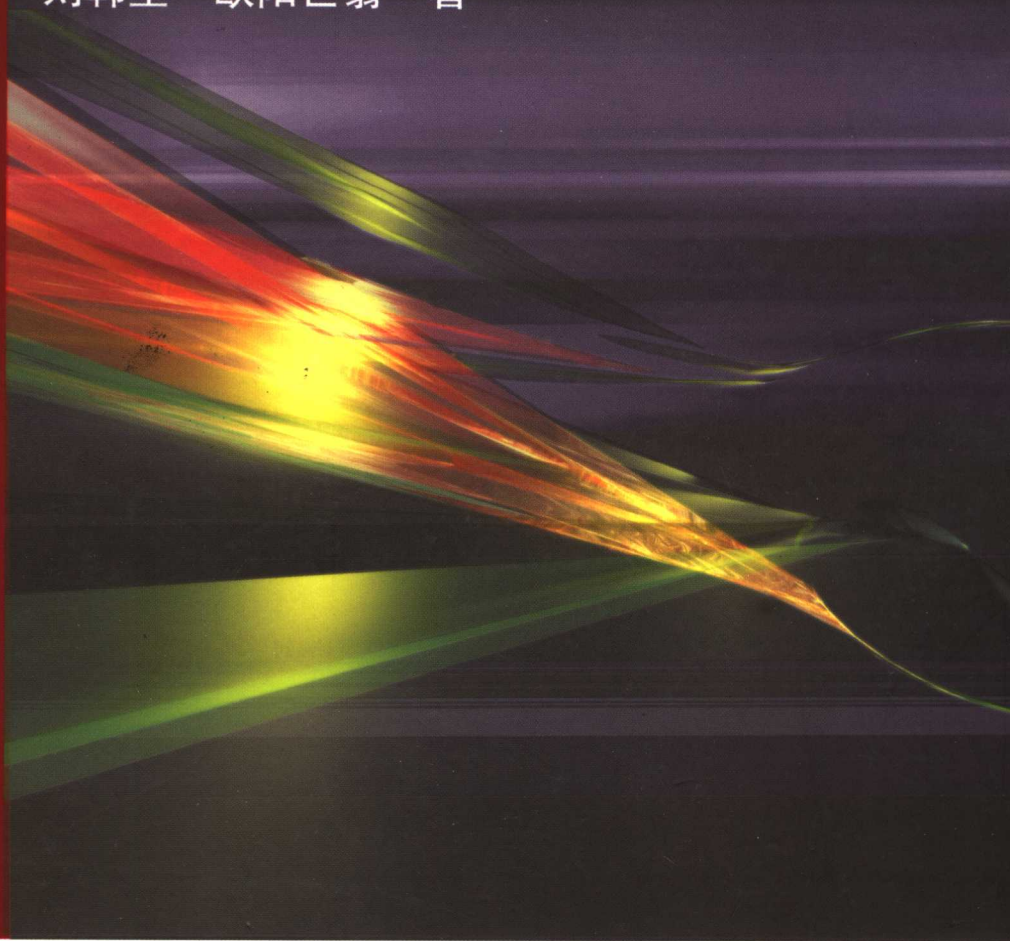


# 无机材料微波固相合成 方法与原理

刘韩星 欧阳世翕 著



科学出版社  
[www.sciencep.com](http://www.sciencep.com)

TB321  
35



国家自然科学基金委员会资助出版

# 无机材料微波固相合成 方法与原理

刘韩星 欧阳世翁 著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

微波场中固体无机材料的合成与常规合成方法在合成的加热方式、合成过程、反应机理等方面都存在很大的区别,本书作者结合多年微波合成与加工研究工作以及该领域的最新研究结果,从材料在微波场中加热的物理基础、微波加热方法与技术、微波场中固相化学合成体系与微波场的相互作用、化学合成的机理、微波合成无机固相材料的结构与性能等方面对微波合成新方法进行系统的介绍,同时提供丰富的参考文献。

本书可供从事材料科学与工程、材料化学、材料物理、微波加热应用等领域的科技人员参考,也可供高等院校有关专业的师生阅读。

### 图书在版编目(CIP)数据

无机材料微波固相合成方法与原理 / 刘韩星, 欧阳世翥著. —北京: 科学出版社, 2006

ISBN 7-03-016607-8

I. 无… I. ①刘… ②欧… II. 微波技术-应用-固体-无机材料-合成 IV. TB321

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 146071 号

责任编辑: 董安齐 / 责任校对: 刘彦妮

责任印制: 吕春珉 / 封面设计: 陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码 10071

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2006年9月第一版 开本: 787×1092 1/16

2006年9月第一次印刷 印张: 17 1/4

印数: 1—2 000 字数: 394 000

定价: 45.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换(新欣))

销售部电话 010-62136131 编辑部电话 010-62137026(BA03)

# 前 言

固体化学是一门研究固体的结构、性能、固相化学反应等的学科,固相化学反应过程及其理论是以不均匀体系的反应为基础的,固相化学合成方法及其相关的理论基础多年来在不断的发展和完善。固体无机材料的微波合成是近年来发展起来的一种材料合成新方法,是利用介质与微波场相互作用以及相关热效应和非热效应在微波场中合成固体材料的方法。

常规加热是指将发热体产生的热能通过对流、传导、辐射等方式传递到被加热物体上,被加热体由表及里传热使物体达到某一温度的加热方式;微波加热是加热介质通过与微波场发生相互作用,将微波能转化为热能的加热方式,其特点是可以进行整体加热,被加热体吸收微波能自身整体加热升温至一定温度,是与常规加热完全不同的一种加热方式。微波加热作为一种加热技术,在过去 60 年间主要应用于食品加工、橡胶和塑料等行业的热处理。随着科学研究的不断深入和实践探索的持续开展,微波加热技术的应用范围不断扩大,现已推广应用到半导体的制备、金属铸造行业、沥青回收以及医药等方面。近年来其作为材料合成与加工的新方法,在无机材料(包括陶瓷、玻璃-陶瓷、复合物、矿物)和有机材料(包括聚合物、橡胶、食品)等合成与加工中进行应用。

在过去 10~15 年中,应用微波能加热烧结陶瓷已成为世界范围内一个重要的研究领域,许多实验充分说明利用微波能制备陶瓷材料是有效和可行的。材料的微波合成技术是微波加热方法在材料科学中的另一新的、重要的应用,实验表明微波场中材料的加热机制、材料的合成机理等都与传统加热的固相化学合成有本质的区别。微波合成方法的基本路线是将混合原料置于微波场中,通过吸收微波能转化为热能,升温产生离子扩散、发生化学反应,在微波场下完成合成反应生成所需要的产物——无机材料。

1989 年,Baghurst 等用微波合成制备了混合金属氧化物( $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ )后,人们才逐渐将微波介电加热应用于固态氧化物和硫化物合成制备无机材料,近几年来,人们已逐步开展了无机材料的微波合成研究,内容包括微波合成设备、合成的工艺方法、加热的机制、合成机理、合成产物的结构等多方面。本书的作者在多年的工作基础上,结合微波加热合成近年的发展形势,对无机材料的微波固相合成涉及的多方面内容予以系统的介绍。

本书的内容包括:第一章概述微波场中无机材料固相化学合成的特点、应用以及目前存在的主要问题;第二章介绍微波加热的基本原理和微波合成加热机制;第三章介绍微波加热技术及其相关设备;第四章探讨微波场对固相化学合成的影响;第五章从热效应和非热效应等方面剖析微波化学固相合成的机制;第六章介绍无机材料的微波合成过程、产物结构特点及性能等。

无论是课题研究工作还是本书的出版工作,都得到了国家自然科学基金委员会的大力支持,在此对国家自然科学基金委员会表示衷心的感谢。科学出版社的编辑们为本书的出版付出了辛勤劳动,保证了本书的质量,作者在此向他们表示最诚挚的谢意。

作者希望在本书中对微波场中无机材料固相合成的相关内容进行系统阐述,由于视野和能力的局限,以及该领域是新的研究热点,尚处于发展阶段,很难对相关的所有问题全部陈述,因此请读者对本书多提宝贵意见,共同推动无机材料微波合成这一研究领域的发展与技术的应用。

# 目 录

## 前言

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>第一章 绪论</b> .....                | 1  |
| 1.1 微波与微波加热 .....                  | 1  |
| 1.1.1 微波 .....                     | 1  |
| 1.1.2 微波加热 .....                   | 2  |
| 1.2 微波场中固体材料的加热合成 .....            | 5  |
| 参考文献 .....                         | 12 |
| <b>第二章 微波合成化学的物理基础</b> .....       | 14 |
| 2.1 材料的介质特性 .....                  | 14 |
| 2.1.1 电偶极矩 .....                   | 14 |
| 2.1.2 介质中的电磁场作用 .....              | 15 |
| 2.1.3 介质电极化的微观机制 .....             | 16 |
| 2.2 介质的介电常数及其影响因素 .....            | 21 |
| 2.2.1 复介电常数及其物理意义 .....            | 21 |
| 2.2.2 介电常数与温度、频率的关系 .....          | 24 |
| 2.2.3 介电常数与湿度的关系 .....             | 30 |
| 2.3 介质的微波加热机制 .....                | 31 |
| 2.3.1 微波在介质传播中的物理量 .....           | 32 |
| 2.3.2 微波在介质中的耗散功率 .....            | 33 |
| 2.3.3 介质的温度升高 .....                | 37 |
| 2.4 微波加热中的热效应与热失控 .....            | 41 |
| 2.4.1 微波加热的热失控现象分析 .....           | 42 |
| 2.4.2 热失控的理论模型 .....               | 44 |
| 2.4.3 热失控的控制 .....                 | 46 |
| 参考文献 .....                         | 48 |
| <b>第三章 微波加热技术</b> .....            | 50 |
| 3.1 微波源与微波加热系统的基本结构 .....          | 50 |
| 3.2 微波的传输 .....                    | 52 |
| 3.3 单模谐振腔加热器 .....                 | 54 |
| 3.3.1 波导中传播的 $TE_{01}$ 波加热材料 ..... | 55 |
| 3.3.2 单模腔体的评价 .....                | 63 |
| 3.3.3 耦合孔 .....                    | 64 |
| 3.3.4 单模腔体的加热效率 .....              | 68 |

|            |                           |            |
|------------|---------------------------|------------|
| 3.3.5      | 单模加热腔体的尺寸与样品加热温度 .....    | 70         |
| 3.4        | 微波干涉模式合成加热 .....          | 72         |
| 3.4.1      | 理论描述 .....                | 73         |
| 3.4.2      | 实验分析与模拟 .....             | 74         |
| 3.5        | 多模腔微波加热器 .....            | 80         |
| 3.5.1      | 多模腔加热器的理论基础 .....         | 80         |
| 3.5.2      | 多模加热腔体微波场分布及其加热的均匀性 ..... | 83         |
| 3.5.3      | 包含介质的多模谐振腔 Q 值 .....      | 84         |
| 3.5.4      | 多模谐振腔中的场强与功率密度 .....      | 85         |
| 3.5.5      | 微波多模腔的应用技术 .....          | 87         |
| 3.6        | 行波腔加热器 .....              | 90         |
| 3.6.1      | 行波加热器的种类 .....            | 90         |
| 3.6.2      | 行波加热器的加热均匀性 .....         | 92         |
| 3.6.3      | 行波加热器中电场的控制 .....         | 93         |
|            | 参考文献 .....                | 100        |
| <b>第四章</b> | <b>无机固相化学反应机制 .....</b>   | <b>102</b> |
| 4.1        | 固相反应 .....                | 102        |
| 4.1.1      | 固-固反应的特征 .....            | 102        |
| 4.1.2      | 固相反应的影响因素 .....           | 104        |
| 4.1.3      | 固-固反应的相图和种类 .....         | 105        |
| 4.2        | 固-固反应扩散原理 .....           | 109        |
| 4.2.1      | 固相扩散的基本原理 .....           | 109        |
| 4.2.2      | 空位机理的自扩散系数 .....          | 112        |
| 4.2.3      | 扩散系数 .....                | 115        |
| 4.2.4      | 晶界扩散和表面扩散 .....           | 118        |
| 4.2.5      | 氧化物体系中离子的自扩散系数 .....      | 121        |
| 4.2.6      | 扩散系数的测定方法 .....           | 128        |
| 4.3        | 固-固反应的推动力 .....           | 129        |
| 4.3.1      | 固-固扩散与反应的推动力 .....        | 129        |
| 4.3.2      | 空位机理的扩散 .....             | 132        |
| 4.3.3      | 固-固反应的实验研究方法 .....        | 136        |
| 4.4        | 固相反应动力学的研究方法 .....        | 144        |
| 4.4.1      | 固相反应中的表面晶核形成 .....        | 144        |
| 4.4.2      | 反应界面的进程 .....             | 147        |
| 4.4.3      | 固-固反应的产物层和气体的扩散 .....     | 151        |
| 4.4.4      | 固-固反应动力学模型函数 .....        | 152        |
| 4.5        | 微波场诱导离子扩散的模型与模拟 .....     | 155        |
| 4.5.1      | 固态离子晶体中的微波激励模型 .....      | 155        |

|   |            |
|---|------------|
| 4.5.2 微波激励模型的数值解及其物理意义 .....  | 159        |
| 参考文献 .....  | 168        |
| <b>第五章 微波合成的化学过程与机制 .....</b>   | <b>171</b> |
| 5.1 微波的化学非热效应的由来 .....  | 171        |
| 5.1.1 微波非热效应的潘多拉盒子(Pandora's box) .....   | 171        |
| 5.1.2 微波化学合成中的非热效应 .....  | 172        |
| 5.2 微波合成中非热效应的假设 .....  | 173        |
| 5.3 微波化学非热效应的理论分析 .....   | 179        |
| 5.3.1 电场的取向效应 .....   | 179        |
| 5.3.2 介电损耗的物理因素和动力学分析 .....   | 181        |
| 5.3.3 介电损耗宏观与微观理论 .....   | 181        |
| 5.3.4 弛豫时间 .....  | 184        |
| 5.3.5 转动和振动态间的转换 .....  | 185        |
| 5.3.6 电场的热力学作用 .....  | 188        |
| 5.4 微波合成非热效应的实验分析 .....   | 191        |
| 5.4.1 微波合成 BaTiO <sub>3</sub> 的反应过程 .....   | 191        |
| 5.4.2 微波合成 SrTiO <sub>3</sub> 的反应过程 .....   | 196        |
| 参考文献 .....  | 201        |
| <b>第六章 无机材料的微波固相合成及其结构与性能 .....</b>   | <b>203</b> |
| 6.1 微波场中钙钛矿型氧化物的合成与特性 .....   | 203        |
| 6.1.1 BaTiO <sub>3</sub> 的微波加热合成及产物的结构 .....  | 203        |
| 6.1.2 微波加热合成 SrTiO <sub>3</sub> 及产物的性质 .....  | 208        |
| 6.1.3 微波合成与烧结 Aurivillius 化合物 Bi <sub>4</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>12</sub> 的结构与性能 .....                | 214        |
| 6.1.4 微波合成超导和巨磁阻材料 .....  | 221        |
| 6.2 锂离子电池电极材料的微波合成与性能 .....   | 228        |
| 6.3 微波场中纳米结构的形成与表征 .....  | 243        |
| 6.4 毫米波场中材料的合成与结构 .....   | 249        |
| 6.4.1 尖晶石 LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 正极材料的毫米波合成 .....   | 249        |
| 6.4.2 毫米波场促进晶粒生长 .....  | 251        |
| 6.4.3 方锰铁矿结构在毫米波场中的形成 .....   | 253        |
| 6.4.4 Ba <sub>5</sub> Li <sub>x</sub> Ti <sub>x</sub> Nb <sub>10-x</sub> O <sub>30</sub> 的毫米波合成及其机理 ..... | 256        |
| 参考文献 .....  | 264        |



# 第一章 绪 论

无机固体材料的制备是材料化学的主要研究领域之一,探索新的合成方法更是该领域研究的热点<sup>[1,2]</sup>,其目的是期望获得新的材料、材料的新性能,合成方法能够在时间上更快、能源上节省,最终获得纯度高的产物并尽量避免在反应过程中形成多种副产物。固相化学合成方法和技术近年来在不断地发展与更新,常见的方法包括<sup>[3~5]</sup>固相反应合成、溶胶-凝胶法、微波加热合成等。微波场中化学合成无机材料是一种新的材料合成方法<sup>[6~12]</sup>。微波场中的化学合成普遍的特点是合成时间短、方法简单、节省能源,能用于很多无机材料的制备。此外,其也可用于有机化学、无机化学、组合化学等领域<sup>[13,14]</sup>。

## 1.1 微波与微波加热

### 1.1.1 微波

微波是介于无线电波与红外线之间波段的电磁波,波长为  $1\text{m} \sim 1\text{mm}$ ,频率范围为  $300\text{MHz} \sim 300\text{GHz}$ ,由于微波的频率很高,所以也叫做超高频电磁波。微波具有波长短、频率高、穿透能力强、量子特性明显等特点,与其他可见光一样(除激光外),微波是极化和相干波,遵循光的定律,它与物质的相互作用根据物质的性质不同,可以被透过、吸收或反射(图 1-1)。

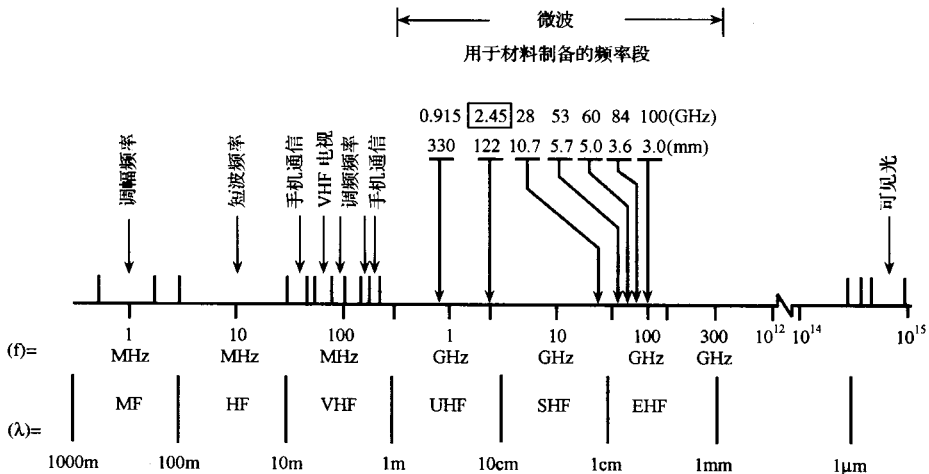


图 1-1 电磁波的频谱

因为微波应用极为广泛,微波雷达设备一般都是在微波频段的短波范围,即  $0.01 \sim 0.25\text{m}$ ,同时微波频段的大部分频率范围都适用于微波通信,特别是通信领域,这些是微波的主要应用领域。将微波应用于物质的加热相对应用于通信是较晚的,为了避免与微波通信的相互干扰,国际无线电管理委员会对频率的划分作了具体规定,工业用和家用微波

加热设备的频率(波长)无论是在国内还是在国际上设定的,在多数国家是(2.450±0.050)GHz(也可应用其他的一些频率),划分给工业、科学和医学的常用频率为433MHz、915MHz、2450MHz、5800MHz,通常与通信频率分开使用。目前,国内用于工业加热的常用频率为915MHz和2450MHz<sup>[15~21]</sup>,表1-1所列是世界一些国家与地区微波加热中采用的部分频段。

表 1-1 微波加热中采用的部分频段

| 频率/GHz | 公差/(±MHz) | 允许使用的国家和地区              |
|--------|-----------|-------------------------|
| 0.434  | 0.2%      | 奥地利,荷兰,葡萄牙,德国,瑞典        |
| 0.896  | 10        | 英国                      |
| 0.915  | 13        | 南美洲,北美洲                 |
| 2.375  | 50        | 阿尔巴尼亚,保加利亚,罗马尼亚,捷克,斯洛伐克 |
| 2.450  | 50        | 全世界,除了使用2.375GHz的国家外    |
| 3.390  | 0.6%      | 荷兰                      |
| 5.800  | 5         | 世界范围                    |
| 6.780  | 0.6%      | 荷兰                      |
| 24.150 | 25        | 世界范围                    |
| 40.680 | 25        | 英国                      |

## 1.1.2 微波加热

### 1. 常规加热

常规加热(如火焰、热风、电热、蒸气等)就是利用热传导、对流、热辐射将热量首先传递给被加热物的表面,再通过热传导逐步使中心温度升高(即常称的外部加热)。它要使中心部位达到所需的温度,就需要一定的热传导时间,而对热传导率差的物体所需的时间就更长。

### 2. 微波加热

通常,一些介质材料由极性分子和非极性分子组成,在微波电磁场作用下,极性分子从原来的热运动状态转向依照电磁场的方向交变而排列取向,在这一微观过程中交变电磁场的能量转化为介质内的热能,使介质温度出现宏观上的升高,这就是对微波加热最通俗的解释。由此可见,微波加热是介质材料自身损耗电磁场能量而发热。对于金属材料,电磁场不能透入内部而被反射出来,金属材料不能吸收微波,对金属的微波加热需要采取特殊的手段。水是吸收微波最好的介质,所以凡含水的物质必定吸收微波。有一部分介质虽然是非极性分子组成,但也能在不同程度上吸收微波,其原理是微波加热属整体加热方式,电磁能直接作用于介质分子转换成热,且透射性能使介质内外同时受热,不需要热传导,而内部缺乏散热条件,造成内部温度高于外部的温度梯度分布,形成了水分的迁移蒸发速率。特别是对含水量在30%以下的食品,水分蒸发时间可数百倍地缩短,在短时间内达到均匀干燥。微波加热是完全不同于常规加热的一种加热方式(图1-2),在常温下,许

多无机化合物都和微波场有很强的相互作用,一些天然矿物和无机化合物在微波场中加热升温的速率列于表 1-2<sup>[22,23]</sup>。微波加热具有以下特点。

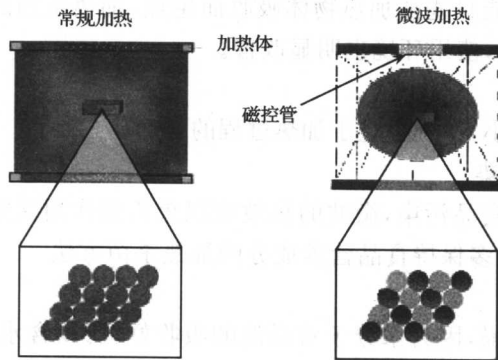


图 1-2 微波加热和常规加热方式的比较

表 1-2 元素、天然矿物和无机化合物在微波场中加热升温的速率

| 元素、无机化合物                                   | 时间/min | 温度/K | 元素、无机化合物                          | 时间/min | 温度/K |
|--|--------|------|-----------------------------------|--------|------|
| Al   | 6      | 850  | NiO                               | 6.25   | 1578 |
| C(非晶态, <1 $\mu$ m)                         | 1      | 1556 | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     | 11     | 987  |
| C(石墨, 200 目)                               | 6      | 1053 | WO <sub>3</sub>                   | 6      | 1543 |
| C(石墨, <1 $\mu$ m)                          | 1.75   | 1346 | Ag <sub>2</sub> S                 | 5.25   | 925  |
| Co   | 3      | 970  | Cu <sub>2</sub> S(chalcocite)     | 7      | 1019 |
| Fe   | 7      | 1041 | CuFeS <sub>2</sub> (chalcopyrite) | 1      | 1193 |
| Mo   | 4      | 933  | Fe <sub>1-x</sub> S(pyrrhotite)   | 1.75   | 1159 |
| V  | 1      | 830  | FeS <sub>2</sub> (pyrite)         | 6.75   | 1292 |
| W  | 6.25   | 963  | MoS <sub>2</sub>                  | 7      | 1379 |
| Zn   | 3      | 854  | PbS                               | 1.25   | 1297 |
| TiB <sub>2</sub>                           | 7      | 1116 | PbS(galena)                       | 7      | 956  |
| Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 3      | 1563 | CuBr                              | 11     | 995  |
| CuO  | 6.25   | 1285 | CuCl                              | 13     | 892  |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (magnetite) | 2.75   | 1531 | ZnBr <sub>2</sub>                 | 7      | 847  |
| MnO <sub>2</sub>                           | 6      | 1560 | ZnCl <sub>2</sub>                 | 7      | 882  |

### (1) 加热速度快

常规加热如火焰、热风、电热、蒸气等都是利用热传导的原理将热量从被加热物外部传入内部,逐步使物体中心温度升高,称之为外部加热。要使中心部位达到所需的温度,需要一定的时间,导热性较差的物体所需的时间就更长。微波加热是使被加热物本身成为发热体,称之为内部加热方式,不需要热传导的过程,内外同时加热,因此能在短时间内达到加热效果。

### (2) 均匀加热

常规加热为提高加热速率,就需要升高加热温度,容易产生外焦内生现象。微波加热

时,物体各部位通常都能均匀渗透电磁波,产生热量,因此均匀性大大改善。

### (3) 节能高效

在微波加热中微波能只能被加热物体吸收而生热,加热室内的空气与相应的容器都不会发热,所以热效率高,使用环境也明显改善。

### (4) 易于控制

微波加热的热惯性小,特别适宜于加热过程的自动化控制。

### (5) 低温杀菌、无污染

微波能自身不会对食品污染,微波的热效应双重杀菌作用又能在较低的温度下杀死细菌,提供了一种能够较多保持食品营养成分的加热杀菌方法。

### (6) 选择性加热

微波有利于物料干燥,因为水分子对微波的吸收好,所以含水量高的部位,吸收微波多于含水量较低的部位,这就是选择加热的特点。烘干木材、纸张等产品时,利用这一特点可以做到均匀加热和均匀干燥。值得注意的是,对于有些物质,当温度越高,吸收性越好,可能造成恶性循环,出现局部温度急剧上升造成过干,甚至炭化,对这类物质进行微波加热时,要注意制定合理的加热工艺。

### (7) 安全无害

在微波加热、干燥中,无废水、废气、废物产生,也无辐射遗留物存在,其微波泄漏也确保。

相对常规加热而言,微波加热是一种新技术,在过去的几十年里,最初主要用于食品、橡胶和塑料行业。随着人们不断深入的实践探索,微波加热技术的应用范围逐渐扩大,已广泛用于无机材料(陶瓷、玻璃-陶瓷、复合物、矿物)和有机材料(聚合物、橡胶、食品)。另外,微波还能推广应用于半导体的制备、金属铸造、沥青回收以及医药等领域。

微波辐射技术在食品萃取工业和化学工业上的发展可追溯到第二次世界大战中雷达的发明,似乎是雷达的魅力引发了人们对微波工业技术的更大兴趣,在 20 世纪 50 年代,利用微波加热食品在美国取得了微波应用的第一个专利权;在 60 年代,人们利用微波辐射膨化烟叶,并且成功地应用于工业化生产。从此微波在工业上的应用价值引起了人们的广泛关注,微波辐射技术涉及的领域逐渐扩展到冰冻食品解冻、食品杀菌、面粉食品干燥、干燥肉的温度和脂肪含量的测定、橡胶硬化处理、焦煤处理等;在 70 年代,美国 CEM 公司成功地研制出世界上第一台微波消解设备,由于微波消解可以将矿石等传统消解困难的样品快速消解,而且避免了易挥发物质的损失和环境污染,所以微波消解很快在欧美、日本、韩国等地区和国家受到普遍欢迎,1995 年 CEM 公司的 STAR 消解系统和 MES 系统进入中国市场,目前在我国海关和商检部门也有大量应用,但由于其昂贵的价格,普通分析部门应用较少。

微波技术应用于有机化合物萃取的第一篇文献发表于 1986 年,R. N. Gedye 等将样品放置于普通家用微波炉里通过选择功率挡、作用时间和溶剂类型,只需短短的几分钟就可萃取传统加热需要几个小时甚至十几个小时的目标物质<sup>[24]</sup>。微波辐射技术应用研究的前景再次激发了人们探索的兴趣。20 世纪 90 年代初,由加拿大环境保护部和加拿大 CWT-TRAN 公司共同开发了微波萃取系统(microwave assisted process,简称 MAP),现已广泛应用于香料、调味品、天然色素、中草药、化妆品和土壤分析等领域,并且于 1992 年开始陆续取得了美国、墨西哥、日本、西欧、韩国的专利许可,CWT-TRAN 公司分别于

1996年和1997年两次派专家来中国交流考察,并希望进入中国市场。

由于微波的频率与分子转动的频率相关联,所以微波能是一种由离子迁移和偶极子转动引起分子运动的非离子化辐射能。当它作用于分子上时,促进了分子的转动运动,分子若此时具有一定的极性,便在微波电磁场作用下产生瞬时极化,并以24.5亿次/s的速度做极性变换运动,从而产生键的振动、撕裂和粒子之间的相互摩擦、碰撞,促进分子活性部分(极性部分)更好地接触和反应,同时迅速生成大量的热能,促使细胞破裂,使细胞液溢出来并扩散到溶剂中。

传统热萃取是以热传导、热辐射等方式由外向里进行,微波萃取是通过偶极子旋转和离子传导两种方式里外同时加热。与传统热萃取相比,微波萃取具有以下特点:①质量高,可有效地保护食品中的功能成分;②产量大;③对萃取物具有高选择性;④省时(30s~10min);⑤溶剂用量少(可较常规方法少50%~90%);⑥能耗低。微波辐射技术在食品萃取工业和化学工业上的应用只有短短几年的时间,理论上还有待于进一步的研究。但研究结果表明该技术在未来的工业生产中具有广阔的应用前景。

在过去的15年间,应用微波能加热、烧结陶瓷已成为世界范围内的一个重要研究领域。许多实验事实表明<sup>[25]</sup>,利用微波能制备陶瓷材料是非常有效和可行的。当今陶瓷工业面临的主要问题是降低运转费用的同时提高生产率,虽然科学技术的发展已使人们在生产控制、材料处理等方面的水平得到了提高,但目前高能耗的基本工艺并没有改进。微波能在陶瓷工艺中的应用导致陶瓷工业中传统的干燥、煅烧、烧结基本工艺首次发生变化。实验结果表明,微波能应用于陶瓷工业可以增加产量、降低成本、方便控制以及提高产品质量。

## 1.2 微波场中固体材料的加热合成

人们已经了解在高频电磁场的作用下,物质可以被加热,这种热效应是源于带电粒子的电磁波的电场分量和物质的相互作用,其中存在两种主要的作用。如果带电粒子是自由地穿过材料(例如,电子在碳材料中),随着电场将有电流产生;如果带电粒子是约束在材料中的某一区域,电磁波的电场分量将使它们向相反的方向运动,从而产生相反的力平衡电场。必须指出的是,微波加热和微波光谱是两个不同的概念,后者是一种量子效应,是指光子从一个能级激发到另外一个能级。微波吸收是和频率密切相关的,而和光子的吸收无关。尽管化学反应是在很高的频率进行,但是仍然是用经典力学讨论问题。

材料的微波合成技术(简称微波合成)是一种材料合成新技术,是通过将所选择的合适原料置于微波场中,混合原料吸收微波能并转化为热能,整体同时均匀升温至某一温度,并在微波场下进行固相合成反应,获得所需要的产物——无机材料。微波合成技术的最初阶段主要用于合成聚合物,处理溶液样品。直到1989年,Baghurst和Mingos用微波合成制备了混合金属氧化物( $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ )<sup>[26]</sup>时,人们才开始将微波介电加热应用到固态氧化物和硫化物的合成上来。近十多年来,科学工作者开展了大量的固体材料微波合成的实验工作,由表1-3可以看出,采用微波合成无机材料所需要的时间比采用常规合成所需要的时间大大缩短<sup>[27]</sup>。

表 1-3 微波合成无机材料所需时间

| 产物   | 原料  | 微波合成/min | 常规合成/h |
|--|---|----------|--------|
| KVO <sub>3</sub>                                       | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>          | 7        | 12     |
| CuFe <sub>2</sub>                                      | CuO, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 30       | 23     |
| BaWO <sub>4</sub>                                      | BaO, WO <sub>3</sub>  | 30       | 2      |
| La <sub>1.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> CuO <sub>4</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SrCO <sub>3</sub> , CuO                | 35       | 12     |
| YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>      | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , CuO | 70       | 24     |

Steven J. Rothman<sup>[28]</sup>通过实验发现,在 ZnO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系统中,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 在微波场中的形成非常迅速,800℃时微波加热条件下形成的 ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 比常规加热方式时形成的多得多。J. P. Cheng<sup>[29]</sup>等在 2.45GHz 频率微波炉中于 750℃保温 10min 即合成了 (Pb<sub>2</sub>Ba<sub>1-x</sub>)TiO<sub>3</sub>,合成温度低、时间短,常规法需要在 850℃保温 2h,实验结果表明微波合成能有效地减少 PbO 的损失,保证化学计量比,减轻环境污染。I. Ahmad 等<sup>[30]</sup>分别以 CuO、Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为原料,在微波场中合成了 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>超导材料。他们发现由于反应时间比常规法短得多,所以不需要在氧气中缓慢冷却即可获得正交晶系的超导相,超导温度为 96.5K,高于常规法获得的 YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>的超导温度(90K),而且抗磁性强;其他性能和常规法合成的一样。通过 SEM 研究,还发现用常规方法合成然后经过微波热处理的样品晶粒细小,气孔率低。D. L. Green<sup>[31]</sup>将微波应用于金属键化合物的合成,在 2.45GHz 及 325W 条件下,15min 即获得了 75%产量的乙酸钼[MO<sub>2</sub>(乙酸)<sub>2</sub>],而常规方法需要 12~48h。

假设材料在相应的微波频率下(2.45GHz)存在微波吸收,它和微波反应器可以有耦合作用,偶极矩的弛豫时间是受温度影响的,材料的微波吸收是通过和弛豫频率相匹配进行优化实现的,这种吸收可以通过调节温度和反应器的频率实现,材料的电介质最大的损耗频率比反应器的频率要大,图 1-3 是少数陶瓷体系在单模腔体中加温的升温曲线<sup>[32]</sup>。

两类微波相互作用可以使能量耗散很快,一种是弱键结合的激发,如硫化物中的第二种键或者石墨中的层间键,微波频率可以响应材料的激发能,激发材料的转动模式,他们是态-态激发,在共振时候发生能量吸收,通过内振动模式耦合的激发,吸收的能量可以全部转化成为热能,弱键的激发也是属于态-态跃迁的范围。因此,只有微波有很小的穿透,

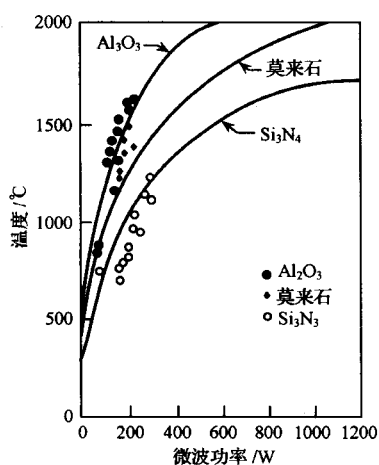


图 1-3 在单模腔微波场中三种不同陶瓷的静态温度和功率的关系曲线(实线为计算曲线)

在大的金属和金属膜,在微波的腔体中电场强度有很大的梯度变化,可以导致电场的放电。另外,在金属粉末中,由于边界旋流和局部的等离子效应,没有这样的放电发生,可以很快加温,升温速率达到 100K/s。旋流现象发生在微波中的交变磁场,通过磁场效应的微波耦合还有其他的一些表现,包括:磁滞现象,磁场中的维数共振,以及由于未配对电子的磁矩而发生的磁共振等。微波场中的介电加热因此有几种缘由,可以是通过吸收模式的共振,也可以是通过微波场和材料中的偶极矩之间的相位差而发生弛豫。材料的介电性质本身是和温度相关的,对不同的材料,和微波的耦合作用以及产生的温度分布是完全不同的。在图 1-4 中给出了三种氧化物在微波场中的加热情况,SiO<sub>2</sub> 的介电常数和介电损耗表明没有大的介电耗散,尽管在微波场

中很长时间也没有升到很高的温度, NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在微波场中尽管时间很短, 温度很快升高, 这是因为 NiO 有高的介电系数导致温度是指数上升, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是高温段有大的介电系数, 在一段时间以后忽然升温, 时间和温度曲线的斜率很大, 称为热失控 (thermal runaways)。需要指出的是, 温度的分布是和微波的功率密切相关的, 开始热失控处的温度称为 T<sub>c</sub>。

对于许多材料, 微波的穿透深度都比较大, 如果样品不是很大, 微波在材料的内部能量的耗散相对比较均匀, 这也是微波加热一个比较重要的特征, 称为体加热 (volumetric heating)。

简单、直观的例子是应用元素制备 β-SiC<sup>[33]</sup>, SiC 是用量大的陶瓷, 被广泛应用在工业用途中。它的制备过程简单: 用 Si 和 C (木炭, charcoal) 在微波场中加热合成, 在家用微波炉中加热 4~10min, 功率为 1kW, 频率是 2.45GHz, 将热电偶插在反应混合物的中间测量反应温度。混合物在微波场加热的升温曲线见图 1-5(a)。由图 1-5(a) 可以看出, 获得的最高温度与设定的功率密切相关, 且在 2min 内就达到最高温度。反应产物的 XRD 分析图谱见图 1-5(b), 研究结果表明, 内部的气氛对产物的纯度有一定的影响。在空气中, 有 15% SiO<sub>2</sub> 产物形成, 同时在一层碘的气氛周围形成单相 β-SiC, 整个反应在 10min 内就可以完成。

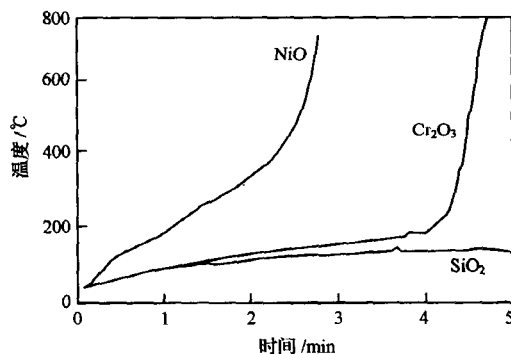


图 1-4 SiO<sub>2</sub>、NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的微波加热  
SiO<sub>2</sub> 的介电常数低, 不加热;  
NiO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和微波场有很好的耦合, 加热快;  
Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的介电常数在高温巨增加, 存在热失控现象

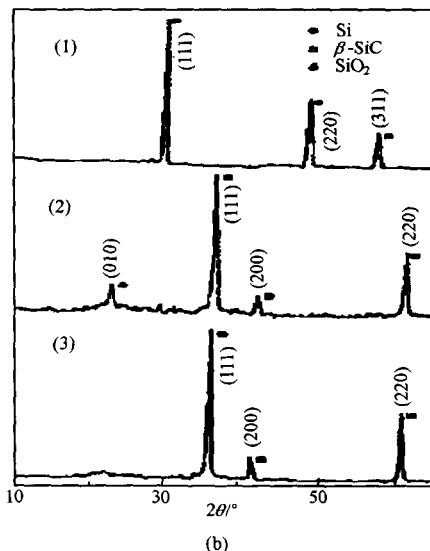
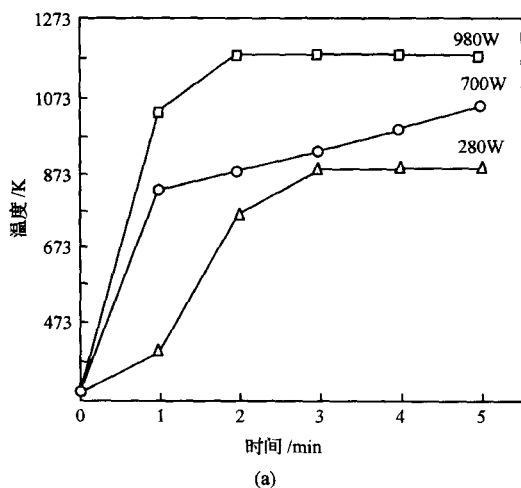


图 1-5 Si 与 C 反应制取 SiC 的时间-温度图(a)和 XRD 图谱(b)

在反应中的最高温度是和微波的功率相关的, 即使是在最大功率下, 反应的温度也是 1200K 左右, 低于常规合成反应的温度

实验结果表明,在微波合成中 Si+C 的反应温度低于 1250K,在常规的固相合成中温度高于 1673K。也就是说,Si 在反应的过程中不像常规固相合成那样首先出现液相。同时,还发现在常温下 Si 是不吸收微波的,因此合成体系的升温主要是碳吸收微波实现的。因为合成反应  $\text{Si}+\text{C} \rightarrow \text{SiC}$  是放热反应( $\Delta G^{\circ}_{298\text{K}} = -16\text{kcal/mol}$ ),因此一旦反应发生其反应速率很大,同时还发现反应产物可以在任何形成热点的地方生成。多余的碳即使在 700℃ 也很容易被烧掉。产物为纯度高、结晶度好的单相  $\beta\text{-SiC}$ 。

应用微波合成方法制备重要的硫化物、碲化物、硒化物,包括: PbSe、PbTe、ZnS、ZnSe、Ag<sub>2</sub>S、ZnTe 等<sup>[34,35]</sup>,金属含硫(碲、硒)的化合物的超细粉体按照一定的化学计量比密封在石英罐内(混合物的质量约 10g),然后置于家用微波炉中,于 800~950W,加热 5~10min 可以获得金属硫化物。反应物在反应过程中融化,且在反应的过程中伴随着放电现象发生。在微波加热停止后,冷却样品可以获得纯度高、结晶度好的样品,XRD 图谱见图 1-6。

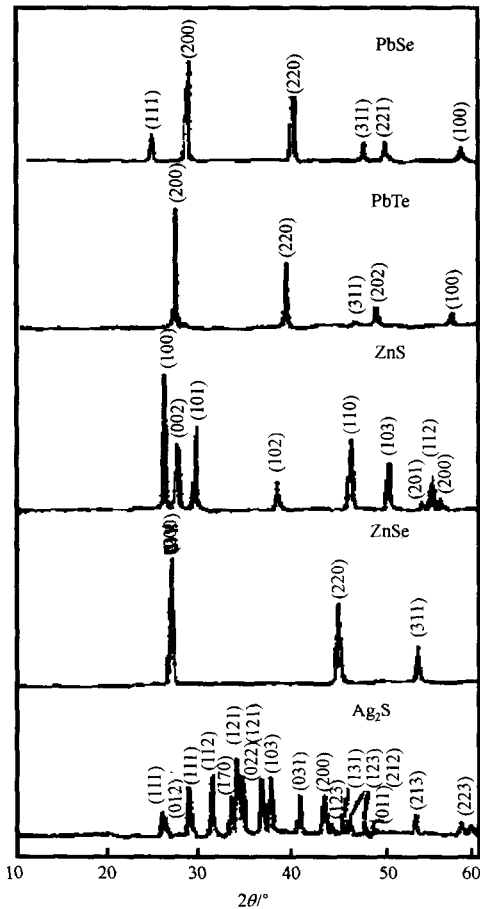


图 1-6 微波合成金属硫化物、碲化物、硒化物的 XRD 图谱

$\text{CuInS}_2$  是具有很高应用价值的化合物,将硫、铜及铟的粉末混合物密封于石英管中在微波场中进行合成<sup>[36]</sup>,在反应的开始时可以看见蓝色的放电,那是硫的等离子体。实验结果表明,在反应的第一个阶段,铜首先和硫反应生成硫化铜,反应释放的能量使得铟很快融化,进一步的反应是铟熔在硫化铜和硫中, $\text{CuInS}_2$  就在熔体中结晶出来。在一般的回转炉中,合成需要 48h;在微波场中,合成反应加快的原因是通过金属粉体形成旋流加热,反应热的释放使得反应速率提高。

$\text{MoSi}_2$  的熔点高、具有抗氧化性和金属的导电性<sup>[37-38]</sup>,用于抗高温材料和高温机械部件材料,是重要的工业硅酸盐材料,可采用钼和硅以及石墨的混合物在微波场中直接加热制备  $\text{MoSi}_2$  及碳化物如  $\text{TiC}$  和  $\text{Mo}_2\text{C}$ 。使用石墨是因为 Mo 粉末对微波没有很好的吸收性,而石墨有非常好的微波吸收性能,当 Mo 和 Si 的混合物在微波场中加热的时候,似乎没有反应发生,在混合物中添加一部分的石墨,Si 和 C 的化合反应趋势明显,在反应的过程中当然有少量



的 SiC 形成。当 Mo 和 Si 的粉末混合好(多次混合),在表面用非晶石墨覆盖,在家用微波炉中加热,Mo 和 Si 的反应很快完成  $\text{Mo} + 2\text{Si} \rightarrow \text{MoSi}_2$ ,形成的  $\text{MoSi}_2$ ,是烧结很好的小片。另外,碳化物的形成还是借助于反应热。

金属在空气的气氛下形成氧化物的趋势更大,因此像 SiC 的合成那样,在外面用一层碘保护它们确保获得高纯相。此外,采用微波合成方法制备了 SiC、TiC、NbC、和 TaC,反应的温度为 1773K,产物的形貌取决于碳的形成特征和氧化物的物理特征。像前面介绍的,上述反应是在很高的温度下( $>1200\text{K}$ )才能反应,微波与不同结构形式的碳耦合时差别很大,图 1-7 是不同结构形式的碳在微波场中的升温曲线,非晶碳在不到 2min 内可以达到 1500K,石墨碳只能到 1200K 并且不能进一步升温。因此, $\text{MoSi}_2$  在合成之前,需要非晶碳的吸波作用,在它最初作用的推动下,由于其化学反应是发热反应,可以使反应持续下去,TiSi<sub>2</sub> 和 CoSi<sub>2</sub> 都是这样,依靠非晶碳的吸波作用足以将反应维持下去,但是如果 WSi<sub>2</sub> 也是应用  $\text{MoSi}_2$  的反应模式,则需要更高的温度作为反应的激发才能使反应进行下去。同时,发现这些化合物相组成的纯度很高。微波和金属耦合作用的顺序是  $\text{Ti} > \text{Co} > \text{W} > \text{Mo}$ 。常规合成这些硅化合物,尤其是合成  $\text{MoSi}_2$  时,需要应用单调的、麻烦的、很贵的的方法,如高温真空融化和激光处理等。

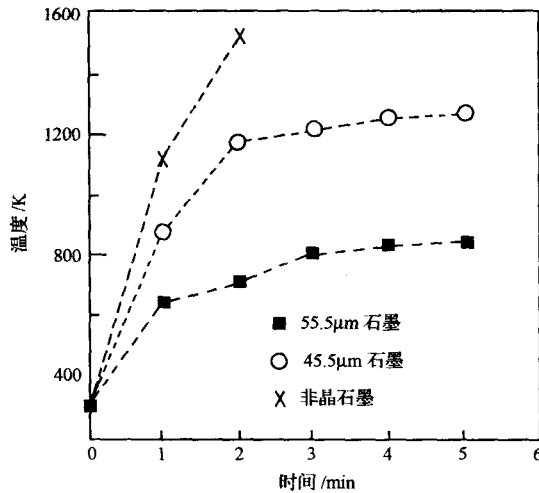


图 1-7 碳的不同结构形式在微波场中升温的曲线

可以采用微波直接合成简单化合物,如  $\text{BaWO}_4$ 、 $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{La}_2\text{CuO}_4$  和  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,通常的制备过程为:将相应化学计量比的氧化物的混合物置于微波场中加热 30min(加上退火的温度可能会更长些)即可获得所需产品。微波合成反应时间比常规合成要缩短很多。一些氧化物的微波合成所需时间列于表 1-4。例如,Pb-和 Bi-的制备,常规方法通常要在高温下保温 10h 以上,微波合成采用家用微波炉,于 900W,加热 15min,反应可以完成。在退火的过程中,在约 725K, $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  样品有  $\alpha$  相和  $\beta$  相的转变,不退火的样品只有很弱的转变,这表明不退火的产物是在亚稳态,这个态被认为是结构无序的态,无序是由于氧-铋和钒-氧取向的无序。