

综述与专论

聚醚醚酮市场分析及发展趋势

张 丽

(石油和化学工业规划院,北京 100013)

摘 要 介绍了聚醚醚酮(PEEK)的基本性能,有针对性地分析了国内外 PEEK 生产企业及其产品,同时分析了 PEEK 的生产及消费情况,指出了我国 PEEK 产业发展过程中出现的问题及建议。

关键词 聚醚醚酮,国内市场,国际市场,展望

Analysis and development trend of PEEK market

Zhang Li

(Petroleum and Chemical Industry Planning Institute, Beijing 100013)

Abstract The basic properties of polyether ether ketone (PEEK) were introduced, and analyzed the domestic and foreign enterprises producing PEEK and their products. At the same time, it was expounded the production and consumption of PEEK, and put forward the urgent problems and suggestion.

Key words PEEK, domestic market, international market, prospect

高性能聚合物是 20 世纪 60 年代后期发展起来的一类新型高性能高分子新材料。从 1960 年最初问世的聚酰亚胺到 80 年代初问世的聚醚醚酮(PEEK),欧美等各大公司先后对这类高性能聚合物进行了大量的研究和开发,尽管研发出了几十个品种,但最终真正有应用价值并实现产业化的品种不足 10 个,无论在性能上还是商业价值上都处于工程塑料尖端,如图 1 所示。

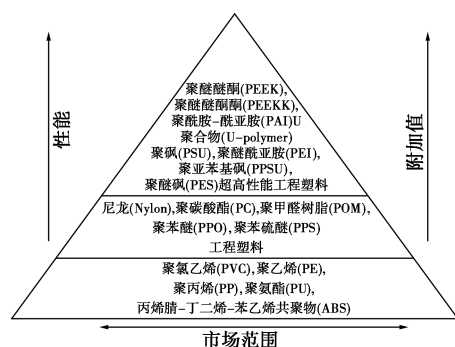


图 1 常用工程塑料金字塔图

目前已有三大类商品化的特种工程塑料,分别

为聚酰亚胺、聚芳醚和聚芳酯,其中,热塑性特种工程塑料的典型代表是聚芳醚类,主要有聚芳醚酮、聚芳醚砜和聚芳硫醚。而聚芳醚酮又是这三类聚合物中耐热等级最高的,目前已经开发成功的主要有聚醚醚酮、聚醚醚酮酮(PEKK)、聚醚醚酮(PEK)、聚醚醚酮酮(PEKKK)和聚醚醚酮酮酮(PEKEKK)。其中,PEEK 是聚芳醚酮类聚合物的最主要品种,由于 PEEK 的分子链中含有大量的苯环,具有优良的物理和化学性质、力学和热等性能,如熔点达 343℃,玻璃化转变温度为 143℃,250℃ 高温下也能保持较高的耐磨性和较低的摩擦系数,拉伸强度达到 100MPa 等。由于它具有耐热性、耐磨性、耐疲劳性、耐辐照性、耐剥离性、抗蠕变性、尺寸稳定性、耐冲击性、耐化学药品性、无毒、阻燃等优异的综合性能,而且两个醚键和羰基又为材料提供了柔韧性与优良的工艺性^[1]。因此,PEEK 在电子电气、航空航天、汽车、能源及其他工业、医疗等多个领域得到广泛应用^[2-5]。目前 PEEK 主要有 3 种类型:纯树脂 PEEK、玻纤改性 PEEK 和碳纤改性 PEEK。

1 PEEK 市场供应

1.1 国际市场

自 20 世纪 70 年代末,英国帝国化学工业(ICI)公司首先开发成功了 PEEK 材料,而 PEEK 树脂的研发首要满足的就是西方国防军工的需要,因此西方巴黎统筹委员会(COCOM 组织)就将其列为战略物资,向我国实行严格封锁、禁运。ICI 公司的 PEEK 被威格斯(Victrex)收购,1999 年威格斯公司生产能力增加至 2000t/a,并引进熔融过滤和造粒生产,先后增加投资了氟二苯甲酮(BDF)单体、改性 PEEK、APTIV™ 薄膜开发及生产,建成并完善了 PEEK 产业链。到目前为止,威格斯(Victrex)是全球最大的 PEEK 生产商,产能位居全球首位,2019 年 PEEK 产能为 7150t/a,约占全球总产能的 60%。现有未填充粗粉、未填充细粉、未填充粒料、玻璃纤维填充、碳纤维填充、深度纯化粒料、耐磨、超耐磨和抗静电等 9 类 49 个品种。在该专用料的基础上,威格斯还陆续开发出树脂衍生产品,如涂料专用料 VICTREX® VICOTE™ 系列和 PEEK 薄膜 VICTREX® APTIV™ 系列。

全球第二大 PEEK 生产商是比利时索尔维(又称苏威,Solvay)公司。该公司在 2005 年收购了印度 Gharda 化学公司的聚合物分部后,拥有了包括 PEEK 在内的高性能工程塑料的生产能力。研发团队主要着手材料在电子电气领域,如 PEEK 原料主

要应用于智能手机的内部精密合金制件材料的改性研制、航空航天领域的高精部件材料的研制与应用。由于索尔维与苹果的战略合作伙伴关系,在苹果手机生产过程中所有 PEEK 材料全部由索尔维公司来提供。但其年产能不到千吨,在规模上远不能与威格斯公司相比,于 2013 年扩大了 PEEK 和聚芳醚酮产能,现 PEEK 产能已达 1500t/a,拥有未填充原粉、未填充润滑粒料、未填充未润滑粒料、玻璃纤维增强、碳纤维增强型、耐磨、植入级和润滑级等 8 类 35 个品种。其产品主要出口西欧和日本。

德国赢创公司是仅次于威格斯和索尔维的第三大 PEEK 生产商,2005 年 6 月初,赢创公司因与我国吉林大学在 PEEK 项目上的合作,在中国注资成立了吉大德固赛合资公司,现更名为吉大赢创高性能聚合物有限公司,为德资控股的外商投资企业。通过购买吉林大学的中试技术开发并生产出了 PEEK 和聚醚砜(PES)等高性能工程塑料,其 PEEK 装置生产能力为 500t/a。到 2015 年其产能扩大到 1250t/a,以满足不断增长的全球需求,现拥有包括未填充粗粉、未填充细粉、未填充粒料、玻璃纤维填充、碳纤维填充、陶瓷填充、耐磨高耐磨、医用粗粉、医用粒料和医用棒料等 10 类 46 个品种,此外还包括由该专用料衍生出的 3 个 PEEK 薄膜产品。产品主要出口欧洲的意大利等国家,在中国市场鲜少有其产品。上述三大 PEEK 生产商的情况见表 1。

表 1 2019 年全球 PEEK 主要生产商情况

国家	公司名称	产能/ (t·a ⁻¹)	商品名	年产量/ t	备注
英国	威格斯 Victrex	7150	VICTREX® PEEK	3751	能够使用 5000L 反应釜进行 PEEK 聚合生产。
比利时	索尔维 Solvay	1500	Keta Spire® PEEK, Zeniva® PEEK	950	
德国	赢创 Evonik	1250	VESTAKEEP® PEEK	600	
中国	吉林中研高分子材料股份有限公司	1000	ZYPEEK	350	能够使用 5000L 反应釜进行 PEEK 聚合生产。
	长春吉大特塑工程研究有限公司	100	CoPEEK	100	
	浙江鹏孚隆新材料有限公司	200	PFLUON PEEK	70	
	山东浩然特塑股份有限公司	100	PEEK	15	

1.2 国内市场

我国于 20 世纪 80 年代开始 PEEK 技术研发,大学和研究所是主导力量,技术能力非常薄弱。国内 PEEK 行业代表性的研发机构是吉林大学,在“八·五”期间完成了实验室小试和扩试,并制备出了

公斤级扩试产品,经测试主要物性达到国外 PEEK 树脂同等水平,满足了军方试用的急需,并取得了我国第一批专利的授权。2002 年底长春吉大高新材料公司投资 1 亿元建成一期 300t/a PEEK 装置,二期 500t/a PEEK 项目已于 2003 年底建成投产,

2005 年出售给德国赢创公司。研发团队退出合资公司二次创业,并取得了自主知识产权,于 2007 年投资成功,长春吉大特塑工程研究有限公司成立于 2002 年,现拥有产能 100t/a 的 PEEK 生产线。吉林中研高分子材料股份有限公司(简称中研股份)成立于 2006 年,多年坚持从事 PEEK 材料的研发和产业化,拥有自主研发专利,2015 年实现千吨级 PEEK 产业化,其产品质量均达到国际水平。中研股份是目前除威格斯外全球第二家能够使用 5000L 反应釜进行 PEEK 聚合生产的企业。除此之外,广州金发科技股份有限公司、盘锦中润特塑有限公司、山东浩然特塑股份有限公司、浙江鹏孚隆新材料有限公司也相继进入 PEEK 合成领域,2019 年国内 PEEK 总产能约 1500t/a,由于有部分企业自 2016 年开始退出 PEEK 生产领域(如广州金发科技股份有限公司和盘锦中润特塑有限公司),同时又有新的企业加入(如山东浩然特塑股份有限公司和浙江鹏孚隆新材料有限公司),还有部分企业扩大产能(如中研股份),总体来看 PEEK 产能与 2012 年相比基本没有增幅。

目前,我国 PEEK 产能主要集中在吉林省长春吉大特塑工程研究有限公司和中研股份,占全国总产能的 70%左右,其中,中研股份产能达 1000t/a,居全国首位(吉大赢创股份有限公司属德资控股企业不在此列)。主要生产商具体情况见表 1。

2 市场需求

2.1 国际市场

PEEK 自 1978 年商业化生产以来,生产能力不断提升,消费量也稳步增长,2012 年消费量达到 3590t,2019 年全球消费量 5835t,年均增长率 7.2%。全球 PEEK 的生产主要集中在英国、印度和中国,PEEK 消费则集中在欧洲、美洲和亚太地区,其中欧洲是 PEEK 的最大市场,其市场相对成熟。美国和亚太地区的日本和韩国都是 PEEK 的主要进口国,以上 PEEK 主要进口国都是高端精密注塑零部件产业较发达的国家,因 PEEK 作为特种工程塑料主要应用于高端产业,而中国和英国为 PEEK 的主要出口国,近几年由于经济和技术的迅猛发展,发展中国家的 PEEK 市场消费量也在逐年增加,预计 2019—2022 年全球 PEEK 总需求量将以年均 9.0% 的增长率逐步增加,随着中国等发展中国家产业升级和技术追赶,PEEK 材料的消费可能会出现

局部高增长的情形。2022 年预计达到 7556t。2019 年全球主要 PEEK 消费地区情况见表 2。

表 2 2019 年全球主要 PEEK 消费地区情况

地区	消费量/t		占总消费量比例/%		同比增长/%
	2019 年	2022 年 (预测)	2019 年	2022 年 (预测)	
中国	1400	1950	24.0	25.8	27.2
日本	300	410	5.1	5.4	1.6
亚太其他地区	345	440	3.9	5.8	7.8
北美	1550	1755	26.6	23.1	6.0
欧洲	2060	2800	35.3	37.0	6.3
其他	179	205	3.1	2.7	4.5
总计	5835	7556	—	—	9.0

PEEK 在航天航空、核能电力、电子信息、医疗、石油开采和汽车等领域的高技术中得到了广泛应用。在全球市场中,PEEK 在交通运输领域应用最为广泛,占比达到 40.2%左右,工业领域占比约为 25.3%,电子信息领域占比达 24.4%,医疗及其他领域应用占比约为 10.1%。PEEK 在医疗领域等对 PEEK 材料有着更高要求的行业,通常有更高的质量要求,但同时也会体现产品更高的附加值。表 3 列出了 2018 和 2019 年全球 PEEK 在不同领域消费量情况。

表 3 2018 和 2019 年全球 PEEK 在不同领域消费量情况

消费领域	消费量/t		同比增长/%
	2018 年	2019 年	
工业领域	1354	1476	9.0
电子电气	1307	1424	8.9
交通运输	2152	2346	9.0
医疗及其他	540	589	9.1
总计	5353	5835	9.0

2.2 国内市场

随着全球电子电气、航空航天和汽车产能不断向东南亚地区转移,东南亚不断增长的电子和汽车市场,使得 PEEK 市场的增长速度远超欧洲。其中,中国是东南亚地区 PEEK 需求快速增长区域,成为全球重要的市场之一。2012—2019 年,中国 PEEK 产品需求量不断增加。其中,2012 年中国 PEEK 产品消费量为 80t 左右,至 2019 年中国

PEEK 产品消费量增长到约 1400t;2012—2019 年复合增长率达到 50.5%。图 2 为 2012—2019 年中国 PEEK 产品市场消费量。由图可见,2016 年以前国内消费量占全球的总消费量是很低的,总体市场规模较小。

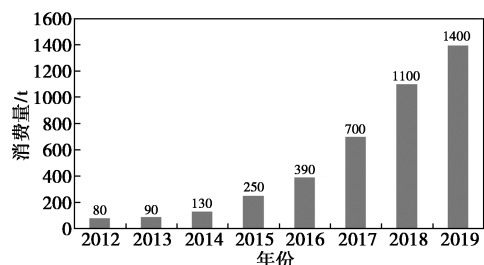


图 2 2012—2019 年中国 PEEK 产品市场消费量

2016 年以前,我国国内的 PEEK 纯树脂在质量上与威格斯等国外公司存在一定的差距,还达不到尖端领域的使用要求,如在国内电路板工装夹具所需的 PEEK 供应几乎是国外公司垄断。这是因为,电路板工装夹具对于 PEEK 纯树脂的质量要求非常高,PEEK 原料在保证力学和其他性能的同时,要求必须纯度非常高、色度高、产品批次稳定。因此国内 PEEK 树脂在电子信息领域所占比例很低,但自 2016 年后,国内部分科研院所及企业长期坚持 PEEK 树脂的研发和产业化力度,使 PEEK 树脂质量得到显著提高,缩短了与国外知名品牌产品的差距,部分企业产品达到了国际水平,率先打破了威格斯等国外公司在这一应用领域的垄断,从此在国内电子信息领域的市场份额逐步提升。尽管国产 PEEK 材料在电子信息领域扩大了其市场规模,但在一些高尖端及特殊领域如航空航天、能源、医疗和石油开采等领域的消费依然要依赖进口 PEEK 产品。

在国际市场上,标准级 PEEK 售价一般为 800~1000RMB/kg,过高的价格限制了其应用范围。与国外同类产品相比,国产 PEEK 由于原料和设备全部立足于国内,特别是以中研股份 5000L 反应釜为代表的国产大装置工艺稳定后,大规模产业化生产,节约了产品生产时间,提高了生产效率,取得了成本优势,降低了生产成本,使国产 PEEK 的市场售价可大幅度低于国际市场价格。国产 PEEK 投产后,平均售价在每公斤 500 元以内,因此在售价上有其优势,很快占领了国内市场。国产 PEEK 具有很强的市场竞争力。由此可以看出,国内企业正在逐渐扩大国内市场份额,PEEK 原料国产化替代

势头较好,高端国产 PEEK 的品质已逐步为国内及国外的相关应用产业所认可。

目前,国内 PEEK 产品质量和工业化产能较高的企业有长春吉大特塑工程研究有限公司和中研股份,其中,中研股份的生产线规模为 1000t/a,目前主要有三大主要牌号,产品主要是在国内市场,但出口量也在不断增加。长春吉大特塑工程研究有限公司拥有 5 大系列产品,生产线规模为 100t/a,依托于吉林大学,具有较强的科研能力。其产品消费在国内市场。山东浩然特塑股份有限公司和浙江鹏孚隆新材料有限公司的生产线部分还是用于技术研发,年产量不足百吨,详见表 1。

国内 PEEK 的消费领域主要是汽车零部件、电子信息、通用机械及航空航天。国内部分企业的很多产品由于质量原因只能用于阀片等对品质要求不高的领域。

3 应用

3.1 航空航天

PEEK 因为其优异的力学性能,又具有化学惰性和阻燃特性,容易加工成公差极小的零部件等优点。最早开发的应用领域就是航空航天,由于航空领域的特殊性,要求加工灵活、加工成本低且耐受恶劣环境的轻质材料。为顺应航空材料的轻量化趋势,飞机制造商越来越青睐可替代铝和其它金属材料制造各种飞机零部件^[6-8]的工程塑料。从支架、架子、卡箍到雷达天线罩、轮毂罩等现在都已成功使用。PEEK 材料的应用已从最初的内饰件逐渐向承力构件过渡。此外,PEEK 树脂还可用于制作燃料箱盖板、飞机舱门配件以及火箭发动机的零部件等。

3.2 电子电气

电子消费品的出现加速推动电子元器件向集成化、小型化方向发展,对制造材料的要求也越来越高,由于 PEEK 具有优良的电气性能,是理想的电绝缘体,在高温、高压和高湿度等恶劣的工作环境下,仍能保持良好的电绝缘性,因此电子电气领域逐渐成为 PEEK 的第二大应用领域。PEEK 可用于制造铝电容器外壳,硅晶片加工所用的晶片盒。由于 PEEK 优异的力学性能,还可用于制造薄膜天线、各种连接器件、背压调节器膜衬、连接器、感应器等。我国是世界重要的电子类产品加工基地之一。因此,PEEK 树脂在这一领域的需求量将继续增长。

3.3 汽车领域

与航空领域相似,PEEK 同样适用于实现汽车零部件的轻量化,可替代金属不锈钢和钛。且逐渐从内装饰件和功能材料发展到外装件、结构件等,表现出以塑代钢的巨大潜力。利用 PEEK 良好的耐摩擦性能和力学性能可用于制造发动机内罩、制造汽车轴承传动、制动和空调系统中的 ABS 阀、垫片、离合器齿环等各种零部件^[9],另外也可用于制造涡轮增压器、泵、阀、电线电缆、座位调节件、标准件等。据国外资料报道,汽车上有 40 多个零部件可以采用 PEEK 来制造。不仅国外一些知名汽车品牌公司已经大量使用 PEEK 树脂,国内一些汽车生产企业的柴油发动机、汽油增压真空泵、滚动轴承以及自动变速器内的密封环等也已经在使用 PEEK 增强树脂。

3.4 工业领域

PEEK 具有优异的尺寸稳定性、高刚性、优异的摩擦性能、加工过程没有废气产生、易于加工并能耐高、低压,常用来制造压缩机阀片、活塞环、密封件等^[10]。目前国内已经有近百家企业开始采用 PEEK 树脂生产相关的制品,PEEK 树脂的批量生产带动了国内 PEEK 树脂制品行业的发展。

3.5 医疗领域

20 世纪 90 年代,PEEK 的生物相容性通过了实验室和临床的认可,PEEK 生物材料的研究开始受到广泛关注。又因 PEEK 制作的人造骨除具有质轻、无毒、耐腐蚀性强等优点,还是与人体骨质最接近的材料,可与肌体有机结合,所以近年来 PEEK 作为新兴植入体应用于椎间融合器、人工关节置换、创伤植入术等多种骨科手术及口腔领域^[11-12]。预计未来几年,国内医疗领域对 PEEK 的需求将会增长较快。

4 发展趋势

随着全球科技、经济的迅猛发展,世界各国对各领域所需材料越来越要求高效、节能、环保,如交通运输业中航空材料和汽车零部件都趋向于轻量化,进而降低燃料消耗,提高飞行效率,降低飞行成本,减少 CO₂ 排放量,基于 PEEK 材料优异的综合性能,能够为飞机、火箭、汽车的机体提供良好的可靠性和安全性。电子信息技术近年来发展迅速,电子元器件向集成化、小型化方向发展,而 PEEK 树脂材料恰好可以为相关材料的选用提供理想的解决方案,随着人们物质生活水平的提高,健康变得越来

越重要,同时随着全球老龄化人口的增加,全球医疗服务需求激增,并且人们对医用材料的要求越来越高,不再满足于传统的金属材料或钛合金材料,而医用 PEEK 材料由于其独特的各项性能市场潜力巨大,同时随着 3D 打印技术的出现更是拓宽了 PEEK 树脂的应用领域,相关 PEEK 树脂市场前景广阔。

新材料作为国民经济先导性产业和高端制造及国防工业等的关键保障,是各国战略竞争的焦点。我国新材料产业的战略地位不断提升,原材料工业到了转型发展的关键时期,需要大家共同努力,找到新的发展方向 and 前景,尽快实现转型升级和可持续发展,面对传统产业过剩,新兴产业发展不足,原材料工业正在向新材料发展,推动关键材料的升级换代,迈向中高端产业。而 PEEK 作为国家关键战略材料和多个民用领域应用材料,其国内市场的发展空间广阔,并将会逐步由低端行业市场转向高端行业领域。

5 结语与展望

材料工业是国民经济的基础产业,新材料是材料工业发展的先导,是重要的战略性新兴产业,随着科学技术的发展,人们对材料的要求必将越来越高,特别是在能源紧缺的当下,减重降本是每个企业必须考虑的问题,以塑代钢是未来材料发展的必然趋势,而 PEEK 是特种工程塑料中最重要的一种材料,在全球军用及民用各领域得到广泛应用,需求也必将会越来越多,应用领域也会越来越广,市场需求正在逐年稳步增加,尤其是国内市场需求增长迅速,前景看好。

目前,我国已经初步实现了 PEEK 的工业化,部分企业的产品已达到国际水平。但从实验室到工业化的过程中存在着诸多难点,主要存在以下几个方面的问题。

(1)反应设备从实验室的玻璃烧瓶到几百升或几千升的反应釜,这一过程不仅仅是简单的放大,PEEK 的聚合过程反应体系黏度很大,需要保证原料在反应釜稳定均匀的流动。因此需要对反应釜的构型和搅拌桨的形状、质量等进行反复的设计和验证。

(2)作为一种缩聚反应,PEEK 的各反应原材料均需要精确的称重和配比,否则会对材料的性能产生影响。对于实验室来说,这样的称量是简单的,但

对于工业化的生产,单釜投入量高达几吨,需要控制住误差是非常困难的,所以精准地控制反应配比是重要的难点。

(3)温度控制是困难的,需要达到 300℃ 以上的反应温度并保持稳定,对于加热方式和保温方式都是巨大的挑战,需要控温非常精准。

(4)提纯工艺在工业化生产上是一个大问题,关于效率和成本,需要反复的摸索,需要在最短的时间内达到最好的纯净度。

除此之外,对于溶剂回收、气体保护等多方面都需要大量的技术实践和生产经验的积累才能保证工业化的实现。因此目前全球能够将 PEEK 工业化的企业非常少,就国内 PEEK 生产企业来看只有中研股份实现了千吨级大规模的产业化。因此国内其他各生产企业应推进生产技术,完善生产工艺,调整产业结构,加大投资力度,加快关键技术升级,拓展国内及国外市场势在必行。

参考文献

- [1] 王宝成,李鲲,周海鸥.高性能工程塑料聚醚醚酮的开发研究[J].化工科技,2006,14(5):46-48.
- [2] Balaji V, Tiwari A N, Goyal R K. Fabrication and properties of high performance PEEK/Si₃N₄ nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(1): 311-318.

- [3] Tharajak J, Palathai T, Sombatsompop N. Morphological and physical properties and friction/wear behavior of h-BN filled PEEK composite coatings[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 273: 20-29.
- [4] Kalin M, Zalaznik M, Novak S. Wear and friction behaviour of poly-ether-ether-ketone (PEEK) filled with graphene, WS₂ and CNT nanoparticles[J]. Wear, 2015, 332-333: 855-862.
- [5] Miyazaki T, Matsunami C, Shirotsaki Y. Bioactive carbon-PEEK composites prepared by chemical surface treatment[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2017, 70: 71-75.
- [6] 陈浩然,李勇,还大军,等.热塑性自动铺放预浸纱制备质量控制及性能研究[J].航空学报,2018,39(6):228-237.
- [7] 李长林,黄志刚,翁云宜. PEEK 特种工程塑料耐磨改性研究进展及其应用展望[J].中国塑料,2018,32(4):18-23.
- [8] 张婷.高性能热塑性复合材料在大型客机结构件上的应用[J].航空制造技术,2013,435(15):32-35.
- [9] 林有希,高诚辉.汽车用聚醚醚酮复合材料研究[J].汽车技术,2005,10(12):40-43.
- [10] 王枫,王子君,李建星等.高速轴承保持架用聚醚醚酮复合材料成形工艺[J].轴承,2009(1):31-33.
- [11] Feerick E M, Kennedy J, Mullett H, et al. Investigation of metallic and carbon fibre PEEK fracture fixation devices for three-part proximal humeral fractures[J]. Medical Engineering & Physics, 2013, 35(6): 712-722.
- [12] 陈天杰,刘红,刘称称,等.聚醚醚酮复合材料在口腔医学领域中的应用[J].现代口腔医学杂志,2017(6):50-53.

收稿日期:2020-04-24

城市环境所在新型锰基磁性材料激活过硫酸盐机制方面取得进展

近日,中国科学院城市环境研究所环境功能材料组(付明来组)报道了该组最新研究成果:磁性 Mn-Fe 碳氧化物可激活过硫酸盐(PS)形成多种活性氧物种(ROS,即 O₂·⁻、¹O₂、SO₄·⁺和·OH),O₂·⁻和 ¹O₂ 可影响 SO₄·⁻和 OH 的形成,SO₄·⁻和·OH 是污染物降解的主要 ROS。

过硫酸盐氧化技术(POT)是最近十年发展起来的一类新型水处理高级氧化技术,但 PS 自身氧化除污能力有限,利用金属氧化物激活 PS 产生 SO₄·⁻(2.5~3.1 VNHE)可显著增强其氧化降解能力;相对于经典非均相 Fenton 氧化技术,POT 使用的 pH 范围更广。

研究组合成了具有棒状结构的磁性 Mn-Fe 碳氧化物(mMFC),研究 mMFC 激活过一硫酸盐氢钾(PMS)氧化降解水中新型污染物尼泊金丁酯(BPB)效能,以此探究新型 MNM 激活过硫酸盐效能与 ROS 演变机制。合成的 mMFC 可视为 Fe₂₄O₃₂ 相内八面体位点的 Fe 部分被 Mn 取代(即 Mn,Fe)₂₄O₃₂/(Mn,Fe)₃O₄,故与 Fe₂₄O₃₂ 有类似的晶相结构。

利用 XPS、原位 ATR-IR 和 Raman 表征技术对 mMFC 元素结构信息和 mMFC 与 PMS 相互作用进行了系统分析,利用淬灭实验和原位 EPR 表征对形成的 ROS 类型进行分析,结果表明:mMFC 内金属位点(Mn 和 Fe)和非金属位点(C=O)可协同激活 PMS 同时产生 O₂·⁻、¹O₂、SO₄·⁻和·OH。

此外,利用原位 EPR⁺淬灭、D₂O 实验和理论计算对 ROS 演变和 BPB 降解贡献进行了分析,结果表明:O₂·⁻可影响 ¹O₂、SO₄·⁻和·OH 的形成,¹O₂ 也可影响 O₂·⁻、SO₄·⁻和·OH 的形成,SO₄·⁻和·OH 是降解 BPB 主要 ROS,O₂·⁻和 ¹O₂ 则是 SO₄·⁻和·OH 的形成驱动力。

酸溶实验表明:mMFC 内金属位点和非金属位点对 PMS 活化贡献分别为 65.8% 和 34.2%。该研究揭示了新型 MNM 激活 PS 形成自由基和非自由基降解污染物的重要过程,为全面和深刻理解 POT 去除污染物的过程和本质提供新的视角。

(新型)