



双核金属配合物催化聚酯高效解聚

吴艳芬, 牛志强*

清华大学化学工程系, 北京 100084

*通讯作者, E-mail: niuzq@tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2025-09-25; 接受日期: 2025-11-12; 网络版发表日期: 2026-02-27

北京市自然科学基金重点研究专题(编号: Z240029)和国家自然科学基金(编号: 22375113)资助项目

摘要 废弃聚酯的化学回收是缓解塑料污染、实现废弃物资源化利用的有效途径。然而, 聚酯解聚过程动力学缓慢, 现有催化体系的催化效率有待提升。本文总结了近年来利用双核金属配合物催化剂通过分子内亲核取代实现聚酯高效解聚的相关进展。首先讨论了双核金属配合物的催化作用机制与结构设计优化; 然后介绍了其在涤纶混纺化学回收、混合聚酯全组分选择性回收、生物基塑料堆肥降解以及水体微塑料环境降解中的应用; 最后讨论了双核催化剂在聚酯塑料化学回收中面临的主要挑战, 并对未来的研究方向与应用前景进行了展望。

关键词 聚酯塑料, 化学回收, 催化剂, 分子内亲核取代

1 引言

全球由石油基原料合成的塑料制品总量超过4亿吨/年^[1], 超过80%的塑料制品在一次性使用后即被废弃, 其中高达85%以上通过填埋、焚烧或直接丢弃等非可控方式处置, 造成环境污染和碳资源浪费等多重环境问题^[1~4]。尽管现有机回收技术可实现部分热塑性塑料的再利用, 但会导致再生塑料性能衰减^[5,6]。化学回收策略可将废弃塑料定向转化为基础化学品、油品和功能碳材料或直接解聚为对应单体, 从而实现闭环回收^[6,7]。化学回收策略不仅有助于塑料污染治理, 也推动了废弃物的资源化利用, 成为全球可持续发展领域的前沿研究方向。

在众多塑料品类中, 以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为代表的聚酯, 凭借其优异的化学稳定性和机械强度, 在食品包装和纺织纤维等领域得到了广泛应用。

然而, 该类材料呈现显著的短服役周期特征, 约95%的PET制品在一年内即被废弃, 贡献了全球塑料废弃物总量的12%^[8]。针对PET的化学回收, 目前已发展出水解、甲醇解、乙二醇解等多种溶剂解聚路径, 研究人员可将其定向转化为对苯二甲酸(TPA)、对苯二甲酸二甲酯(DMT)、双羟乙基对苯二甲酸酯(BHET)等单体或衍生物, 从而实现PET的闭环回收^[9,10]。

值得注意的是, 塑料的化学稳定性使其解聚过程常需依赖高温、高压、浓酸、浓碱等苛刻条件且反应速率相对较慢。为提高解聚效率、改善过程的经济性与安全性, 目前已发展出金属盐^[11]、金属氧化物^[12,13]、离子液体^[14~16]、有机碱^[17~19]和相转移催化剂^[20,21]等几类代表性的催化剂体系。其中, 前三类催化剂主要通过活化PET分子中的羰基氧原子或通过氢键作用增强亲核试剂活性以加速反应^[22]; 相转移催化剂则利用其两亲特性, 在液固界面富集氢氧根离子^[20],

引用格式: Wu Y, Niu Z. Depolymerization of polyesters catalyzed by binuclear metal complexes. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 567–578, doi: 10.1360/SSC-2025-0236

加快水解过程. 上述催化剂均遵循分子间亲核取代催化机制.

针对废弃聚酯的催化解聚, 我们设计并合成了一系列Robson型双核金属催化剂. 该类催化剂通过将亲核试剂与底物分别结合于相邻金属位点, 将传统的分子间亲核取代路径转化为分子内亲核取代路径, 显著提升了反应速率. 本文将系统总结我们课题组在双核催化剂加速聚酯化学回收方面的研究进展, 主要从PET碱性水解反应、PET乙二醇解反应和多场景应用等方面进行介绍. 最后, 分析该领域当前面临的挑战与难题, 并展望未来发展方向.

2 双核催化剂用于PET水解

水解法可将PET直接解聚为TPA或其盐类以及乙二醇(EG)单体, 且产物通常具有较高纯度. 其中, 碱性水解是目前较成熟的PET解聚路径, 通常采用质量分数为4%~20%的NaOH或KOH溶液^[23], 通过氢氧根对PET分子中的羰基碳原子进行亲核进攻, 生成对苯二甲酸盐和EG^[22]. 随后通过酸化可回收TPA, 反应液经过滤、结晶除盐及精馏处理以获得纯化的EG^[24]. 该方法可有效处理杂质含量较高的废弃PET, 具有较强的适应性. 然而, 为加快反应速率常需使用高浓度碱, 这会导致酸化处理成本增加, 影响整体工艺的经济性.

为此, 近年来开发可在温和条件下高效实现碱性水解的新型催化体系, 已成为该领域的重要研究方向, 旨在降低碱用量与处理成本, 推动废弃PET回收技术的产业化进程. 我们开发的双核锌催化剂已被证明可在较低碱浓度条件下高效催化PET的碱性水解, 有效提升反应速率^[25,26]. 机理研究表明, 该高效性源于分子内亲核取代催化机制. 进一步通过调控双核锌配合物中取代基的电子效应, 揭示了其催化PET水解过程中的取代基电子效应, 并据此开发了更高效催化剂.

2.1 双核锌催化PET碱性水解

相较于传统聚酯碱性水解所需的高温浓碱的苛刻条件, 酶催化PET水解可在近中性pH和低温条件下进行, 具有温和、绿色的优势. 酶催化解聚PET已被广泛研究, 目前已确认多种水解酶(脂肪酶^[27]、角质酶^[28]和聚对苯二甲酸乙二醇酯水解酶(PETase)^[29])可催化PET降解. 其中, PETase因对PET具有特异性而备受关注,

研究发现其高效解聚的关键在于其结合裂隙可使PET底物与亲核试剂紧密靠近, 显著提高底物的局部有效浓度从而加速反应^[30].

这一机制在其他金属水解酶中同样存在(图1a). 例如, 根瘤农杆菌产生的有机磷酸酯降解酶(OpdA). 虽然其底物类型与PETase不同, 但其催化磷酸酯水解的机理具有相似性^[31]. OpdA的活性中心含有双金属离子簇, 通过金属配位使磷酸基团与羟基定向结合于相邻金属位点. 这既提高了亲核试剂的有效浓度, 又增强了底物的亲电性, 并有助于稳定反应中间态^[31,32]. 相比PETase, OpdA的结构更易于模拟.

基于此, 我们发展了Robson型大环双核金属配合物作为PET碱性水解的催化剂, 以模拟OpdA水解酶的活性中心(图1b)^[25]. 该类配合物的合成过程简单、结构明确. 通过筛选不同金属中心, 我们发现在pH 8条件下, 双核锌配合物(Zn₂L)表现出最高的催化活性(图1c). Zn₂L中两个锌离子(Zn...Zn)的距离为3.2 Å, 与典型双核金属水解酶中金属位点的距离((3.5 ± 0.5) Å)十分接近. 在商品化PET降解酶Humicola insolens cutinase (HiC)的最适反应条件下(pH 8、60 °C)进行了对比实验, 结果表明Zn₂L对结晶PET的催化解聚活性显著优于HiC, 且其水解动力学几乎不受PET结晶度影响, 而HiC酶对结晶PET的催化活性近乎为零(图1d).

进一步在pH 13、90 °C的条件下测试(图1e), 发现Zn₂L的比活性可达577 g_{PET} h⁻¹ g_{cat}⁻¹, TPA单体的时空收率可达70 g_{TPA} h⁻¹ L⁻¹, 这两项指标均明显优于现有各类水解体系, 包括相转移催化剂体系(如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和碘化四丁基铵(TBAI))、金属盐催化的高温水解体系以及酶催化体系, 其效率接近于乙二醇解催化体系. 尤为突出的是, 在碱浓度降低了90%的前提下, 双核锌的比活性仍比相转移催化剂体系提高约一个数量级.

机理研究表明, 该催化剂的双核金属中心能促使亲核试剂与底物在相邻活性位点上发生分子内亲核取代反应, 从而显著加速解聚. 该双核催化剂在较宽的操作温度(30~340 °C)和pH范围(8~14)内均保持良好稳定性. 同时, 其对废弃塑料中常见添加剂与色素具有较强耐受性, 并对多种类型聚酯塑料表现出广泛的适用性.

2.2 双核锌催化剂的取代基效应

上述双核锌催化剂的结构明确且易于调控, 为深

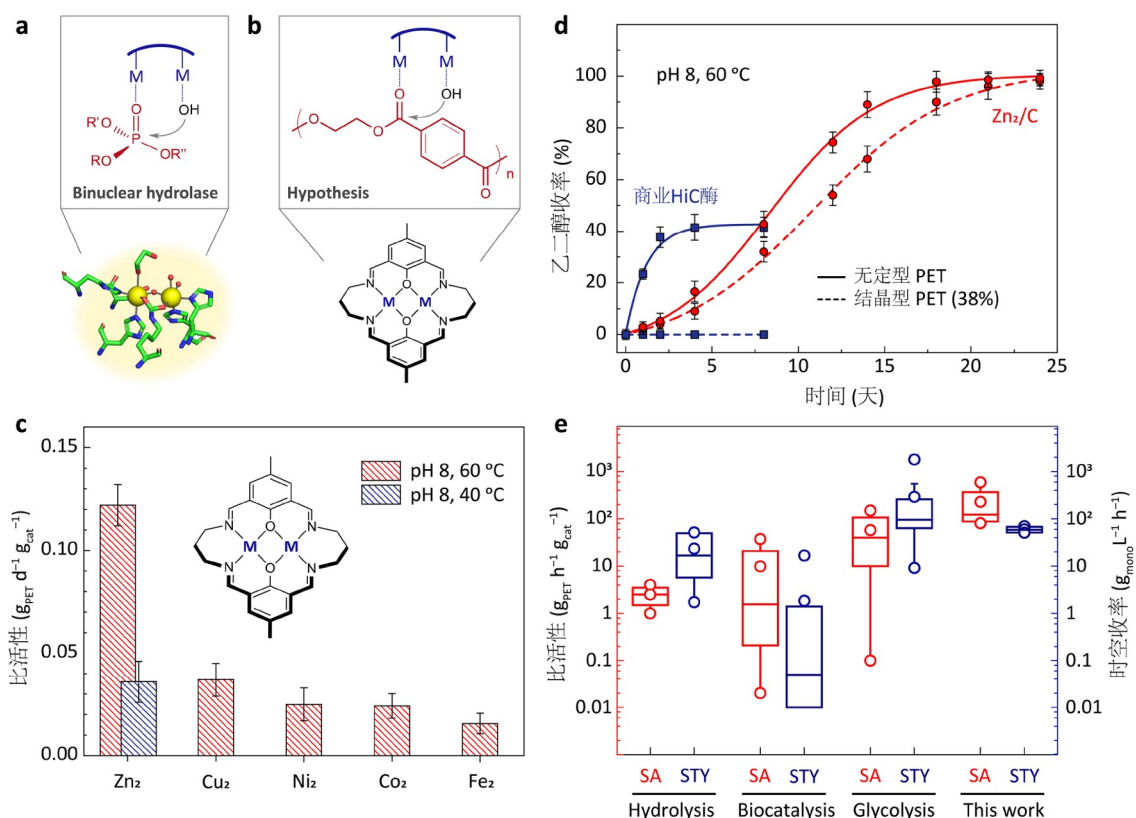


图 1 (网络版彩图)双核催化剂设计策略及其对PET水解催化性能. (a) OpdA催化磷酸酯水解的活性位点及反应机理; (b)双核金属催化剂模拟OpdA活性中心用于PET水解; (c) 不同双核金属配合物催化剂对PET水解的比活性; (d) 双核锌催化剂与商业HiC酶对PET的水解动力学; (e) 催化解聚的比活性与时空收率对比^[25]

Figure 1 (Color online) Design strategies of binuclear catalysts and their catalytic performance for PET hydrolysis. (a) Active sites and reaction mechanism of OpdA-catalyzed phosphoester hydrolysis; (b) simulating the active center of OpdA for the hydrolysis of PET; (c) specific activities of different binuclear metal complex catalysts for PET hydrolysis; (d) hydrolysis kinetics of PET catalyzed by binuclear Zn catalysts compared with commercial HiC enzyme; (e) comparison of specific activity and space-time yield in catalytic depolymerization ^[25].

入探索PET分子内水解的构效关系提供了基础。通过系统性地改变配体结构,并将其与催化性能相关联,有望建立该催化剂的理性设计准则。为系统研究双核锌在催化PET碱性水解中的构效关系,我们在其配体的苯环上引入了一系列具有不同电子效应的取代基(R = -OH、-OCH₃、-CH₃、-H、-F、-Cl、-Br、-NO₂)^[26]。其吸/给电子能力可通过Hammett常数进行定量描述^[33]。我们合成了上述8种取代基修饰的双核锌配合物,并通过单晶X射线衍射和核磁共振氢谱等手段确认其结构。

取代基的电子效应可通过配体骨架传递至金属活性中心,进而调控Zn位点对PET羰基的吸附强度,从而影响水解反应的速率(图2a)。首先确认了该催化水解反应遵循缩核动力学模型,并据此拟合各催化剂存在

下的PET水解反应速率常数,构建出该反应的Hammett曲线(图2b)。结果显示,曲线呈现典型的火山型趋势,表明随着取代基电子效应的变化,反应的决速步骤发生转变。

进一步的密度泛函理论(DFT)计算显示,催化循环中亲核进攻和产物脱附这两步的相对能垒受取代基的电子效应显著影响(图2c),给出的结论与Hammett关系图一致。具体而言,相较于甲基,给电子效应更强的基团会削弱锌位点对羰基的吸附,抬高C(sp³)-O键断裂的能垒;而强吸电子基则会过度增强底物吸附,使亲核进攻步骤成为新的限速步骤。

基于这一构效关系认识,我们提出以Hammett常数接近甲基的取代基作为优化方向。最终筛选出正戊基取代的双核锌配合物,其比活性相比甲基取代提

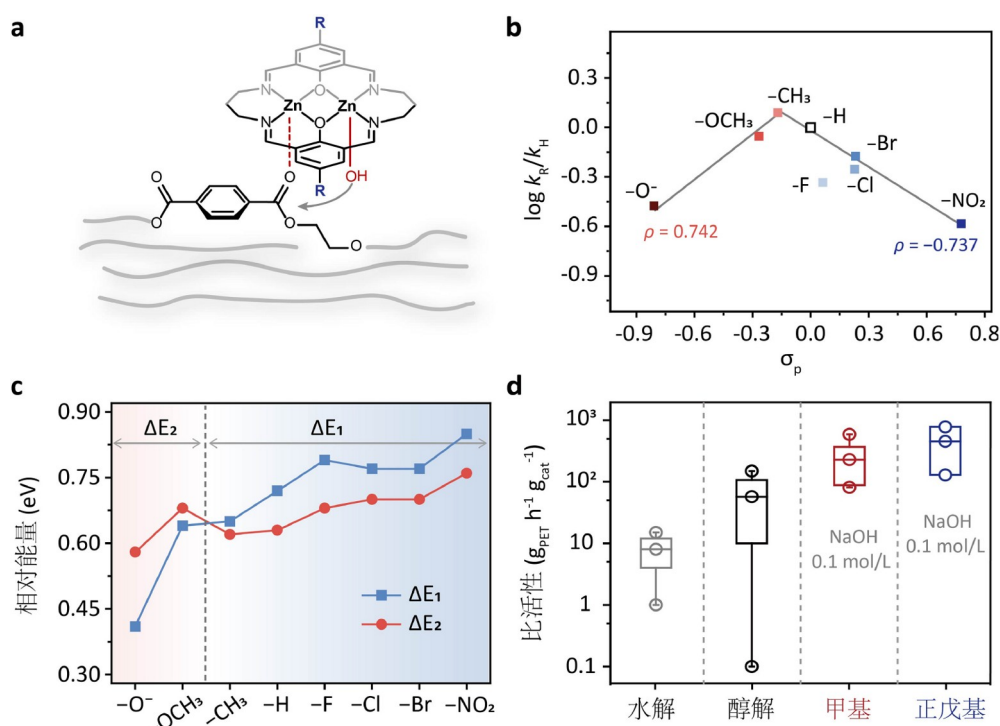


图2 (网络版彩图)双核锌催化PET水解的取代基效应研究. (a) 取代双核锌催化PET碱性水解示意图; (b) Hammett关系图; (c) 催化水解过程吸热步骤的热力学能垒比较; (d) 催化解聚的比活性对比^[26]

Figure 2 (Color online) Substituent effects in binuclear zinc-catalyzed hydrolysis of PET. (a) Schematic illustration of substituted binuclear zinc-catalyzed alkaline hydrolysis of PET; (b) Hammett correlation plot; (c) comparison of thermodynamic energy barriers for endothermic steps in the catalytic hydrolysis process; (d) comparison of specific activities for catalytic depolymerization^[26].

高4倍, 在0.1 mol L⁻¹ NaOH溶液条件下达到(778 ± 40) g_{PET} h⁻¹ g_{cat}⁻¹ (图2d), 较传统1~5 mol L⁻¹浓碱体系提升达23倍, 显著降低了反应所需碱浓度与能耗。

本研究建立了基于电子效应调控的双核催化剂设计策略, 不仅揭示了分子内解聚路径的催化机制, 也为发展温和条件下高效PET化学回收技术提供了基础。

3 双核催化剂用于塑料醇解

PET的乙二醇解可获得BHET单体, 再经缩聚反应合成再生PET, 工艺简单, 具有良好的工业应用前景。此外, 乙二醇解对聚碳酸酯类塑料还具有产物升级优势, 如水解双酚A型聚碳酸酯(PC)仅能得到单体双酚A(BPA)和CO₂, 而乙二醇解不仅能回收BPA还可同步生成高附加值的碳酸乙烯酯(EC)。

基于上述原因, 我们课题组设想将“双核催化剂促进分子内亲核取代”的策略进一步应用于聚酯塑料的乙二醇解。然而, 直接使用双核锌配合物时, 其催化效

果不佳。对金属中心做进一步调控后, 我们开发了一种基于双核锰催化剂的分子内催化醇解策略, 成功实现了PC和聚酯(PET以及聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT))的高效解聚^[34]。

3.1 催化活性评价与反应机制探究

首先, 评估了一系列不同金属中心(M = Mn、Fe、Co、Ni、Cu)的Robson型双核配合物催化PC乙二醇解的性能以筛选催化剂。结果表明, 双核催化剂的引入可显著提升反应速率且催化活性呈现明显的金属依赖性。其中, 双核锰催化剂(Mn₂ClCl₂)展现出最优的活性和BPA选择性。如图3a所示, 在接近文献报道的高固含量条件下, 其转化频率(TOF)较当前性能最优的有机碱催化剂1,5,7-三氮杂双环[4.4.0]癸烯-5-烯(TBD)和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)的活性提升1个数量级。此外, 其活性显著优于其他Mn基催化剂(单核锰配合物、醋酸锰、氯化锰及氧化锰), 这凸显了双核结构对催化剂高活性的关键性。值得注意的是,

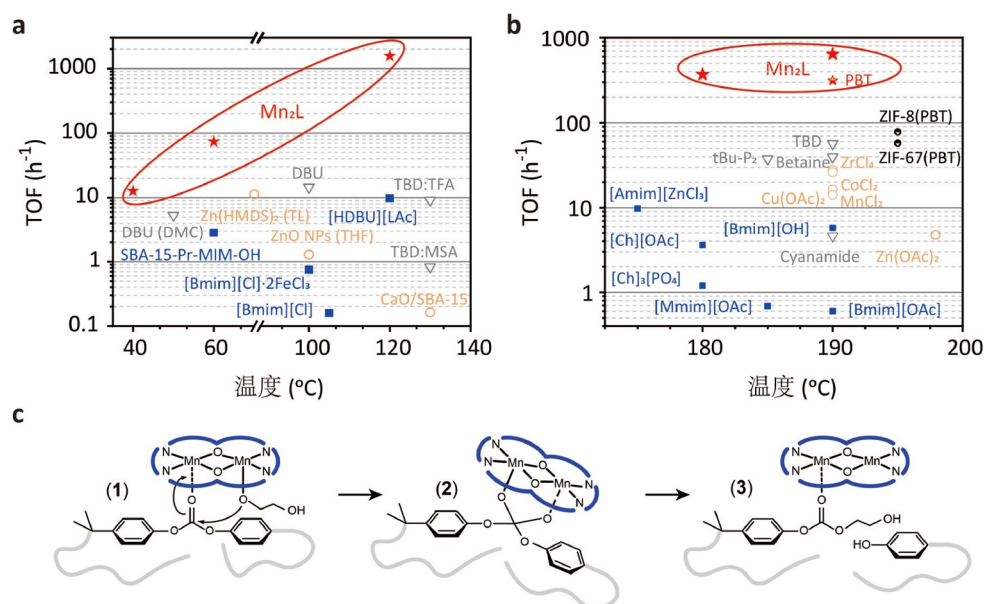


图 3 (网络版彩图)双核锰催化剂在(a) PC与(b) 聚酯乙二醇解中的TOF值与文献对比图; (c) 双核锰催化PC醇解的关键步骤^[34]
Figure 3 (Color online) Comparison of TOF values of binuclear manganese catalyst for (a) glycolysis of PC and (b) glycolysis of polyesters with reported catalysts; (c) key steps in binuclear manganese-catalyzed glycolysis of PC [34].

Mn₂LCl₂在较宽温度范围内均保持高活性,显著优于现有各类催化剂。

鉴于聚酯(PET、PBT)与PC的化学结构相似性,进一步评估了Mn₂LCl₂对PET和PBT醇解的催化效果。如图3b所示,与PC体系类似, Mn₂LCl₂催化PET醇解的TOF值显著高于已报道的均相催化剂,并优于其他双核金属配合物。在180 °C时,其比活性达胆碱基离子液体([Ch][OAc]、[Ch]₃[PO₄])的100倍以上;在190 °C时,TOF为642 h⁻¹,较当前最优的有机碱催化剂TBD活性提升11倍。

为阐明双核锰活性中心的催化机制,跟踪了PC催化醇解过程中的关键中间体(图3c)。首先,质谱变化表明,双核锰催化剂溶解于EG后,轴向配位中的氯配体被EG取代。随后,以碳酸二甲酯作为模型底物的吸附实验表明, Mn₂L(EG)催化剂可通过Mn–O键相互作用吸附并活化碳酸酯。理论计算进一步揭示,底物与催化剂结合后,发生分子内亲核进攻,形成六元环过渡态,随后发生断链。整个过程的决速步为EC产物的离去,这与前述金属物种对催化活性影响的规律一致,具有较弱路易斯酸性的Mn物种表现出最佳的催化醇解性能。

3.2 生命周期评估与技术经济性分析

鉴于双核锰催化剂在PET醇解中展现的高效性,本研究进一步评估了基于该催化醇解技术的PET闭环回收路线的经济性与生命周期影响。通过Aspen软件模拟工业规模过程,获取了物料平衡与能耗数据,并与传统石油基PET生产工艺的环境影响进行对比。在关键环境指标上,该回收路线均表现出显著优势,重点关注的全球变暖潜值(GWP)及不可再生能源使用量(NREU)均降低了70%以上,其他环境指标也呈现下降趋势。与文献报道的氢解、氨解等PET回收路线相比,该催化醇解路线凭借其高效解聚过程,展现出显著的环境效益。

技术经济分析表明过程经济性受原料来源影响显著。当使用废弃PET瓶片或纺织品作为原料时,其最低售价更低、投资回收期更短,这一分析表明了催化醇解技术可进一步挖掘低值PET废料的资源化利用潜力,为构建具有经济竞争力的化学回收提供支撑。

4 双核金属配合物催化解聚的应用研究

考虑到聚酯类塑料在现实生活中的广泛应用场

景, 我们进一步将发展的高效双核催化剂应用到聚酯所处的真实混合纺织品和混合塑料体系, 实现选择性回收; 并将其以添加剂形式加入到生物可降解聚酯中, 加速环境降解. 此外, 还探索了以双核锌为前驱体制备非均相双原子锌催化剂, 用于促进水体中聚酯微塑料的原位降解.

4.1 涤棉混纺选择性回收

近年来, 全球纤维总产量持续增长, 其中PET俗称涤纶纤维, 占比约为54%, 其次为天然棉纤维^[35-37]. 在快时尚浪潮的推动下, 纺织品的消费周期不断缩短, 废弃量日益增加, 这带来了日趋严峻的环境问题^[38,39]. 我国发布的《关于加快推动废旧纺织品循环利用的实施意见》提出, 到2025年废旧纺织品的循环利用率应达到25%, 2030年进一步提高至30%; 然而, 目前废旧纺织品的闭环回收利用率仍不足1%.

与成分单一的PET塑料瓶相比, 纺织品中涤纶纤维的回收更具挑战性. 这主要是因为涤纶常与棉等天然纤维混纺, 以满足织物的性能需求^[36]. 因此, 对于此类多组分、结构复杂的混纺体系, 实现对单一聚酯组分的高效化学回收仍面临诸多技术难题, 目前相关研究相对有限.

目前, 针对涤棉混纺材料的回收技术主要包括两类路径: 选择性溶解法^[40,41]与选择性解聚法^[37,42-44]. 选择性溶解尽管理论上可实现聚合物级别的回收, 但其实际应用受限于溶剂成本高昂和处理过程中的能源消耗^[40]. 此外, 高温溶剂处理还可能导致棉纤维晶体结构转变和聚合度下降等不可逆损伤^[36]. 另一类方法通过选择性化学反应, 如乙二醇解^[37,44]或高浓度碱性水解^[45,46], 对PET进行解聚以回收单体, 虽然反应速率较快, 但高温和高碱浓度易造成棉纤维降解, 并影响PET单体的纯度^[45,46]. 若能在温和条件下选择性解聚涤纶并完整保留棉纤维结构, 有望提升回收效率, 并减少传统棉花种植过程对水资源及化肥、农药等化学品的依赖^[47].

为此, 我们将前期开发的催化水解策略应用于涤棉混纺纺织品的回收, 采用在低碱浓度条件下、以双核锌催化剂选择性水解PET组分的方式, 实现了涤纶的高效分离与棉纤维的无损回收^[48].

如图4a所示, 我们首先验证了该方法在市售服装样品中的适用性和优势. 与传统非催化碱性水解相比,

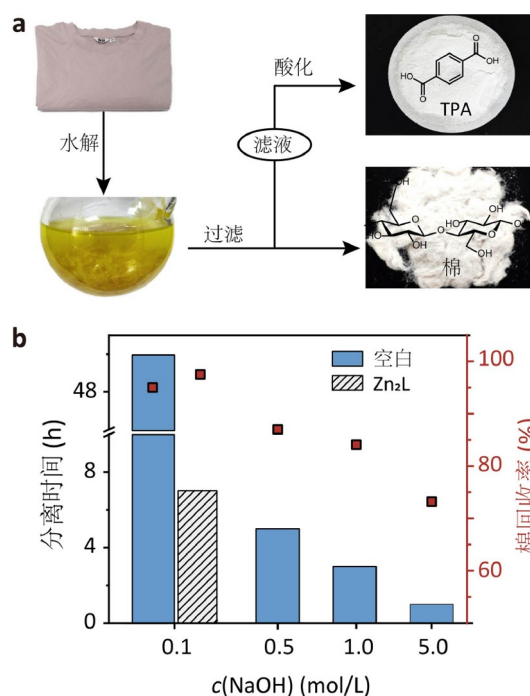


图4 (网络版彩图) (a) 催化水解回收PET/涤棉织物的处理流程; (b) 水解条件对分离时间和回收率的影响^[48]

Figure 4 (Color online) (a) Process flow for catalytic hydrolysis recycling of PET/cotton fabrics; (b) effect of hydrolysis conditions on separation time and recovery yield^[48].

涤纶分离效率提升约7倍, 棉纤维回收率高达97.5% (图4b). 该方法不仅实现了高纯度TPA单体的回收, 同时保证了棉纤维的高质量回收. 红外光谱、X射线衍射、固体核磁共振碳谱和热重分析等结果均证实, 该方法可以实现涤纶与棉的彻底分离.

进一步的材料表征显示, 该方法能够在保持棉纤维晶体结构和黏度的同时实现分离, 而这一特性在传统高碱浓度水解条件下难以实现. 这一差异主要归因于低碱环境下剥蚀作用的最小化以及较短的反应时间. 该策略还成功应用于不同比例和不同颜色的涤棉服装样品中, 均获得了良好的分离效果. 该方法还可扩展至涤纶与氨纶、涤纶与锦纶等其他混纺体系, 实现涤纶的选择性水解回收, 保留其他合成纤维的聚合物形态.

4.2 PBAT堆肥降解

面对全球日益严重的塑料污染危机, 除开发更高效的回收体系外, 大量研究也聚焦于生物可降解塑料

的设计, 旨在替代当前环境中持久存在的商品塑料^[49-51]. 以TPA、丁二醇(BDO)和己二酸(AA)为原料合成的聚对苯二甲酸丁二醇-己二酸酯(PBAT)便是其中的代表. PBAT凭借优异的机械性能和较好的生物降解性, 被视为有望取代低密度聚乙烯的新型材料^[52].

然而, 生物可降解塑料的实际降解速率受到其物理化学性质和废弃后的环境条件共同影响, 仅在特定条件下才能实现快速分解. 目前最有效的处理方式是工业堆肥, 在此过程中, 适宜的温湿条件与微生物群落能够促进其分解^[53]. 但工业堆肥的处理周期通常短于PBAT完全降解所需时间^[52,54], 这种时间尺度的不匹配导致微塑料的积累问题^[55], 并进一步使得生物可降解塑料实际被送往填埋的处理困境. 此外, 公众对“生物可降解”概念的普遍误解也使得大量塑料废弃物直接被丢弃于自然环境中. 已有多项研究^[56,57]表明, PBAT在自然环境中的降解速率极为缓慢, 其在海水和淡水中的年矿化率不足2%, 显示出其同样面临潜在的环境累积与污染风险.

因此, 开发在堆肥条件下能够可控解聚的生物可

降解塑料, 是推动此类材料广泛应用的关键所在. 然而, 这一方向面临的核心挑战在于: 如何既保证塑料在架寿命要求, 又能增强废弃后的可降解性. 针对这一问题, 我们将所发展的双核锌催化剂嵌入到PBAT中, 在保持其实用性能的同时, 实现丢弃后的快速降解^[58].

采用熔融共混、造粒和吹膜工艺, 成功制备了PBAT/ Zn_2L 复合膜. 加工过程中的扭矩曲线表明材料未发生热降解, 力学拉伸性能测试表明双核锌嵌入后材料的拉伸强度、断裂伸长率与纯PBAT相当(图5a), 差示扫描量热结果显示其结晶度和熔融温度未发生显著变化.

在此基础上, 我们评估了PBAT/ Zn_2L 的降解性能(图5b). 模拟堆肥环境实验显示, 仅引入1%的双核锌即可显著加快PBAT在堆肥土壤中的降解速率, 我们推测可能是因为催化剂的存在加速了初期的大分子断链水解过程. 为评估其生物安全性, 选择常用于塑料毒理研究的三种哺乳动物细胞系(成纤维细胞L929、肺泡上皮细胞A549以及巨噬细胞RAW264.7)对复合膜的

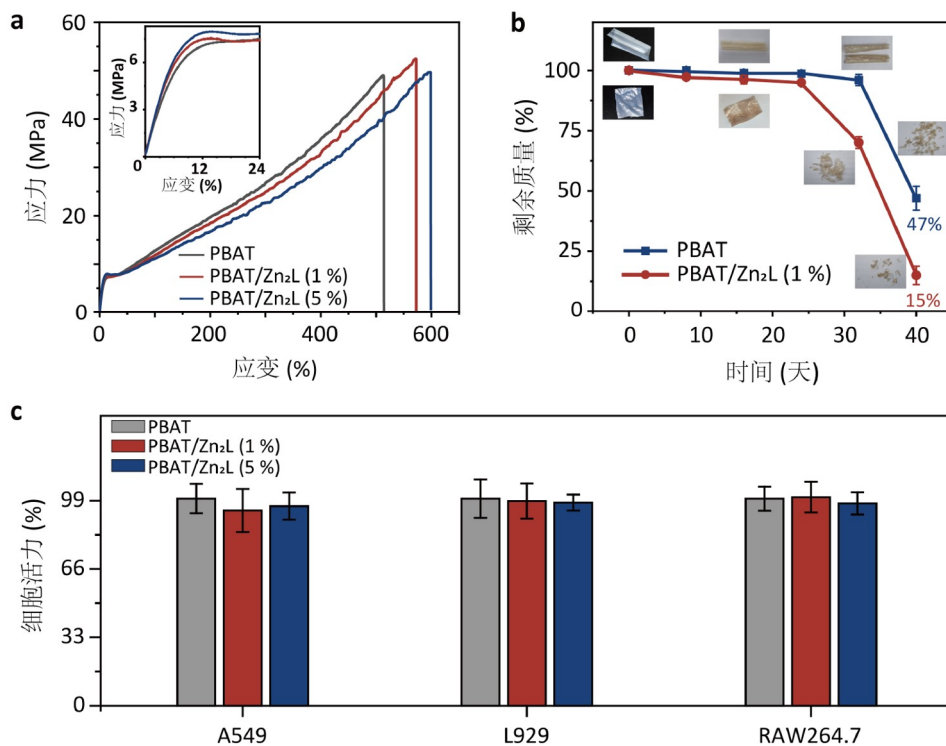


图 5 (网络版彩图) PBAT和PBAT/ Zn_2L 的性能对比. (a) 典型应力-应变曲线; (b) 模拟堆肥结果; (c) 细胞活力分析^[58]

Figure 5 (Color online) Comparison of the properties of PBAT and PBAT/ Zn_2L . (a) Typical stress-strain curves; (b) simulated composting results; (c) cell viability analysis ^[58].

细胞毒性评估, 结果表明PBAT/ Zn_2L 与纯PBAT具有相当的生物相容性(图5c).

该体系在保持优异机械性能和加工性能的前提下, 实现了可控的快速降解行为, 有助于提高有限空间内的堆肥能力和处理效率.

4.3 混合聚酯塑料选择性回收

真实城市固体废弃物的复杂性对化学回收提出更高要求^[59,60]. PET和PBT常与PC混合或共混使用, 广泛应用于汽车工业及电子电器领域^[61~64]. 相比于单一组分塑料, 混合塑料的分离与回收具有更大的挑战性. 目前主流的密度分选、红外识别等技术难以实现PC与聚酯的有效分离, 且对于共混塑料几乎无法进行组分分离^[10,65]. 若直接采用机械回收方式处理此类混合物, PC与聚酯之间的相容性问题及热降解会导致再生塑料性能下降^[66]. 因此, 开发适用于混合塑料的高效化学回收技术已成为迫切需求.

尽管我们前期研究所构建的双核锰催化体系在PC和PET的醇解反应中表现出较高的比活性, 但已有研究^[63]表明, 在一锅法处理此类混合塑料时存在显著副反应, 增加了产物分离的难度. 因此, 选择性醇解是更为理想的处理方式.

基于PC与聚酯类塑料在反应速率及活化能方面

的差异, 我们提出了一种如图6a所示的梯度升温的分步催化解聚策略^[34]. 该策略的关键在于第一步反应温度的选择: 既需实现在该温度下PC完全解聚与快速反应, 又要确保聚酯组分不发生反应. 实验显示可确立该温度为110 °C. 在此条件下, 对于等摩尔比的PC/PET混合体系, 成功实现了选择性催化解聚, 进而获得高纯度的BPA和BHET单体(图6b).

此外, 该策略亦适用于多种实际来源的混合塑料和共混塑料体系. 与已有文献报道的体系^[63,67~69]相比(图6c), 该体系在较低的第一步反应温度下, 展现出更高的分离效率和比活性, 优于同类研究的报道值. 本研究实现的选择性解聚无需依赖其他塑料溶剂, 这一特性有助于简化工艺流程和降低分离能耗, 展示了良好的应用前景.

4.4 水体微塑料环境降解

微塑料现已成为一种广泛分布于市政污水、河流、海水等多种水体中的环境污染物^[70,71]. 研究表明, 微塑料在水体中不仅危害动植物安全, 还可通过食物链进行传递和富集, 对人类健康构成潜在危险^[4,72]. 沿海地区因邻近人类活动区, 且受河流等途径的陆源输入影响, 其微塑料丰度通常较高^[73]. 同时, 近岸环境中的微塑料浓度呈现出显著的空间差异性. 以我国近海

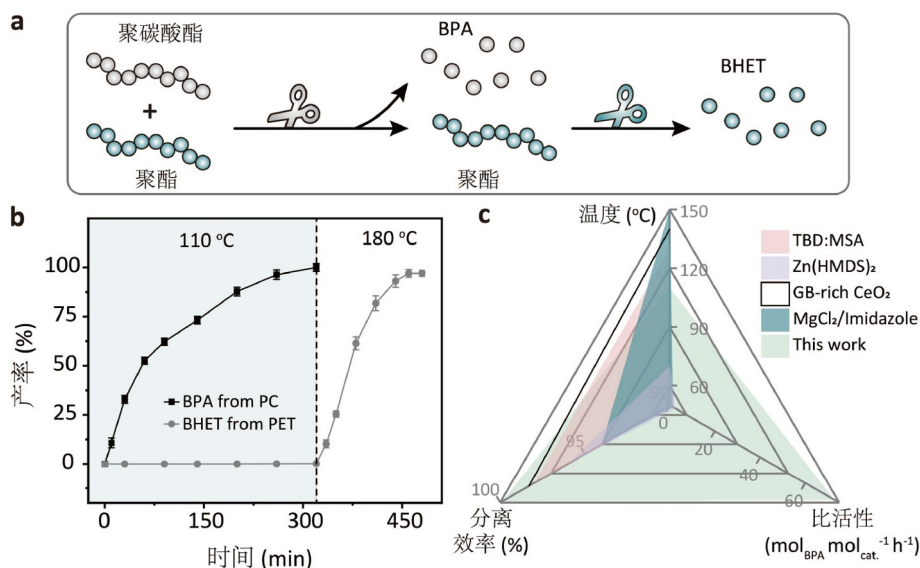


图6 (网络版彩图) (a) 选择性解聚示意图; (b) 梯度控温实现PC/PET混合物分步醇解; (c) 分步解聚的参数对比^[34]

Figure 6 (Color online) (a) Schematic illustration of selective depolymerization; (b) stepwise glycolysis of PC/PET mixture enabled by gradient temperature control; (c) comparison of parameters for stepwise depolymerization^[34].

为例, 微塑料的最高浓度可达 $1.4 \times 10^5 \text{ particles m}^{-3}$ ^[74]. 值得注意的是, PET在沿海地区检出的微塑料中占比相对较高^[75], 值得特别关注.

针对海水中微塑料的环境修复问题, 已有研究^[76,77]提出可采用吸附剂捕获水体中的微塑料, 但吸附剂饱和后的处置、更换与再生仍面临挑战. 另一方面, 高级氧化、水热处理及光催化等方法在实验室条件下虽能有效解聚微塑料^[78-80], 但这些方法通常要求较高的微塑料浓度及苛刻的反应条件, 难以直接应用于自然环境. 因此, 发展在自然环境条件下可实现吸附降解一体化的原位处理技术具有重要意义. 然而, 天然海水中微塑料浓度极低且水体环境条件温和, 与实验室条件差异显著, 使得原位直接降解面临较大挑战.

由于上述的双核配合物活性易受水体中多种离子的干扰, 难以适用于自然海水的微塑料处理. 为此, 我们以双核锌为前驱体, 通过热解制备了双原子锌锚定的氮掺杂碳材料(Zn-NC)^[81]. 表征结果显示, 该材料中锌以双原子位点形式存在, 配位环境为 $\text{Zn}_2\text{N}_4\text{O}_2$. 然后, 将Zn-NC作为浮标表面涂层应用于实际水体, 发现其可能通过氢键、疏水作用及 π - π 相互作用等多重非共价力有效富集海水中的微塑料(图7). 进一步的DFT计算表明, 双锌位点间可形成桥接羟基结构(Zn-OH-Zn), 以和双核锌类似的催化机制显著促进PET水解(图7). 在实际海水实验中, 70%的PET在15周内被解聚为单体, 而对照组未检测到解聚产物, 表明Zn-NC具有显著催化效果, 且活性几乎不受溶解性有机质和竞争性阴离子的影响.

该策略通过利用双原子锌功能化碳材料, 实现了真实海水中聚酯微塑料的高效捕获与原位降解, 避免

了吸附剂再生难题, 并具备拓展至其他可水解微塑料处理的潜力.

5 总结与展望

废弃聚酯及其混合物的高效化学回收是亟待解决的重要问题, 开发高效的催化回收体系不仅有助于解决全球性的废弃塑料污染问题, 更能实现废塑料的高值化利用. 采用Robson大环双核配合物作为催化剂, 可将传统分子间反应转化为分子内路径, 显著提高解聚反应效率. 该催化体系不仅适用于单一聚酯的化学回收, 也能实现混合塑料和纺织品的选择性解聚以及加速聚酯的堆肥降解和环境降解, 具备处理复杂废弃物的潜力. 后续研究工作可从以下角度开展.

(1) 催化剂活性中心的优化. 现有研究已经揭示了双核配合物的催化性能受取代基效应及金属中心种类显著影响. 后续研究可进一步拓宽金属种类的探索范围, 除目前的常见过渡金属(Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn)体系外, 主族元素如Mg、K、Na以及贵金属(Pd、Pt、Ru)在大环配体中的应用潜力亦值得深入挖掘. 在催化机制层面, 双金属位点分别激活底物与亲核试剂的协同过程是高效催化的关键. 最近, 一种双核Ti配合物被报道^[82], 其可通过上述的分子内亲核取代机制高效催化PET甲醇解, 展示了双核配合物在催化解聚中的广阔探索空间. 在此基础上, 构建异核金属配合物有望实现性能突破. 我们初步研究显示, 异核体系催化聚酯水解的活性较同核配合物提升3~5倍, 未来需结合原位表征手段深入阐明其作用机制与协同本质. 此外, 近期亦有报道^[83]证实, 异核双金属配合物可通过金属间协同作用高效催化聚酯醇解, 进一步验证了

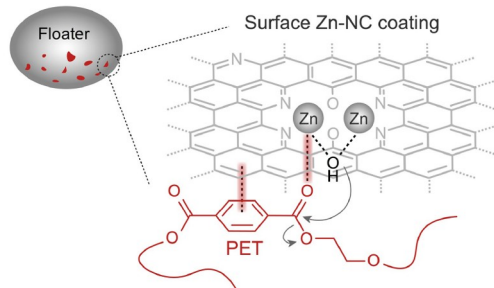
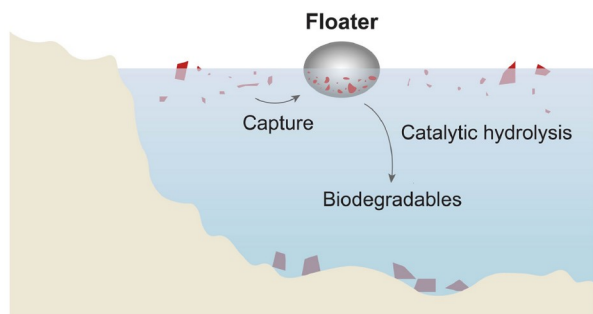


图 7 (网络版彩图) 微塑料修复策略示意图^[81]

Figure 7 (Color online) Schematic illustration of microplastic remediation strategy ^[81].

该策略的潜力。

(2) 解聚及后处理工艺的优化. 实现废弃聚酯的高效转化, 不仅依赖高性能催化剂, 也要求与之适配的工艺支撑. 为推动PET化学回收技术的产业应用, 需系统收集关键反应参数, 并据此设计和优化工艺路线. 在塑料固含量较高时, 反应会受限于传质问题, 因此需引入强化手段以提升整体效率. 此外, 为保证所得单体满足再聚合质量标准, 其精制与提纯工艺同样需要完善.

(3) 解聚对象与路径的多元化拓展. 考虑到聚酯与其他含羰基结构高分子(如聚氨酯、聚酰胺、聚碳酸酯)在化学结构上的相似性, 后续可进一步探索所建催化体系在不同聚合物解聚中的适用性. 我们的初步工作已经证明双核配合物对于尼龙6的水热解聚中亦具备良好催化活性. 此外, 解聚路径亦可由溶剂解拓展至催化热解, 固相热解技术有望避免溶剂体系中复杂的产物分离环节, 值得进一步系统研究.

参考文献

- 1 OECD. Global Plastics Outlook: Economic Drivers, Environmental Impacts And Policy Options. Paris: OECD Publishing, 2022
- 2 Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 3 UNEP. From Pollution to Solution. A Global Assessment of Marine Litter and Plastic Pollution. Nairobi: United Nations Environment Programme, 2021
- 4 MacLeod M, Arp HPH, Tekman MB, Jahnke A. *Science*, 2021, 373: 61–65
- 5 Vollmer I, Jenks MJF, Roelands MCP, White RJ, van Harmelen T, de Wild P, van der Laan GP, Meirer F, Keurentjes JTF, Weckhuysen BM. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 15402–15423
- 6 Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803–814
- 7 Ellis LD, Rorrer NA, Sullivan KP, Otto M, McGeehan JE, Román-Leshkov Y, Wierckx N, Beckham GT. *Nat Catal*, 2021, 4: 539–556
- 8 Martín AJ, Mondelli C, Jaydev SD, Pérez-Ramírez J. *Chem*, 2021, 7: 1487–1533
- 9 Barnard E, Rubio Arias JJ, Thielemans W. *Green Chem*, 2021, 23: 3765–3789
- 10 Clark RA, Shaver MP. *Chem Rev*, 2024, 124: 2617–2650
- 11 Ghaemy M, Mossaddegh K. *Polym Degrad Stab*, 2005, 90: 570–576
- 12 Lou X, Yan P, Jiao B, Li Q, Xu P, Wang L, Zhang L, Cao M, Wang G, Chen Z, Zhang Q, Chen J. *Nat Commun*, 2024, 15: 2730
- 13 Bai X, Aireddy DR, Roy A, Ding K. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202309949
- 14 Liu Y, Zhong Q, Xu P, Huang H, Yang F, Cao M, He L, Zhang Q, Chen J. *Matter*, 2022, 5: 1305–1317
- 15 Wang T, Shen C, Yu G, Chen X. *Polym Degrad Stab*, 2022, 203: 110050
- 16 Zheng W, Liu C, Wei X, Sun W, Zhao L. *Chem Eng Sci*, 2023, 267: 118329
- 17 Fan C, Zhang L, Zhu C, Cao J, Xu Y, Sun P, Zeng G, Jiang W, Zhang Q. *Green Chem*, 2022, 24: 1294–1301
- 18 Horn HW, Jones GO, Wei DDS, Fukushima K, Lecuyer JM, Coady DJ, Hedrick JL, Rice JE. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 12389–12398
- 19 Wang Z, Jin Y, Wang Y, Tang Z, Wang S, Xiao G, Su H. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 7965–7973
- 20 Anderson LB, Molloy C, Pedrini L, Martin IL, Connon SJ. *Green Chem*, 2024, 26: 11125–11131
- 21 Khalaf HI, Hasan OA. *Chem Eng J*, 2012, 192: 45–48
- 22 Badia JD, Ballesteros-Garrido R, Gamir-Cobacho A, Gil-Castell O, Cháfer A. *J Environ Chem Eng*, 2024, 12: 113134
- 23 Barredo A, Asueta A, Amundarain I, Leivar J, Miguel-Fernández R, Arnaiz S, Epelde E, López-Fonseca R, Gutiérrez-Ortiz JI. *J Environ Chem Eng*, 2023, 11: 109823
- 24 Ügdüler S, Van Geem KM, Denolf R, Roosen M, Mys N, Ragaert K, De Meester S. *Green Chem*, 2020, 22: 5376–5394
- 25 Zhang S, Hu Q, Zhang YX, Guo H, Wu Y, Sun M, Zhu X, Zhang J, Gong S, Liu P, Niu Z. *Nat Sustain*, 2023, 6: 965–973
- 26 Zhang S, Xue Y, Wu Y, Zhang YX, Tan T, Niu Z. *Chem Sci*, 2023, 14: 6558–6563
- 27 Tokiwa Y, Suzuki T. *Nature*, 1977, 270: 76–78
- 28 Tournier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, Kamionka E, Desrousseaux ML, Texier H, Gavalda S, Cot M, Guémard E, Dalibey M, Nomme J, Cioci G, Barbe S, Chateau M, André I, Duquesne S, Marty A. *Nature*, 2020, 580: 216–219
- 29 Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, Taniguchi I, Yamaji H, Maeda Y, Toyohara K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K. *Science*, 2016, 351: 1196–1199

- 30 Han X, Liu W, Huang JW, Ma J, Zheng Y, Ko TP, Xu L, Cheng YS, Chen CC, Guo RT. *Nat Commun*, 2017, 8: 2106
- 31 Schenk G, Mitić N, Gahan LR, Ollis DL, McGeary RP, Guddat LW. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1593–1603
- 32 Hadler KS, Tanifum EA, Yip SHC, Mitić N, Guddat LW, Jackson CJ, Gahan LR, Nguyen K, Carr PD, Ollis DL, Hengge AC, Larrabee JA, Schenk G. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 14129–14138
- 33 Hansch C, Leo A, Taft RW. *Chem Rev*, 1991, 91: 165–195
- 34 Wu Y, Tang X, Qian S, Huang H, Che Y, Hu Q, Sun M, Cheng Y, Niu Z. *AIChE J*, 2025, 71: e70064
- 35 Niinimäki K, Peters G, Dahlbo H, Perry P, Rissanen T, Gwilt A. *Nat Rev Earth Environ*, 2020, 1: 189–200
- 36 Zhang L, Leung MY, Boriskina S, Tao X. *Nat Sustain*, 2022, 6: 243–253
- 37 Andini E, Bhalode P, Gantert E, Sadula S, Vlachos DG. *Sci Adv*, 2024, 10: eado6827
- 38 Zhang S, Xu W, Du R, Yan L, Liu X, Xu S, Wang YZ. *Nat Commun*, 2024, 15: 4498
- 39 Peters GM, Sandin G, Spak B. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 11682–11690
- 40 Sun X, Wang X, Sun F, Tian M, Qu L, Perry P, Owens H, Liu X. *Adv Mater*, 2021, 33: e2105174
- 41 Yang K, Wang M, Wang X, Shan J, Zhang J, Tian G, Yang D, Ma J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 4530–4538
- 42 Leenders N, Moerbeek RM, Puijk MJ, Bronkhorst RJA, Bueno Morón J, van Klink GPM, Gruter GJM. *Nat Commun*, 2025, 16: 738
- 43 Yang Y, Sharma S, Di Bernardo C, Rossi E, Lima R, Kamounah FS, Poderyte M, Enemark-Rasmussen K, Ciancaleoni G, Lee JW. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 11294–11304
- 44 Chen Z, Sun H, Kong W, Chen L, Zuo W. *Green Chem*, 2023, 25: 4429–4437
- 45 Palme A, Peterson A, de la Motte H, Theliander H, Brelid H. *Text Cloth Sustain*, 2017, 3: 4
- 46 Peterson A, Wallinder J, Bengtsson J, Idström A, Bialik M, Jedvert K, de la Motte H. *Sustainability*, 2022, 14: 7272
- 47 Zhang Z, Huang J, Yao Y, Peters G, Macdonald B, La Rosa AD, Wang Z, Scherer L. *Nat Rev Earth Environ*, 2023, 4: 703–715
- 48 Wu Y, Che Y, Wei X, Hu Q, Xu J, Guo B, Niu Z. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 10446–10454
- 49 Flury M, Narayan R. *Curr Opin Green Sustain Chem*, 2021, 30: 100490
- 50 Moshood TD, Nawansir G, Mahmud F, Mohamad F, Ahmad MH, AbdulGhani A. *Curr Res Green Sustain Chem*, 2022, 5: 100273
- 51 Law KL, Narayan R. *Nat Rev Mater*, 2021, 7: 104–116
- 52 Zhao X, Cornish K, Vodovotz Y. *Environ Sci Technol*, 2020, 54: 4712–4732
- 53 Emadian SM, Onay TT, Demirel B. *Waste Manage*, 2017, 59: 526–536
- 54 DelRe C, Jiang Y, Kang P, Kwon J, Hall A, Jayapurna I, Ruan Z, Ma L, Zolkin K, Li T, Scown CD, Ritchie RO, Russell TP, Xu T. *Nature*, 2021, 592: 558–563
- 55 Sun Y, Peng BY, Wang Y, Wang X, Xia S, Zhao J. *Chem Eng J*, 2023, 464: 142714
- 56 Bagheri AR, Laforsch C, Greiner A, Agarwal S. *Glob Challenges*, 2017, 1: 1700048
- 57 Wang G, Huang D, Zhang W, Ji J. *J Funct Polym*, 2020, 33: 492–499 (in Chinese) [王格侠, 黄丹, 张维, 季君晖. 功能高分子学报, 2020, 33: 492–499]
- 58 Wu Y, Tian J, Sun M, Gao L, Xu J, Niu Z. *Green Chem*, 2024, 26: 2851–2857
- 59 Shi Y, Diao X, Ji N, Ding H, Ya Z, Xu D, Wei R, Cao K, Zhang S. *ACS Catal*, 2024, 15: 841–868
- 60 Cao R, Zhang MQ, Jiao Y, Li Y, Sun B, Xiao D, Wang M, Ma D. *Nat Sustain*, 2023, 6: 1685–1692
- 61 Sanchez EMS. *Polym Testing*, 2007, 26: 378–387
- 62 Pesetskii SS, Jurkowski B, Filimonov OV, Koval VN, Golubovich VV. *J Appl Polym Sci*, 2010, 119: 225–234
- 63 Jehanno C, Demarteau J, Mantione D, Arno MC, Ruipérez F, Hedrick JL, Dove AP, Sardon H. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 6710–6717
- 64 Ji L, Meng J, Li C, Wang M, Jiang X. *Adv Sci*, 2024, 11: 2403002
- 65 Kwon T, Jeong H, Kim M, Jung S, Ro I. *Langmuir*, 2024, 40: 17212–17238
- 66 Maris J, Bourdon S, Brossard JM, Cauret L, Fontaine L, Montembault V. *Polym Degrad Stab*, 2018, 147: 245–266
- 67 Spicer AJ, Brandolese A, Dove AP. *ACS Macro Lett*, 2024, 13: 189–194
- 68 Yang R, Xu G, Dong B, Guo X, Wang Q. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 9860–9871
- 69 Liu Y, Yan P, Li X, Li Q, Li S, Han H, Chu M, Fu J, Cao M, Xu P, Zhang Q, He L, Chen J. *Adv Mater*, 2025, 37: 2412740
- 70 Thompson RC, Courteney-Jones W, Boucher J, Pahl S, Raubenheimer K, Koelmans AA. *Science*, 2024, 386: ead12746
- 71 Koelmans AA, Redondo-Hasselerharm PE, Nor NHM, de Ruijter VN, Mintenig SM, Kooi M. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 138–152

- 72 Sun A, Wang WX. *Environ Health*, 2023, 1: 139–149
- 73 Rochman CM. *Science*, 2018, 360: 28–29
- 74 Wang J, Lu L, Wang M, Jiang T, Liu X, Ru S. *Sci Total Environ*, 2019, 667: 1–8
- 75 Gao L, Wang Z, Peng X, Su Y, Fu P, Ge C, Zhao J, Yang L, Yu H, Peng L. *Environ Pollution*, 2022, 294: 118636
- 76 Wu Y, Chen S, Wu J, Liu F, Chen C, Ding B, Zhou X, Deng H. *Sci Adv*, 2024, 10: eadn8662
- 77 Ali I, Tan X, Li J, Peng C, Wan P, Naz I, Duan Z, Ruan Y. *Water Res*, 2023, 230: 119526
- 78 Lin J, Hu K, Wang Y, Tian W, Hall T, Duan X, Sun H, Zhang H, Cortés E, Wang S. *Nat Commun*, 2024, 15: 8769
- 79 Shang Y, Xu X, Gao B, Wang S, Duan X. *Chem Soc Rev*, 2021, 50: 5281–5322
- 80 Ya Z, Zhang S, Xu D, Wang H, Li M. *ACS Catal*, 2025, 15: 5339–5369
- 81 Zhang S, Li P, Hu Q, Xue Y, Wu Y, Huang H, Zhang Y, Ya Z, Tan T, Liu J, Niu Z. *Adv Mater*, 2025, 37: e08428
- 82 Shi Z, Jiang H, Xue C, Yang Y, Hou Z, Wang H. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202505024
- 83 Reis NV, Zhou Y, Bati B, Wang Y, Nichol GS, Garden JA, Dove AP. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 36697–36705

Depolymerization of polyesters catalyzed by binuclear metal complexes

Yanfen Wu, Zhiqiang Niu^{*}

Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China

*Corresponding author (email: niuzq@tsinghua.edu.cn)

Abstract: Chemical recycling of waste polyesters is an effective approach to mitigate plastic pollution and enables the valorization of plastic waste. However, the depolymerization of polyesters is often hindered by sluggish kinetics, and most existing catalytic systems operate via intermolecular nucleophilic substitution mechanisms with limited efficiency. This review summarizes our group's recent progress in binuclear metal complex catalysts that enable efficient polyester depolymerization through intramolecular transesterification. We first discuss the catalytic mechanisms and structural optimization of binuclear complexes, and further introduce their applications in the chemical recycling of PET-cotton blended textiles, selective recovery of mixed polyester components, accelerated composting degradation of biodegradable plastics, and environmental degradation of microplastics in aqueous systems. Finally, the key challenges faced by binuclear catalysts in chemical recycling of plastics are discussed, and future research directions and potential applications are outlined.

Keywords: plastic waste, chemical recycling, catalysts, intramolecular reaction

doi: [10.1360/SSC-2025-0236](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0236)