

# 过渡金属氧化物材料催化聚对苯二甲酸乙二醇酯甲醇解回收性能研究

高嘉诚<sup>1</sup>, 杨磊<sup>1</sup>, 苏敏<sup>2</sup>, 蒲语凡<sup>1</sup>, 贺嘉熙<sup>1</sup>,  
袁立<sup>1</sup>, 王大军<sup>2</sup>, 欧阳李科<sup>1</sup>

(1. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610207;

2. 西南化工研究设计院有限公司 多孔材料与分离转化全国重点实验室, 四川 成都 610207)

**摘要:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料大规模废弃引发的环境污染与资源浪费问题亟待解决, PET 甲醇解技术因其低成本、高效闭环回收特性成为重要突破口。针对目前 PET 甲醇解催化剂存在的分离困难、稳定性不足及成本高昂等问题, 聚焦结构简单稳定、成本低和易于回收的过渡金属氧化物(ZnO、MnO 等)材料, 进行了催化剂筛选、反应条件优化、循环稳定测试、构效关系和催化反应机制分析等研究。结果表明, 在温度为 180 °C、ZnO 用量(相对 PET 的质量分数)为 10.0%、甲醇投料比为 40 mL/g 和反应时间为 2 h 的最优条件下, 针对商业 PET 颗粒和消费后 PET 瓶片, PET 解聚率均为 100%, 对苯二甲酸二甲酯产率分别为 89.1% 和 91.0%。在 10 次循环反应中, ZnO 可保持结构及催化性能稳定。在催化过程中, ZnO 具有双活性位点(Zn<sup>2+</sup> 位点+缺陷氧位点)协同催化机制, ZnO 良好的催化性能和稳定性与其丰富的双活性位点和本征稳定性有关。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 甲醇解; 对苯二甲酸二甲酯; 过渡金属氧化物; 氧化锌

中图分类号: TQ085

文献标志码: A

文章编号: 2097-2547(2026)04-094-13

## Study on recycling performances of polyethylene terephthalate methanolysis catalyzed by transition metal oxide materials

GAO Jiacheng<sup>1</sup>, YANG Lei<sup>1</sup>, SU Min<sup>2</sup>, PU Yufan<sup>1</sup>, HE Jiayi<sup>1</sup>, YUAN Li<sup>1</sup>, WANG Dajun<sup>2</sup>, OUYANG Like<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, Sichuan, China; 2. National Key Laboratory of Porous Materials for Separation and Conversion, Southwest Institute of Chemical Co., Ltd., Chengdu 610207, Sichuan, China)

**Abstract:** The problem of environmental pollution and resource waste caused by large-scale waste of polyethylene terephthalate (PET) plastics needs to be solved urgently. PET methanolysis technology has emerged as a crucial breakthrough due to its low cost and efficient closed-loop recovery characteristics. In view of the current problems such as difficult separation, insufficient stability and high cost of PET methanolysis catalysts, focusing on transition metal oxide (such as ZnO, MnO) materials with simple and stable structure, low cost and easy recovery, studies such as catalyst screening, reaction condition optimization, cycle stability testing, structure-activity relationship and catalytic reaction mechanism analysis were carried out. The results show that under the optimal conditions of temperature of 180 °C, ZnO dosage (relative to PET mass fraction) of 10.0%, methanol feed ratio of 40 mL/g and reaction time of 2 h, for commercial PET particles and post-consumer PET bottle flakes, the PET depolymerization rates both are 100% and the dimethyl terephthalate yields are 89.1% and 91.0%, respectively. ZnO can maintain stable structure and catalytic performance throughout 10 cycles of reaction. The catalytic process involves a synergistic mechanism utilizing dual active sites (Zn<sup>2+</sup> sites + oxygen vacancy sites) on ZnO. The good catalytic performance and stability of ZnO are attributed to its abundance of dual active sites and intrinsic stability.

**Keywords:** polyethylene terephthalate; methanolysis; dimethyl terephthalate; transition metal oxides; zinc oxide

收稿日期: 2025-04-17; 修回日期: 2025-05-10。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(22008158); 四川省科技成果转化引导计划(2025ZHCG0017)。

第一作者: 高嘉诚(2000—), 硕士研究生, 研究方向为化学工程, E-mail: 335782213@qq.com。

通信作者: 欧阳李科(1987—), 博士, 副教授, 研究方向为绿色化工、能源与环境催化反应工程, E-mail: Like.ouyang@scu.edu.cn。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)作为第四大通用工程塑料,其全球产能已从 $2400 \times 10^4$  t(2021年)激增至 $3200 \times 10^4$  t(2023年),预计2025年将突破 $3500 \times 10^4$  t<sup>[1]</sup>。目前,PET在食品包装和纺织纤维等领域的用量在总量中的占比分别达到60%和30%左右,每年约 $1800 \times 10^4$  t的PET被废弃,传统填埋/焚烧处置不仅会造成微塑料污染和增大CO<sub>2</sub>排放,还会导致每年价值超过 $120 \times 10^8$  USD的潜在资源浪费<sup>[2]</sup>。发展闭环PET回收技术已成为解决废弃PET问题的关键策略。其中,PET化学回收可以实现对单体资源的回收利用,实现闭环循环甚至升级回收,进而创造新的经济效益,减少PET生产过程的能源消耗和二次污染,是最有望实现工业化推广的绿色治理方案之一<sup>[3]</sup>。

依据降解剂的种类,如水、甲醇、乙二醇、氨和氢气等,可将PET化学回收法分为水解法<sup>[4-5]</sup>、甲醇解法<sup>[6-7]</sup>、糖醇解法<sup>[8-9]</sup>、氨(胺)解法<sup>[10]</sup>和氢解法<sup>[11]</sup>等。其中,水解法需要酸碱催化,回收过程会产生大量废液,并且产物分离程序复杂<sup>[12]</sup>;糖醇解法是目前研究最多的方法,其反应条件相对温和,产物价值高,但所用乙二醇的成本和回收能耗较高<sup>[13]</sup>;氨(胺)解法和氢解法则存在副反应较多、安全环保性差等问题,工业应用潜力低<sup>[1]</sup>。相较而言,甲醇解法绿色温和,反应成本低,产物对苯二甲酸二甲酯(DMT)可高效分离并直接用于食品级PET再合成,使回收形成完整闭环,因此被认为是最具工业化潜力的技术路径之一<sup>[14]</sup>。

目前,PET醇解催化剂主要为金属盐类均相催化剂,如金属乙酸盐<sup>[15]</sup>、金属碳酸盐<sup>[16]</sup>和金属络合物<sup>[17]</sup>等,该类型催化剂大多存在产物中金属残留高和循环稳定性差等问题。近年来,离子液体(ILs)<sup>[18]</sup>和深共晶溶剂(DESs)<sup>[19]</sup>等作为新型均相催化剂受到广泛关注,ILs和DESs虽然对提高反应速率有显著效果,但其合成难度与分离成本是规模化应用的主要制约因素<sup>[20]</sup>。相较于均相催化剂,非均相催化剂具有易于分离的优点,在PET降解回收的实际应用价值较高。目前,研究人员已经开发出多种非均相催化剂,如金属<sup>[21]</sup>、金属氧化物材料<sup>[22]</sup>、金属有机框架材料(MOFs)<sup>[23]</sup>和多金属氧酸盐(POMs)<sup>[8]</sup>等。其中,MOFs和POMs在PET化学回收过程中表现出优异的催化性能,但其结构复杂,稳定性差、成本高,并且构-效关系尚不明确。金属氧化物材料具有结构简单稳定、易于分离、来源广泛、成本低廉和绿色环保等优点,适用于工业化应用<sup>[22]</sup>。过渡金属位

点和氧位点是PET解聚过程中的优异活性位点,过渡金属位点作为Lewis酸位点,可与PET酯基特异性结合,从而降低解聚活化能;而氧位点则可活化醇分子,提高其亲核进攻性能,从而促进解聚反应进行。因此,同时具有这两种活性位点的过渡金属氧化物材料具有良好的催化活性。WANG等<sup>[24]</sup>以ZnO为催化剂作用于195℃下进行的PET糖醇解反应。结果表明,PET在30 min内完全降解,产物对苯二甲酸(2-羟乙基)酯(BHET)的产率为82.1%。YUN等<sup>[25]</sup>将CeO<sub>2</sub>应用于PET糖醇解回收。结果表明,在196℃下反应15 min,CeO<sub>2</sub>的PET解聚率为98.6%,BHET产率为90.3%。然而,CeO<sub>2</sub>的循环稳定性不佳,在4次循环后,其PET解聚率较初始值减小了30%。JO等<sup>[26]</sup>将磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料用于催化PET糖醇解。结果表明,在195℃下反应2 h,磁性Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>材料的BHET产率为93%,并且只需要简单的磁吸方法即可实现分离。然而,现有过渡金属氧化物材料的研究多集中于PET糖醇解,过渡金属氧化物材料的催化活性变化规律仍有待进一步揭示。此外,过渡金属氧化物材料存在反应温度高和循环稳定性不佳等问题。因此,探究过渡金属氧化物材料在PET甲醇解中的催化活性变化规律,并开发能够在温和条件下发挥高催化活性,以及保持长期稳定性的金属氧化物催化剂,对PET甲醇解的催化剂设计和工业化推广均有重要参考价值。

本文以8种商业过渡金属(Zn、Mn、Co、Ni、Fe、Cu、Ce和Ti)氧化物材料作为PET甲醇解反应的催化剂并测试其催化性能,然后采用控制变量法探究反应温度和反应时间等因素对最优催化剂催化性能的影响,并通过循环实验考察催化剂稳定性。同时,采用SEM、TGA和FT-IR等研究PET在降解反应过程中的形貌和结构变化,揭示PET从表面侵蚀到本体解聚的动态过程;采用TEM、XPS等对催化剂的形貌和电子结构进行分析,探究ZnO作为催化剂的构-效关系和催化机理。本文旨在构建“催化剂结构-反应过程-产物质量”的表征体系,探索一种高效、稳定催化PET甲醇解回收的过渡金属氧化物催化剂,进而为后续工业级催化剂设计提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

本文使用的主要实验材料见表1。

表1 主要实验材料

Table 1 Main experiment materials

试剂和材料	规格	厂家
氧化锌(ZnO)	质量分数大于99.9%	上海泰坦科技有限公司
氧化锰(MnO)	质量分数大于99%	上海泰坦科技有限公司
三氧化二锰(Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	质量分数大于98%	成都鼎胜时代科技有限公司
氧化钴(CoO)	质量分数大于99%	上海泰坦科技有限公司
三氧化二钴(Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	质量分数大于99%	成都鼎胜时代科技有限公司
氧化镍(NiO)	质量分数大于99%	成都鼎胜时代科技有限公司
三氧化二镍(Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	质量分数大于99%	成都鼎胜时代科技有限公司
四氧化三铁(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	质量分数大于99.5%	上海泰坦科技有限公司
三氧化二铁(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	质量分数大于99.5%	上海泰坦科技有限公司
氧化铜(CuO)	质量分数大于99%	上海泰坦科技有限公司
氧化亚铜(Cu <sub>2</sub> O)	质量分数大于97%	上海泰坦科技有限公司
二氧化钛(TiO <sub>2</sub> )	质量分数大于99.5%	日本德固赛化工有限公司
二氧化铈(CeO <sub>2</sub> )	质量分数大于99.99%	上海泰坦科技有限公司
无水甲醇(CH <sub>3</sub> OH)	质量分数大于99.5%	上海泰坦科技有限公司
无水乙醇(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)	质量分数大于99%	成都鼎胜时代科技有限公司
三氯甲烷(CHCl <sub>3</sub> )	质量分数大于99.5%	成都科隆化学品有限公司
1,2,3,4-四氢化萘(tetralin)	质量分数大于97%	上海泰坦科技有限公司
商业PET颗粒	黏度为0.82 dL/g	上海泰坦科技有限公司
PET瓶		成都红旗连锁超市
氩气(Ar)	体积分数大于99.999%	成都昌宏气体有限公司

## 1.2 催化剂催化性能评价

PET的甲醇解实验在100 mL高压反应釜中进行。取1.0 g PET(颗粒或瓶片)、0.1 g过渡金属氧化物催化剂和40 mL无水甲醇加入石英内胆中,合闭釜盖,紧固螺母,检查釜体的气密性。设置参数并开启加热和搅拌。反应结束,待釜体自然冷却至室温,打开釜体,加入约20 mL三氯甲烷,冲洗容器壁上附着的固体,将内胆中的固液混合物搅拌约15 min,使析出的固体产物充分溶解于溶剂中。将液体全部转移至离心管中,在8000 r/min的转速下离心30 min,分离上清液和底部固体,取10 mL左右上清液注入样品瓶中,同时加入0.1 g tetralin作为内标物,然后进行产物的定量分析。剩余上清液经蒸馏可得到固体产物样品,用无水乙醇重复离心洗涤离心管中的固体2~3次,去除可能残留的有机物,将所得固体置于80 °C鼓风干燥箱中干燥12 h。称量干燥后所得固体,并采用式(1)计算PET解聚率( $X_{\text{PET}}$ ,%)。

$$X_{\text{PET}} = \left(1 - \frac{m_{\text{PET},e}}{m_{\text{PET},s}}\right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, $m_{\text{PET},e}$ 为反应后PET质量,g; $m_{\text{PET},s}$ 为初始投料的PET质量,g。

采用GC2060型气相色谱仪(上海锐敏仪器有

限公司)对产物进行定量分析。色谱仪配备尺寸为30 m × 0.32 mm × 0.25 μm的HP-5型毛细柱和火焰离子化检测器(FID),汽化室温度为300 °C,FID温度为300 °C,柱箱程序升温(起始温度为100 °C,升温速率为20 °C/min,升至300 °C保温12 min)。采用内标法分别测定了主产物乙二醇(EG)、DMT和副产物2-羟乙基甲基对苯二甲酸酯(MHET)、BHET的相对校正因子(以tetralin作为基准)。通过校正因子归一化法计算DMT选择性( $S_{\text{DMT}}$ ,%), $S_{\text{DMT}}$ 的计算方法见式(2),采用类似的方法计算MHET选择性( $S_{\text{MHET}}$ ,%)。

$$S_{\text{DMT}} = \frac{A_{\text{DMT}} \times f_{\text{DMT}}}{A_{\text{DMT}} \times f_{\text{DMT}} + A_{\text{MHET}} \times f_{\text{MHET}} + A_{\text{BHET}} \times f_{\text{BHET}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $A_{\text{DMT}}$ 、 $A_{\text{MHET}}$ 和 $A_{\text{BHET}}$ 分别为DMT、MHET和BHET的色谱峰面积,μV·s; $f_{\text{DMT}}$ 、 $f_{\text{MHET}}$ 和 $f_{\text{BHET}}$ 分别为DMT、MHET和BHET的相对校正因子。

DMT产率( $Y_{\text{DMT}}$ ,%)和EG产率( $Y_{\text{EG}}$ ,%)的计算方法分别见式(3)和式(4),采用类似计算EG产率的方法计算MHET产率( $Y_{\text{MHET}}$ ,%)。

$$Y_{\text{DMT}} = X_{\text{PET}} \times S_{\text{DMT}} \times 100\% \quad (3)$$

$$Y_{\text{EG}} = \frac{M_{\text{PET,unit}}}{M_{\text{EG}}} \times \frac{w_{\text{r/a}} \times m_{\text{tetralin}} \times A_{\text{EG}} \times f_{\text{EG}}}{m_{\text{PET,s}} \times A_{\text{tetralin}}} \times 100\% \quad (4)$$

式中, $M_{\text{PET,unit}}$ 为PET重复单元(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>)摩尔质量,

192 g/mol;  $M_{EG}$  为 EG 摩尔质量, 68 g/mol;  $w_{r/a}$  为反应所得溶液总质量与分析所取溶液质量之比;  $m_{Tetralin}$  为 Tetralin 质量, g;  $A_{EG}$  和  $A_{Tetralin}$  分别为 EG 和 Tetralin 的色谱峰面积,  $\mu V \cdot s$ ;  $f_{EG}$  为 EG 的相对校正因子。

### 1.3 样品表征

采用 JNM-ECZ400S/L1 型核磁共振波谱仪(日本 JEOL 公司)分析产物化学结构。氘代试剂选择氘代氯仿( $CDCl_3$ ), 取微量固体产物加入 5 mm 管径的核磁管中, 然后加入 0.6 mL 氘代氯仿充分溶解, 以氘代氯仿峰( $\delta = 7.26$ )作为氢谱的定位基准对其他峰进行校准。

采用 FT-IR Spectrum 3 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 PerkinElmer 公司)分析 PET 和产物的官能团。取微量样品与 120 mg 左右溴化钾混合研磨压片, 制成圆形薄片在透射模式下进行红外吸收光谱信号采集, 测量波长范围为 4000~400  $cm^{-1}$ 。

采用 MiniFlex 600 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)对 ZnO 和降解产物的晶体结构进行表征。辐射光源为 Cu  $K\alpha$ , 波长  $\lambda$  为 0.154 nm, 步长为 0.02°, 扫描速率为 5 (°)/min, 扫描角度  $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$ 。

采用 REGULUS 8230 型场发射扫描电子显微镜(日本 Hitachi 公司)表征 PET 在不同反应时间段的微观形貌。测试前, 需将 PET 表面喷金 2~3 次。

采用 NETZSCH STA 449F3 型热重-差热分析仪(德国 NETZSCH 公司)表征 PET 在反应过程中的热稳定性。称取约 20 mg PET 加入氧化铝坩埚中, 在 20 mL/min 的  $N_2$  气流下, 以 10  $^\circ C/min$  的升温速率将样品从 25  $^\circ C$  加热到 600  $^\circ C$ , 记录 TGA、DTG 和 DSC 曲线。

采用 PE Avio 2000 型场发射高分辨透射电子显微镜(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)表征 ZnO 的粒径分布及其在纳米尺度下的晶面条纹, 分析 ZnO 的元素组成, 以及测定其电子衍射图(SAED 谱图)和高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)照片。测试前, 取微量样品分散在少量乙醇中, 超声分散 10 min, 将上清液滴于超薄碳网上, 自然干燥后进行观测。

采用 K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司)定性和半定量分析 ZnO 的元素价态。单色 Al  $K\alpha$  辐射(1486.6 eV), 工作电压为 12 kV, 通能为 150.0 eV, 步长为 1 eV。以位于 284.8 eV 的标准 C 1s 峰作为定位基准, 分别对 Zn 和 O 的结合能进行校准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化性能分析

在温度为 190  $^\circ C$ 、催化剂用量(相对于 PET 的质量分数计)为 10.0% 和甲醇投料比为 40 mL/g 的条件下反应 1 h, 评价了 8 种过渡金属氧化物材料在 PET 甲醇解中的催化性能, 结果见图 1。

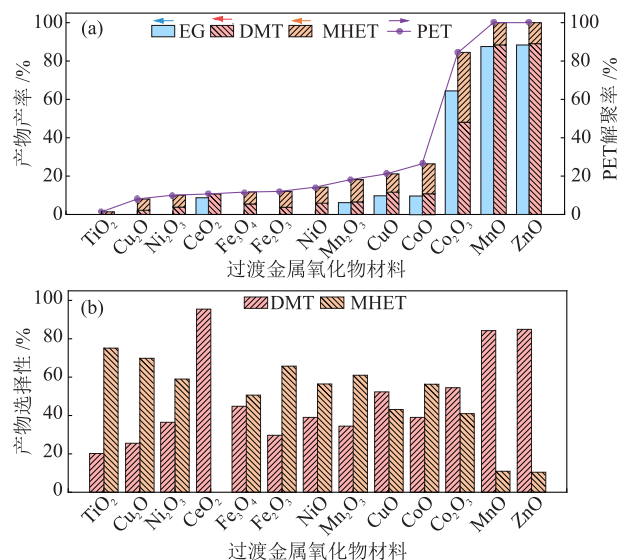


图1 不同过渡金属氧化物材料在 PET 甲醇解中的产物产率、PET 解聚率(a)和产物选择性(b)

Fig. 1 Product yields, PET depolymerization rates (a) and product selectivities (b) of different transition metal oxide materials in PET methanolysis

由图 1 可知, ZnO、MnO 和  $Co_2O_3$  表现出较好的催化性能, 其中 ZnO 和 MnO 的 PET 解聚率均为 100%, 并且 ZnO 的 DMT 产率最高(89.1%), Cu、Ni、Fe、Ce 和 Ti 的氧化物的催化性能较差, PET 解聚率均低于 15%。过渡金属氧化物的催化性能按照金属元素由高到低排序依次为 Zn、Mn、Co、Cu、Ni、Fe、Ce 和 Ti, 与 ANGGO 等<sup>[27]</sup>的研究结果高度吻合。从微观角度分析, 过渡金属氧化物催化性能的差异可归因于过渡金属离子的电子构型和离子半径的差别, 过渡金属的 d 轨道电子密度和对称性是决定其氧化物催化性能的关键因素<sup>[8]</sup>。根据洪德规则,  $Zn^{2+}$  ( $[Ar]3d^{10}$ ) 和  $Mn^{2+}$  ( $[Ar]3d^5$ ) 的 3d 价电子分别处于全充满和半充满的稳定状态, 其 d 轨道中的电子排布对称均匀(球形分布), 这显著降低了催化反应活化能。相较而言, 其他金属离子的 d 轨道电子排布具有不对称性, 导致其活化能垒更高。此外,  $Zn^{2+}$  的离子半径为 0.74  $\text{\AA}$  (1  $\text{\AA} = 0.1 \text{ nm}$ ) 较  $Mn^{2+}$  的离子半径 (0.67  $\text{\AA}$ ) 更大, 更有利于其与 PET 的羰基氧产生稳定配位作用, 从而强化对酯键的活化性能<sup>[28]</sup>。这种

电子结构稳定性与空间位阻效应的协同作用使ZnO表现出最优的催化性能。

## 2.2 反应温度对ZnO催化性能的影响

固定其他条件不变,在ZnO用量为10.0%的条件下反应2 h,研究了反应温度对ZnO催化性能的影响,结果见图2。由图2可知,在170 °C下,PET解聚率和DMT产率分别为8.3%和5.4%;当反应温度升高至180 °C时,PET解聚率为100%,DMT产率为89.1%;继续升高温度,PET解聚率维持在100%,DMT产率增幅趋缓,在210 °C下为99.4%。因此,180 °C为最优反应温度。反应温度对ZnO催化性能的影响与反应动力学转变机制有关,当反应温度在170 °C以下时,体系能量不足以克服反应活化能垒,导致PET分子链断裂速率受限;当反应温度达到180 °C时,热能驱动PET表面发生显著膨胀,形成多孔结构促进短链分子扩散,同时ZnO表面活性位点与PET短链充分接触,引发链式解聚反应,进而加速了催化反应,实现PET解聚率与DMT产率同步提高;当反应温度超过180 °C后,解聚反应已趋于完全,产物选择性的提高主要与副反应受到抑制有关。

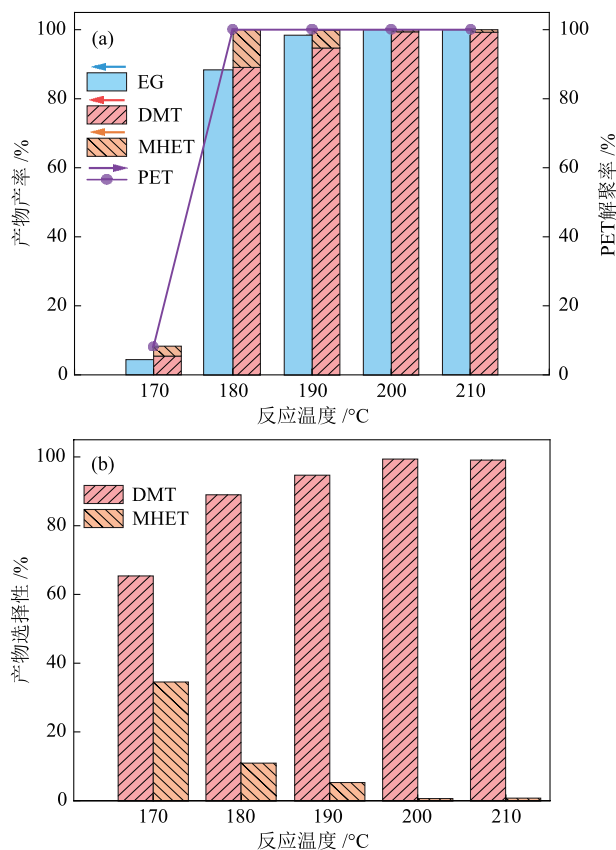
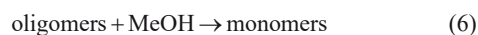


图2 反应温度对ZnO在PET甲醇解中产物产率、PET解聚率(a)和产物选择性(b)的影响

Fig. 2 Effects of reaction temperatures on product yields, PET depolymerization rates (a) and product selectivities (b) of ZnO in PET methanolysis

## 2.3 反应时间对ZnO催化性能的影响

一般而言,PET甲醇解过程遵循“表面侵蚀→低聚物裂解→末端基团转化”三阶段反应路径<sup>[29]</sup>。在第一阶段中,PET表面因反应膨胀产生孔隙,甲醇扩散到其表面和孔隙中参与解聚反应,聚合度为 $n$ 的PET分子被分解为若干个低聚物分子(oligomers), oligomers的聚合度为 $k(2 \leq k < n)$ ,该过程的反应历程见式(5);在第二阶段中,甲醇继续与oligomers发生解聚反应,得到3种单体(monomers),分别为DMT、MHET和BHET,该过程的反应历程见式(6);在第三阶段中,甲醇与BHET发生酯交换反应,得到MHET和EG(式(7)),而MHET会继续与甲醇发生酯交换反应,得到DMT和EG(式(8))。



固定其他条件,在反应温度为180 °C、ZnO用量为10.0%的条件下,研究了反应时间对ZnO催化性能的影响,结果见图3。

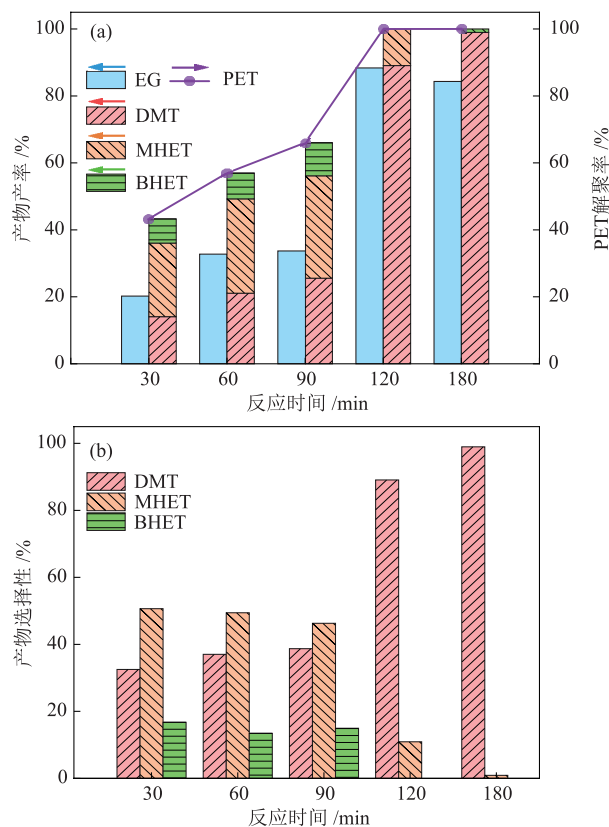


图3 反应时间对ZnO在PET甲醇解中产物产率、PET解聚率(a)和产物选择性(b)的影响

Fig. 3 Effects of reaction time on product yields, PET depolymerization rates (a) and product selectivities (b) of ZnO in PET methanolysis

由图3可知,30~90 min内PET解聚率由44.3%增大至66.0%,90 min内DMT、MHET和BHET的产率增幅较缓,DMT、MHET和BHET选择性都趋于稳定,此阶段的反应主要为式(5)、式(6)所示的表面侵蚀与低聚物解聚反应;在90~120 min内,PET解聚率由66.0%显著增大至100.0%,DMT产率由25.6%显著增大至89.1%,BHET在此过程中快速反应完全,此阶段的反应对应式(7)、式(8)所示的反应;120 min后DMT产率增幅变缓,反应已趋近平衡。基于动力学与能耗平衡考虑,确定120 min为最佳反应时间。

#### 2.4 ZnO用量对ZnO催化性能的影响

固定其他反应条件,在180 °C下反应2 h,研究了ZnO用量对ZnO催化性能的影响,结果见图4。

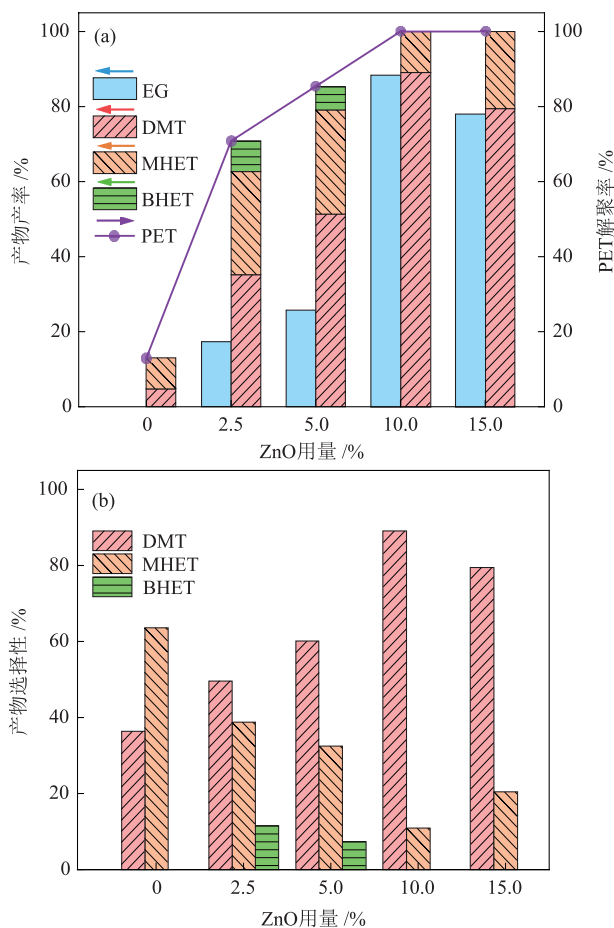


图4 ZnO用量对ZnO在PET甲醇解中产物产率、PET解聚率(a)和产物选择性(b)的影响

Fig. 4 Effects of ZnO amounts on product yields, PET depolymerization rates (a) and product selectivities (b) of ZnO in PET methanolysis

由图4可知,ZnO用量为0时,PET解聚率仅为13.0%;当ZnO用量增大至2.5%时,PET解聚率为

70.9%,这说明ZnO作为催化剂可以显著活化反应物,降低反应活化能,加快反应速率;当ZnO用量增大至10.0%时,PET解聚率增速变缓并线性增大至100%,DMT产率增大至89.1%,此阶段反应速率受限于催化剂表面活性位点数量,符合Langmuir-Hinshelwood表面饱和和吸附动力学模型<sup>[30]</sup>。值得注意的是,当ZnO用量超过10.0%后,DMT产率由89.1%减小至79.6%,这归因于过量活性位点诱导DMT发生逆向酯交换反应生成了MHET。综合考虑,选择ZnO用量为10.0%。

#### 2.5 循环稳定性分析

在反应温度为180 °C、ZnO用量为10.0%的条件下反应2 h,研究了ZnO的循环稳定性和循环反应1~10次后产物的化学结构、官能团等,结果分别见图5和图6。由图5可知,ZnO可在至少10次的循环反应中保持较好的催化性能,其中第10次循环后,PET解聚率和DMT产率较初始值分别仅减小2.2%和4.0%。由图6(a)可知,每次循环反应的产物均在 $\delta = 8.1$ 和 $\delta = 3.94$ 处分别出现了归属于苯环Ph—H和—CH<sub>3</sub>的特征峰<sup>[31]</sup>,且无副产物峰;由图6(b)可知,每次循环反应的产物均在3017 cm<sup>-1</sup>(苯环Ph—H)、2960/2844 cm<sup>-1</sup>(—CH<sub>3</sub>)、1722 cm<sup>-1</sup>(C=O)、506 cm<sup>-1</sup>(苯环C=C)和1281/1112 cm<sup>-1</sup>(O=C—O)处出现了DMT的特征峰<sup>[32]</sup>,说明循环反应产物具有稳定的官能团结构;由图6(c)可知,循环反应产物为纯度较高的DMT(保留时间为9.7 min),并且每次循环反应的产物化学组成基本一致;由图6(d)可知,在 $2\theta = 8.5^\circ$ 、 $17.8^\circ$ 和 $24.4^\circ$ 处分别出现了归属于单斜晶系DMT(202)、(040)和(060)晶面的衍射峰<sup>[33]</sup>,并且产物结晶度随循环次数增多无显著变化。综合可知,ZnO在多次循环反应中具有良好的催化性能和较高的稳定性。

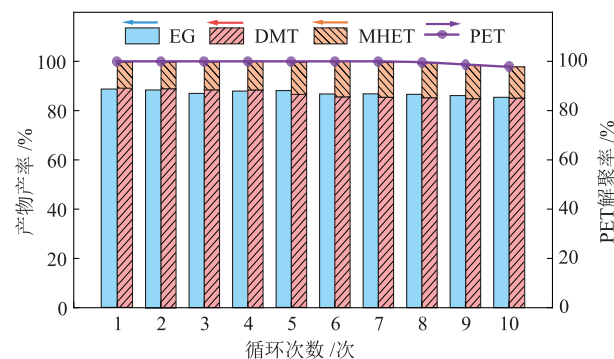


图5 ZnO的循环稳定性评价结果

Fig. 5 Evaluation result of cycling stability of ZnO

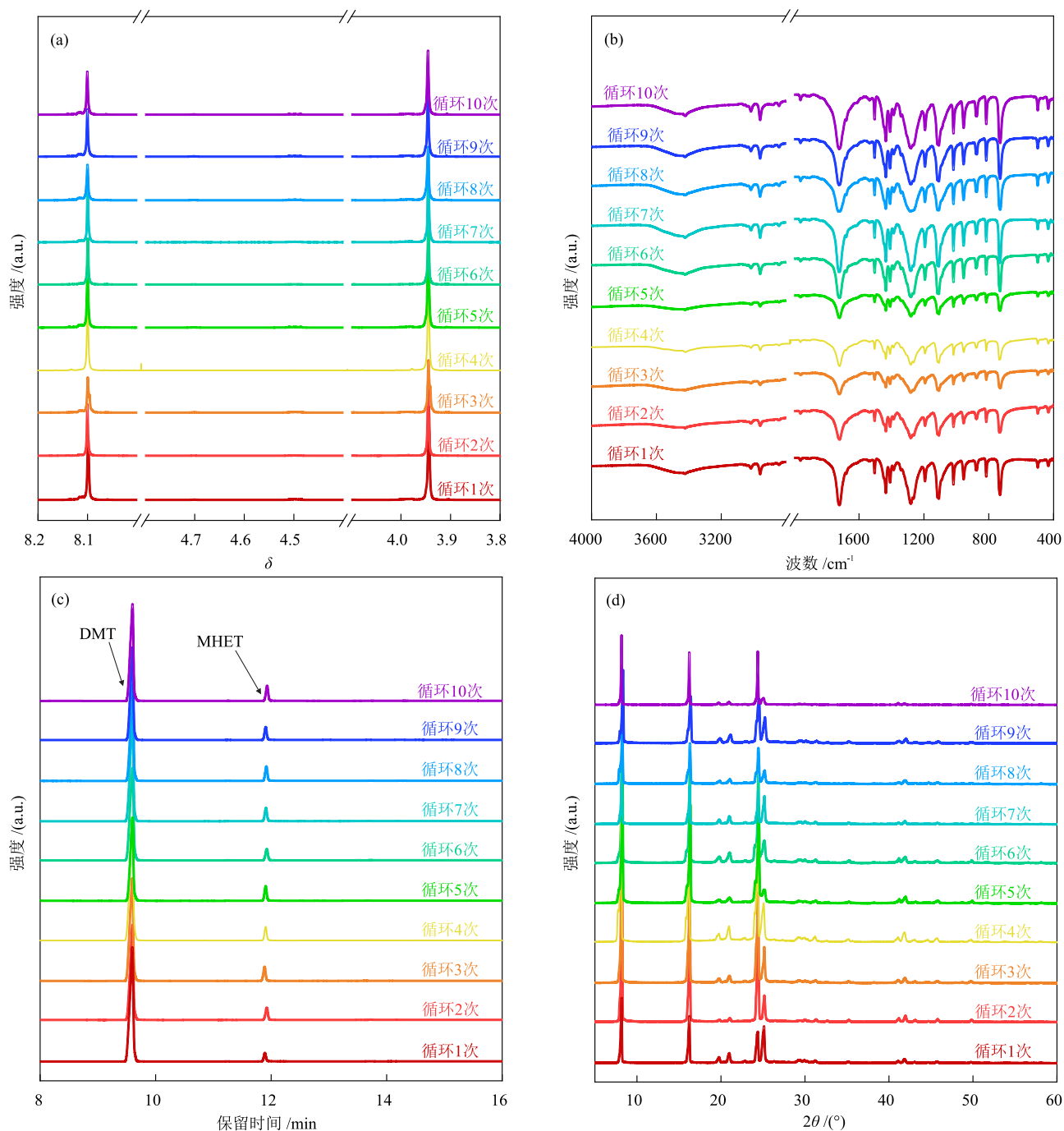


图6 循环反应产物的<sup>1</sup>H NMR (a)、FT-IR (b)、GC (c)和XRD (d)谱图

Fig. 6 <sup>1</sup>H NMR (a), FT-IR (b) and GC (c) spectra and XRD patterns (d) of cycling reaction products

## 2.6 反应过程中PET的表征结果分析

### 2.6.1 微观形貌

为研究PET在最优条件下甲醇解过程中的变化情况,收集不同时间段解聚残留的PET进行了SEM表征,其SEM照片和TGA、DTG、DSC曲线及FT-IR谱图分别见图7和图8。由图7(a)和图7(b)可知,初始状态的PET颗粒表面光滑致密,反应30 min后PET颗粒表面开始碎片化并形成了多道裂缝(图7(c)和图7(d)),其原因在于甲醇优先侵蚀PET

表面酯键生成低聚物,使PET表面不断被蚀刻,进而形成了碎片和裂缝结构。由图7(e)~图7(h)可知,随着反应进行至60~90 min,PET表面的裂缝扩展形成蜂窝状孔隙,蚀刻现象更加明显,表面也更加粗糙和碎片化,在10 μm尺度下可以观察到PET表面出现了蓬松的多孔结构,微孔结构明显增多。此外,在SEM照片中未观察到解聚产物沉积于PET表面的情况,说明不存在表面钝化效应。多孔结构的形成既增大了有效反应面积,也促进了甲醇和ZnO

向 PET 孔隙内部的渗透,这不仅提高了传质效率,还通过“表面侵蚀-本体渗透”的协同作用实现了

PET 孔内外全维度解聚<sup>[29]</sup>,为催化剂活性位点的高效利用提供了结构基础。

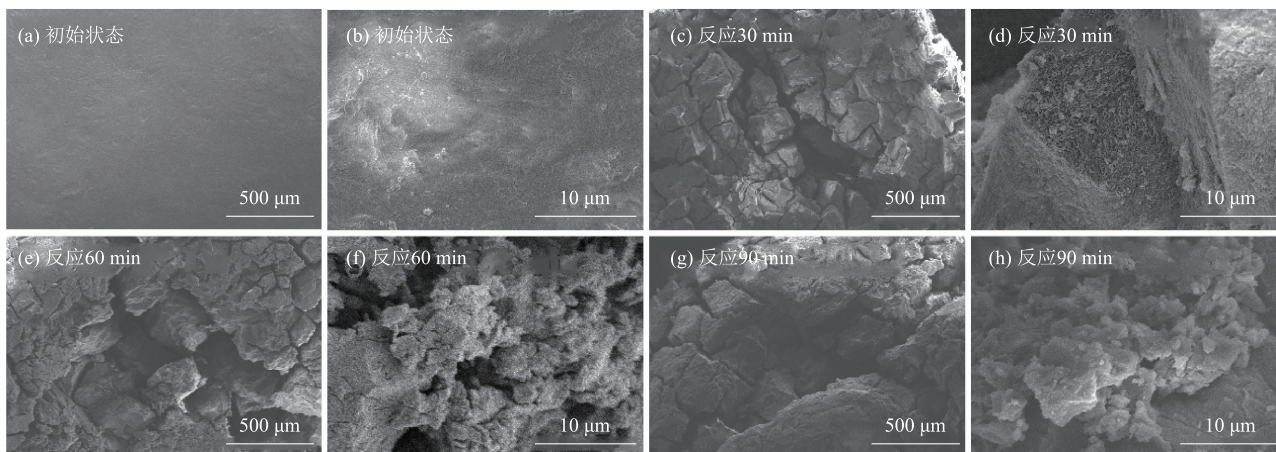


图 7 不同反应阶段 PET 的 SEM 照片

Fig. 7 SEM images of PET in different reaction stages

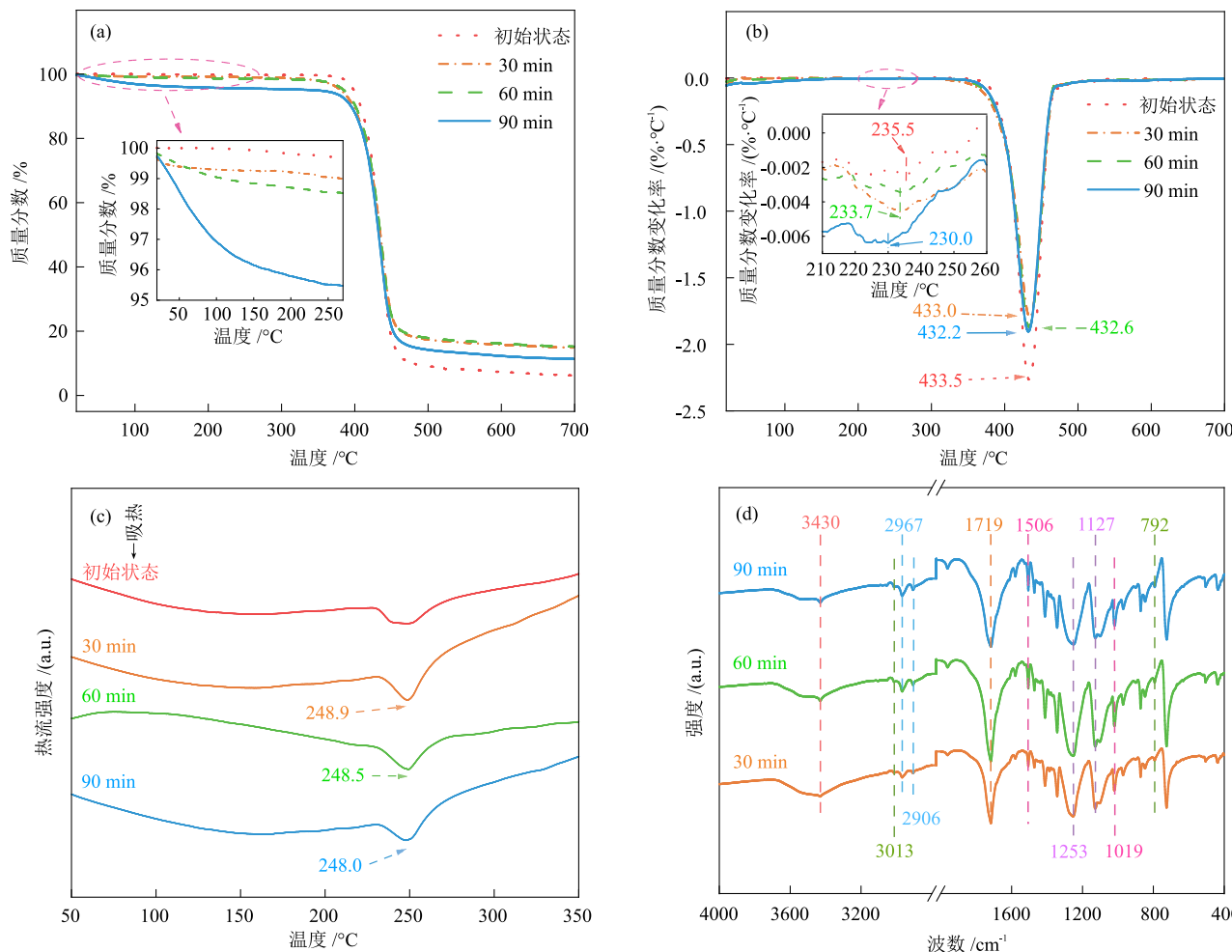


图 8 不同反应阶段 PET 的 TGA (a)、DTG (b)、DSC (c) 曲线和 FT-IR (d) 谱图

Fig. 8 TGA (a), DTG (b) and DSC (c) curves and FT-IR spectra (d) of PET in different reaction stages

由图8(a)可知,不同反应阶段的PET在100~250 °C内均存在约2.3%的轻微失重。由图8(b)可知,PET的初始分解温度随反应时间延长从235.5 °C逐渐

降至233.0 °C,这主要归因于酯键的随机断裂和低聚物的形成<sup>[29]</sup>,而430 °C附近的主分解峰位置保持稳定,说明PET解聚过程中是表面结构优先被破坏

而非改变材料本征热稳定性<sup>[8]</sup>。由图8(c)可知,随着反应进行,PET的熔点从248.9 °C(初始值)降低至248.0 °C(90 min),这归因于PET颗粒尺寸减小使热传导效率提高<sup>[34]</sup>。由图8(d)可知,PET在3430 cm<sup>-1</sup>(—OH)、3013 cm<sup>-1</sup>、1019 cm<sup>-1</sup>及792 cm<sup>-1</sup>(苯环Ph—H)、2967 cm<sup>-1</sup>及2906 cm<sup>-1</sup>(—CH<sub>2</sub>—)、1719 cm<sup>-1</sup>(C=O)、1506 cm<sup>-1</sup>(苯环C=C)和1253 cm<sup>-1</sup>及1127 cm<sup>-1</sup>(C—O—C)处<sup>[33]</sup>的特征峰强度与位置在反应全程都保持稳定,说明PET主链的官能团结构在反应过程中未发生本质改变。结合图7中显示的表面多孔化进程,可明确PET甲醇解的“表面优先侵蚀”过程机制,这可为定向调控解聚路径提供理

论依据,即甲醇与ZnO通过刻蚀作用破坏PET表面的致密结构,形成裂缝和多孔结构,但PET内部酯键与芳环骨架的化学键合状态维持不变,随着PET表面裂缝增大、颗粒尺寸减小和多孔结构的形成,PET颗粒逐渐降解完全。

## 2.7 PET瓶片催化甲醇解性能分析

在180 °C和ZnO用量为10.0%的最佳条件下反应2 h,研究了ZnO在商业PET颗粒、消费后PET瓶片甲醇解中的催化性能,结果见图9。由图9可知,在ZnO作用下,商业PET颗粒和PET瓶片均实现了完全解聚,反应产物呈白色针状晶体且均可回收为白色粉末产物,DMT产率分别为89.1%和91.0%。

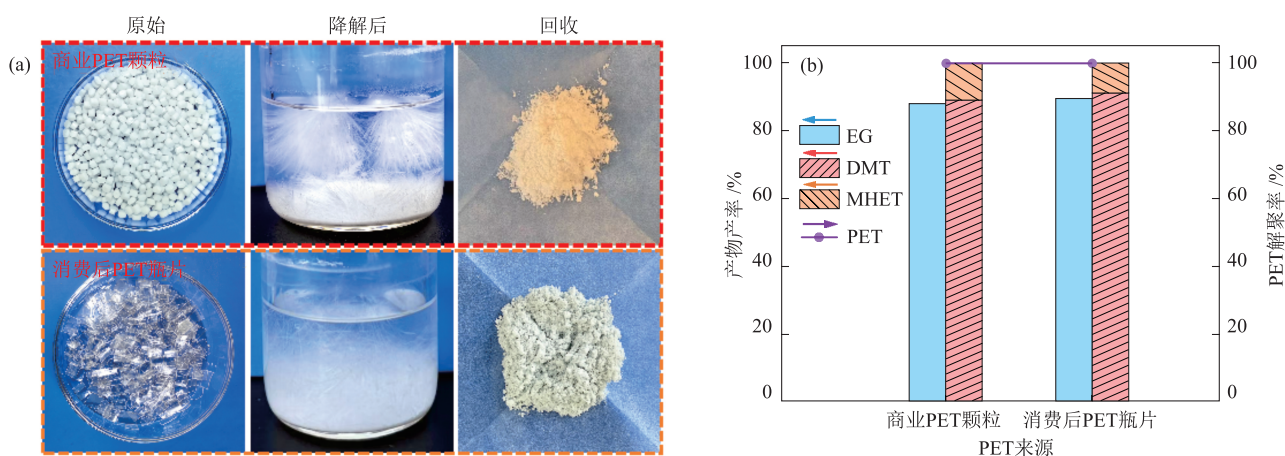


图9 ZnO作用下商业PET颗粒和消费后PET瓶片的原始、降解后和回收产物照片(a)及产物产率和PET解聚率(b)

Fig. 9 Original, degradation and recycled product images (a) and product yields and PET depolymerization rates (b) of commercial PET particles and post-consumer PET bottle flakes with ZnO

商业PET颗粒和消费后PET瓶片的回收产物的<sup>1</sup>H NMR、FT-IR、GC和XRD谱图见图10。由图10可知,商业PET颗粒和消费后PET瓶片的回收产物具有基本一致的化学结构、官能团、产物类型和晶体结构,说明PET形态变化不会影响

ZnO的催化性能。值得注意的是,消费后PET瓶片的回收产物中未检出增塑剂等添加剂,说明添加剂也未对催化过程产生影响。因此,ZnO对实际生活中PET塑料产品的催化降解具有适用性。

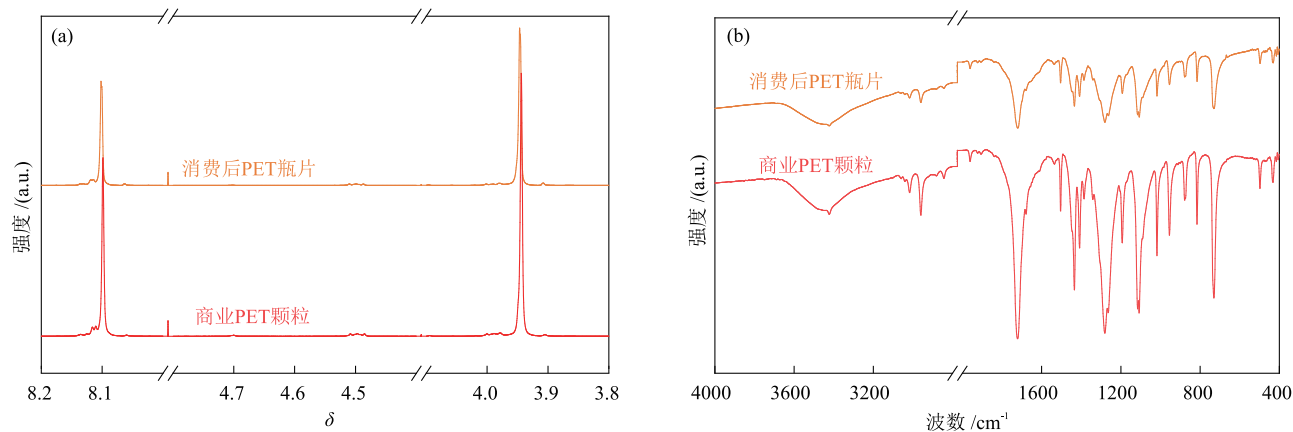


图10 商业PET颗粒和消费后PET瓶片回收产物的<sup>1</sup>H NMR (a)、FT-IR (b)、GC (c)和XRD (d)谱图

Fig. 10 <sup>1</sup>H NMR (a), FT-IR (b) and GC (c) spectra and XRD patterns (d) of recycled products of commercial PET particles and post-consumer PET bottle flakes

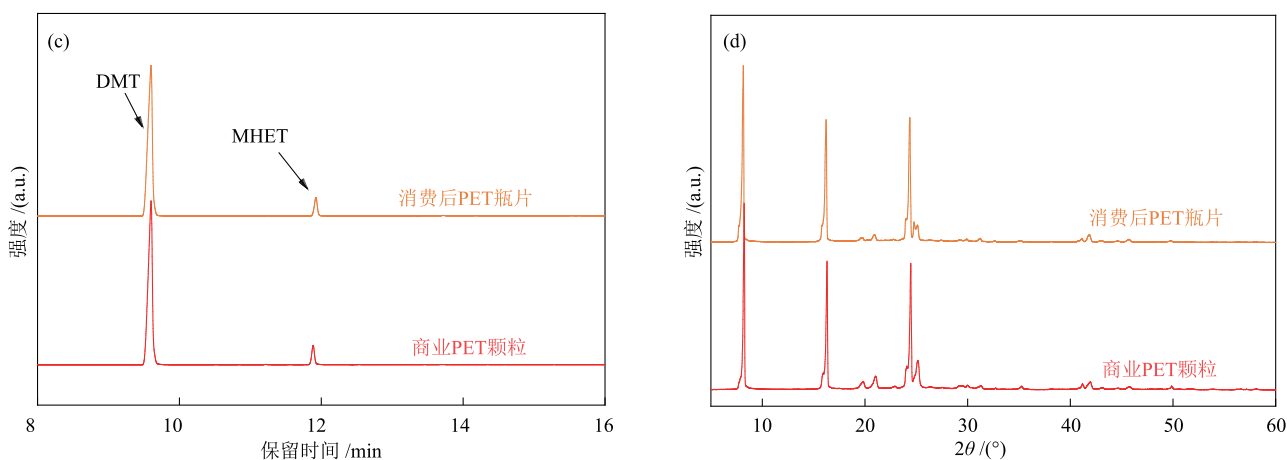


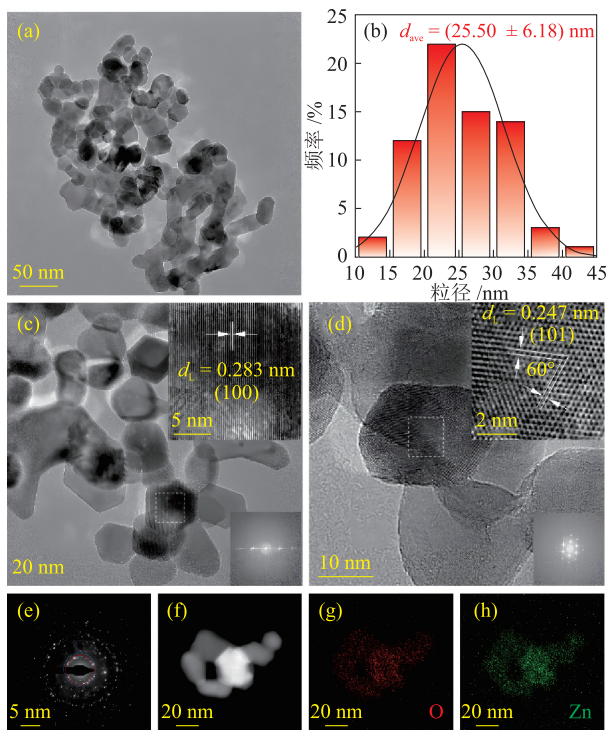
图10 商业PET颗粒和消费后PET瓶片回收产物的<sup>1</sup>H NMR (a)、FT-IR (b)、GC (c)和XRD (d)谱图(续)

Fig. 10 <sup>1</sup>H NMR (a), FT-IT (b) and GC (c) spectra and XRD patterns (d) of recycled products of commercial PET particles and post-consumer PET bottle flakes (continued)

## 2.8 ZnO微观形貌与结构表征结果分析

### 2.8.1 微观形貌

新鲜ZnO的TEM照片、粒径分布、HR-TEM照片、SAED照片、HAADF-STEM照片和EDX mapping照片见图11。



$d_{ave}$ 为平均粒径;  $d_c$ 为晶格间距。

图11 新鲜ZnO的TEM照片(a)、粒径分布(b)、HR-TEM ((c)、(d))、SAED (e)、HAADF-STEM (f)和EDX mapping ((g)、(h))照片

Fig. 11 TEM image (a), particle size distribution (b), HR-TEM ((c), (d)), SAED (e), HAADF-STEM (f) and EDX mapping ((g), (h)) images of fresh ZnO

由图11可知,新鲜ZnO具有纳米颗粒形态和较宽的粒径分布(10~45 nm),其平均粒径为25.50 nm;新鲜ZnO表面主要暴露纤锌矿晶型的(100)和(101)晶面,晶格间距分别为0.283 nm和0.247 nm<sup>[35]</sup>,同时未出现闪锌矿晶型的(111)晶面特征条纹<sup>[36]</sup>。在新鲜ZnO的晶面中,纤锌矿晶型的(101)晶面因表面能较高,阶梯状表面氧原子配位不饱和,易形成缺陷氧(O<sub>v</sub>)位点,更倾向于催化化学反应<sup>[37]</sup>, (100)晶面在价带边缘附近的态密度高,高态密度促使价带电子聚集并产生缺陷能级<sup>[35]</sup>,而闪锌矿晶型的(111)晶面表面原子排列对称性高,缺陷氧位点密度较低,导致活化性能不足<sup>[36]</sup>。因此,纤锌矿晶型的ZnO晶面有比较丰富的缺陷氧位点和饱和Zn<sup>2+</sup>位点。Zn与O两种元素在ZnO表面密集、均匀分布。丰富的Zn<sup>2+</sup>位点和缺陷氧位点可在ZnO表面构成高密度活性位点网络,其中Zn<sup>2+</sup>位点通过Lewis酸作用与PET的酯基特异性结合,缺陷氧位点则促进甲醇去质子化,实现双活性位点协同催化机制。

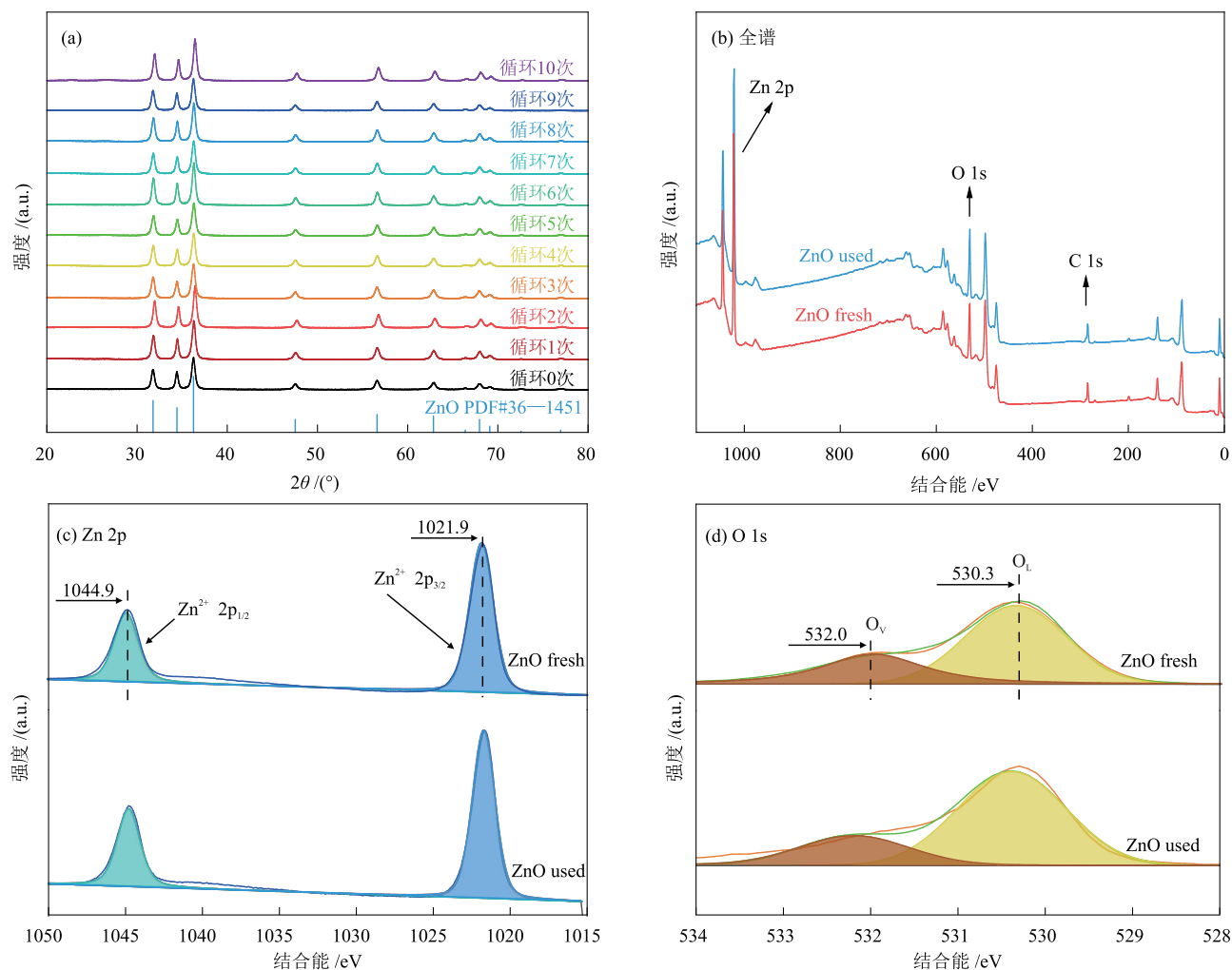
### 2.8.2 结构

在最优反应条件下反应前后ZnO的XRD谱图和XPS谱图见图12。由图12(a)可知,ZnO具有六方晶系纤锌矿的晶体结构(PDF#36-1451),其中位于 $2\theta = 31.8^\circ$ 和 $36.3^\circ$ 处的衍射峰分别对应(100)和(101)晶面<sup>[38]</sup>。经历10次循环后,ZnO的衍射峰位置和强度较反应前均未发生显著变化,说明ZnO在多次反应过程中结构均保持稳定,具有工业化连续应用潜力。

由图12(b)~图12(d)可知,反应前后ZnO中Zn和O的化学价态一致,说明其在反应过程中具有化

学结构稳定性;位于1044.9 eV和1021.9 eV处的特征峰分别为 $\text{Zn}^{2+}$ 的 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 轨道峰<sup>[39]</sup>,拟合结果表明反应前后Zn的价态均为+2价;位于530.3 eV和532.0 eV处的特征峰归属于晶格氧( $\text{O}_L$ )和缺陷氧位点<sup>[39]</sup>,拟合结果表明,ZnO晶格中缺陷氧位点在氧化物中的占比为34%。CAO等<sup>[35]</sup>和LIN等<sup>[40]</sup>均发现氧

化物晶格中的缺陷氧位点是PET解聚过程的活性位点之一,缺陷氧位点会捕集并活化体系中的 $\text{O}_2$ ,在其表面形成 $\text{O}_2^*$ , $\text{O}_2^*$ 可捕集甲醇分子并使其发生去质子化形成 $\text{CH}_3\text{O}^-*$ 物种,从而提高醇羟基O的电负性和亲核进攻性能,进而促进PET分子的断链解聚。



ZnO fresh和ZnO used分别为新鲜ZnO和循环1次的ZnO。

图12 反应前后ZnO的XRD (a)和XPS (b)-(d)谱图

Fig. 12 XRD patterns (a) and XPS (b)-(d) spectra of ZnO before and after reaction

## 2.9 ZnO催化PET甲醇解反应机理分析

结合TEM和XPS等分析结果可知,ZnO具有六方纤锌矿结构,其表面暴露了大量的(100)和(101)晶面,并存在丰富的缺陷氧位点和 $\text{Zn}^{2+}$ 位点,这使ZnO在催化过程中具有双活性位点协同催化机制(图13)。一方面,在反应过程中,体系中的 $\text{O}_2$ 分子会聚集在ZnO上的缺陷氧位点表面,形成 $\text{O}_2^*$ , $\text{O}_2^*$ 可捕集甲醇分子并使之去质子化,提高羟基O的电子云密度,形成亲核进攻性能强的 $\text{CH}_3\text{O}^-*$ 物种<sup>[35]</sup>;另一方面,ZnO表面暴露的 $\text{Zn}^{2+}$ 位点通过Lewis酸性作用与PET的羰基O

结合,导致 $\text{C}=\text{O}$ 键电子云偏移,降低了羰基C的电子云密度,从而易于与活化的 $\text{CH}_3\text{O}^-*$ 物种发生亲核反应,破坏PET的 $\text{C}=\text{O}$ 键,形成过渡态的四面体叔碳结构,并发生电子转移和结构重排,PET的酯基 $\text{C}-\text{O}$ 键断裂,甲醇与羰基形成新的酯基结构<sup>[39]</sup>。随后,长链PET被解聚为短链低聚物,低聚物从ZnO表面分离,完成一轮催化循环;低聚物会继续在ZnO表面参与反应,分子链不断被缩短直至得到单体产物;单体产物可继续发生酯交换反应,直至分子两端的羟乙基完全被甲基取代,得到最终的解聚产物DMT,同时生成EG。

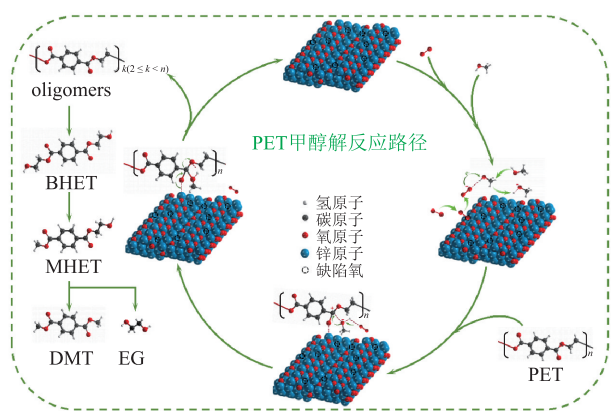


图13 ZnO催化PET甲醇解的反应机理示意图

Fig. 13 Schematic diagram of reaction mechanism of PET methanolysis catalyzed by ZnO

### 3 结论

本文研究了8种过渡金属氧化物材料应用于PET甲醇解回收的催化性能,采用控制变量法筛选了最优催化剂并优化了催化反应条件,进而研究了所选催化剂的循环性能、构效关系和催化反应机理等,得出如下结论。

(1)在8种过渡金属氧化物材料中,ZnO和MnO表现出可使PET完全解聚的催化活性,这与 $Zn^{2+}$ 和 $Mn^{2+}$ 的价电子稳定状态和均匀分布密切相关。其中,与 $Mn^{2+}$ (0.67 Å)相比, $Zn^{2+}$ (0.74 Å)具有更大的离子半径,更易与PET羰基氧配位,从而强化对酯键的活化性能。在温度为190 °C、催化剂用量为10.0%和甲醇投料比为40 mL/g的条件下反应1 h,ZnO的DMT产率为89.1%。

(2)固定其他条件不变,在温度为180 °C、ZnO用量为10.0%、甲醇投料比为40 mL/g和反应时间为2 h的条件下,ZnO具有最优的催化性能,其作用下商业PET颗粒的解聚率为100%,DMT产率为89.1%;消费后PET瓶片的解聚率为100%,DMT产率为91.0%。在10次循环中,ZnO的结构和催化性能均保持稳定。

(3)ZnO在催化过程中具有双活性位点( $Zn^{2+}$ 位点+缺陷氧位点)协同催化机制,其良好的催化性能和稳定性与其丰富的双活性位点和本征稳定性有关。

### 参考文献

[1] MURINGAYIL J T, AZAT S, AHMADI Z, et al. Polyethylene terephthalate (PET) recycling: A review [J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2024, 9: 100673.

[2] BABAEI M, JALILIAN M, SHAHBAZ K. Chemical recycling of polyethylene terephthalate: A mini-review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(3): 112507.

[3] 刘丽丽. 废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯塑料的化学法降解回收[J]. 再生资源与循环经济, 2024, 17(11): 37-39.

[3] LIU L L. Chemical degradation of waste polyethylene terephthalate plastics [J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2024, 17(11): 37-39.

[4] KANG M J, YU H J, JEGAL J, et al. Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 398: 125655.

[5] SARHANGI M, SHIRIN-ABADI A R, ENAYATI M. Synergistic effect of diatomaceous earth as a catalyst and terephthalic acid as a co-catalyst on chemical recycling of polyethylene terephthalate via hydrolysis [J]. Polymer, 2024, 313: 127719.

[6] YE B Y, ZHOU R R, ZHONG Z X, et al. Upcycling of waste polyethylene terephthalate to dimethyl terephthalate over solid acids under mild conditions [J]. Green Chemistry, 2023, 25(18): 7243-7252.

[7] ZHANG Y T, GAO J, JIANG C, et al. Copper-supported catalysts for sustainable PET depolymerization: A cost-effective approach towards dimethyl terephthalate (DMT) production [J]. Green Chemistry, 2024, 26(11): 6748-6759.

[8] FANG P T, XIA S Q, LU X M. Rapid alcoholysis of PET enhanced by its swelling under high temperature [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107823.

[9] LALHMANGAIHZUALA S, LALDINPUII Z T, KHIANGTE V, et al. Orange peel ash coated  $Fe_3O_4$  nanoparticles as a magnetically retrievable catalyst for glycolysis and methanolysis of PET waste [J]. Advanced Powder Technology, 2023, 34(7): 104076.

[10] LIANG J H, FU J X, LIN H W, et al. Valorization of polyethylene terephthalate wastes to terephthalamide via catalyst-free ammonolysis [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 132: 578-587.

[11] HU Y, ZHANG S Y, XU J F, et al. Highly efficient depolymerization of waste polyesters enabled by transesterification/hydrogenation relay under mild conditions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62(45): e202312564.

[12] UMDAGAS L, OROZCO R, HEELEY K, et al. Advances in chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) via hydrolysis: A comprehensive review [J]. Polymer Degradation and Stability, 2025, 234: 111246.

[13] PARIDA D, AERTS A, VANBROEKHOVEN K, et al. Monomer recycling of polyethylene terephthalate, polycarbonate and polyethers: Scalable processes to achieve high carbon circularity [J]. Progress in Polymer Science, 2024, 149: 101783.

[14] MITTAL N, SONI R K, TEOTIA M. Innovative approaches to chemical recycling of polyethylene terephthalate waste: Investigating key components and their emerging applications [J]. Journal of Environmental Management, 2025, 373: 123595.

- [15] HOFMANN M, SUNDERMEIER J, ALBERTI C, et al. Zinc(II) acetate catalyzed depolymerization of poly(ethylene terephthalate) [J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(32): 10010-10014.
- [16] TOLLINI F, BRIVIO L, INNOCENTI P, et al. Influence of the catalytic system on the methanolysis of polyethylene terephthalate at mild conditions: A systematic investigation [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 260: 117875.
- [17] DAI C N, LIU Y M, WANG Z P, et al. Efficient glycolysis of waste polyethylene terephthalate textiles over Zn-MCM-41 catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2024, 440: 114827.
- [18] NEVES V L B, DE ARAÚJO L G S, SANTIAGO-AGUIAR R S. Chemical recycling of polyethylene terephthalate (PET) driven by the use of protic ionic liquids: A strategy to mitigate microplastic pollution [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(15): 7712-7722.
- [19] 陈瑜, 邹祎祯, 谢咏明, 等. 乙酰胺-氯化锌低共熔溶剂催化降解PET[J]. *塑料科技*, 2025, 53(2): 14-19.
- CHEN Y, ZOU Y Z, XIE Y M, et al. Acetamide-zinc chloride deep eutectic solvent catalytic degradation of PET [J]. *Plastic Science and Technology*, 2025, 53(2): 14-19.
- [20] DE PAULA V, PANDEIRADA S V, RIBEIRO-CLARO P J A, et al. Closing the loop: Greener and efficient hydrolytic depolymerization for the recycling of polyesters using biobased eutectic solvents [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2025, 13(9): 3577-3587.
- [21] VEREGUE F R, PEREIRA DA SILVA C T, MOISÉS M P, et al. Ultrasmall cobalt nanoparticles as a catalyst for PET glycolysis: A green protocol for pure hydroxyethyl terephthalate precipitation without water [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12017-12024.
- [22] CHEN S Q, HU Y H. Chemical recycling of plastic wastes with alkaline earth metal oxides: A review [J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 905: 167251.
- [23] YANG R X, BIEH Y T, CHEN C H, et al. Heterogeneous metal azolate framework-6 (MAF-6) catalysts with high zinc density for enhanced polyethylene terephthalate (PET) conversion [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(19): 6541-6550.
- [24] WANG J W, CHEN Y M, LI L, et al. Glycolysis of decolored waste polyethylene terephthalate fabrics catalyzed by zinc oxide nanocrystals [J]. *Iranian Polymer Journal*, 2024, 303: 112576.
- [25] YUN L X, WU H, SHEN Z G, et al. Ultrasmall CeO<sub>2</sub> nanoparticles with rich oxygen defects as novel catalysts for efficient glycolysis of polyethylene terephthalate [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(16): 5278-5287.
- [26] JO Y, KIM E J, KIM J, et al. Efficient Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle catalysts for depolymerization of polyethylene terephthalate [J]. *Green Chemistry*, 2023, 25(20): 8160-8171.
- [27] ANGGO K P, CHIAO Y W, LIAO W H, et al. Catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate (PET) by solvent-free mechanochemically synthesized MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu and Zn) spinel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 137926.
- [28] FANG P T, LU X M, ZHOU Q, et al. Controlled alcoholysis of PET to obtain oligomers for the preparation of PET-PLA copolymer [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138988.
- [29] DU J T, SUN Q, ZENG X F, et al. ZnO nanodispersion as pseudohomogeneous catalyst for alcoholysis of polyethylene terephthalate [J]. *Chemical Engineering Science*, 2020, 220: 115642.
- [30] AO Z F, DENG J X, HE W X, et al. Low-temperature one-step synthesis of surfactant-free ZnO nanoparticles for efficient glycolysis of PET [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 494: 153037.
- [31] TANG S X, LI F, LIU J D, et al. MgO/NaY as modified mesoporous catalyst for methanolysis of polyethylene terephthalate wastes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(4): 107927.
- [32] TANG S X, LI F, LIU J D, et al. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for alcoholysis of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2022, 97(5): 1305-1314.
- [33] HELMER R, BORKAR S S, LI A J, et al. Tandem methanolysis and catalytic transfer hydrogenolysis of polyethylene terephthalate to *p*-xylene over Cu/ZnZrO<sub>x</sub> catalysts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, 64(4): e202416384.
- [34] SABDE S, YADAV G D, NARAYAN R. Conversion of waste into wealth in chemical recycling of polymers: Hydrolytic depolymerization of polyethylene terephthalate into terephthalic acid and ethylene glycol using phase transfer catalysis [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 420: 138312.
- [35] CAO J J, LIN Y H, ZHOU T P, et al. Molecular oxygen-assisted in defect-rich ZnO for catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate [J]. *iScience*, 2023, 26(8): 107492.
- [36] LI Y, LI Y Z, YIN Y D, et al. Facile synthesis of highly efficient ZnO/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> photocatalyst using earth-abundant sphalerite and its visible light photocatalytic activity [J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2018, 226(15): 324-336.
- [37] CHANG H H, GAO F F, MA S C, et al. Unlocking methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on ZnO/ZrO<sub>2</sub> catalysts: Surface hydroxyl-mediated activation [J]. *ACS Catalysis*, 2025, 15(8): 6005-6017.
- [38] LIGUORI F, MORENO-MARRODÁN C, OBERHAUSER W, et al. Hydrolytic depolymerisation of polyesters over heterogeneous ZnO catalyst [J]. *RSC Sustainability*, 2023, 1(6): 1394-1403.
- [39] CAO J J, LIN Y H, JIANG W, et al. Mechanism of the significant acceleration of polyethylene terephthalate glycolysis by defective ultrathin ZnO nanosheets with heteroatom doping [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(17): 5476-5488.
- [40] LIN Y H, YANG D, MENG C Y, et al. Oxygen vacancy promoted generation of monatomic oxygen anion over Ni<sup>2+</sup>-doped MgO for efficient glycolysis of waste PET [J]. *ChemSusChem*, 2023, 16(9): e202300154.