

## 新实验开发：废弃PET塑料的电催化升级再造

赵彤彤<sup>1</sup>, 王嫣<sup>1</sup>, 秦时月<sup>2</sup>, 徐亮<sup>3,\*</sup>, 栗振华<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>北京化工大学化学学院, 北京 100029

<sup>2</sup>北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

<sup>3</sup>北京化工大学化学工程学院, 北京 100029

**摘要:** 本实验设计了一种利用可再生能源提供的电能驱动的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料电催化升级再造策略, 将废弃PET塑料成功转化为对苯二甲酸、二甲酸钾等高附加值化学品, 同时联产氢气(H<sub>2</sub>)。具体实验过程包括: 首先通过水热法将PET塑料进行降解得到对苯二甲酸和乙二醇单体, 随后利用自制的水滑石(LDH)催化剂将乙二醇选择性电催化氧化为甲酸盐同时阴极联产H<sub>2</sub>, 最后将反应液经酸化、减压过滤、旋蒸、真空干燥等分离提纯步骤得到二甲酸钾和对苯二甲酸产品。本实验是将科研成果引入教学的典型案例, 不仅为废弃PET塑料资源的绿色升级再造提供了新思路, 而且有利于培养学生的科学思维能力, 激发科学研究的兴趣。

**关键词:** 电催化; PET塑料; 二甲酸钾; 氢气; 水滑石

**中图分类号:** G64; O6

## New Experiment Development: Upgrading and Regeneration of Discarded PET Plastic through Electrocatalysis

Tongtong Zhao<sup>1</sup>, Yan Wang<sup>1</sup>, Shiyue Qin<sup>2</sup>, Liang Xu<sup>3,\*</sup>, Zhenhua Li<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

<sup>2</sup> College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

<sup>3</sup> College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

**Abstract:** This experiment designs a PET (polyethylene terephthalate) plastic electrocatalysis upgrading and regeneration strategy driven by renewable energy, converting discarded PET plastic into high-value-added chemicals such as terephthalic acid and potassium formate, while simultaneously co-producing hydrogen (H<sub>2</sub>). The specific experimental process includes firstly degrading PET plastic into terephthalic acid and ethylene glycol monomer through hydrothermal method, then selectively electrocatalyzing the oxidation of ethylene glycol to formate using a self-made hydrotalcite catalyst (layered double hydroxide, LDH) while co-producing H<sub>2</sub> at the cathode, and finally obtaining potassium formate and terephthalic acid products through separation and purification steps such as acidification, vacuum filtration, rotary evaporation, and vacuum drying. This experiment is a typical case of introducing research results into teaching, providing new ideas for the green upgrading and regeneration of discarded PET plastic resources, and promoting students' scientific thinking ability and interest in scientific research.

**Key Words:** Electrocatalysis; PET plastic; Formate; Hydrogen; Layered double hydroxides

收稿: 2023-09-01; 录用: 2023-10-24; 网络发表: 2023-11-14

\*通讯作者, Emails: LZH0307@mail.buct.edu.cn (栗振华); 2023700003@buct.edu.cn (徐亮)

基金资助: 国家自然科学基金(22302006, 22108008, 22090031); 中国科协青年人才托举工程(2021QNRC001)

## 1 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料是目前应用较广的聚酯类塑料之一,年产量超过7000万吨,市场价格为1.1 US\$·kg<sup>-1</sup><sup>[1]</sup>。然而,目前PET塑料主要通过机械方法回收,其余的在垃圾场填埋或直接被丢弃,这不仅严重破坏环境,而且造成资源的大量浪费。近年来,采用绿色温和的电催化氧化方法将PET塑料升级转化为具有高附加值的化学品,被认为是一种废弃PET塑料回收利用的新策略,受到学术界和产业界的广泛关注。例如,清华大学段昊泓等人提出利用电解水制氢耦合氧化方法成功将PET塑料转化为对苯二甲酸单体和甲酸/二甲酸钾,同时联产H<sub>2</sub><sup>[2,3]</sup>。其中,得到的对苯二甲酸可用于PET塑料的二次生产;甲酸是一种重要的化工原料,广泛应用于制革、纺织、农药、橡胶等行业;二甲酸钾是一种新兴的、安全的动物生长促进剂。相较于其他PET塑料降解方法(如水解、醇解、糖解和氨解等),该电催化方法反应条件温和、操作简便,非常适用于本科教学实验<sup>[4,5]</sup>。

基于以上分析并参考文献方法<sup>[6-8]</sup>,本实验围绕PET塑料的电催化氧化升级再造展开。具体实验步骤包括:(1)PET塑料预处理,利用碱解法将PET塑料降解为对苯二甲酸(盐)和乙二醇;(2)催化电极制备,利用电沉积法在泡沫镍基底上制备三种水滑石催化剂(包括CoNi-LDH、NiFe-LDH和CoFe-LDH);(3)电化学性能测试,在三电极反应体系中对步骤(2)中得到的三种LDHs催化剂进行电催化乙二醇氧化性能测试,筛选出性能最优的催化剂;(4)PET塑料氧化升级,利用筛选出的最优催化剂对步骤(1)中得到的PET塑料降解液进行电催化氧化得到甲酸盐,同时阴极产H<sub>2</sub>; (5)产物分离,利用酸化、旋蒸、减压过滤和真空干燥等方法分离体系中的对苯二甲酸和二甲酸钾。

本实验内容丰富、操作安全、与实际应用结合紧密,不仅能够锻炼学生的实验技能,同时能够引导学生养成正确的环保意识和废弃资源有效利用的科学思想。另外,通过该实验,学生能够进一步加深对电化学基本原理和知识的理解和学习,了解学科前沿,激发科学研究的兴趣。

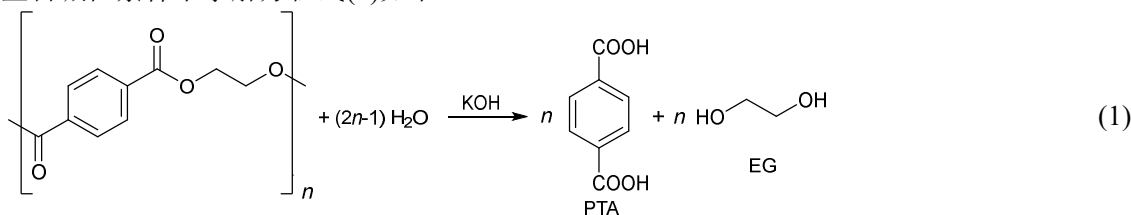
## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

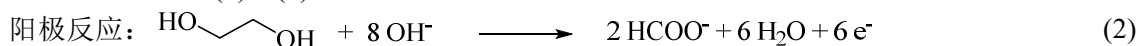
#### 2.1.1 PET塑料电催化升级再造原理

PET塑料,即聚对苯二甲酸乙二醇酯,化学式为(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub>,可在碱性条件下发生水解反应生成对苯二甲酸(盐)和乙二醇,其中对苯二甲酸可以通过酸碱中和方法回收,乙二醇可以通过电催化氧化方法转化为甲酸/二甲酸钾等高附加值化学品,同时联产H<sub>2</sub>。

PET塑料碱性条件下水解方程式(1)如下:



乙二醇作为PET塑料水解后的单体之一,近年来因其低毒性、高沸点、高能量密度和相对较高的反应活性,在电化学领域受到人们的广泛关注。如图1所示,电催化氧化乙二醇会生成多种产物,如:乙醇酸、草酸、甲酸等。其中甲酸是目前电催化氧化乙二醇的主要产物<sup>[9]</sup>,水系溶液中相对应的具体反应方程式如反应式(2)和(3)所示。



#### 2.1.2 电沉积方法制备电极的原理

本实验中,三种水滑石催化剂(CoNi-LDH、NiFe-LDH、CoFe-LDH)均采用电沉积的方法分别沉积在泡沫镍(NF)基底上。具体方法为:在三电极体系下,在对应的金属硝酸盐溶液中进行恒电位沉

积, 在泡沫镍基底表面实现LDH的原位生长, 其反应式为<sup>[11]</sup>:



以CoNi-LDH为例, 阴极 $\text{NO}_3^-$ 电还原产生得到的 $\text{OH}^-$ 会与 $\text{Co}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ 发生共沉淀形成 $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}(\text{OH})_2$ 晶核, 其在电场作用下能够附着在导电基底表面, 并通过持续补充 $\text{OH}^-$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$ 快速生长, 最终形成CoNi-LDH纳米片阵列结果。

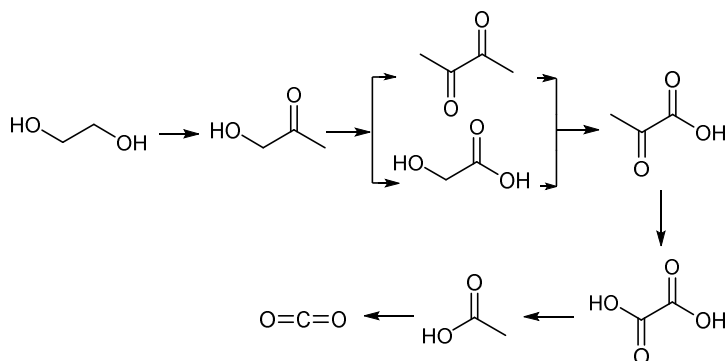


图1 乙二醇电催化氧化过程中的反应路径<sup>[10]</sup>

## 2.2 试剂或材料

材料: 0.5 mm厚度的泡沫镍(尺寸剪为 $2 \times 3$  cm);

试剂: 氢氧化钾(95%)、六水合硝酸镍(98%)、六水合硝酸钴(98%)、七水合硫酸亚铁(98%)、乙二醇(99%)、甲酸(99%)、盐酸(99%)。以上试剂均购自伊诺凯科技有限公司。

注意事项: 氢氧化钾、甲酸、盐酸是腐蚀性化学物质, 会导致皮肤灼伤和眼睛损伤, 因此使用时要佩戴手套、护目镜在通风橱中操作。

## 2.3 仪器和表征方法

电化学工作站(CHI760E, 上海辰华仪器有限公司)、磁力加热搅拌器(大龙兴创实验仪器股份有限公司)、鼓风干燥箱(合肥科晶材料技术有限公司)、真空干燥箱(天津中环电炉股份有限公司)、旋转蒸发器(RE100-Pro, 上海科雅生物科技有限公司)、高效液相色谱(1260 infinity II, 美国安捷伦科技有限公司)和X射线衍射仪(日本Rigaku公司)。

将真空干燥后所得固体样品二甲酸钾研磨成粉末, 取少量放于用酒精棉擦拭干净后的样品台上, 并用载玻片压平, 放于X射线衍射仪(XRD)中, 在 $3^\circ\text{--}80^\circ$ ,  $10^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下进行测试, 并得到XRD图谱。

## 2.4 实验步骤/方法

### 2.4.1 PET塑料的水解

将4.36 g PET塑料用剪刀剪碎, 浸泡于 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钾溶液中, 转移至反应釜中, 放入 $60^\circ\text{C}$ 烘箱中反应24 h。

### 2.4.2 电极的制备

① 分别配制三种不同的电沉积液:

100 mL  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液;

100 mL  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ 溶液;

100 mL  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  +  $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{FeSO}_4$ 溶液。

② 以泡沫镍作为工作电极和对电极、饱和甘汞电极作为参比电极, 在 $-1.2\text{ V vs. SCE}$ 下电沉积

300 s, 分别得到CoNi-LDH/NF电极、NiFe-LDH/NF电极、CoFe-LDH/NF电极。

### 2.4.3 乙二醇电催化氧化性能评价及真实PET塑料电催化氧化实验

#### ① 催化剂活化。

本实验在测试乙二醇电催化氧化性能之前, 需要在三电极反应体系中利用循环伏安法(CV)对催化剂进行电化学活化处理, 具体实验操作参数见表1。

② 乙二醇电催化氧化性能评价: 对活化后的三种电极进行线性伏安测试, 筛选出催化性能最好的催化剂, 具体实验操作参数见表1。

表1 催化剂活化及线性伏安测试时的实验参数

实验参数	催化剂活化	线性伏安测试
工作电极	制备的催化剂	制备的催化剂
对电极	Pt片	Pt片
参比电极	Ag/AgCl电极	Ag/AgCl电极
电解液	1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	1 mol·L <sup>-1</sup> KOH, 1 mol·L <sup>-1</sup> KOH + 0.1 mol·L <sup>-1</sup> 乙二醇水溶液
温度	室温	室温
扫描速率	0.1 V·s <sup>-1</sup>	0.01 V·s <sup>-1</sup>
扫描周期数	20	-
扫描范围	0-0.7 V vs. Ag/AgCl	-0.3 - 0.7 V vs. Ag/AgCl

③ 乙二醇电催化氧化产物分析: 在进行PET塑料碱解液电催化氧化之前, 进行纯乙二醇的电催化氧化实验, 采用恒电位电解测试3600 s, 取反应后的电解液利用高效液相色谱进行产物分析, 以确定甲酸的选择性及最好的催化电位, 具体实验操作参数见表2。

④ 真实PET塑料电催化氧化实验: 利用催化性能最好的催化剂CoNi-LDH电催化氧化PET塑料的碱性水解产物。在反应5、15、35、75 min时取样, 之后的反应过程中, 每隔1 h进行取样, 用高效液相色谱检测产物的生成情况。可得到相对应的乙二醇电催化氧化反应动力学曲线, 具体见3.4小节。

表2 乙二醇电催化氧化及真实PET塑料碱解液电催化氧化时的实验参数

实验参数	乙二醇电催化氧化	真实PET塑料碱解液
工作电极	CoNi-LDH/NF	CoNi-LDH/NF
对电极	Pt片	Pt片
参比电极	Ag/AgCl电极	Ag/AgCl电极
电解液	1 mol·L <sup>-1</sup> KOH + 0.1 mol·L <sup>-1</sup> 乙二醇水溶液	PET塑料降解液
温度	室温	室温
运行时间	3600 s	30000 s
起始电位	0.4 V、0.5 V、0.6 V、0.7 V vs. Ag/AgCl	0.6 V vs. Ag/AgCl

Ag/AgCl电极电势为1.03 V (pH = 13),  $E$  vs. RHE =  $E$  vs. Ag/AgCl + 1.03 V

### 2.4.4 产物的分离

当液相色谱显示甲酸的含量开始减少, 推测此时甲酸发生了过氧化, 表明反应已到最大限度, 此时停止反应。用无水甲酸将反应液酸化, 调节pH至3-4, 可看到溶液中析出大量白色沉淀。随后将溶液放入冰箱中静置1 h, 使沉淀充分析出, 利用减压过滤使固液分离。将所得沉淀在真空干燥箱中60 °C条件下彻底烘干水分即可得到纯净的对苯二甲酸。

将滤液进行旋蒸除水，所得到的胶状物进一步放于60 °C真空干燥箱中干燥，即可得到粗二甲酸钾。取干燥后的固体进行研磨，通过XRD测试，将所的XRD谱图结果与标准卡片对比，进行结构分析。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PET塑料的水解

如图2所示，水热法处理24 h后，可看到PET塑料的量明显减少。

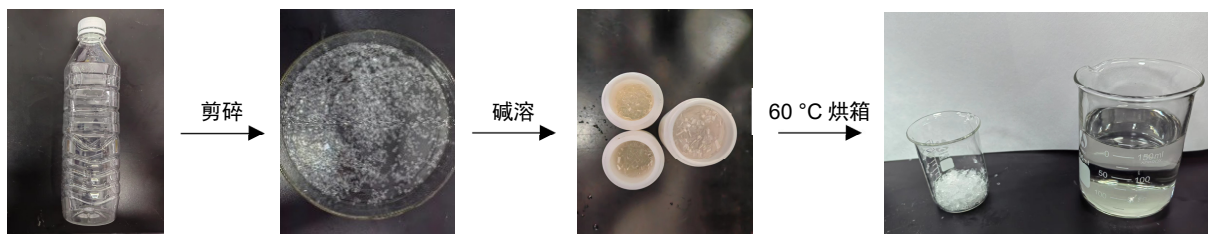


图2 PET塑料水解过程示意图

#### 3.2 电极的制备

利用电沉积方法进行电极制备，整个过程在室温下数百秒内连续完成。以CoNi-LDH为例，在反应前后，可明显看到泡沫镍电极由自身的银灰色变为深绿色，说明CoNi-LDH成功生长在泡沫镍电极上。当NiFe-LDH和CoFe-LDH分别沉积在泡沫镍电极上时，颜色变为浅绿色，在空气中暴露一段时间后变为棕黄色，这是由于 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化成了 $\text{Fe}^{3+}$ 。

#### 3.3 乙二醇电催化氧化性能评价

##### 3.3.1 乙二醇氧化电化学测试

在对PET塑料降解液进行电催化氧化之前，先对三种LDH电极进行乙二醇电催化氧化性能测试，结果如图3所示。从图3(a)中可以看出，当乙二醇存在时，三种LDH电极上的起始电位明显降低，电流密度明显升高，说明乙二醇氧化在热力学上比水分解析氧反应(OER)更有利。图3(b)表明，在相同条件下，CoNi-LDH/NF相比于CoFe-LDH/NF和NiFe-LDH/NF具有更低的起始电位和更高的电流密度，说明CoNi-LDH/NF电极电催化氧化乙二醇性能最优，因此选取CoNi-LDH/NF作为后续研究的工作电极。

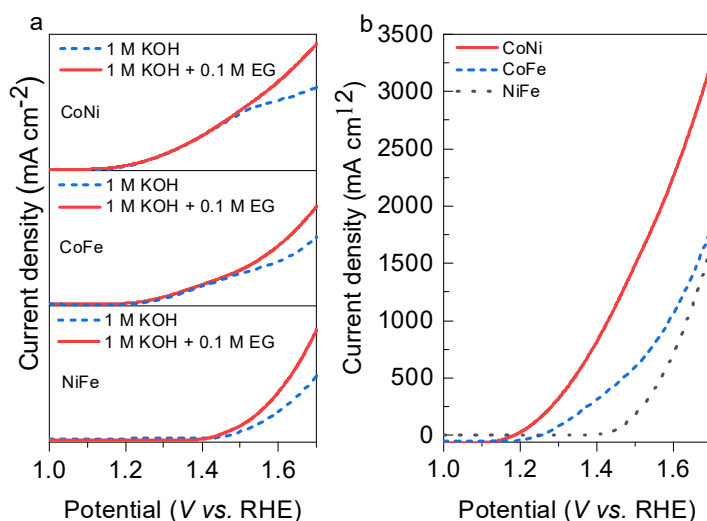


图3 (a) 电解液中添加乙二醇前后的线性扫描伏安(LSV)对比曲线；  
(b) 不同LDH电极催化乙二醇氧化的LSV曲线

### 3.3.2 乙二醇电催化氧化产物分析

乙二醇电催化氧化的产物选择高效液相色谱进行定性定量分析，其可能的氧化产物包括：乙醇酸、草酸、甲酸/乙酸和乙二醇。性能评估统一取反应1 h后的电解液进行液相产物分析，如图4(a)所示，乙二醇的氧化产物包含甲酸(FA)、草酸(OA)和乙醇酸(GA)。

对CoNi-LDH/NF电极在不同反应电位下电催化氧化乙二醇生成甲酸的选择性进行评价，从图4(b)中可以看出，在1.63 V vs. RHE (标准氢电极)电位下表现出最优的甲酸选择性(83.7%)。

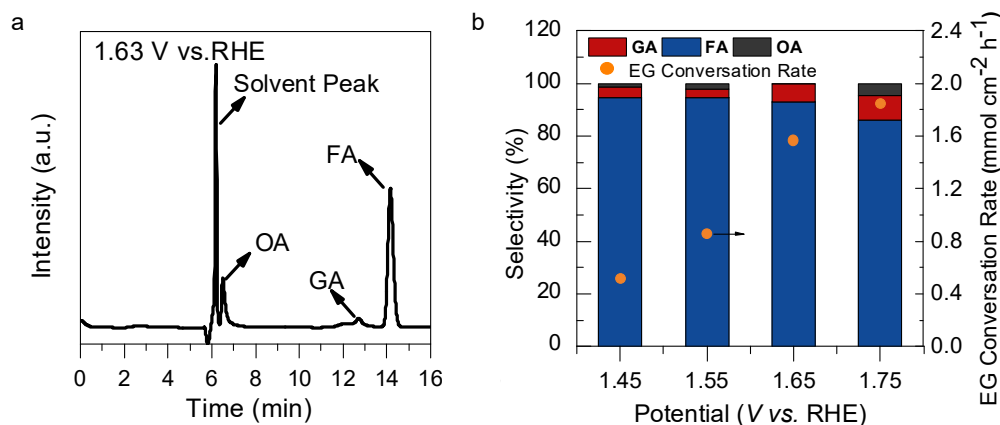


图4 (a) 反应1 h的液相产物分析谱图;

(b) 不同电位下CoNi-LDH/NF电极对乙二醇电催化氧化生成不同产物的选择性及乙二醇转化率

### 3.4 产物的分离与鉴定

反应液经酸化后析出的白色沉淀为对苯二甲酸，将其进行过滤、干燥后，最终得到纯净的对苯二甲酸，产品如图5(a)所示。测定所得固体的核磁共振氢谱，结果如图5(b)所示，分析可得产物为对苯二甲酸。

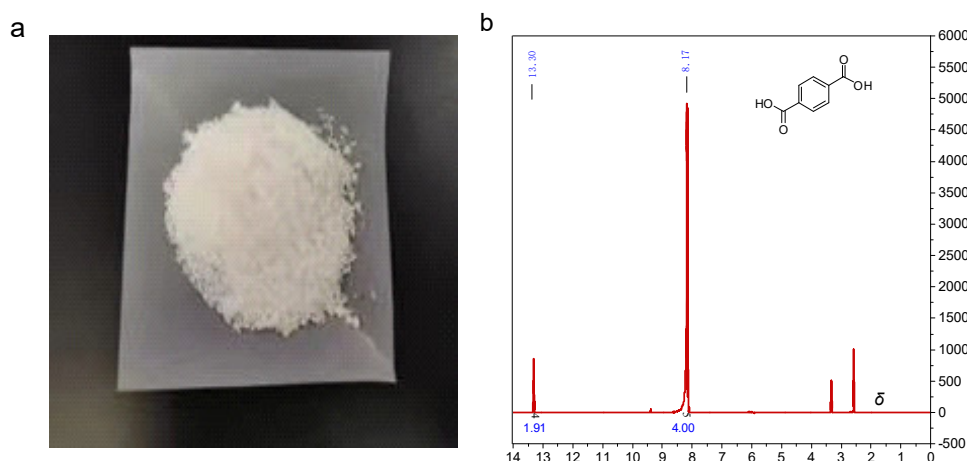


图5 (a) 自制对苯二甲酸产品图; (b) 自制对苯二甲酸的<sup>1</sup>H NMR

电催化氧化所得产物为甲酸盐，我们对其进行酸化、过滤、旋蒸、干燥等，最终得到粗二甲酸钾，产品如图6(a)所示。对所得固体进行XRD测试，结果如图6(b)所示，将其与标准卡片进行对比分析，可知产物为二甲酸钾和甲酸钾的混合物，分析其原因可能是酸化时甲酸加入量不足或旋蒸时部分甲酸挥发所致。

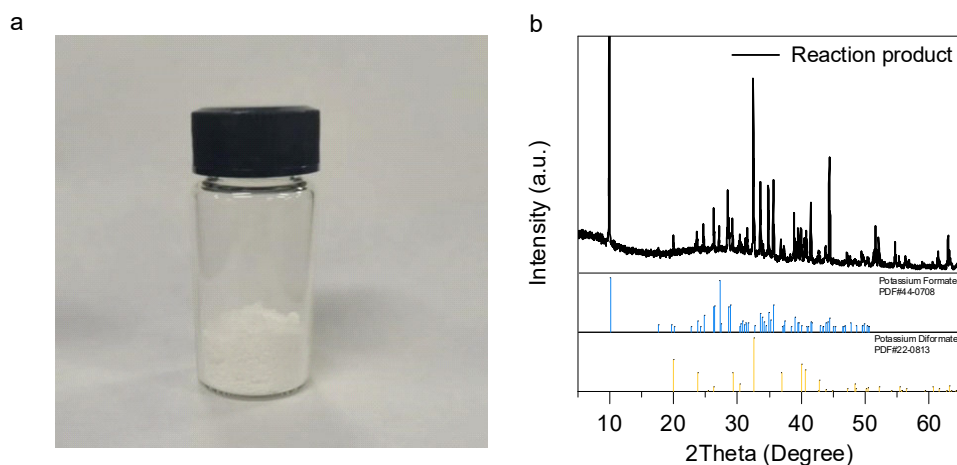


图6 (a) 自制二甲酸钾产品图; (b) 自制二甲酸钾的XRD图谱

#### 4 教学实验安排建议

(1) 时间安排。建议以实验班级为单位,设计6学时的综合性实验,实验班同学分组进行实验,具体课时安排如图7所示。(注:由于PET塑料的在碱性条件下水解需要处理24 h,建议该过程由实验员代为进行;根据以上实验结果,建议每组实验的PET投料量在2 g左右,以减少电催化氧化的时间,满足以下课时安排)

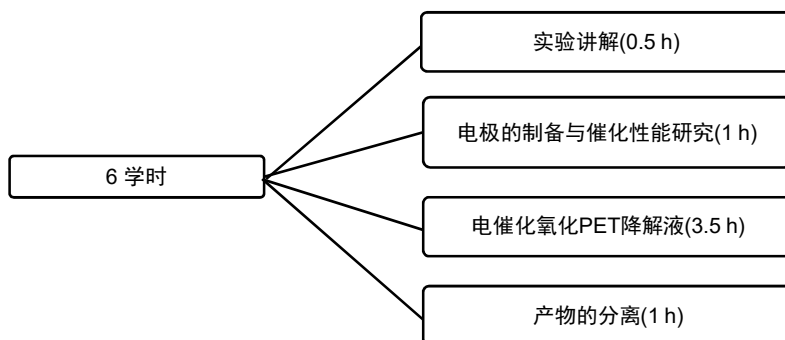


图7 实验具体安排

(2) 授课对象。本实验是内容丰富、涉及知识面广的综合性实验,适合向具有一定无机化学、分析化学和物理化学基础的高年级本科生开设。

(3) 教师应引导学生查阅关于PET塑料降解的文献,综合比较其他方法的优劣,使其对本实验产生更加深刻的认识,从而更好地传播绿色化学与资源回收的理念。

#### 5 结语

本实验利用水解工艺及绿色温和的电催化方法,将PET塑料瓶可持续升级制造为二甲酸钾和对苯二甲酸,同时联产 $H_2$ ,实现了废弃PET塑料的升级回收。我们首先成功制备了三种LDH催化剂,通过电化学测试,证明了所制得的CoNi-LDH具有最优乙二醇氧化性能。随后将PET塑料瓶通过碱性水解,将其转化为对苯二甲酸及乙二醇,并进一步利用CoNi-LDH将乙二醇电催化升级为甲酸。最后对得到的产物溶液进行酸化、抽滤干燥后得到对苯二甲酸(PTA)固体;对滤液进行旋蒸、真空干燥后成功得到了甲酸钾和二甲酸钾的混合物,证明电催化PET塑料“废弃物”升级再造的可行性。

整个实验结合了多个方面的内容,包含电化学工作站、X射线衍射仪、旋转蒸发仪和真空干燥箱

的使用等,综合了电化学、高分子化学、无机化学和分析化学等方面的知识。此外,该实验还有研究性拓展的空间,可安排学生们制备多种双金属的LDH催化剂,平行比较由不同种金属组成的水滑石催化剂的催化性能,以及如何将乙二醇转化为其他高附加值产物(如乙醇酸等),有利于培养学生的创新能力和科研思维。

## 6 创新性/特点声明

创新性:

- (1) 利用绿色温和的电催化技术,实现了废弃PET塑料的升级再造;
- (2) 产物为高附加值的对苯二甲酸、二甲酸钾和 $H_2$ 。

特色:

- (1) 着眼于当前严重的塑料污染问题,提出了废弃PET塑料回收利用的新策略;
- (2) 实验原料为的PET塑料瓶及常见的化学试剂,原料低毒、易得且价格低廉;

特色声明:本实验的设计与本科生的知识储备和操作水平相适应,以拓展知识和锻炼操作为主要目标,在时间安排和实验安全性方面都做了一定的改进。

## 参 考 文 献

- [1] Yan, Y. F.; Zhou, H.; Xu, S. M.; Yang, J. R.; Hao, P. J.; Cai, X.; Ren, Y.; Xu, M.; Kong, X. G.; Shao, M. F.; *et al.*; *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 44.
- [2] Zhou, H.; Wang, Y.; Ren, Y.; Li, Z. H.; Kong, X. G.; Shao, M. F.; Duan, H. H. *ACS Catal.* **2022**, 12, 930.
- [3] Jing, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 55.
- [4] Zhou, H.; Ren, Y.; Li, Z. H. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 46.
- [5] 任悦. 电催化多羟基化合物氧化制备甲酸盐的研究[硕士学位论文]. 北京:北京化工大学, 2022.
- [6] 李磊, 高鑫, 齐宏斌, 李超, 路福平, 毛淑红, 秦慧民. *合成生物学*, **2022**, 3, 763.
- [7] Zhou, H.; Ren, Y.; Li, Z. H.; Xu, M.; Wang, Y.; Ge, R.; Kong, X. G.; Zheng, L.; Duan, H. H. *Nat. Commun.* **2021**, 12, 11.
- [8] Sheng, H.; Janes, A. N.; Ross, R. D.; Hofstetter, H.; Lee, K.; Schmidt, J. R.; Jin, S. *Nat. Catal.* **2022**, 5, 716.
- [9] Wang, L.; Meng, H.; Shen, P.; Bianchini, C.; Vizza, F.; Wei, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 7.
- [10] Li, Z. H.; Shao, M. F.; An, H. *Chem. Sci.* **2015**, 10, 10.
- [11] Liu, X.; Jacob, T.; Gao, W. *J. Energy Chem.* **2022**, 7, 19.