

Advances in Microwave Inorganic Chemistry

Ning Qin^{1,2}, Qing Min^{1*}, Mixia Ma^{3,4}, Kaiyuan Shao², Wenxiang Hu^{2,3,5*}

¹School of Pharmacy, Hubei University of Science and Technology, Xianning Hubei

²Jingdong Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

³School of Chemistry and Environmental Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan Hubei

⁴Smart City College, Beijing Union University, Beijing

⁵Aerospace Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing

Email: *baimin0628@163.com, *huwx66@163.com

Received: Feb. 14th, 2019; accepted: Feb. 28th, 2019; published: Mar. 8th, 2019

Abstract

This paper mainly introduces the mechanism and characteristics of microwave, and also summarizes the advantages and applications of microwave in inorganic chemical synthesis. There are two ways using microwave technology in inorganic synthesis, and they are microwave sintering and microwave hydrothermal synthesis. Finally, the application prospect of microwave in inorganic synthesis is prospected.

Keywords

Microwave Technology, Microwave Sintering, Microwave Hydrothermal Synthesis, Superconducting Ceramic Material, Solar Cell Material

微波无机化学相关研究进展

秦宁^{1,2}, 闵清^{1*}, 马密霞^{3,4}, 邵开元², 胡文祥^{2,3,5*}

¹湖北科技学院药学院, 湖北 咸宁

²北京神剑天军医学科学院京东祥鹤微波化学联合实验室, 北京

³武汉工程大学化学与环境工程学院, 湖北 武汉

⁴北京联合大学智慧城市学院, 北京

⁵中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京

Email: *baimin0628@163.com, *huwx66@163.com

收稿日期: 2019年2月14日; 录用日期: 2019年2月28日; 发布日期: 2019年3月8日

*通讯作者。

文章引用: 秦宁, 闵清, 马密霞, 邵开元, 胡文祥. 微波无机化学相关研究进展[J]. 微波化学, 2018, 2(4): 96-101.
DOI: 10.12677/mc.2018.24015

摘要

本文主要介绍了微波的作用机理和特点,同时综述了微波在无机化学过程中的优势以及一些应用,并介绍了微波技术在无机化学中的微波烧结和微波水热合成两种方式,最后对微波在无机化学中的应用前景作了展望。

关键词

微波技术,微波烧结,微波水热合成,超导陶瓷材料,太阳能电池材料

Copyright © 2018 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

微波是一种波长在 1~1000 mm, 频率为 0.3~300 GHz 的电磁波。微波在一般情况下可容易地穿透玻璃、陶瓷、某些塑料(如聚四氟乙烯)等材料[1]。20 世纪 30 年代初,微波技术主要用于军事方面。二战后,发现微波具有一定的热效应,经过研究后广泛应用于工业、农业、医疗及科学研究等方面。20 世纪 60 年代开始,微波加热技术开始在一些物理过程中推广应用以提高效率[2]。后来,将微波加热技术运用到化学反应过程中,除了可有效提高反应产率、缩短反应时间、减少副产物的生成外,还有节能、环保等诸多优点。

随着科技的发展,家用微波炉的使用已经非常普遍。最初科学家是通过使用家用微波炉将微波技术应用到多种科学实验中,微波加热作用的最大特点是可以在被加热物体的不同深度同时产生热,也正是这种“体加热作用”,与传统加热传导方式有所不同,使得加热速度快且加热均匀,缩短了处理材料所需要的时间,节省了能源[3] [4] [5]。同时微波的这种加热特性,使其可以直接与化学体系发生作用从而促进各类化学反应的进行,这构成了微波化学这一新兴交叉学科的主要研究内容。

微波技术在化学合成领域上的应用,主要分为有机化学和无机化学两个方面,本文主要介绍了微波合成技术在无机化学领域的应用。目前微波合成技术在无机化学领域的应用已经非常广泛,陶瓷材料的烧结、超细纳米材料和沸石分子筛的合成等都与微波无机化学密切相关[6]。特别是在沸石分子筛方面,应用尤其广泛,如 A 型沸石分子筛、ZSM-5 的合成等;在材料科学尤其是纳米材料方面研究热度越来越高。本文简要介绍了微波技术的作用机理和特点,仅就微波技术在无机化学中两种作用方式进行简要概述,以期对相关研究提供参考。

2. 微波的简要作用机理和特点

2.1. 微波催化无机反应的作用机理

微波通过微波介电效应把某些固体或液体具有的电磁能转化为热能,从而促进化学反应的进行。微波催化无机化学的机理是,极性化合物在与微波相互作用的过程中,其取向将与电场方向一致。当电场由正到负或由负到正发生变化时,极性化合物则随着发生转向以满足取向与外场的一致性。由于分子在此条件下的来回转动滞后于交变电场正负极的变化,产生了“内摩擦”扭曲效应,从而使化合物温度上

升, 达到加热的目的[7] [8]。

2.2. 微波的作用特点

2.2.1. 即时性

微波加热是通过将电磁能转化为热能, 是从反应物质的内部开始加热的, 与其他的加热方式均不同, 除去由外到内的加热过程, 微波加热可以快速达到目标温度, 方便省时。

2.2.2. 高效性

在微波加热过程中, 只有被加热物体自身吸收微波并转化为热能, 而微波设备的加热室壁是不吸收微波的金属材料, 加热容器为几乎不吸收微波的非极性物质, 所以, 加热设备本身和相应的加热容器几乎没有热损失, 故其热效率非常高[9]。

2.2.3. 选择性

介质材料由极性分子和非极性分子组成, 根据微波加热的条件及原理, 只有极性分子组成的物质才可以吸收微波实现微波加热[10], 当然也会传导到一些非极性分子。因此, 可以利用微波加热的这一特性来实现对混合物料中不同组分或不同部位的选择性加热。

2.2.4. 安全环保

与采用燃料燃烧进行加热的常规方法相比, 微波加热不产生二氧化碳, 对环境几乎没有污染。

3. 微波烧结

微波烧结是利用微波加热来对物料进行烧结, 它是用微波辐照代替传统热源。传统的加热是依靠发热体将热能通过对流、传导或辐射方式传递至被加热物而使其达到某一温度, 热量从外向内传递, 烧结时间长, 也很难得到细晶[11]。而微波烧结是利用微波具有的特殊波段与物料的基本微观结构耦合而产生热量, 物料的介质损耗使其材料整体加热至烧结温度而实现致密化的方法。因此, 微波烧结或微波燃烧合成作为一种物料烧结工艺的新方法, 具有升温速度快、能源利用率高、加热效率高和安全卫生无污染等特点, 此外还能提高产品的均匀性和成品率, 改善被烧结材料的微观结构和性能。

目前微波烧结的应用主要有[12] [13]: 矿物的干燥、热解、焙烧、煅烧、烧结等; 金属氧化物的碳热还原、金属硫化物的脱硫等; 耐火材料与工程陶瓷的干燥、烧成; 电瓷、日用陶瓷、建筑卫生陶瓷的干燥、烧成; 分子筛催化材料及化工原料的干燥、焙烧; 电子陶瓷的干燥、合成、烧结; 锂离子电池正负极材料的干燥、烧成; 各种氢氧化物、无机盐、金属氧化物碳化物氮化物材料的煅烧、焙烧、合成; 铁氧体磁性材料(硬磁、软磁)的干燥、预烧、烧结; 蜂窝陶瓷的干燥、烧成; 玻璃器皿的烧成、烤花; 稀土荧光材料(LED、灯用三基色、长余辉等)的干燥、合成; 叶腊石模具的干燥煅烧; 人造金刚石原料的还原焙烧等。

例如, 以无机前体作为原料, 利用微波辅助材料快速合成的方法[14], 通过微波辅助制备的氧化物产生细颗粒氧化物, 催化此高温相的快速合成有两个因素。一是所用前体的介电常数增加了材料中的微波功率损失, 这导致局部加热效应。二是这些前体的分解导致形成细碎的氧化物, 通常伴随放热反应, 该放热反应提供生产物形成所需的能量。张剑平[15]利用微波烧结技术制备 TiB_2/Cu 复合材料, 探明了相关的微波烧结工艺以及考察了微波烧结 TiB_2/Cu 复合材料的性能。结果表明: 采用混合加热方式, 于 1000°C 烧结 10 min, 可以成功制备含不同体积分数 TiB_2 的 TiB_2/Cu 复合材料。烧结试样致密度均在 94% 以上。且与常规加热烧结相比, 除了节约能源和缩短作用时间外, 微波烧结得到的目标产物具有更高致密度。

此外, 还有超导陶瓷材料的合成[16]和太阳能电池材料的合成[17], 例如: 超导材料 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 用

常规加热合成方法制备需要 24 小时, 若采用微波无机合成, 将 CuO , Y_2O_3 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 按一定的化学计量比混合, 置入相应的微波反应仪器中, 在 500 W 功率条件下, 辐射 5 min, 所有 NO_2 气体释放出。物料经重新研磨, 再放入微波反应器中, 并设置功率为 130~500 W, 辐射时间 15 min; 再研磨, 并以相同微波功率条件下, 辐射 25 min。取样, 经衍射分析显示, 产物的主要成分为 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, 其四方晶胞参数为: $a = b = 0.3861(2)$ nm, $c = 1.1389(3)$ nm。这个四方结构按常规方式通过缓慢冷却, 将转变为具有超导电性的正交结构。即得到了目标超导陶瓷材料。三元多晶半导体化合物铜铟硫(CuInS_2)和铜铟硒(CuInSe_2)是用于太阳能电池的特种材料。传统上, 它们是由元素单质在特制的反应容器内, 经过长时间(12 h 以上)高温燃烧合成制得。而在微波辐射下, 只用极短的时间(约 3 min)便可合成 CuInS_2 和 CuInSe_2 多晶体。操作过程十分简单: 元素硫(0.300 g, 9.38 mmol)与铜(0.298 g, 4.69 mmol)、铟(0.538 g, 4.69 mmol)按化学计量比在研钵内均匀混合。混合物置于石英管中, 在真空条件下密封, 然后放在家用微波炉(2450 MHz, 400 W)腔内耐热底盘上, 经微波辐射 1 min, 原来是淡红色的混合物料已完全变为灰色。摇晃石英玻璃管, 使物料再次均匀混合, 重新放入微波炉。该过程重复两次, 总计辐射时间为 3 min。反应完后, 冷却至室温, 得到蓝灰色的多晶粉末。产物经 X 射线衍射分析和 X 光电子表征, 与常规方法制得的产物一致。用同样的方法, 可以制得 CuInSe_2 和 CuInSSe 多晶粉末。

4. 微波水热合成

微波水热合成是指温度 100°C ~ 1000°C 、压力 1 MPa~1 GPa 条件下利用水溶液中物质化学反应, 并在微波的作用下所进行的合成。在亚临界和超临界水热条件下, 反应性提高, 因而水热反应可以替代某些高温固相反应[18]。又由于水热反应的均相成核及非均相成核机理与固相反应的扩散机制不同, 因而可以创造出其它方法无法制备的新化合物和新材料。一系列温和与高温高压水热反应的开拓及其在此基础上开发出来的水热合成路线, 已成为目前获取多数无机功能材料和特种组成与结构的无机化合物的重要途径。在水热合成体系中, 采用微波技术开发出新的合成路线与新的合成方法[19]。特别是北京祥鹤科技发展有限公司[20]开发出来的 XH-800S 微波水热平行合成仪为样品提供了快速、安全、自动化的解决方案, 在高压条件下加快样品消解反应的速度, 适用于无机材料、纳米材料的合成。

微波水热合成在沸石分子筛一类的无机合成中的应用较多。沸石分子筛是一种具有规则孔道结构的新型无机材料, 在催化、吸附和离子交换等领域有着广泛的应用。其主要类型有: A 型、X 型、Y 型、ZSM-5、 β 型沸石分子筛等。沸石分子筛一般是在一定的温度下利用水的自生压力的水热法合成, 水热反应温度在 25°C ~ 150°C 之间的称为低温水热合成反应; 温度在 150°C 以上的, 为高温水热反应。按一定比例配制成的混合物, 混合均匀后成为白色不透明的凝胶(成胶速率因配比的不同而不同), 再置于反应容器中, 在一定温度下进行晶化反应。Chu P 等[21]首次利用微波辐射加热合成分子筛, 仅用 12 min 成功合成出 A 型分子筛。随即微波加热合成分子筛技术开始受到广泛关注, 至今已成功实现了几乎所有已知品种分子筛晶体的合成。微波技术在沸石分子筛合成中的应用, 大大缩短了合成时间, 降低了能耗, 而且合成的产品具有独特的物化性能。

采用微波加热代替常规的水蒸气加热或水溶加热法处理碳酸镁三水合物 $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 得到了具有固定组成的均匀分散的 $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 片状细微晶体, 具有操作简便、准确、产品性能好等特点。李沅英等[22][23]利用微波热效应合成了氧化钇铈、钷酸钇铈、硫氧钇铈、钨酸钙、磷酸镧铈、硅酸铈铈等光致发光材料, 与传统方法相比, 具有效率高、速度快、反应产物组成结构均匀、质量高等优点[24]。戴德昌等[25]用微波辐射合成了 MgAl_3O_8 和 $\text{BaMgAl}_6\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 荧光体, 这两种材料是目前国内外普遍使用的稀土三基色灯用绿色和蓝色发光材料。此外, 国内还有利用微波辐射法合成氧化物、硫化物、硅酸盐、磷酸盐、铝酸盐、硼酸盐、钨酸盐等各类荧光体, 其中制得的 CaWO_4 荧光粉的相对发光亮度为市售

荧光粉的 119%。Mingos 等[26]报道了利用微波合成 $[\text{Cu}(\text{Pyhy})_2 \cdot 2\text{-melamine}]$ 化合物,且此化合物仅能通过微波水热的高温条件合成出来。陈熙等[27]在不同的制备条件下,通过微波水热两步法合成了一系列 $\text{Ag}_2\text{S}/\text{ZnO}$ 光催化剂,产物以六方纤锌矿 ZnO 为主,且其晶型结构并未随着反应温度和 Ag_2S 物质的量的增加而改变。

5. 小结

本文主要叙述了微波水热合成和微波烧结两种方式相关微波无机化学研究进展,其实微波无机化学的内容十分丰富,尤其是无机材料合成,特别是无机纳米材料的合成进展非常迅速,已经成为科学研究中的一个热门领域[28][29]。

传统加热方法是通过来自物质表面的热传送、热传导和热辐射方式将能量转移到原料上,而微波能通过电磁场内原子相互作用直接作用于原料。在热转移方面,传统加热的能量由于热梯度而被转移,但是微波加热是电磁能量的传输和能量转换,而不是热转移[30]。专业的微波实验仪器已有研发和生产,但是尚未得到广泛应用,尤其是无机化学反应等方面的应用更应不断的发展和完善,逐步实现工业化。

综上可知,微波无机化学作为一种新兴的分支交叉科学,将为无机化学带来一场变革,在科学相关领域具有广阔的应用前景[31]。

参考文献

- [1] 周维磊,白锁柱,王锐.微波技术在化学领域的应用[J].广州化工,2015,43(20):20-21.
- [2] 谭长水,李大光,李秀艳,等.微波在无机合成中的应用[J].无机盐工业,2003,35(4):48-50.
- [3] 杨伯伦,贺拥军.微波加热在化学反应中的应用进展[J].现代化工,2001,21(4):8-12.
- [4] 李莉,许洪胤.微波在合成中的应用[J].有色冶金设计与研究,2007,28(4):20-22,39.
- [5] 李芳良,李月珍,农兰平.微波技术在化学中的应用新进展[J].广西科学,2004,11(2):121-126.
- [6] Varma, R.S. (2003) Microwave Technology—Chemical Synthesis Applications. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [7] 李金树,张建福.微波技术在化学合成中的应用[J].石化技术,2002,9(3):178-183.
- [8] 臧李纳,赵庆琦.微波辐射法在无机化学的应用[J].中山大学研究生学刊(自然科学版),2000(2):77-82.
- [9] Takizawa, H. (2012) Non-Equilibrium Nature of Microwave Inorganic and Materials Chemistry. *Journal of the Institute of Electrical Engineers of Japan*, **132**, 17-19. <https://doi.org/10.1541/ieejjournal.132.17>
- [10] 景志红,凌宝萍,孙敏,王卫华,刘凌君,刘西成.学科前沿知识在无机化学实验中的运用——微波法制 TiO_2 纳米管及其光催化性质[J].曲阜师范大学学报(自然科学版),2013,39(4):119-121.
- [11] Kitchen, H.J., Vallance, S.R., Kennedy, J.L., et al. (2014) Modern Microwave Methods in Solid-State Inorganic Materials Chemistry: From Fundamentals to Manufacturing. *Cheminform*, **45**, 1170-1206. <https://doi.org/10.1002/chin.201412227>
- [12] 陆骏,戴立益.微波在合成化学中的应用[J].化学教学,2000(4):29-31,37.
- [13] 彭元东.微波加热机制及粉末冶金材料烧结特性研究[D]:[博士学位论文].长沙:中南大学,2011.
- [14] 杨华明,黄承焕,宋晓岚,等.微波合成无机纳米材料的研究进展[J].材料导报,2003,17(11):36-39.
- [15] 张剑平. TiB_2/Cu 复合材料微波烧结工艺及性能研究[D]:[博士学位论文].南昌:南昌大学,2013.
- [16] 张俊英,张中太.发光材料的微波合成方法[J].材料导报,2001,15(5):21-22.
- [17] 蒋弟勇,曹永生,潘裕康,等.微波在化学化工中的应用[J].泸天化科技,2001(3):240-242.
- [18] 孙凤坤,邢泽炳.微波技术原理及其发展与应用[J].科技创新与应用,2014(6):3-4.
- [19] Bilecka, I. and Niederberger, M. (2010) Microwave Chemistry for Inorganic Nanomaterials Synthesis. *Nanoscale*, **2**, 1358-1374. <https://doi.org/10.1039/b9nr00377k>
- [20] 北京祥鹤科技发展有限公司官方网站. <http://www.xianghukeji.com>

- [21] Chu, P. and Dwyer, F.G. (1990) Microwave Synthesis of Zeolites Can Be Quickly. 358827. 1990-07-18.
- [22] 李沅英, 戴德昌, 蔡少华. 微波热效应法合成 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 荧光体[J]. 高等学校化学学报, 1995(6): 844-846.
- [23] 李沅英, 彭明立, 冯守华. 微波热效应合成 $(Y, Gd) BO_3:Eu^{3+}$ 荧光体[J]. 发光学报, 1995(3): 261-264.
- [24] 杨晨. 微波辅助合成纳米层状结构碱式碳酸镁[C]//中国化学会. 中国化学会第 27 届学术年会第 04 分会场摘要集. 中国化学会, 2010: 1.
- [25] 戴德昌, 李沅英, 蔡少华, 等. $(Ce_{0.67}Tb_{0.33})MgAl_{11}O_{19}$ 和 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ 荧光体的微波辐射合成及其发光性能[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(3): 284-287.
- [26] Galema, S.A. (1997) Microwave Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 6, 233-238.
<https://doi.org/10.1039/cs9972600233>
- [27] 陈熙, 李莉, 张文, 等. 微波水热两步法合成高可见光响应 Ag_2S/ZnO 及其光催化性能、机理[J]. 无机化学学报, 2015, 31(10): 1971-1980.
- [28] Mattea, R., Voggu, R. and Govindara, A. 无机纳米粒子合成研究进展[M]. 李博, 胡文祥, 译. 北京: 北京祥鹤.
<http://www.xianghukeji.com/news/18.html>
- [29] Baghbanzadeh, M., Carbone, L., Cozzoli, P.D. and Oliver Kappe, C. 微波辅助合成胶体无机纳米晶体[M]. 马密霞, 韩谢, 胡文祥, 译. 北京: 北京祥鹤. <http://www.xianghukeji.com/news/17.html>
- [30] 崔岩, 郭成玉, 王晓化, 等. 微波技术在沸石分子筛材料合成中的应用研究进展[J]. 工业催化, 2016, 24(3): 1-9.
- [31] 胡文祥. 《微波化学》创刊词——唯有微波可壮志敢教化学换新天[J]. 微波化学, 2017, 1(1): 1-2.
<https://doi.org/10.12677/mc.2017.11001>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2576-1110, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: mc@hanspub.org