
清华大学提出电催化废弃PET塑料升级再造的新策略

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15215.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

清华大学提出电催化废弃PET塑料升级再造的新策略。日前，清华大学化学系段昊泓团队采用非贵金属钴镍磷化物作为双功能电催化剂，实现对废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）塑料的升级再造，电催化转化废弃PET塑料为高附加值的对苯二甲酸（PTA）、二甲酸钾（KDF）和H₂燃料。

研究成果以Electrocatalytic upcycling of polyethylene terephthalate to commodity chemicals and H₂ fuel为题，于2021年8月17日发表在Nature Communications上。清华大学化学系段昊泓副教授为该论文的通讯作者，清华大学周华博士、北京化工大学任悦和栗振华副教授为该论文的共同第一作者。

塑料制品在现代社会中不可或缺并广泛使用。迄今为止人类已经生产了超过80亿吨的塑料，其中大约79%的塑料被丢弃，严重威胁环境和生物安全。同时，塑料的生产广泛使用化石为原料，可看作一种化石衍生的重要资源。与传统的物理回收相比，对废弃塑料的升级再造更具前景，将废弃塑料转化为具有高价值的化学品和燃料，有望在减轻塑料污染的同时，实现塑料资源的高效利用。然而，目前对废弃塑料的升级再造往往需要苛刻的反应条件，近期Erwin Reisner课题组提出了光催化的塑料重整策略（J. Am. Chem. Soc. 2019, 141, 15201 – 15210），但面临产物选择性低和速率低等问题。因此，如何在温和条件下将PET高效转化为高值产物仍存在巨大挑战。

在水裂解和二氧化碳还原的电催化过程中，析氧反应（OER）是主要的限速步骤。近年来，用热动力学更有利的有机氧化反应代替析氧反应（OER）得到广泛的研究，不仅可以降低整体反应的电池电势，还可以得到更高价值的有机氧化产物。生物质衍生物（如5-羟甲基糠醛，葡萄糖，甘油，乙醇等）和其它一些易氧化的有机物（如甲醇，苄胺，苯甲醇等）作为阳极氧化的反应物得到了大量研究，但电催化塑料转化的研究未见报道。

该论文的第一作者为清华大学段昊泓团队的周华博士，他告诉《中国科学报》，目标产物的价值和分离成本在很大程度上决定了工艺的经济可行性。在前期的研究中我们意识到，与传统碱性电解水相比，阳极有机物氧化耦合产氢虽然降低了析氢反应的能耗，但可能极大地增加氧化产物的分离成本。例如，从碱性电解液中分离有机酸和回收碱所需的能耗远大于产氢所节省的能耗和成本，这在前人的研究中往往被忽略了。基于此，我们选择了二甲酸钾作为终端产物，不仅简化了工艺，降低了分离成本，同时产物二甲酸钾具有高附加值。二甲酸钾具有生物活性，能抑制大肠杆菌，沙门氏菌等有害微生物的繁殖，可以促进动物生长，是一种理想的非抗生素类饲料添加剂，可替代抗生素促生长剂，已于2001年由欧盟批准使用。随着我国采取立法手段禁用饲料添加抗生素，二甲酸钾在国内具有广阔的成长空间。

我们在前期工作中发现，在碱性电解液中，钴基羟基氧化物作为阳极催化剂可以使仲醇（具有-C(OH)-C-结构）发生C-C键氧化裂解得到羧酸类化合物（Angew.Chem. Int. Ed. 2021, 60,8976 – 8982）。后续我们在实验中发现，具有邻位羟基（-C(OH)-C(OH)-）的C-C键更容易发生电催化氧化裂解，如乙二醇可以高选择性地发生电氧化生成甲酸盐。PET的聚酯结构使得它可以很容易地在碱性电解液中水解为对苯二甲酸和乙二醇，这一过程有望与电催化氧化裂解耦合，实现从PET制备高值化学品。由此我们展开了电催化废弃PET塑料升级再造的研究。

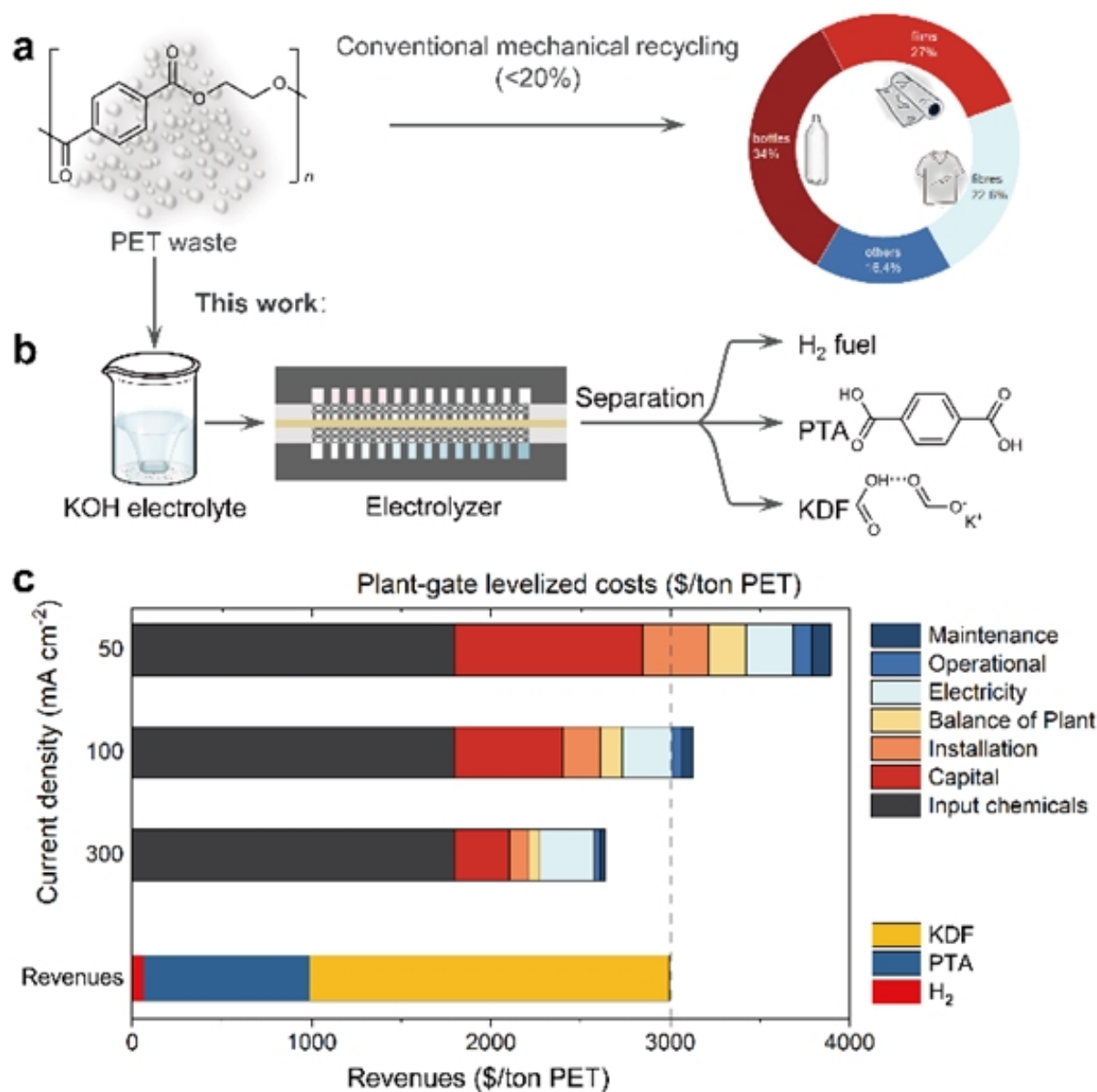


图1：a传统PET回收方法。b电催化PET的升级再造。c初步的技术经济可行性分析。

如图1b所示，电催化废弃PET塑料升级再造工艺主要包括三步：i、PET在KOH电解液中水解为对苯二甲酸和乙二醇单体；ii、PET水解液中的乙二醇在阳极发生氧化反应，选择性断裂C-C键并生成甲酸盐，同时水在阴极还原生成氢气（H₂）；iii、向电解液中加入甲酸，过滤得到高纯度的对

苯二甲酸，滤液进一步浓缩结晶得到二甲酸钾（KDF）。初步的技术经济可行性分析表明，该电催化PET升级再造策略具有潜在的经济可行性，具有高电流密度（ $>300 \text{ mA cm}^{-2}$ ）和高甲酸盐选择性（ $>80\%$ ）的电催化剂是成功的关键（图1c）。

图2：a膜电极示意图与实物照片。b不同电流密度下乙二醇氧化的法拉第效率和产率。c PET水解液在膜电极中的极化曲线。d PET转化的物料衡算。e合成的二甲酸钾XRD和晶体照片。

研究人员筛选出一种钴镍磷化物（ $\text{CoNi}_{0.25}\text{P}$ ）作为双功能电催化剂，在阳极可高效催化PET单体中的乙二醇发生C-C键氧化裂解得到甲酸盐，同时在阴极具有优异的析氢反应（HER）活性。

以这一钴镍磷化物作为双功能催化剂，和阴离子交换膜（AEM）组装成膜电极后，可以在低电压（ $<1.8\text{V}$ ）下实现大电流密度（ $500\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ）。拉曼光谱和X射线吸收谱证明该催化剂在PET电催化转化中发生重构，形成了低结晶度的 $\text{CoNi}_{0.25}\text{O}_x(\text{OH})_y$ ，这可能是催化剂的真正活性物种。以PET塑料作为原料，实现了塑料单体PTA的回收，高附加值产物二甲酸钾和 H_2 的生产。

最后，研究人员认为，该工作提出并验证了电催化PET塑料升级再造策略的可行性，为可持续废弃PET塑料的资源化利用提供了一条新的途径。通过先进的表征技术，证明了催化剂在反应过程中发生重构并指认了催化活性物种，为后续设计成本更低、性能更优的催化材料提供了指导。

同时，研究人员也提出了几点亟待解决的关键问题：1、流动反应器的设计和优化，他们认为这是从实验室规模迈向工业规模的关键步骤；2、开发更加高效、环保和低成本的催化剂；3、国家对塑料使用和回收政策的支持以及人们环保意识的提高。（来源：科学网）

相关论文信息：DOI：10.1038/s41467-021-25048-x

作者：段昊泓等 来源：《自然-通讯》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发