的比表面积难以显著提高。但是 PET 在 500 °C 低温碳化生成的碳材料中含有大量的 sp²/sp³ 结构,更容易被 KOH 刻蚀,从而大幅度提高多孔碳的比表面积。

1.3 模板法

模板法是在特定结构与性质的模板为结构导向剂存在下,将废弃 PET 进行碳化,再去除模板后获得多孔碳的方法。与活化法相比,模板法无须引入气体或者化学活化剂,即可由废弃 PET 获得孔结构可控的多孔碳。模板的性质决定多孔碳的孔结构,因此通过改变模板的种类、用量和尺寸即可实现对多孔碳孔结构的调控。例如,Yu 等^[23]将废弃 PET 与 MgO 纳米颗粒按照不同质量比进

行混合,在 850 °C 氮气中碳化 2 h,去除 MgO 模板后制备多孔碳。多孔碳以介孔为主,增大 MgO 尺寸,孔径增大而比表面积减小,增大 MgO 用量可提高多孔碳的比表面积和孔体积。Przepiórski 等^[24]以 PET 为碳源、碱式碳酸镁为模板制备多孔碳,发现碱式碳酸镁受热分解形成的 MgO 起到物理模板作用;多孔碳不仅有丰富的微孔,还有少量介孔,比表面积最高为 818 m²/g。

传统的模板主要起到制孔剂作用,一般难以调控 PET 降解和交联反应。2014 年中国科学院长春应用化学研究所唐涛课题组提出了“活性模板”策略^[25~28]。他们采用有机改性蒙脱土(OMMT)作为模板,在 700 °C 下催化 PET 碳化得到碳纳米薄片,产率为 45.2%,层数为几层到十几层^[29]。他们证实 OMMT 不仅充当 PET 降解催化剂,催化 PET 降解生成小分子碳氢化合物和芳烃化合物,还起到模板作用,原位催化这些降解产物碳化生成碳纳米薄片。但是,碳纳米薄片的比表面积仅为 139.1 m²/g,因而需要采用额外的化学活化法来提高比表面积。这种方法不仅会降低碳纳米薄片的产率,且同时也存在强酸、强碱等活化剂对设备腐蚀性强、污染大的问题。

在此基础上,我们提出熔融盐(ZnCl₂/NaCl)作为活性模板,催化 PET 在 550 °C 下进行可控碳化,制备具有相互连接的纳米孔的等级多孔碳^[30]。这是因为一方面熔融盐催化 PET 的脱水和脱羧反应,形成端乙烯基链段和芳香环等产物,这些中

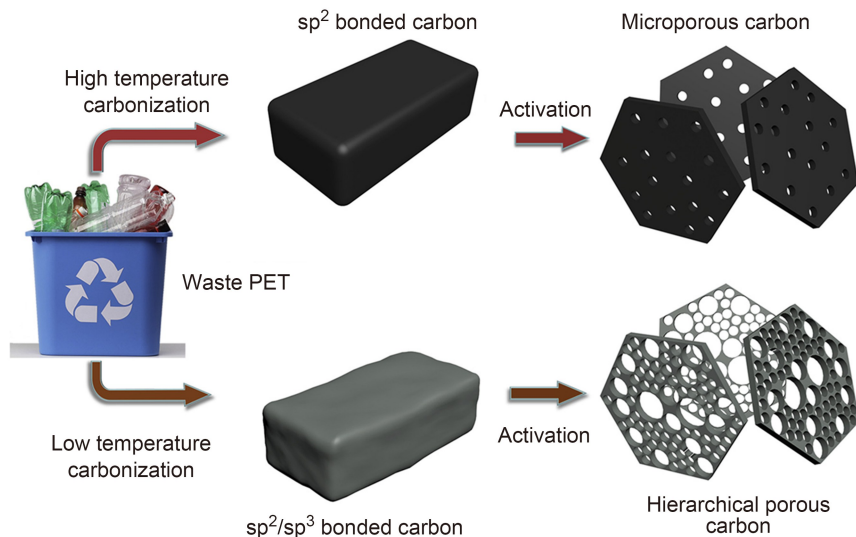


图 1 废弃 PET 在 500 °C 或者 700 °C 碳化后经过 KOH 活化制备多孔碳的示意图^[22] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 1 Scheme of preparing porous carbon through the carbonization of waste PET at 500 °C or 700 °C, followed by KOH activation (Reprinted with permission from Ref. [22]; Copyright 2022 Elsevier)

间体进一步通过环化和交联反应,构建碳材料骨架,产生丰富的微孔(图 2)。另一方面,熔融盐作为造孔剂,在碳材料中原位生成大量的介孔和大孔,比表面积高达 $827.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 。等级多孔碳的产率为 24.9%。为了进一步提高多孔碳的比表面积,我们提出 ZnO 作为活性模板,催化 PET 在 550°C 下低温可控碳化制备多孔碳的新方法^[31]。该方法具有低温、低能耗、工艺简单等优点,未经传统的物理/化学活化,多孔碳的比表面积高达

$1164 \text{ m}^2/\text{g}$ 。研究表明,ZnO 的 Lewis 酸位点促进 PET 脱羧基,从而生成含有端乙烯基和芳香环的中间降解产物。这些降解产物通过交联或者分子间聚合形成碳材料的骨架,有利于形成丰富的微孔($0.4\sim 2 \text{ nm}$)。与此同时,ZnO 还起到物理模板作用,促进生成大量介孔($2\sim 50 \text{ nm}$)和大孔($50\sim 100 \text{ nm}$)。值得指出的是,ZnO 可以催化废弃聚碳酸酯碳化制备具有仿生蛇皮状的多孔碳^[32]。

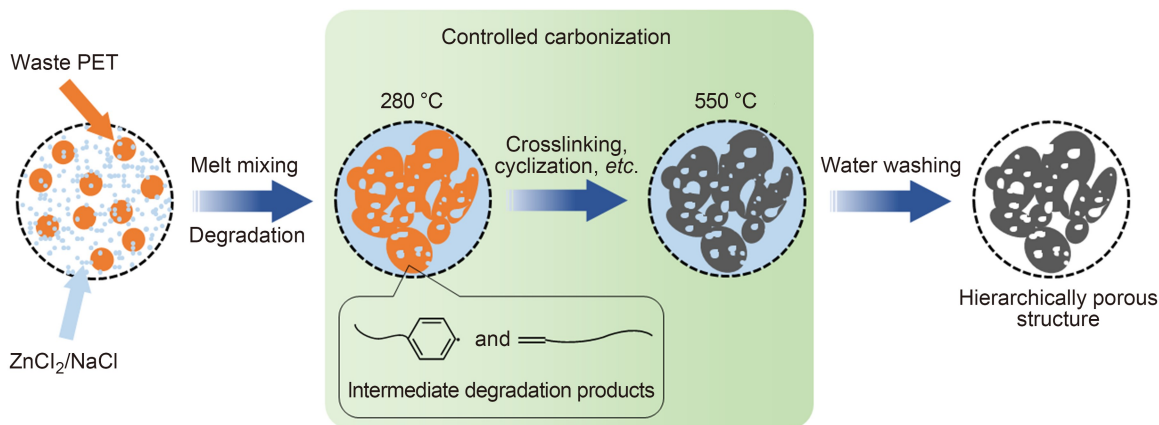


图 2 熔融盐催化 PET“可控碳化”制备具有相互连接的纳米孔的等级多孔碳的示意图^[30] (2019 The Royal Society of Chemistry 版权许可)

Figure 2 Scheme of the mechanism of “controlled carbonization” of PET using $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ eutectic salts (Reprinted with permission from Ref. [30]; Copyright 2019 The Royal Society of Chemistry)

1.4 逐步交联法

PET 碳化过程包括降解与交联两个步骤。首先,PET 的高分子链并不会完全断裂,而是部分降解生成一些交联的前驱体,另一部分则降解为乙醛、一氧化碳和二氧化碳等小分子产物,并挥发掉。生成的交联前驱体则进一步发生交联和环化等反应形成碳骨架。因此,对于 PET 的碳化需要同时控制降解与交联反应,从而调控碳材料的形貌与孔结构。特别是在交联过程中,交联主链中含氧弱键的断裂导致碳骨架的部分坍塌会降低孔隙率。因此,PET 可控碳化的关键是如何构建稳定的中间交联骨架。

最近,我们发现 $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ 熔融盐可以促进脱羧消除 PET 降解产物的含氧弱键,产生乙烯基封端链片段,随后交联形成多孔碳。然而,在加热时部分交联结构会被破坏,导致多孔碳具有中等的比表面积($776.2 \text{ m}^2/\text{g}$)。基于此,我们提出使用三聚氰胺和 $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ 熔融盐在 550°C 下将聚 PET 转化为氮掺杂多孔碳的“逐步交联”策略^[33,34]。也即是,三聚氰胺与 PET 降解产物反应

首先形成交联结构,随后 $\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$ 促进交联结构的脱水和脱羧,生成更稳定的交联碳结构,在经过脱氢、芳构化等反应后生成氮掺杂多孔碳(图 3)。两个串联交联反应的协调对于控制氮掺杂多孔碳的微观结构至关重要。氮掺杂多孔碳具有高比表面积($1173 \text{ m}^2/\text{g}$),丰富的含氮、氧基团。值得指出的是,将碳化温度降低至 360°C 时,二氧化碳和水等小分子副产物起到发泡剂作用,从而形成超亲水的氮氧掺杂碳泡沫^[35]。氮氧掺杂碳泡沫的产率为 35.9%,孔径为 $0.5\sim 1 \mu\text{m}$,氮和氧元素含量分别为 17.2 wt% 和 9.0 wt%。相比而言,单独使用三聚氰胺或者熔融盐进行 PET 碳化,得到的碳材料呈现颗粒状态。因此,氮氧掺杂碳泡沫中 3D 互连的孔结构的形成与熔融盐的物理模板效应和在降解和交联过程中原位形成的小分子化合物(如水和二氧化碳)的发泡效应有关。此外,碳化温度和三聚氰胺/PET 质量比是氮氧掺杂碳泡沫生长的关键因素。例如,当碳化温度低于 340°C 或者三聚氰胺/PET 质量比低于 0.5 时,PET 仍保留在碳材料中,这意味着 PET 并没有完

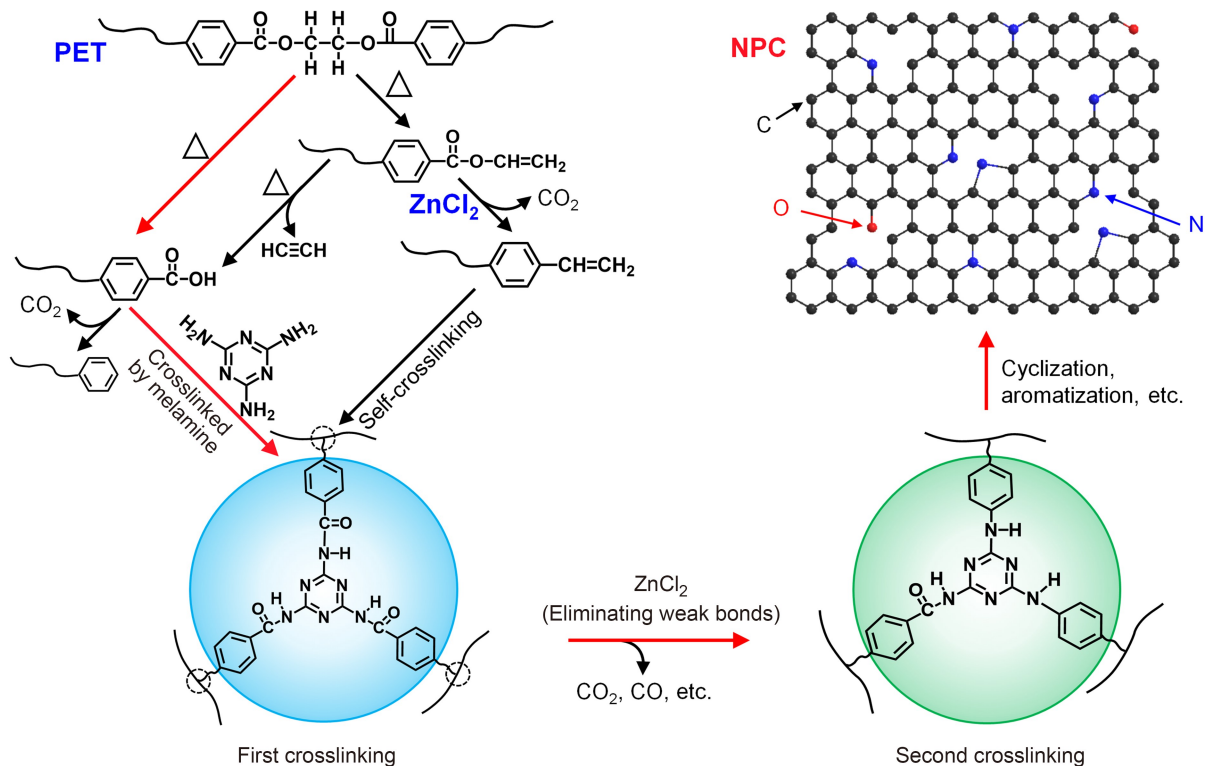


图3 在三聚氰胺和熔融盐作用下, PET 转化为氮掺杂多孔碳的“逐步交联”策略的示意图^[33] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 3 Scheme of the “step-crosslinking strategy” for the conversion of PET into nitrogen-doped porous carbon by using melamine and molten salt (Reprinted with permission from Ref. [33]; Copyright 2022 Elsevier)

全碳化。将碳化温度提高到 400 °C 以上后, 得到的是氮氧掺杂碳纳米颗粒, 这表明较低的碳化温度有利于发泡过程。

2 PET 可控降解制备 MOF

MOF 由次级构筑单元与具有配位作用的多齿有机配位体构建而成, 具有独特的多孔结构、可调的孔径、高比表面积和优异的催化活性^[36]。得益于这些优异的性质, MOF 在储能、液体分离和纯化、气体储存、光致发光、多相催化、药物递送、传感和吸附等领域有着潜在应用^[37,38]。PET

通常是由对苯二甲酸和乙二醇缩聚而成。其中对苯二甲酸离子的含量高达 85 wt%。众所周知, 通过醇解、水解等方式, PET 可以分解生成对苯二甲酸, 而对苯二甲酸是合成 MOF 最广泛使用的有机配体之一。例如, 经典的 MOF-5、MIL-101 和 UiO-66 等 MOF 都是以对苯二甲酸为原料制备的(图 4)。因此, 废弃 PET 被认为是制备 MOF 的理想前驱体^[12]。显然, 将废弃 PET 转化为高附加值 MOF, 不仅为废弃 PET 升级化学回收提供新策略, 还为低成本、宏量制备 MOF 提供新途径。

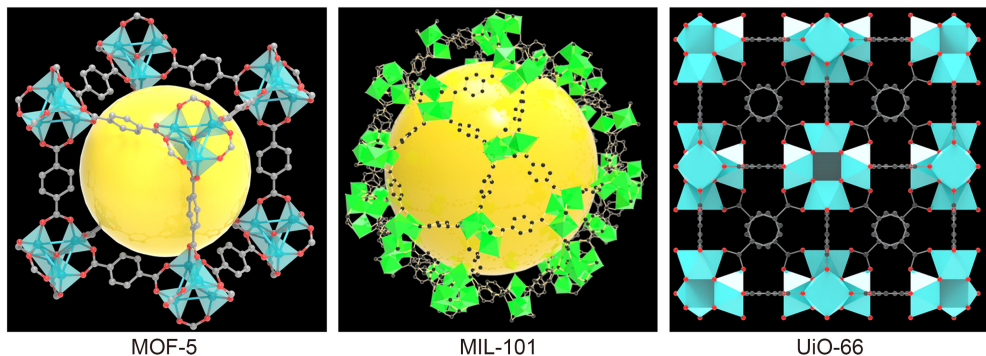


图4 以对苯二甲酸为原料制备的经典 MOF 的晶体结构示意图

Figure 4 The crystal structures of some classic MOFs prepared from terephthalic acid

2.1 溶剂热

目前国内外众多课题组通常采用“溶剂热”策略将废弃 PET 转化为 MOF^[39~42]。这种策略可以被分为两类方法。第一类是“两步溶剂热法”^[39~41],也即先利用酸或者碱化合物解聚 PET,再分离纯化得到对苯二甲酸,最后将对苯二甲酸、金属盐和无机/有机溶剂加入高温高压反应釜中进行反应,从而合成 MOF。第二类是“一锅溶剂热法”^[42],也即是将废弃 PET、金属盐、无机/有机溶剂一起加入高温高压反应釜中,反应一段时间后制备 MOF。2013 年,Manju 等首次提出两步溶剂热法将 PET 转化为 MOF-5^[43]。即首先在 NaOH 和乙二醇存在的情况下,使用家用微波炉(频率 2.45 GHz,功率 180 W)将 PET 完全水解为对苯二甲酸钠,随后加入硫酸使对苯二甲酸钠转化为对苯二甲酸。接着,利用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,在溶剂热的作用下,对苯二甲酸与二水合乙酸锌进行配位反应合成 MOF-5。目前采用废弃 PET 为前驱体,研究者合成了大量含有不同金属的 MOF,包括 UiO-66^[40]、Mg-MOF^[44]、La-MOF^[45]、Ni-MOF^[46]、Cu-MOF^[47]、Fe-MOF^[48]、Sn-MOF^[49] 和 MIL-125(Ti)^[39]等。两步溶剂热法合成的 MOF 材料结晶度高、晶型完整、成本低。但是两步溶剂热法中 PET 的解聚及纯化过程中后处理和盐废料的分离纯化步骤较繁琐。

近年来,PET 水解和 MOF 形成过程同时进

行的一锅合成技术而广为人知。2016 年,Deleu 等^[50]首次提出了一锅溶剂热法,即 PET 水解过程和 MOF 合成过程同时进行。PET 水解可以通过在 200 °C 下回流来完成,同时一些 MOF 材料也可以在该温度下形成。但由于 PET 解聚的高温限制,在对苯二甲酸配体完全或足够生成之前,一些金属被氧化成金属氧化物或者氢氧化物从而抑制 MOF 的合成。因此,Deleu 及其同事首先研究了在酸性和碱性条件下 PET 的水解,发现在碱性条件下可以促进 PET 快速水解,而酸只有在低浓度时才起作用,因为高浓度的酸会导致 PET 表面上的薄层沉淀,从而抑制 PET 进一步水解。因此,在优化的一锅法中,他们使用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 HCl 为原料,同时实现 PET 解聚和 MOF 生长同时进行,从而合成 MIL-53(Al)。Lin 等采用类似方法,以 HCl 为催化剂,合成了 MIL-53(Cr, Al, Ga)、MIL-101(Cr)和 MIL-47(V)等五种 MOF^[51]。值得指出的是,MIL-53(Cr)和 MIL-101(Cr)的比表面积高达 1022 和 2939 m^2/g 。除了 HCl 作调节剂,甲酸也可以作为一锅法合成 MOF 材料的调节剂,如 Zhou 等采用一锅溶剂热法,直接使用 PET 作为配体,合成具有晶格缺陷的 UiO-66,比表面积为 995 m^2/g ^[52]。他们分别使用三种不同的反应条件来合成具有最佳结构 MOF(图 5)。第一次合成条件是反应温度为 160 °C,使用毒性较小的丙酮和甲酸分别作为溶剂和调节剂;第二次合成条件是将第一次的温度改为 140 °C;第三次合成

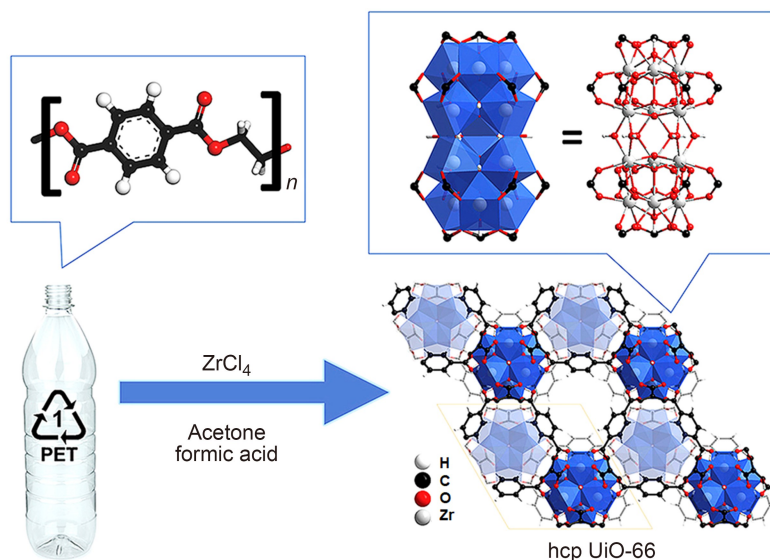


图 5 一锅溶剂热将废弃 PET 转化为 UiO-66 的示意图^[52](2019 Elsevier 版权许可)

Figure 5 Scheme of the conversion of waste PET into UiO-66 through one-pot solvothermal method (Reprinted with permission from Ref. [52]; Copyright 2019 Elsevier)

条件是反应温度为 160 °C,采用 DMF 和 H₂O 混合溶剂。结果表明,ZrCl₄ 和 PET 只有在 160 °C、混合的丙酮和甲酸溶液条件下才能够一步反应合成 UiO-66。

最近,我们采用“降解-溶剂热”一锅法将废弃 PET 转化为多种类型的 MOF,如 Mn-MOF^[53]、Ca-MOF^[54] 和 Co-MOF^[55]。采用 MnCl₂ 为金属离子前驱体,废弃 PET 薄片为对苯二甲酸离子前驱体,DMF 与 H₂O 为溶剂,在 180 °C 下反应 24 h 后制备 Mn-MOF 微米立方体,将其在 400 ~ 700 °C 碳化分别制备微米立方体、纳米球、纳米八面体和纳米多面体的 MnO/C 杂化材料,比表面积为 252 m²/g^[53]。随后,采用 CaCl₂·2H₂O 为金属前驱体制备微米长方体 Ca-MOF,在 700 ~ 900 °C 碳化后制备多孔长方体碳,比表面积高达 904 m²/g,且具有大量的微孔、介孔和大孔。再有,我们采用 Co(NO₃)₂·6H₂O 为金属离子前驱体,制备半导体 Co-MOF 纳米棒,直径为 40 ~ 60 nm,长度为数百纳米到几微米^[55]。通过模型实验证实,PET 的降解产物乙二醇起到 Co-MOF 形貌调节剂的作用。因此,废弃 PET 一锅溶剂热法制备纳米 MOF 的策略优于使用昂贵或者有毒调节剂(如三乙胺)合成 MOF 的传统溶剂热方法。相比两步溶剂热法,一锅溶剂热法具有后处理简单、效率高、操作简单、成本低、产率高等优点。

2.2 机械球磨法

溶剂热法存在明显的缺点,包括使用大量有机溶剂(如 DMF),反应条件苛刻(通常需要高温

160~240 °C 和高压 10~200 bar),容易造成设备腐蚀,反应耗时长(通常 24~48 h)和后处理繁琐等。所以,亟需一种绿色环保、不使用有机溶剂、常温、常压、易于放大、高效的废弃 PET 制备 MOF 的方法。力化学是一种直接吸收机械能引起的绿色化学反应^[56],通常指固体之间的反应,具有缩短反应时间、避免高温反应、减少甚至不使用有机溶剂、易于实现规模化合成等优点,被广泛应用于冶金、矿物加工、纳米材料合成等领域,因此被 IUPAC 评选为 2019 年化学十大新兴技术^[57]。2009 年至今,Friščić 课题组做了大量关于力化学合成 MOF 的研究,他们利用小分子配体和金属化合物合成了多种 MOF^[56]。2021 年 Štrukil 提出 PET 力化学降解法^[58],也即在 NaOH 存在下,通过球磨将 PET 降解为对苯二甲酸钠和乙二醇,对苯二甲酸钠经过酸化得到对苯二甲酸。在此基础上,2022 年我们提出“两步球磨法”将废弃 PET 转化为 MOF^[59],该方法具有不使用有毒溶剂、室温反应、运行时间短、易于规模化生产的优点(图 6)。制备得到的 MOF 具有明确的晶体结构和由纳米颗粒堆叠成的多孔形貌,比表面积为 143 m²/g。研究表明,在机械化学力的作用下,首先 PET 被 NaOH 碱性水解为对苯二甲酸盐,然后对苯二甲酸离子与不同金属离子(如 La³⁺、Zr⁴⁺、Ni²⁺、Co²⁺、Mn²⁺ 和 Ca²⁺)配位形成短程有序的“小碎片”,随着球磨时间的增加,这些“小碎片”逐渐排列组合成长程有序的晶体 MOF。在放大制备实验中,成功制备得到 60 g Ni-MOF,产率高达

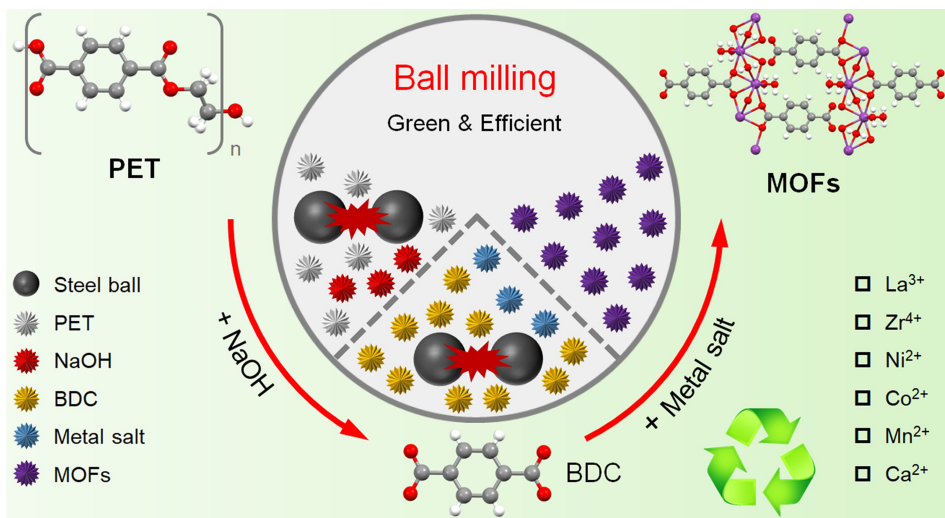


图 6 “两步球磨法”将废弃 PET 转化为 MOF 的示意图^[59] (2023 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 6 Scheme of the conversion of waste PET into MOF through “two-step milling strategy” (Reprinted with permission from Ref. [59]; Copyright 2023 John Wiley & Sons, Inc.)

93%,体现了机械球磨法在 MOF 规模化生产中的应用潜力。

3 PET 基多孔碳和 MOF 在太阳能界面光热转换中的应用

3.1 太阳能界面光热海水淡化

传统的淡水生产技术,例如反渗透和膜蒸馏,往往存在能耗高、设备昂贵等缺点^[18]。太阳能驱动水蒸发是一种新颖的运用太阳光作为能源来加速蒸汽产生的淡水生产方式。它不受地理条件限制,可以为各种生产活动快速提供清洁用水。在过去的几十年里,太阳能驱动水蒸发从传统的底部加热和整体加热,演变为如今的界面加热(图7)^[19]。在底部加热与整体加热系统中,热量的产生与蒸汽产生的分离导致从光热转换处到蒸发表面不可避免的热损失。相比而言,界面加热在空气-水界面处实现局部加热,可以有效地吸收热能,并减少由于加热整体水而造成的热损失,从而提高蒸发效率和蒸发速率^[20,60,61]。光热材料是太阳能蒸发系统的核心材料。理想的光热材料需满足以下条件^[62~66]:第一,高光吸收,即光热材料具有宽带光吸收,以利用大部分来自太阳辐射的能量;第二,高效的光热转换能力,即光热材料吸收的太

阳光能被高效地转换为热能而不是其他形式的能量或者被重新辐射;第三,良好的热管理能力,即吸收的热量主要用于克服水的蒸发潜热,能被有效传递到蒸发过程中。碳基材料集光吸收、水传输和热传导于一体,并具有良好的化学稳定性、热稳定性等优点,成为太阳能界面水蒸发中最具有实际应用前景的光热材料^[66~68]。将废弃 PET 绿色规模化制备的低成本多孔碳和 MOF 用于构筑高效太阳能界面水蒸发系统则可达到“一箭双雕”的目的,不仅推动废弃 PET 升级化学回收,还同时实现淡水生产。

2019 年,我们采用熔融盐($\text{ZnCl}_2/\text{NaCl}$)催化 PET 可控碳化制备具有相互连接的纳米孔的等级多孔碳^[30]。等级多孔碳显示出高比表面积、快速的水传输、高的太阳能吸收效率和低的热传导性。这些综合特征使它在 1 个标准太阳光强的照射下具有 $1.68 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 的水蒸发速率,97% 的能量转换效率,以及对海水的金属离子去除效率高达 99.9%。为了提高多孔碳的亲水性,我们将等级多孔碳与商业纸浆纤维结合制备等级多孔碳-纸浆纤维复合蒸发器^[69]。其中等级多孔碳具有良好的光吸收性能和光热转化性能,而纸浆纤维内部丰富的亲水官能团能够降低水在其内部的蒸发焓,

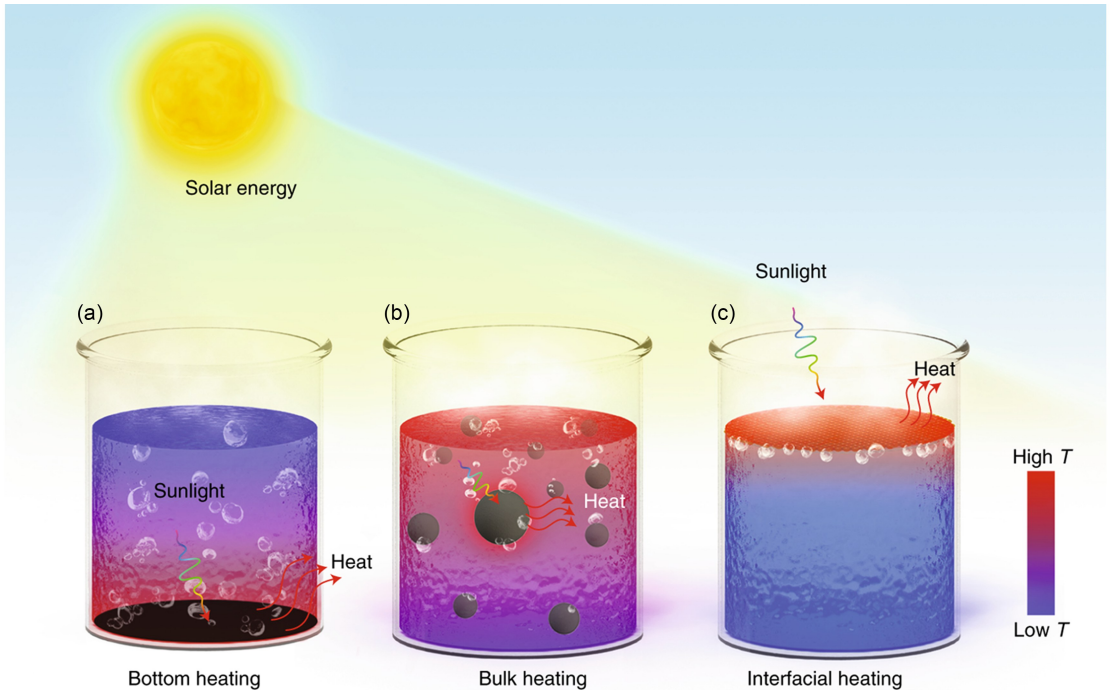


图7 太阳能水蒸发的三种形式:(a)底部加热、(b)整体加热和(c)界面加热^[19](2018 Springer Nature 版权许可)

Figure 7 Three types of solar-driven evaporation: (a) bottom heating, (b) volumetric heating, and (c) interfacial heating (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2018 Springer Nature)

提高膜的水蒸发性能。在一个太阳光辐射强度下,复合蒸发器的水蒸发速率达到 $1.8 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,且具有良好的柔性,可以被折叠成多种形状,并在反复折叠、拉伸后依然能够保持很好的性能。在海水淡化过程中,经过 50 h 运行后仍保持较高的水蒸发速率,表现出良好的海水淡化稳定性。为了提高光热材料的水传输性质,我们将 ZnO 作为活性模板催化 PET 低温可控碳化制备多孔碳涂覆到木头表面制备多孔碳-木头双层蒸发器^[31]。这是因为木头具有丰富的微孔通道和固有的超亲水性,强大的毛细作用可以将水迅速泵送到多孔碳层。得益于此,在多孔碳涂覆于木头上构筑的双层太阳能蒸发器中(图 8),木材内部天然的微孔通道不仅有利于水分快速输送,还通过增加入射光路和多次散射来改善光吸收,以实现宽带和强光吸收以及高光热效应。与此同时,多孔碳材料内部丰富的纳米通道有益于水团簇的形成,进而降低水的蒸发焓,约 41%。由于这些特点,1 kW/m² 辐照下多孔碳-木头双层蒸发器的水蒸发速率高达 $2.38 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。

最近,我们将密胺和熔融盐低温催化 PET 可控降解与碳化制备的超亲水氮氧掺杂碳泡沫用于自漂浮蒸发器^[35]。碳泡沫三维内部交联的孔结构

和丰富的氮氧官能团使其具有高光吸收性、快速的水传输和较低的水蒸发焓,进而展现优异的光热转换性能(图 9)。在 $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ 辐照下,自漂浮蒸发器的水蒸发速率和光热转化效率分别为 $2.40 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 和 83.8%。同时,自漂浮蒸发器在海水淡化中表现出良好的耐用性和抗盐析能力,能够适用于多种水体,包括染料污染水、海水和油水混合物。在户外海水淡化实验中,自漂浮蒸发器表现出优异性能,每平方米自漂浮蒸发器的淡水日产量为 6.3 kg,足够两个成年人一天的饮水量。

3.2 太阳能界面光热转换与光催化降解

将太阳能界面蒸发技术处理有机污水时,特别是含有抗生素等顽固有机污染物时,水中有机污染物抑或随水蒸汽一起冷凝进入收集的淡水,抑或留在母液中导致有机污染物富集,若将其排放到环境中则会产生二次污染^[70~72]。将光催化降解技术集成到界面太阳能蒸发系统是目前最有希望同时实现淡水生产和有机污染物降解的策略^[73~75]。在众多光催化降解技术中,高级氧化技术(advanced oxidation processes, AOPs)在降解顽固有机污染物方面备受关注,特别是基于硫酸根自由基的高级氧化技术(sulfate radical-based

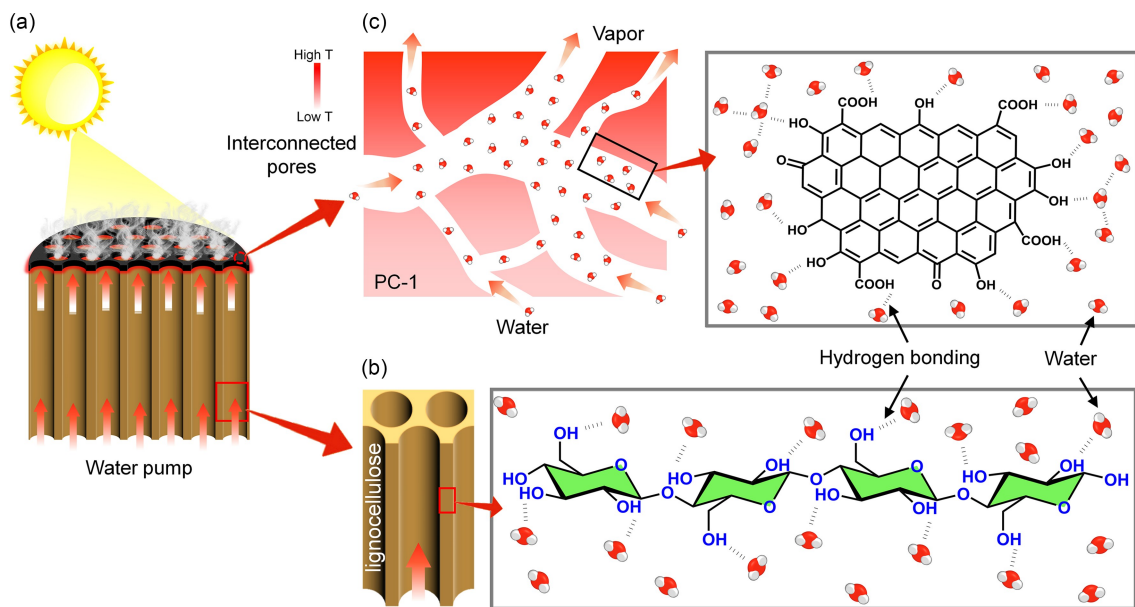


图 8 (a)多孔碳-木头双层蒸发器界面太阳能蒸汽产生的机理图;(b)木头和(c)多孔碳降低水蒸发焓的机理示意图^[31](2022 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)

Figure 8 (a) Scheme of the mechanism on the interfacial solar steam generation by using porous carbon-wood bilayer evaporator; Schemes of the mechanism on the reduction of water evaporation enthalpy using (b) wood and (c) porous carbon (Reprinted with permission from Ref. [31]; Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc.)

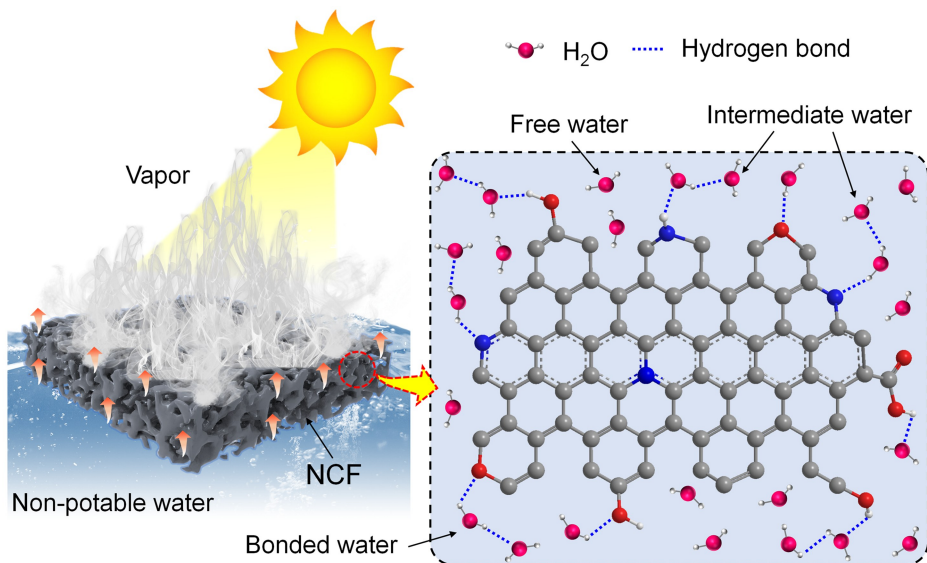


图9 氮氧掺杂碳泡沫自漂浮蒸发器的太阳能界面蒸发机理示意图^[35] (2022 John Wiley & Sons, Inc 版权许可)

Figure 9 Scheme of the mechanism on the interfacial solar evaporation of N,O-doped porous foam evaporator (Reprinted with permission from Ref. [35]; Copyright 2022 John Wiley & Sons, Inc)

AOPs, SR-AOPs)具有 pH 适用范围广(2~8)、选择性高、半衰期长(30~40 μs)和氧化还原电位高等优点^[76]。过硫酸盐(PMS)的活化方式包括催化剂(如过渡金属和碳基材料)活化、热活化和紫外光辐照等,其中催化剂活化是最高效的方法。然而,传统的活化方式通常能量利用率较低,而粉末催化剂衍生的 PMS 活化需要后处理,阻碍了其应用。在界面太阳能蒸发和 SR-AOPs 集成系统中,界面太阳能蒸发产生的局域热不仅提高蒸发器内有机污染物和活性物质浓度,还促进 PMS 分解生成高活性硫酸根自由基、提高污染物的降解速率。但是,界面太阳能蒸发和 SR-AOPs 集成系统的实际应用还面临三个难题^[77]:第一,促进 PMS 分解的活化剂成本较高,限制其广泛使用;第二,PMS 活化效率低,因而往往需要使用高浓度 PMS 来提高有机污染物的降解效率;第三,界面太阳能蒸发和 SR-AOPs 协同机制还缺乏深入研究。因此,合成具有低成本、高比表面积、丰富活性位点的 PMS 活化剂,以及构建具有协同效应的界面太阳能蒸发和 SR-AOPs 集成系统是关键。

在近期的工作中,我们通过溶液浸渍法,将废弃 PET 制备的碳泡沫中负载 Fe_2O_3 纳米粒子,制备双功能 Fe_2O_3 -碳泡沫复合蒸发器^[78]。它具有良好的亲水性、三维互连的多孔结构、丰富的氮氧官能团和低导热系数等优点,从而实现快速的水

传输、高光吸收、低蒸发焓和高光热转化效率(图 10)。在 $1 \text{ kW}/\text{m}^2$ 辐照下,水蒸发速率达到 $2.5 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,光热转化效率为 87%。而氮氧双掺杂碳泡沫、 Fe_2O_3 纳米粒子和界面局部热的

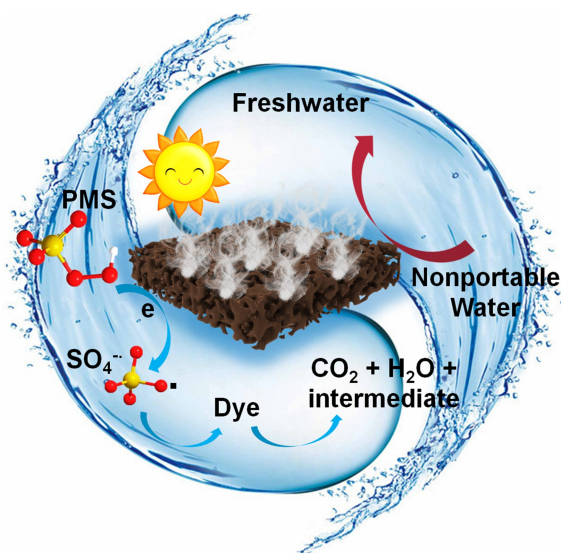


图10 基于 Fe_2O_3 -碳泡沫复合蒸发器的太阳能界面蒸发和有机染料降解的机理示意图^[78] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 10 Scheme of the interfacial solar-driven water evaporation and degradation of dyes using the Fe_2O_3 -porous carbon foam hybrid evaporator (Reprinted with permission from Ref. [78]; Copyright 2022 Elsevier)

协同作用高效活化 PMS 产生多种活性氧物质 (ROS), 例如 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^-\cdot$ 、 $\text{O}_2^-\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$, 使有机染料和混合染料的去除率都超过 91%。在户外太阳能界面水蒸发和有机染料降解实验中, 复合蒸发器累计产水量达到 13 kg/m^2 , 刚果红降解效率达到 99.8%。

众所周知, MOF 具有高孔隙率和开放金属位点, 能够高效活化 PMS^[79], 因而利用 MOF 构建界面太阳能蒸发和 SR-AOPs 集成系统极具应用潜力。但是, 利用 MOF 构建污水净化和淡水生产的双功能蒸发体系的研究鲜有报道。最近, 我们将废弃 PET 制备的半导体 Co-MOF 纳米棒与碳纳米管 (CNT) 涂覆到棉布上制备 Co-MOF/CNT-棉布复合蒸发器^[55]。复合蒸发器不仅具有良好的机械性能、柔性、长期稳定性和扩展性, 而且表现出超亲水性、高光吸收和低导热系数。在 1 kW/m^2 辐照下蒸发速率达到 $2.25\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 。我们证实复合蒸发器中, 太阳能界面蒸发产生的局部热和 Co-MOF 表面丰富的钴位点高效活化 PMS 产生 $\cdot\text{OH}$ 、 $\text{SO}_4^-\cdot$ 、 $\text{O}_2^-\cdot$ 和 $^1\text{O}_2$ 等 ROS, 四环素去除率和降解反应常数高达 99.8% 和 0.189 min^{-1} (图 11)。该降解反应常数是只加入 PMS 体系的 16 倍。密度泛函理论模拟结果表明, Co-MOF 纳米棒的 Co 位点与 PMS 分子的吸附能高达 -3.8 eV , 并且 PMS 分子中 O—O 键长从 $1.412\text{ \AA}$ 延伸至 $1.474\text{ \AA}$ 。这不仅为高效活化 PMS 生成 ROS 创造了有利条件, 而且有助于光生电子从 Co-MOF 纳米棒转移到 PMS。

3.3 太阳能界面光热转换与热电发电

在太阳能界面水蒸发过程中, 太阳能吸收器

表面不可避免地会产生一定量的余热, 导致吸收器与环境之间存在传导、对流和辐射热损失, 从而限制了太阳能转换效率^[80]。近年来, 大量研究致力于提高太阳能驱动界面水蒸发系统中的太阳能利用效率, 其中将界面蒸发系统与能量产生技术相结合的方法备受关注。特别是将太阳能吸收器和热电 (thermoelectricity, TE) 集成是提高太阳能利用效率和缓解水能危机的有效策略^[81]。集成装置可基于塞贝克效应发电, 设备简单、可扩展、成本低且稳定性高。通过塞贝克效应发电的热电发电机是一种绿色环保的发电方式, 可以在任何有温差的地方发电, 产生的电压与温度梯度成正比即: $V = \alpha \times \Delta T$, α 为热电材料的塞贝克系数 (V/K), ΔT 是温度差^[82]。增大温度差是获得高效率输出电能的关键^[83]。同时, 它对各种环境具有良好的适应性, 通常被认为是低品质热回收最合适的设备, 例如应用于低功耗手表驱动系统等, 也是太阳能水蒸发和热电联产的理想选择。

Zhu 等构建由三维有机海绵和 TE 模块组成的混合装置 (图 12), 致力于水电联产^[84]。在热电发电中, 一般分为三层, 下方为整体水, 中间为热电模块, 上面覆盖着光热材料。热电模块上侧由于光热材料能获得较高温度, 下侧则被整体水冷却, 产生有效温差。在一个标准太阳光强度的辐照下实现了 $1.36\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ 的蒸发速率和 87% 的转换效率, 输出功率密度为 0.4 W/m^2 。尽管如此, 热管理和发电之间的平衡仍是一个巨大的挑战, 因此设计可同时持续生产淡水和电力的集成系统迫在眉睫。

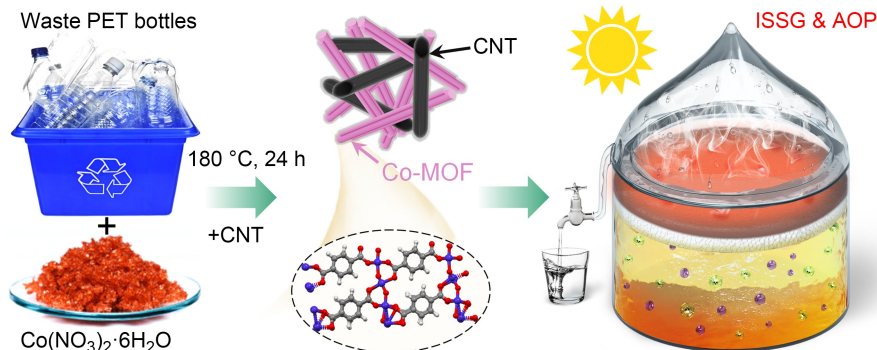


图 11 Co-MOF/CNT-棉布复合蒸发器用于界面太阳能蒸发和光催化降解四环素的示意图^[55] (2022 Elsevier 版权许可)

Figure 11 Scheme of the interfacial solar evaporation and photocatalytic degradation of tetracycline using Co-MOF/CNT-cotton cloth composite evaporator (Reprinted with permission from Ref. [55]; Copyright 2022 Elsevier)

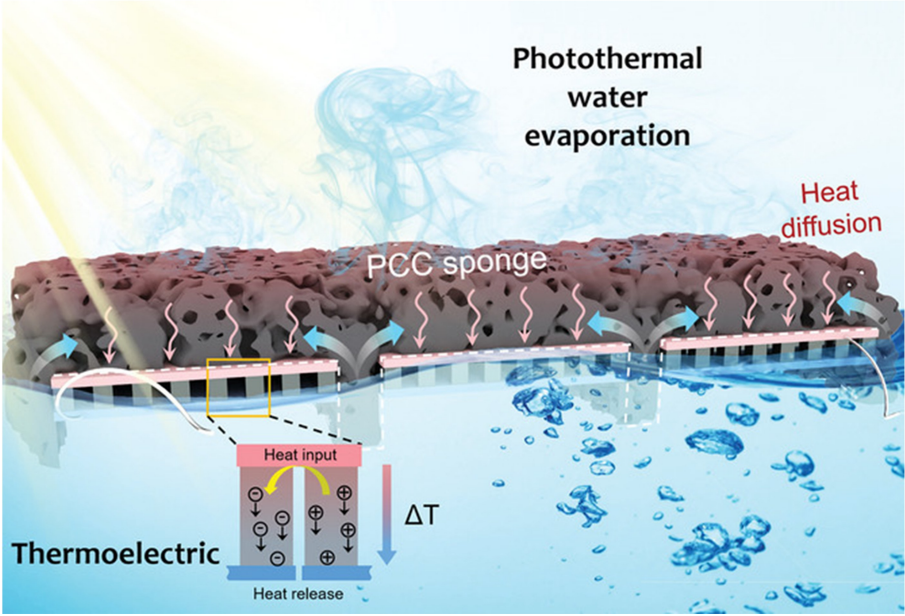


图 12 基于有机海绵的界面协同光热蒸发和热电产生过程示意图^[84] (2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)
Figure 12 Scheme of the synergistic interfacial photothermal water evaporation and thermoelectricity generation process based on organic sponge (Reprinted with permission from Ref. [84]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.)

最近,我们将废弃 PET 为原料制备 Ca-MOF 可控碳化制备多孔长方体碳,再将其涂覆到商业化棉布中构筑多孔碳复合蒸发器,结合热电模块实现水电联产^[54]。研究发现,多孔长方体碳具有宽频光吸收、优异的光热转换性能、低导热率和超亲水性,这些优点使其蒸发器在太阳能驱动界面蒸发中表现出良好的性能。在 1 kW/m^2 的辐照下,蒸汽产生速率为 $2.49\text{ kg}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$,光热转换效率为 91% ,且具有优异的污水净化能力、良好的长期稳定性、耐用性以及自清洁能力。其中,染料和抗生素的去除率高达 99.9% ,重金属离子浓度减少近 2 个数量级。此外,多孔长方体碳和热电模块的集成发电系统可充分利用太阳能和低品质

热,表现出优异的热电转换能力,在 1 kW/m^2 辐照下,产生的开路电压、短路电流和输出功率密度分别为 201 mV 、 6.7 mA 和 0.8 W/m^2 。此外,我们以废 PET 塑料瓶为原料,通过溶剂热法制备了 Mn-MOF,并在不同温度下碳化生成形貌各异的 MnO/C 纳米粒子(如立方体、纳米粒子、八面体和多面体),将其涂覆于棉布构成双功能蒸发器,用于太阳能界面水蒸发和产电结合^[53]。MnO/C 纳米粒子具有丰富孔结构和较高比表面积,从而实现高效光吸收和水传输,以及优异的水蒸发性能。与热电模块集成,在 3 个太阳下输出电压可以达到 330 mV (图 13)。在户外热电发电实验中,基于双功能蒸发器的热电装置可作为小型光热发

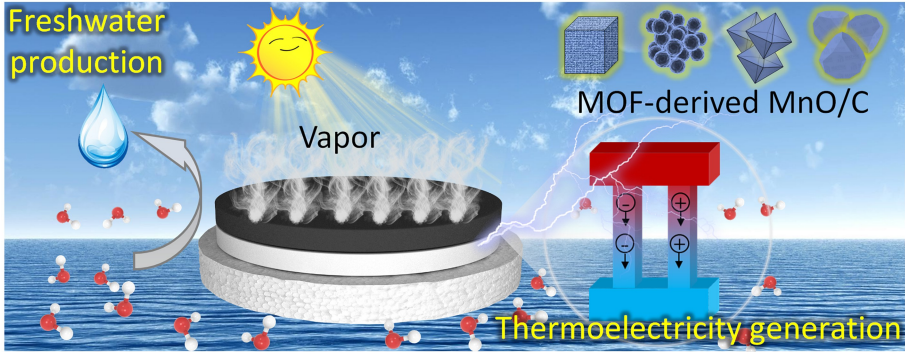


图 13 复合蒸发器用于太阳能界面水蒸发和热电发电集成的示意图^[53] (2023 Elsevier 版权许可)
Figure 13 Scheme of the integrated interfacial solar evaporation and thermoelectric power generation using hybrid evaporator (Reprinted with permission from Ref. [53]; Copyright 2023 Elsevier)

电机,带动电风扇、计时器和计算器的运转。

4 结论与展望

将废弃 PET 升级化学回收制备多孔碳和 MOF 并将其用于太阳能界面水蒸发具有重要的现实意义,一是为废弃 PET 的回收再利用开辟新途径,提供一种制备高附加产品的新方法,二是为太阳能光热海水淡化以及集成应用提供新思路。本文介绍了废弃 PET 制备多孔碳的四种策略(也即直接碳化法、物理/化学活化、模板法和逐步交联法)以及制备 MOF 的两种策略(包括溶剂热和球磨法)。对 PET 降解和碳化反应的影响因素和反应机理进行了总结,并对所制备的多孔碳和 MOF 在太阳能界面水蒸发以及光催化降解污染物、热电发电集成中的应用进行了探讨。目前国内国外众多研究组已经加入到这个领域,取得了很多成果,但是在该领域仍存在一些亟待解决的问题和挑战:(1)废弃 PET 制备多孔过程中的温度往往高于 700 °C,开发低温可控降解-碳化技术就成为一个重要的挑战;(2)目前溶剂热是废弃 PET 制备 MOF 的主要方法,但是该技术通常需要高温高压,难以实现放大制备 MOF;而机械球磨法能够在常压下实现废弃 PET 降解制备 MOF,但是该技术受限于进一步放大制备 MOF。因此亟需研发绿色环保、无溶剂、常压、高产率的废弃 PET 降解制备 MOF 的新技术;(3)废旧 PET 来源广、用量巨大,针对所制备多孔碳和 MOF 的特点,探索多孔碳和 MOF 与其产量和性质相匹配的应用,如在气体分离存储、土壤修复、聚合物复合材料等。这对于将此回收方法实用化具有重要意义,也为聚合物碳化产物的大规模应用奠定了基础。

参考文献:

- [1] 王琪,瞿金平,石碧,陈宁,聂敏,杨双桥.我国废弃塑料污染防治战略研究. *中国工程科学*, **2021**, 23(1), 160-166.
- [2] 刘雪辉,徐世美,张帆,汪秀丽,王玉忠.高分子材料的化学升级回收. *高分子学报*, **2022**, 53(9), 1005-1022.
- [3] 高彦山,唐勇.聚烯烃降解转化与循环利用. *中国材料进展*, **2022**, 41(1), 1-6.
- [4] 龚江,陈学成,闻新,刘杰,唐涛.聚合物的碳化反应:基本问题与应用. *中国科学:化学*, **2018**, 48(8), 829-843.
- [5] Payne, J.; Jones, M. D. The chemical recycling of polyesters for a circular plastics economy: challenges and emerging opportunities. *ChemSusChem*, **2021**, 14(19), 4041-4070.
- [6] Yao, H. Y.; Liu, L. F.; Yan, D. X.; Zhou, Q.; Xin, J. Y.; Lu, X. M.; Zhang, S. J. Colorless BHET obtained from PET by modified mesoporous catalyst ZnO/SBA-15. *Chem. Eng. Sci.*, **2022**, 248, 117109.
- [7] Hu, Z.; Liu, N.; He, P. P.; Bai, H. Y.; Hao, L.; Min, J. K.; Fan, Z. F.; Chen, B. Y.; Niu, R.; Gong, J. Green synthesis of carbon nitride-based conjugated copolymer for efficient photocatalytic degradation of tetracycline. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(18), 2200043.
- [8] Liu, N.; Hu, Z.; Hao, L.; Bai, H. Y.; He, P. P.; Niu, R.; Gong, J. Trash into treasure: converting waste polyester into C₃N₄-based intramolecular donor-acceptor conjugated copolymer for efficient visible-light photocatalysis. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(1), 106959.
- [9] Zheng, K.; Wu, Y.; Hu, Z. X.; Wang, S. M.; Jiao, X. C.; Zhu, J. C.; Sun, Y. F.; Xie, Y. Progress and perspective for conversion of plastic wastes into valuable chemicals. *Chem. Soc. Rev.*, **2023**, 52(1), 8-29.
- [10] Zhang, F.; Wang, F.; Wei, X. Y.; Yang, Y.; Xu, S. M.; Deng, D. H.; Wang, Y. Z. From trash to treasure: chemical recycling and upcycling of commodity plastic waste to fuels, high-valued chemicals and advanced materials. *J. Energy Chem.*, **2022**, 69, 369-388.
- [11] Gong, J.; Chen, X. C.; Tang, T. Recent progress in controlled carbonization of (waste) polymers. *Prog. Polym. Sci.*, **2019**, 94, 1-32.
- [12] Boukayouht, K.; Bazzi, L.; El Hankari, S. Sustainable synthesis of metal-organic frameworks and their derived materials from organic and inorganic wastes. *Coord. Chem. Rev.*, **2023**, 478, 214986.
- [13] Gong, J.; Antonietti, M.; Yuan, J. Y. Poly(ionic liquid)-derived carbon with site-specific N-doping and biphasic heterojunction for enhanced CO₂ capture and sensing. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56(26), 7557-7563.
- [14] Gong, J.; Lin, H. J.; Antonietti, M.; Yuan, J. Y. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets derived from poly(ionic liquid)s: hierarchical pore structures for efficient CO₂ capture and dye removal.

- al. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(19), 7313-7321.
- [15] Jia, M. M.; Bai, H. Y.; Liu, N.; Hao, L.; He, P. P.; Fan, Z. F.; Liu, J.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. Upcycling waste polyethylene into carbon nanomaterial *via* a carbon-grown-on-carbon strategy. *Macromol. Rapid Commun.*, **2022**, 43(18), 2100835.
- [16] Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. *Science*, **2002**, 295(5554), 469-472.
- [17] El-Sayed, E. S. M.; Yuan, D. Q. Waste to MOFs: sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added MOF synthesis and applications. *Green Chem.*, **2020**, 22(13), 4082-4104.
- [18] Zhang, P. P.; Zhao, F.; Shi, W.; Lu, H. Y.; Zhou, X. Y.; Guo, Y. H.; Yu, G. H. Super water-extracting gels for solar-powered volatile organic compounds management in the hydrological cycle. *Adv. Mater.*, **2022**, 34(12), 2110548.
- [19] Tao, P.; Ni, G.; Song, C. Y.; Shang, W.; Wu, J. B.; Zhu, J.; Chen, G.; Deng, T. Solar-driven interfacial evaporation. *Nat. Energy*, **2018**, 3(12), 1031-1041.
- [20] Zhao, F.; Zhou, X. Y.; Shi, Y.; Qian, X.; Alexander, M.; Zhao, X. P.; Mendez, S.; Yang, R. G.; Qu, L. T.; Yu, G. H. Highly efficient solar vapour generation via hierarchically nanostructured gels. *Nat. Nanotechnol.*, **2018**, 13(6), 489-495.
- [21] Kaur, B.; Gupta, R. K.; Bhunia, H. Chemically activated nanoporous carbon adsorbents from waste plastic for CO₂ capture: breakthrough adsorption study. *Microporous Mesoporous Mater.*, **2019**, 282, 146-158.
- [22] Liu, X. G.; Wen, Y. L.; Chen, X. C.; Tang, T.; Mijowska, E. Co-etching effect to convert waste polyethylene terephthalate into hierarchical porous carbon toward excellent capacitive energy storage. *Sci. Total Environ.*, **2020**, 723, 138055.
- [23] Yu, W. L.; Chen, Z.; Yu, S. T.; Ding, J. W.; Shan, Y. L.; Liu, F. S.; Li, M. Highly dispersed Pt catalyst supported on nanoporous carbon derived from waste PET bottles for reductive alkylation. *RSC Adv.*, **2019**, 9(53), 31092-31101.
- [24] Przepiórski, J.; Karolczyk, J.; Takeda, K.; Tsumura, T.; Toyoda, M.; Morawski, A. W. Porous carbon obtained by carbonization of PET mixed with basic magnesium carbonate: pore structure and pore creation mechanism. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48(15), 7110-7116.
- [25] Gong, J.; Liu, J.; Wen, X.; Jiang, Z. W.; Chen, X. C.; Mijowska, E.; Tang, T. Upcycling waste polypropylene into graphene flakes on organically modified montmorillonite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53(11), 4173-4181.
- [26] Gong, J. A.; Michalkiewicz, B.; Chen, X. C.; Mijowska, E.; Liu, J. E.; Jiang, Z. W.; Wen, X.; Tang, T. Sustainable conversion of mixed plastics into porous carbon nanosheets with high performances in uptake of carbon dioxide and storage of hydrogen. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2014**, 2(12), 2837-2844.
- [27] Gong, J.; Liu, J.; Chen, X. C.; Jiang, Z. W.; Wen, X.; Mijowska, E.; Tang, T. Converting real-world mixed waste plastics into porous carbon nanosheets with excellent performance in the adsorption of an organic dye from wastewater. *J. Mater. Chem. A*, **2015**, 3(1), 341-351.
- [28] Wen, Y. L.; Kierzek, K.; Chen, X. C.; Gong, J.; Liu, J.; Niu, R.; Mijowska, E.; Tang, T. Mass production of hierarchically porous carbon nanosheets by carbonizing "real-world" mixed waste plastics toward excellent-performance supercapacitors. *Waste Manag.*, **2019**, 87, 691-700.
- [29] Wen, Y. L.; Kierzek, K.; Min, J. K.; Chen, X. C.; Gong, J.; Niu, R.; Wen, X.; Azadmanjiri, J.; Mijowska, E.; Tang, T. Porous carbon nanosheet with high surface area derived from waste poly(ethylene terephthalate) for supercapacitor applications. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2020**, 137(5), 48338.
- [30] Zhang, B. Y.; Song, C. Y.; Liu, C.; Min, J. K.; Azadmanjiri, J.; Ni, Y. X.; Niu, R.; Gong, J.; Zhao, Q.; Tang, T. M. Molten salts promoting the "controlled carbonization" of waste polyesters into hierarchically porous carbon for high-performance solar steam evaporation. *J. Mater. Chem. A*, **2019**, 7(40), 22912-22923.
- [31] Liu, N.; Hao, L.; Zhang, B. Y.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. Rational design of high-performance bilayer solar evaporator by using waste polyester-derived porous carbon-coated wood. *En-*

- ergy Environ. Mater.*, **2022**, 5(2), 617-626.
- [32] Liu, N.; Hao, L. A.; Zhang, B. Y.; Niu, R.; Gong, J. A.; Tang, T. High-performance solar vapor generation by sustainable biomimetic snake-scale-like porous carbon. *Sustain. Energy Fuels*, **2020**, 4(11), 5522-5532.
- [33] Song, C. Y.; Zhang, B. Y.; Hao, L.; Min, J. K.; Liu, N.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. Converting poly(ethylene terephthalate) waste into N-doped porous carbon as CO₂ adsorbent and solar steam generator. *Green Energy Environ.*, **2022**, 7(3), 411-422.
- [34] Hao, L.; Liu, N.; Zhang, B. Y.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. Waste-to-wealth: sustainable conversion of polyester waste into porous carbons as efficient solar steam generators. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2020**, 115, 71-78.
- [35] Bai, H. Y.; Liu, N.; Hao, L.; He, P. P.; Ma, C. D.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. Self-floating efficient solar steam generators constructed using super-hydrophilic N, O dual-doped carbon foams from waste polyester. *Energy Environ. Mater.*, **2022**, 5(4), 1204-1213.
- [36] Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science*, **2013**, 341(6149), 1230444.
- [37] Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K. C.; Pang, J. D.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y. J.; Qin, J. S.; Yang, X. Y.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L. F.; Zhang, Y. M.; Zhang, L. L.; Fang, Y.; Li, J. L.; Zhou, H. C. Stable metal-organic frameworks; design, synthesis, and applications. *Adv. Mater.*, **2018**, 30(37), 1704303.
- [38] Wang, Q.; Astruc, D. State of the art and prospects in metal-organic framework (MOF)-based and MOF-derived nanocatalysis. *Chem. Rev.*, **2020**, 120(2), 1438-1511.
- [39] Zhang, X. D.; Yue, K.; Rao, R. Z.; Chen, J. F.; Liu, Q.; Yang, Y.; Bi, F. K.; Wang, Y. X.; Xu, J. C.; Liu, N. Synthesis of acidic MIL-125 from plastic waste: significant contribution of N orbital for efficient photocatalytic degradation of chlorobenzene and toluene. *Appl. Catal. B*, **2022**, 310, 121300.
- [40] Kogolev, D.; Semyonov, O.; Metalnikova, N.; Fatkullin, M.; Rodriguez, R. D.; Slepicka, P.; Yamauchi, Y.; Guselnikova, O.; Boukherroub, R.; Postnikov, P. S. Waste PET upcycling to conductive carbon-based composite through laser-assisted carbonization of UiO-66. *J. Mater. Chem. A*, **2023**, 11(3), 1108-1115.
- [41] Ribadeneyra, M. C.; King, J.; Titirici, M. M.; Szilágyi, P. Á. A facile and sustainable one-pot approach to the aqueous and low-temperature PET-to-UiO-66 (Zr) upcycling. *Chem. Commun.*, **2022**, 58(9), 1330-1333.
- [42] Chen, Y. J.; Huang, X. Q.; Chen, Y. F.; Wang, Y. R.; Zhang, H. C.; Li, C. X.; Zhang, L.; Zhu, H. J.; Yang, R. X.; Kan, Y. H.; Li, S. L.; Lan, Y. Q. Polyoxometalate-induced efficient recycling of waste polyester plastics into metal-organic frameworks. *CCS Chem.*, **2019**, 1(5), 561-570.
- [43] Kumar Roy, P.; Ramanan, A.; Rajagopal, C. Post consumer PET waste as potential feedstock for metal organic frameworks. *Mater. Lett.*, **2013**, 106, 390-392.
- [44] Li, T.; Ma, S.; Yang, H.; Xu, Z. L. Preparation of carbonized MOF/MgCl₂ hybrid products as dye adsorbent and supercapacitor; morphology evolution and Mg salt effect. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58(4), 1601-1612.
- [45] Zhang, F.; Chen, S. Y.; Nie, S. Q.; Luo, J.; Lin, S. M.; Wang, Y.; Yang, H. A. Waste PET as a reactant for lanthanide MOF synthesis and application in sensing of picric acid. *Polymers*, **2019**, 11(12), 2015.
- [46] Song, K. N.; Qiu, X. Q.; Han, B.; Liang, S. J.; Lin, Z. Efficient upcycling electroplating sludge and waste PET into Ni-MOF nanocrystals for the effective photoreduction of CO₂. *Environ. Sci.: Nano*, **2021**, 8(2), 390-398.
- [47] Doan, V. D.; Do, T. L.; Ho, T. M. T.; Le, V. T.; Nguyen, H. T. Utilization of waste plastic pet bottles to prepare copper-1, 4-benzenedicarboxylate metal-organic framework for methylene blue removal. *Sep. Sci. Technol.*, **2020**, 55(3), 444-455.
- [48] Jung, K. W.; Kim, J. H.; Choi, J. W. Synthesis of magnetic porous carbon composite derived from metal-organic framework using recovered terephthalic acid from polyethylene terephthalate (PET) waste bottles as organic ligand and its potential as adsorbent for antibiotic tetracycline hydrochloride. *Compos. B*, **2020**, 187, 107867.

- [49] Ghosh, A. ; Das, G. Facile synthesis of Sn(II)-MOF using waste PET bottles as an organic precursor and its derivative SnO₂ NPs; role of surface charge reversal in adsorption of toxic ions. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2021**, 9(4), 105288.
- [50] Deleu, W. P. R. ; Stassen, I. ; Jonckheere, D. ; Ameloot, R. ; De Vos, D. E. Waste PET (bottles) as a resource or substrate for MOF synthesis. *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4(24), 9519-9525.
- [51] Lo, S. H. ; Raja, D. S. ; Chen, C. W. ; Kang, Y. H. ; Chen, J. J. ; Lin, C. H. Waste polyethylene terephthalate (PET) materials as sustainable precursors for the synthesis of nanoporous MOFs, MIL-47, MIL-53(Cr, Al, Ga) and MIL-101(Cr). *Dalton Trans.*, **2016**, 45(23), 9565-9573.
- [52] Zhou, L. ; Wang, S. J. ; Chen, Y. L. ; Serre, C. Direct synthesis of robust hcp UiO-66 (Zr) MOF using poly(ethylene terephthalate) waste as ligand source. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2019**, 290, 109674.
- [53] Fan, Z. F. ; Ren, J. X. ; Bai, H. Y. ; He, P. P. ; Hao, L. ; Liu, N. ; Chen, B. Y. ; Niu, R. ; Gong, J. Shape-controlled fabrication of MnO/C hybrid nanoparticle from waste polyester for solar evaporation and thermoelectricity generation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 451, 138534.
- [54] Chen, B. Y. ; Ren, J. X. ; Song, Y. H. ; He, P. P. ; Bai, H. Y. ; Fan, Z. F. ; Niu, R. ; Gong, J. Upcycling waste poly(ethylene terephthalate) into a porous carbon cuboid through a MOF-derived carbonization strategy for interfacial solar-driven water-thermoelectricity cogeneration. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10(49), 16427-16439.
- [55] Bai, H. Y. ; He, P. P. ; Hao, L. ; Fan, Z. F. ; Niu, R. ; Tang, T. ; Gong, J. Waste-treating-waste; upcycling discarded polyester into metal-organic framework nanorod for synergistic interfacial solar evaporation and sulfate-based advanced oxidation process. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 456, 140994.
- [56] James, S. L. ; Friščić, T. Mechanochemistry. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, 42(18), 7494.
- [57] Lukin, S. ; Germann, L. S. ; Friščić, T. ; Halasz, I. Toward mechanistic understanding of mechanochemical reactions using real-time *in situ* monitoring. *Acc. Chem. Res.*, **2022**, 55(9), 1262-1277.
- [58] Štrukil, V. Highly efficient solid-state hydrolysis of waste polyethylene terephthalate by mechanochemical milling and vapor-assisted aging. *ChemSusChem*, **2021**, 14(1), 330-338.
- [59] He, P. P. ; Hu, Z. ; Dai, Z. K. ; Bai, H. Y. ; Fan, Z. F. ; Niu, R. ; Gong, J. ; Zhao, Q. ; Tang, T. Mechanochemistry milling of waste poly(ethylene terephthalate) into metal-organic frameworks. *ChemSusChem*, **2023**, 16(2), e202201935.
- [60] Han, J. J. ; Dong, Z. Y. ; Hao, L. ; Gong, J. ; Zhao, Q. Poly(ionic liquid)-crosslinked graphene oxide/carbon nanotube membranes as efficient solar steam generators. *Green Energy Environ.*, **2023**, 8(1), 151-162.
- [61] Ni, Y. X. ; Zhou, X. H. ; Gong, J. ; Xue, L. J. ; Zhao, Q. Lyophilization-free engineering of polyelectrolyte monolith by an ice-dissolving-complexation method. *Adv. Funct. Mater.*, **2021**, 31(35), 2103818.
- [62] Gao, M. M. ; Zhu, L. L. ; Peh, C. K. ; Ho, G. W. Solar absorber material and system designs for photothermal water vaporization towards clean water and energy production. *Energy Environ. Sci.*, **2019**, 12(3), 841-864.
- [63] Song, C. Y. ; Hao, L. ; Zhang, B. Y. ; Dong, Z. Y. ; Tang, Q. Q. ; Min, J. K. ; Zhao, Q. ; Niu, R. ; Gong, J. ; Tang, T. High-performance solar vapor generation of Ni/carbon nanomaterials by controlled carbonization of waste polypropylene. *Sci. China Mater.*, **2020**, 63(5), 779-793.
- [64] He, P. P. ; Hao, L. ; Liu, N. ; Bai, H. Y. ; Niu, R. ; Gong, J. Controllable synthesis of sea urchin-like carbon from metal-organic frameworks for advanced solar vapor generators. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 423, 130268.
- [65] Hao, L. ; Liu, N. ; Bai, H. Y. ; He, P. P. ; Niu, R. ; Gong, J. High-performance solar-driven interfacial evaporation through molecular design of antibacterial, biomass-derived hydrogels. *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 608, 840-852.
- [66] Zhang, C. R. ; Liu, X. F. ; Gong, J. ; Zhao, Q. Liquid sculpture and curing of bio-inspired polyelectrolyte aqueous two-phase systems. *Nat. Commun.*, **2023**, 14(1), 2456.
- [67] Hu, Z. ; Hao, L. ; Liu, N. ; He, P. P. ; Bai, H. Y. ; Niu, R. ; Gong, J. High-performance bilayer solar evaporators constructed by candle-derived carbon nanoparticle/wood hybrid. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 28, 102636.
- [68] Tang, S. H. ; Gong, J. ; Shi, Y. S. ; Wen, S.

- F.; Zhao, Q. Spontaneous water-on-water spreading of polyelectrolyte membranes inspired by skin formation. *Nat. Commun.*, **2022**, 13, 3227.
- [69] Hao, L.; Liu, N.; Niu, R.; Gong, J.; Tang, T. High-performance salt-resistant solar interfacial evaporation by flexible robust porous carbon/pulp fiber membrane. *Sci. China Mater.*, **2022**, 65 (1), 201-212.
- [70] Ding, Y.; Feng, K.; He, P. P.; Liu, N.; Hao, L. A.; Gong, J. A.; Niu, R.; Qu, J. P. A synergistic photothermal and photocatalytic membrane for efficient solar-driven contaminated water treatment. *Sustain. Energy Fuels*, **2021**, 5(21), 5627-5637.
- [71] He, P. P.; Bai, H. Y.; Fan, Z. F.; Hao, L.; Liu, N.; Chen, B. Y.; Niu, R.; Gong, J. Controllable synthesis of N/Co-doped carbon from metal-organic frameworks for integrated solar vapor generation and advanced oxidation processes. *J. Mater. Chem. A*, **2022**, 10(25), 13378-13392.
- [72] Yan, S. W.; Song, H. J.; Li, Y.; Yang, J.; Jia, X. H.; Wang, S. Z.; Yang, X. F. Integrated reduced graphene oxide/polypyrrole hybrid aerogels for simultaneous photocatalytic decontamination and water evaporation. *Appl. Catal. B*, **2022**, 301, 120820.
- [73] Lu, Y.; Zhang, H.; Fan, D. Q.; Chen, Z. P.; Yang, X. F. Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment. *J. Hazard. Mater.*, **2022**, 423, 127128.
- [74] Niu, R.; Ding, Y.; Hao, L.; Ren, J. X.; Gong, J.; Qu, J. P. Plant-mimetic vertical-channel hydrogels for synergistic water purification and interfacial water evaporation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2022**, 14(40), 45533-45544.
- [75] Fan, D. Q.; Lu, Y.; Zhang, H.; Xu, H. L.; Lu, C. H.; Tang, Y. C.; Yang, X. F. Synergy of photocatalysis and photothermal effect in integrated 0D perovskite oxide/2D MXene heterostructures for simultaneous water purification and solar steam generation. *Appl. Catal. B*, **2021**, 295, 120285.
- [76] Shang, Y. N.; Xu, X.; Gao, B. Y.; Wang, S. B.; Duan, X. G. Single-atom catalysis in advanced oxidation processes for environmental remediation. *Chem. Soc. Rev.*, **2021**, 50(8), 5281-5322.
- [77] He, P. P.; Lan, H. Y.; Bai, H. Y.; Zhu, Y. Y.; Fan, Z. F.; Liu, J.; Liu, L. J.; Niu, R.; Dong, Z. Y.; Gong, J. Rational construction of “all-in-one” metal-organic framework for integrated solar steam generation and advanced oxidation process. *Appl. Catal. B*, **2023**, 337, 123001.
- [78] Bai, H. Y.; He, P. P.; Hao, L.; Liu, N.; Fan, Z. F.; Chen, B. Y.; Niu, R.; Gong, J. Engineering self-floating $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{N}$, O-doped carbon foam as a bifunctional interfacial solar evaporator for synergetic freshwater production and advanced oxidation process. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2022**, 10(5), 108338.
- [79] Xiong, Z. K.; Jiang, Y. N.; Wu, Z. L.; Yao, G.; Lai, B. Synthesis strategies and emerging mechanisms of metal-organic frameworks for sulfate radical-based advanced oxidation process; a review. *Chem. Eng. J.*, **2021**, 421, 127863.
- [80] Ren, J. X.; Chen, L.; Gong, J.; Qu, J. P.; Niu, R. Hofmeister effect mediated hydrogel evaporator for simultaneous solar evaporation and thermoelectric power generation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 458, 141511.
- [81] Ren, J. X.; Ding, Y.; Gong, J.; Qu, J. P.; Niu, R. Simultaneous solar-driven steam and electricity generation by cost-effective, easy scale-up MnO_2 -based flexible membranes. *Energy Environ. Mater.*, **2023**, 6(3), e12376.
- [82] Chen, L.; Ren, J. X.; Gong, J.; Qu, J. P.; Niu, R. Cost-effective, scalable fabrication of self-floating xerogel foam for simultaneous photothermal water evaporation and thermoelectric power generation. *Chem. Eng. J.*, **2023**, 454, 140383.
- [83] Han, X.; Wang, Z. Y.; Shen, M. H.; Liu, J.; Lei, Y. X.; Li, Z. Q.; Jia, T.; Wang, Y. A highly efficient organic solar energy-absorbing material based on phthalocyanine derivative for integrated water evaporation and thermoelectric power generation application. *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9(43), 24452-24459.
- [84] Zhu, L. L.; Ding, T. P.; Gao, M. M.; Peh, C. K. N.; Ho, G. W. Shape conformal and thermal insulative organic solar absorber sponge for photothermal water evaporation and thermoelectric power generation. *Adv. Energy Mater.*, **2019**, 9(22), 1900250.