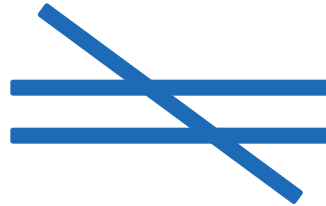




# 微波辅助合成



*Microwave*



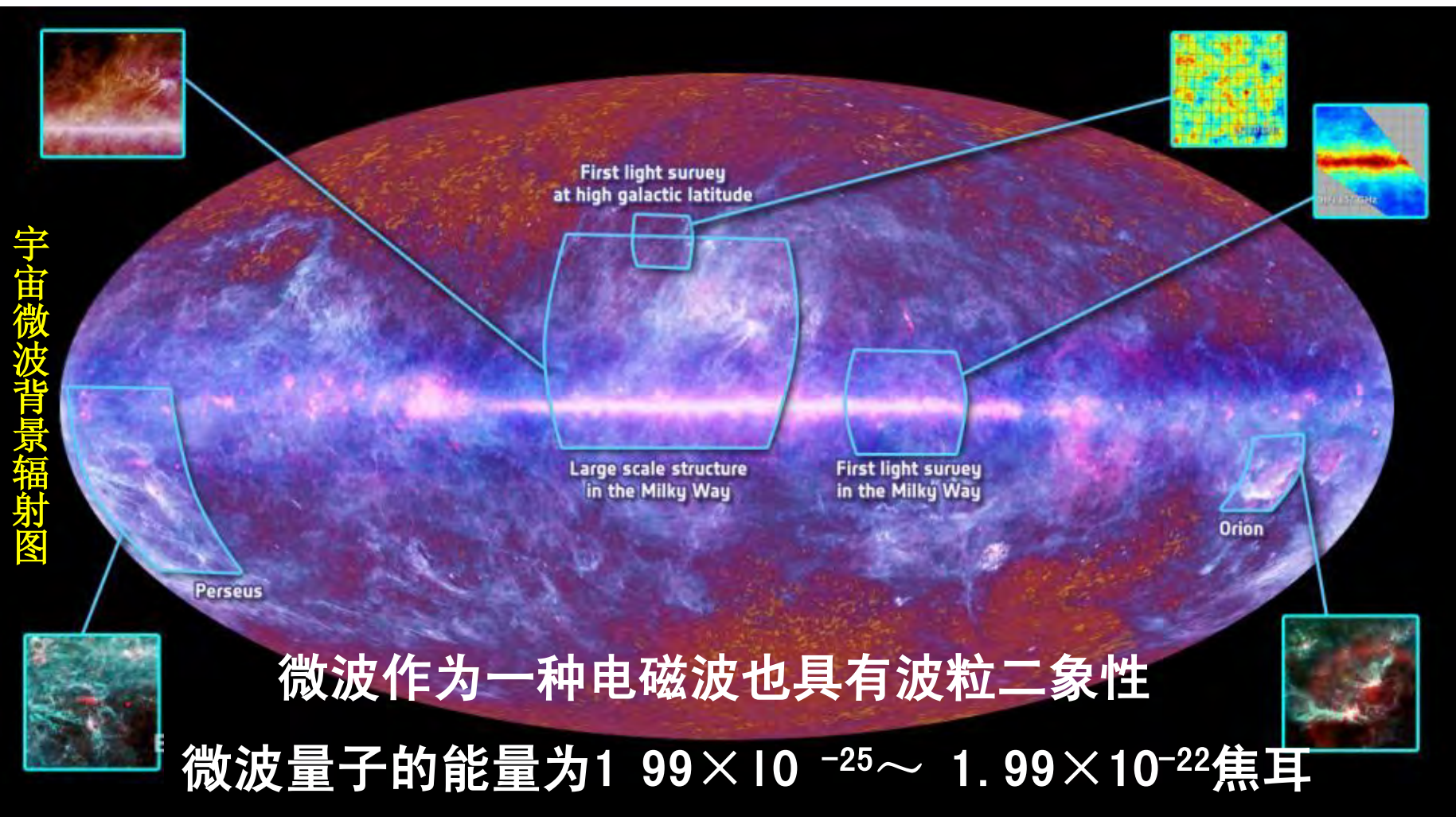


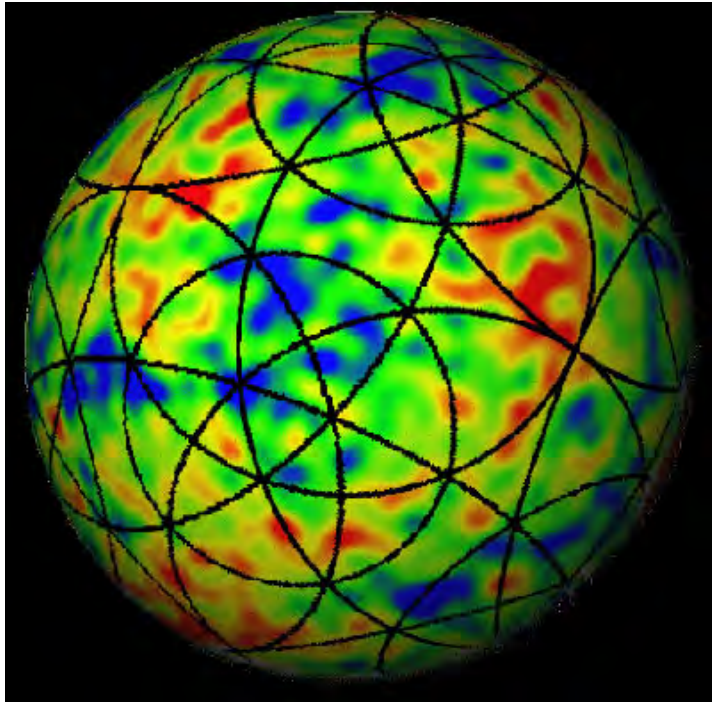
1. 微波的简单介绍
2. 微波加热的原理
3. 微波在无机合成中的应用
4. 微波辅助合成纳米材料
5. 微波合成仪器介绍



# 一、微波的简单介绍

**微波** 是指**波长1mm~1m(不含1m)**范围内的**电磁波**  
是分米波、厘米波、毫米波和亚毫米波的统称





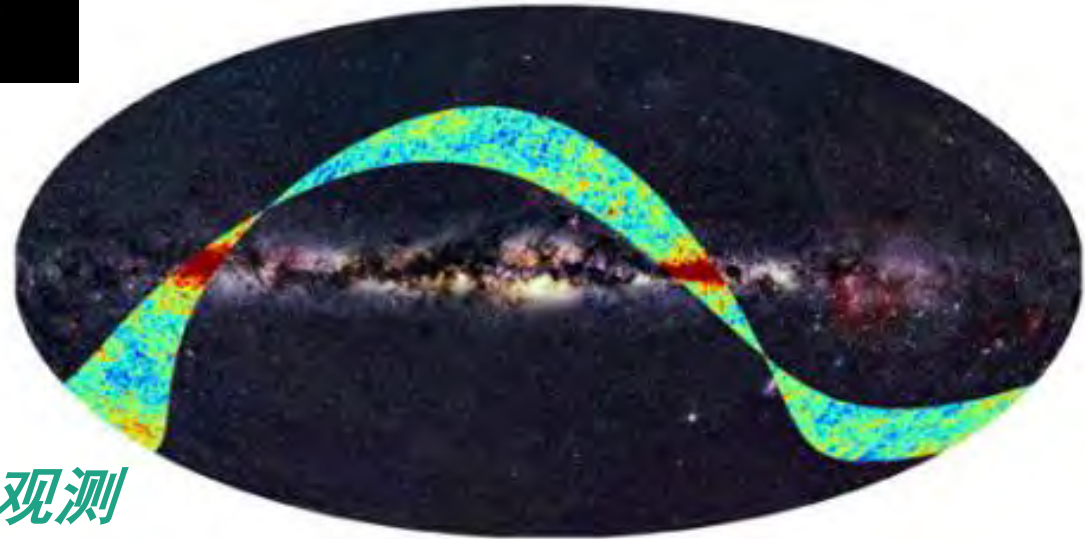
左图:

模拟的有限宇宙微波背景辐射图象

右图:

宇宙微波背景辐射图

-----  
09年欧洲航天局观测

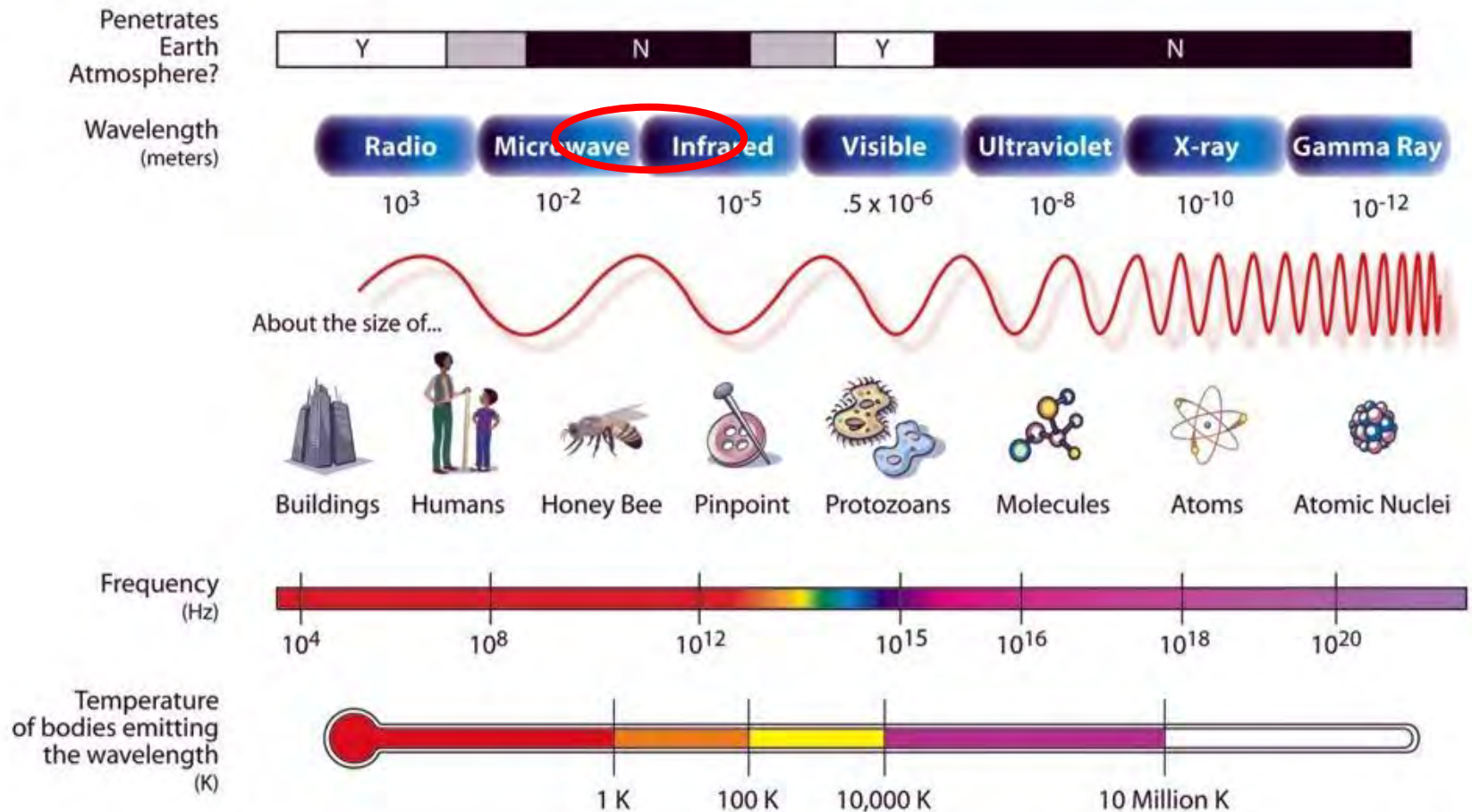






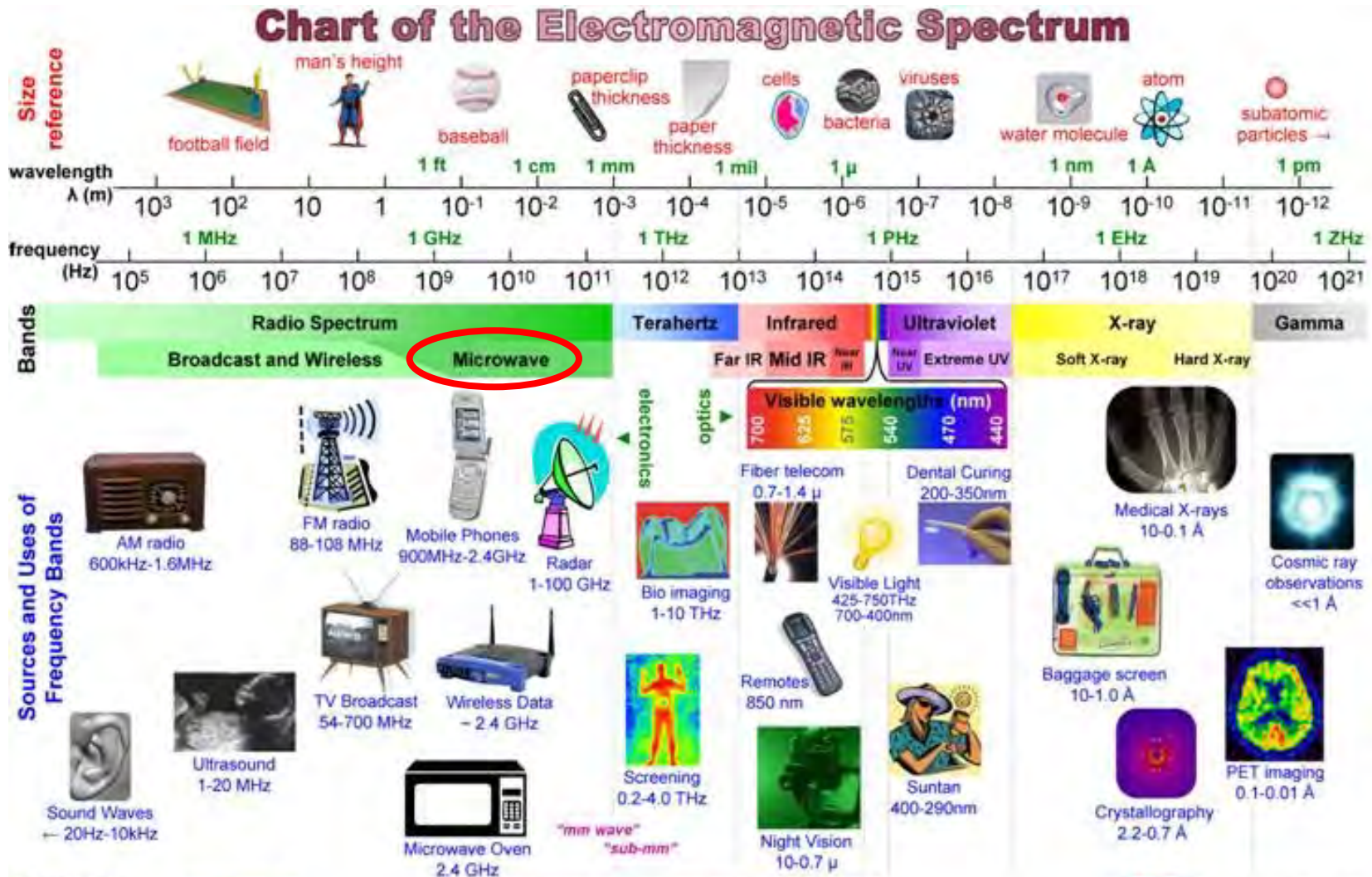
# 微波的频率范围是300 MHz~3000GHz

## THE ELECTROMAGNETIC SPECTRUM



微波频率比一般的无线电波频率高，通常也称为“超高频无线电波”

# 微波是无线电波中一个有限频带的简称





# 微波的规定使用

1~25cm波长范围用于雷达；

其它的波长范围用于无线电通讯；

为了不干扰上述这些用途，国际无线电通讯协会（CCIP）规定家用或工业用微波加热设备的微波频率是2450MHz（波长12.2cm）和915MHz（波长32.8cm）。

家用微波炉使用的  
频率都是2450MHz



915MHz的频率主  
要用于工业加热







# 微波的基本性质

## 微波性质

穿透

反射

吸收

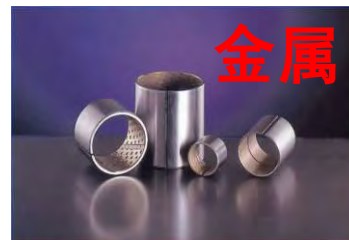
陶瓷

塑料

玻璃



金属



水和食物







# 微波的电子学和物理学性质

## 穿透性

微波比其它用于辐射加热的电磁波，如红外线、远红外线等波长更长，因此具有更好的穿透性。微波透入介质时，能与介质发生一定的相互作用。

## 选择性加热

物质吸收微波的能力，主要由其介质损耗因数来决定。介质损耗因数大的物质对微波的吸收能力就强，相反，介质损耗因数小的物质吸收微波的能力也弱。由于各物质的损耗因数存在差异，微波加热就表现出选择性加热的特点。物质不同，产生的热效果也不同。



# 微波的电子学和物理学性质

## 非电离性

微波的量子能量还不够大，不足以改变物质分子的内部结构或破坏分子之间的键。

## 似光性和似声性

微波波长很短，比地球上的一般物体尺寸相对要小得多，或在同一量级上。使得微波的特点与几何光学相似，即所谓的似光性。由于微波波长与物体（实验室中无线设备）的尺寸有相同的量级，使得微波的特点又与声波相似，即所谓的似声性。



# 微波的电子学和物理学性质

## 热惯性小

微波对介质材料是瞬时加热升温，升温速度快。另一方面，微波的输出功率随时可调，介质温升可无惰性的随之改变，不存在“余热”现象，极有利于自动控制和连续化生产的需要。

## 信息性

由于微波频率很高，所以在不大的相对带宽下，其可用的频带很宽，可达数百甚至上千兆赫兹。这是低频无线电波无法比拟的。这意味着微波的信息容量大，所以现代多路通信系统，包括卫星通信系统，几乎无例外都是工作在微波波段。



# 微波的应用



杀菌



天文

农业



应用

国防

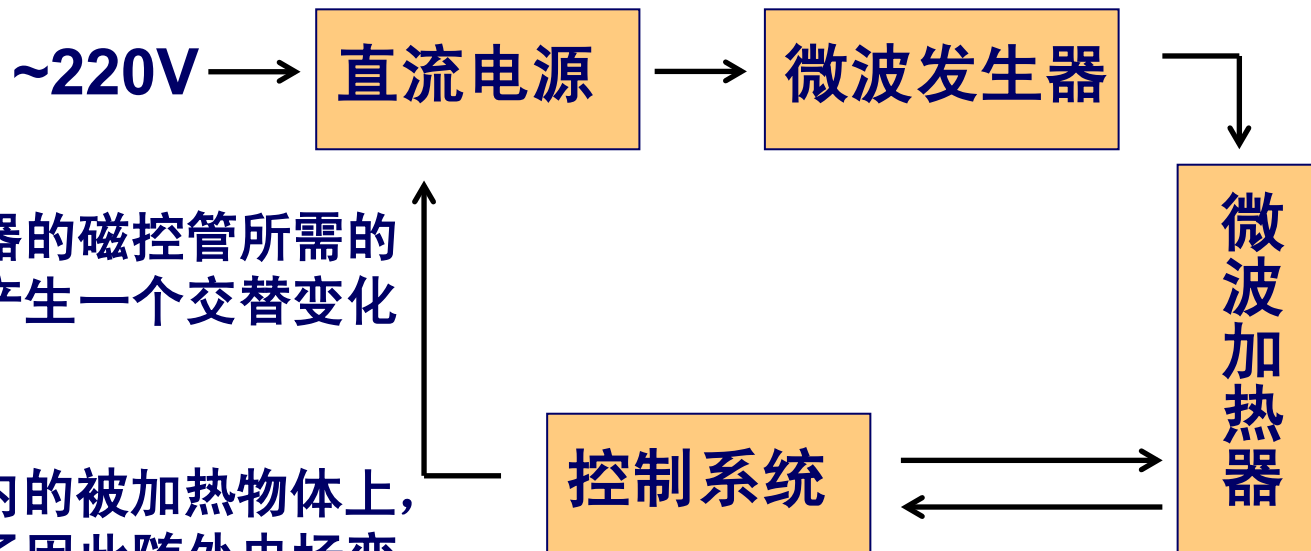
通讯







## 二、微波加热的原理



直流电源提供微波发生器的磁控管所需的直流功率，微波发生器产生一个交替变化的电场。

作用在处于微波加热器内的被加热物体上，被加热物体内的极性分子因此随外电场变化而摆动。

又因为分子本身的热运动和相邻分子之间的相互作用，使分子随电场变化而摆动的规则受到了阻碍和干扰，从而产生了类似于摩擦的效应，使一部分能量转化为分子杂乱运动的能量，使分子运动加剧，从而被加热物质温度迅速升高。

微波加热系统方框图



# 微波的介电加热效应

微波介电加热效应中，主要起作用的是偶极极化和界面极化。而介电损耗正切值( $\tan\delta=\epsilon''/\epsilon'$ )代表了一种物质把电磁能转变成热能的能力。

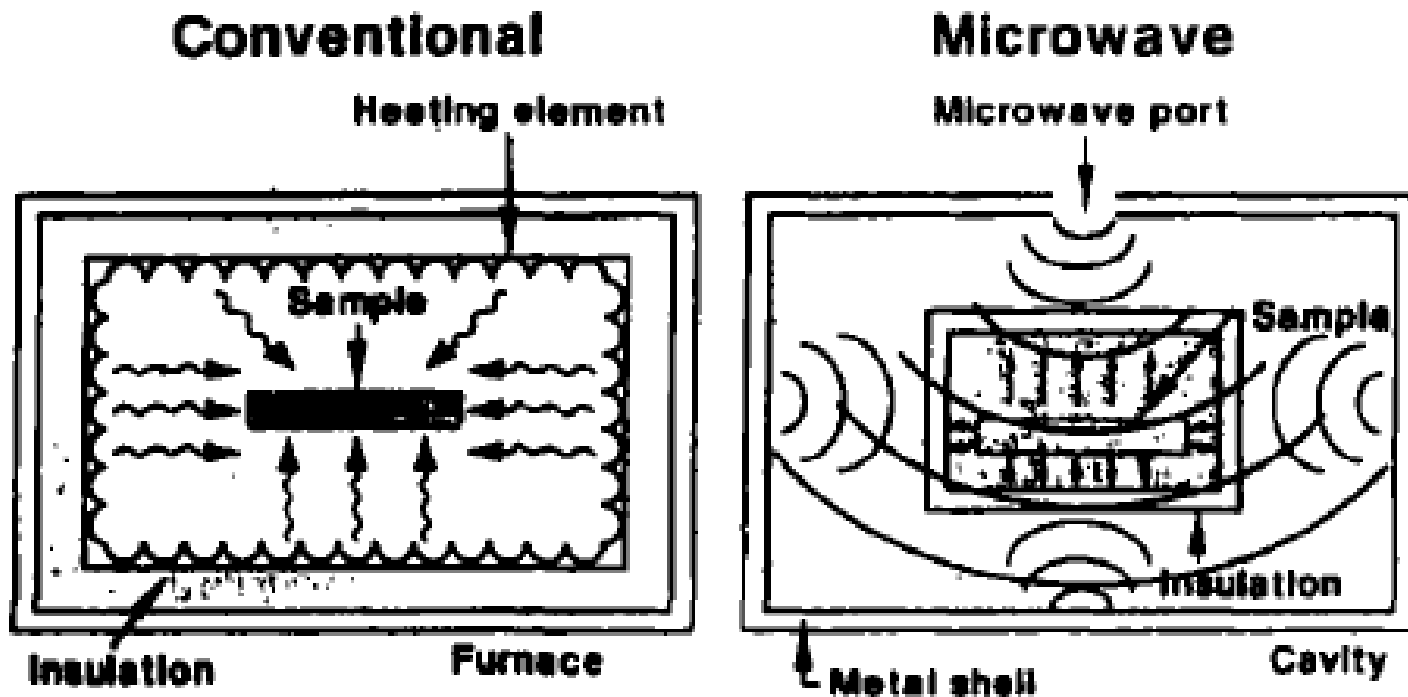
物质在微波场下所能吸收的功率以下式表示：

$$P = \frac{1}{1.8} f E^2 \epsilon_r \tan\delta \times 10^{-12} \quad (\text{W/cm}^3)$$



# 微波加热与传统加热的比较

与传统加热方法不同，在微波加热过程中，热从材料内部产生而不是从外部热源吸收。所以被加热物质的温度梯度和热流与传统加热方法中的相反，因此，被加热物体不受大小及形状的限制，大小工件都能被加热。



传统炉和微波反应炉中加热模式比较



# 微波加热与传统加热的比较

50mL溶剂在500W微波功率，2450MHz频率下作用1min的升温情况（所有实验在室温下进行）

溶剂	升温/℃	Bp/℃	溶剂	升温/℃	Bp/℃
水	81	100	乙酸	110	119
甲醇	65	65	乙酸乙酯	73	77
乙醇	78	78	氯仿	49	61
正丙醇	97	97	丙酮	56	56
正丁醇	109	117	DMF	131	153
正戊醇	126	137	乙醚	32	35
正己醇	92	158	正己烷	25	68
1-氯丁烷	76	78	正庚烷	26	98
1-溴丁烷	95	101	CCl <sub>4</sub>	28	77





# 适合微波加热的溶剂

上述实验表明极性分子溶剂吸收微波能而被快速加热，而非极性分子溶剂几乎不吸收微波能，升温很小。

水、醇类、羧酸类等极性溶剂可以在微波作用下被迅速加热，有些已达到沸腾。

而非极性溶剂几乎不升温。有些固体物质能强烈吸收微波能而迅速被加热升温，而有些物质几乎不吸收微波能，升温幅度很小，微波加热大体上可认为是介电加热效应。



# 怎样选择合适的溶剂

只有极性物质能吸收微波，非极性物质不能吸收微波。

一般介电常数 $\epsilon > 15$ 者，我们称之为极性溶剂。

在进行实验时，务必确保反应的试剂中含有极性物质。而介电常数 $\epsilon < 15$ 者绝不能单独作为反应样品进行微波加热，否则会造成磁控管打火，烧坏仪器。

如果实验中所用试剂为非极性时，在不影响实验的情况下，应该混合加入极性溶剂或者极性物质以利反应进行，如：碳化硅



# 常用有机溶剂的极性性质

## 部分常用有机溶剂的极性表

溶剂	介电常数( $\epsilon$ )	溶剂	介电常数( $\epsilon$ )
苯	2.30	乙二胺	16.00
二硫化碳	2.60	异丙醇	18.70
呋喃	3.00	乙醇	20.30
乙醚	4.33	丙酮	20.70
氯仿	4.81	丁晴	20.70
乙酸乙酯	6.02	甲醇	32.70
乙酸	6.15	乙二醇	37.00
四氢呋喃	7.58	N, N-二甲基乙酰胺	37.80
吡啶	12.50	二甲基亚砷	46.70
苯甲醛	13.00	甲酸	58.00
环氧乙烷	14.00	水	80.40



# 微波加热固体物质产生的温度变化情况

物质	A 升温/℃	微波作用时间 min	溶剂	B 升温/℃	微波作用时间 min
Al	577	6	CaO	83	30
C	1283	1	CeO <sub>2</sub>	99	30
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1290	3	CuO	701	0.5
CuCl	619	13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88	30
FeCl <sub>3</sub>	41	4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	510	2
MnCl <sub>2</sub>	53	1.75	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	107	30
NaCl	83	7	MnO <sub>2</sub>	321	30
Ni	384	1	PbO <sub>2</sub>	182	7
NiO	1305	6.25	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	122	30
SbCl <sub>3</sub>	224	1.75	SnO	102	30
SnCl <sub>2</sub>	476	2	TiO <sub>2</sub>	122	30
SnCl <sub>4</sub>	49	8	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	701	9
ZnCl <sub>2</sub>	609	7	WO <sub>3</sub>	532	0.5

注：A列是在1kW微波炉（2450MHz）中，用25g样品，并放入1000mL水以吸收过剩微波能  
B列是在500W微波炉中，用5-6g样品。所有实验均在室温下进行





# 选择合适的加热材料

根据材料对微波的反射和吸收的情况不同可将其分成四种情况，即良导体、绝缘体、微波介质和磁性化合物四种材料。

**1. 良导体**            金属为良导体，它们能反射微波，因此可用做微波屏蔽，也可以用于传播微波的能量，常见的波导管一般由黄铜或铝制成。

**2. 绝缘体**            可被微波穿透，正常时它所吸收的微波功率极小，可忽略不计。玻璃、云母和部分陶瓷属于此类。

**3. 微波介质**            性能介于金属和绝缘体之间，能不同程度吸收微波能而被加热，特别是含水和脂肪的物质，吸能升温效果明显。

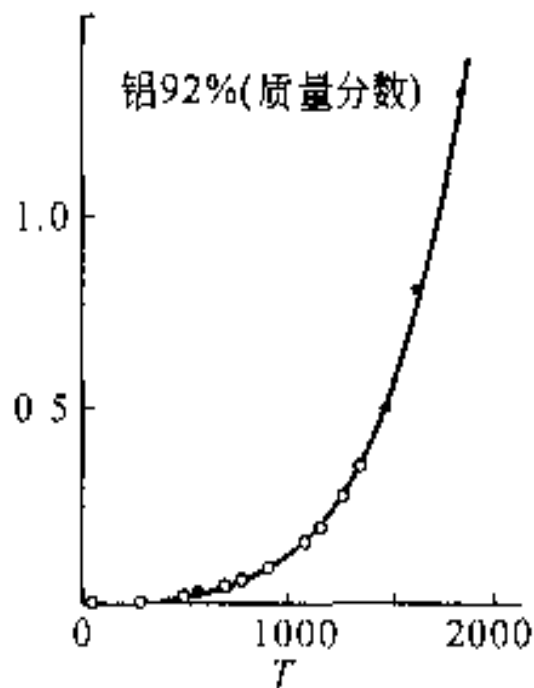
**4. 磁性化合物**            一般类似于介质，对微波产生反射、穿透和吸收的效果。



# 影响材料吸收微波的因素

材料的介电损耗越大越容易加热，但是许多材料的介电损耗是随温度变化的。

右图是氧化铝在微波加热时的介电损耗率的变化情况，图上反映出在 $600^{\circ}\text{C}$ 开始急速增加，在 $1800^{\circ}\text{C}$ 附近达到室温时的100倍以上，这暗示着微波加热有一定“起动温度”，达到这一温度以上，材料对微波能的吸收迅速增加。这也就是为什么许多在室温和低温下不能被微波加热的材料，在高温下可显著吸收微波而升温的原因。



氧化铝陶瓷的微波吸收能力随温度的变化



# 影响材料吸收微波的因素

影响微波加热效果的因素首先是微波加热装置的输出功率和耦合功率，其次是材料的内部本征状态。

微波加热所用的频率一般被限定为915MHz和2450MHz，微波装置的输出功率一般为500~5000W，单模腔体的微波能量比较集中，输出功率在1000W左右，对于多模腔的加热装置，微波能量在较大范围内均匀分布，因而则需要更高的功率。

在指定的加热装置上，材料的微波吸收能力与材料的介电常数和介电损耗有关，真空的介电常数为1，水的介电常数大约为80，而多数陶瓷材料的室温介电损耗一般比较小，所以对无机陶瓷材料的加热，一般要采用比家用微波炉功率更大的微波源。



# 微波加热合成的应用

微波加热具有快速、均质与选择性的特点，已被广泛应用于各种材料的合成、加工的应用中。

通过设计殊的微波吸收材料与微波场的分布，可以达成特定区域的材料加工效果，如粉体表面改性、高致密性成膜、异质材料间的结合等。

微波对化学反应过程的催化效果，可以使反应物有更高的反应速率，产物在微波作用下有更好的结晶性。





# 微波加热合成的应用

微波的高穿透性与特定材料作用性，使原不易制作的材料，如良好结晶与分散性的纳米粉体粒子可经由材料合成设计与微波场作用来获得，微波能量的作用提供了纳米材料新结构的合成方法。

微波在材料处理领域也应用广泛，微波场的高穿透性提供了材料均质加热的可行性，具有对特定区域瞬间加温的作用，增加材料热处理的自由度，瞬间高温作用同时提供传统加温制程无法制作的材料特性，使微波场在材料改性与加工技术产生新的应用。

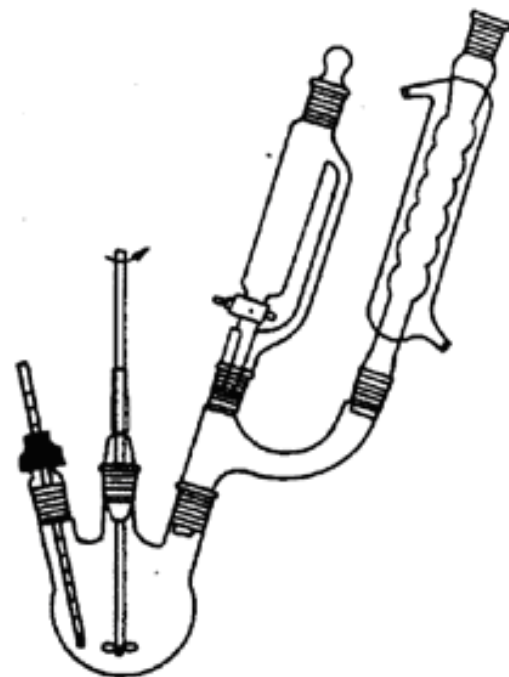


## 三、微波在无机合成中的应用

### 微波合成的发现

1986 年Lauventian 大学化学教授Gedye 及其同事发现在微波中进行的4- 氰基酚盐与苯甲基氯的反应比传统加热回流要快240 倍, 这一发现引起人们对微波加速有机反应这一问题的广泛注意。

之后的20多年间, 大量的实验研究表明, 借助微波技术进行化学反应, 反应速度较传统的加热方法快数十倍甚至上千倍, 且具有**操作简便、产率高及产品易纯化、安全卫生**等特点, 因此, 微波合成反应发展迅速。





# 微波合成的特点及优点

- (1) **加热速度快**。由于微波能够深入物质的内部，而不是依靠物质本身的热传导，因此只需要常规方法十分之一到百分之一的的时间就可完成整个加热过程。
- (2) **选择性加热**。不同性质的物料对微波的吸收损耗不同，即选择性加热的特点，这对干燥过程有利。例如，水分子对微波的吸收损耗最大，所以含水量高的部位，吸收微波功率多于含水量较低的部位，从而干燥速率趋一致。
- (3) 微波对介质材料是**瞬时加热升温**，升温速度快。另一方面，微波的输出功率随时可调，介质温升可无惰性的随之改变，不存在“余热”现象，



# 微波合成的特点及优点

(4) **热能利用率高**，节省能源，无公害，有利于改善劳动条件和劳动环境。

(5) **反应灵敏**。常规的加热方法不论是电热、蒸汽、热空气等，要达到一定的温度都需要一段时间，而利用微波加热，调整微波输出功率，物质加热情况立即无惰性地随着改变，这样便于自动化控制。

(6) **产品质量高**。微波加热温度均匀，表里一致，对于外形复杂的物体，其加热均匀性也比其它加热方法好。对于有的物质还可以产生一些有利的物理或化学作用。

(7) **改进合成材料的结构与性能**。





# 微波固相反应

无机固体物质制备中，目前使用方法有：

陶瓷法，高压法，水热法，sol-gel法，电弧法，熔渣法和CVD法等。

这些方法中，有的需要高温或高压；有的难以得到均匀的产物；有的制备装置过于复杂，昂贵，反应条件苛刻，反应周期太长。

微波能直接穿透样品，里外同时加热，不需传热过程，瞬时可达所需温度；

微波加热的热能利用率很高(能达50%-70%)，节约能源，调节微波输出功率，可调节样品的加热，便于进行自动控制和连续操作；

微波加热在短时间内将能量转移给样品，使样品本身发热，微波设备不辐射能量，可避免环境高温，改善工作环境；



# 微波烧结

微波烧结模式与常规烧结相比，具备如下特点：

- （1）利用材料介电损耗发热，只有试件处于高温炉而炉体为冷态，即不需要元件也不需要加热材料，结构简单，制造维修方便。
- （2）快速加热烧结，如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷可在15分钟内烧结致密。
- （3）体积性加热，温场均匀，不存在热应力，有利于复杂形状大部件烧结。
- （4）高效节能，微波烧结热效率可达80%以上。
- （5）无热源污染，有利于制备高纯陶瓷。
- （6）可改进材料的微观结构和宏观性能，获得细晶高韧的结构陶瓷材料。



# 微波烧结的应用

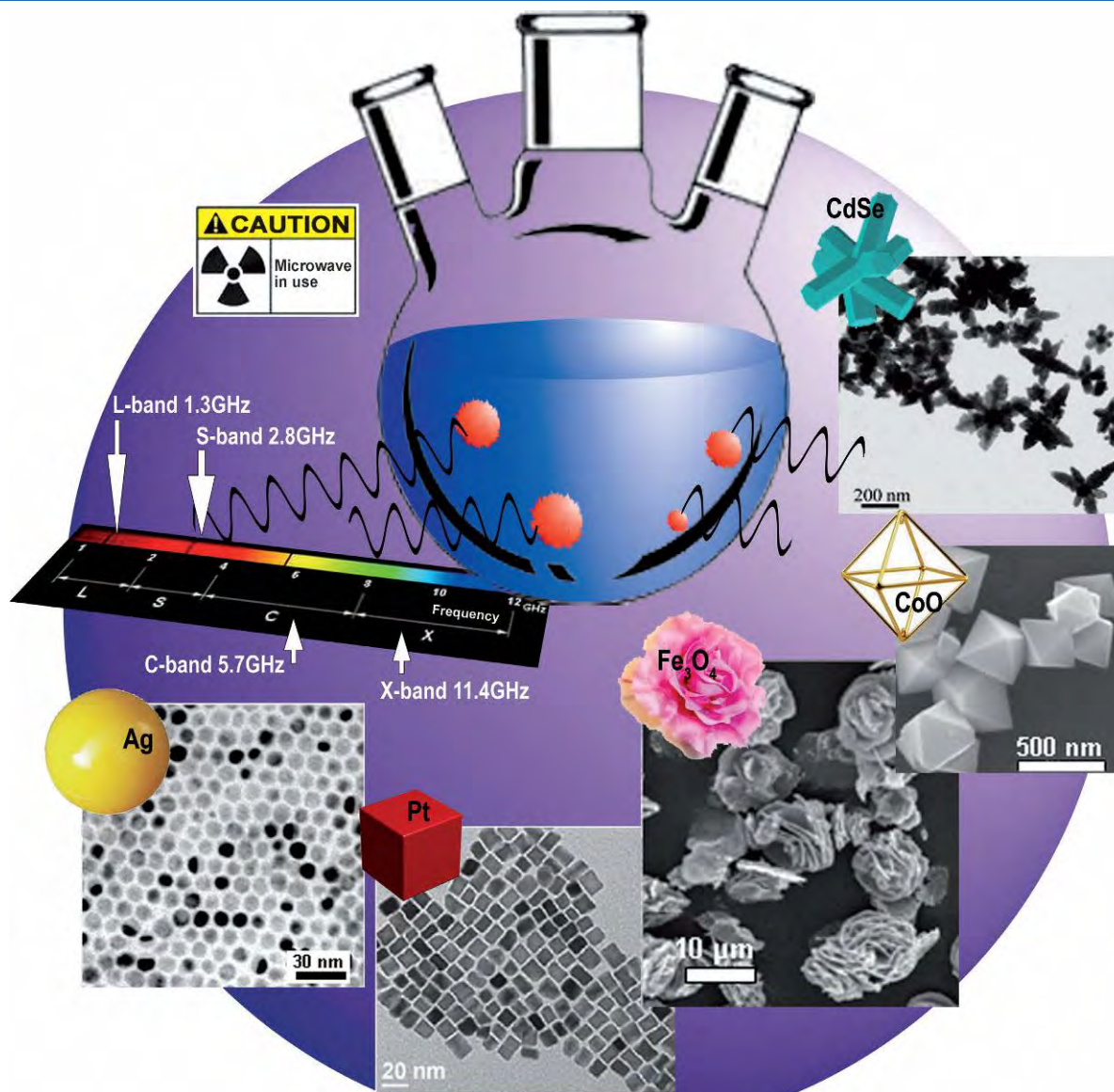
微波烧结不仅可适用于结构陶瓷（如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、ZTA、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{AlN}$ 和BC等），电子陶瓷（ $\text{BaTiO}_3$ ）和超导材料的制备，而且也可用于金刚石薄膜沉积和光导纤维棒的气相沉积。微波烧结可降低烧结温度，缩短烧结时间，在性能上也与传统方法制备的样品相比有很大区别，可以形成致密均匀的陶瓷制品。此外，导电金属中加入一定量的陶瓷介质颗粒后，也可用微波加热烧结，也可以对不同性能的陶瓷用微波将其烧结在一起。

继陶瓷烧结及陶瓷结合之后，利用微波合成陶瓷材料粉料的研究也在增多，利用氧化物加热反应，在微波场中分别合成了 $\text{SiC}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{NbC}$ 、 $\text{TaC}$ 等超硬材料，而只要15min。

材料的合成过程，使用微波加热，可以使化学反应远离平衡态，这就可以获得许多常用高温固相反应难以得到的反应产物。研究发现，一般加热的 $\text{ZrC-TiC}$ 的固溶反应，固溶量只在5%左右，而采用微波加热的固相反应，可以使相互固溶量超过10%，这是微波能够使固溶相快速冷却的结果。Patil等人用微波合成了尖晶石，研究结果发现，用微波能合成单相的尖晶石，几乎不含其它相，表明了微波促进合成反应和增加固溶相的稳定性。



# 四、微波辅助合成纳米材料

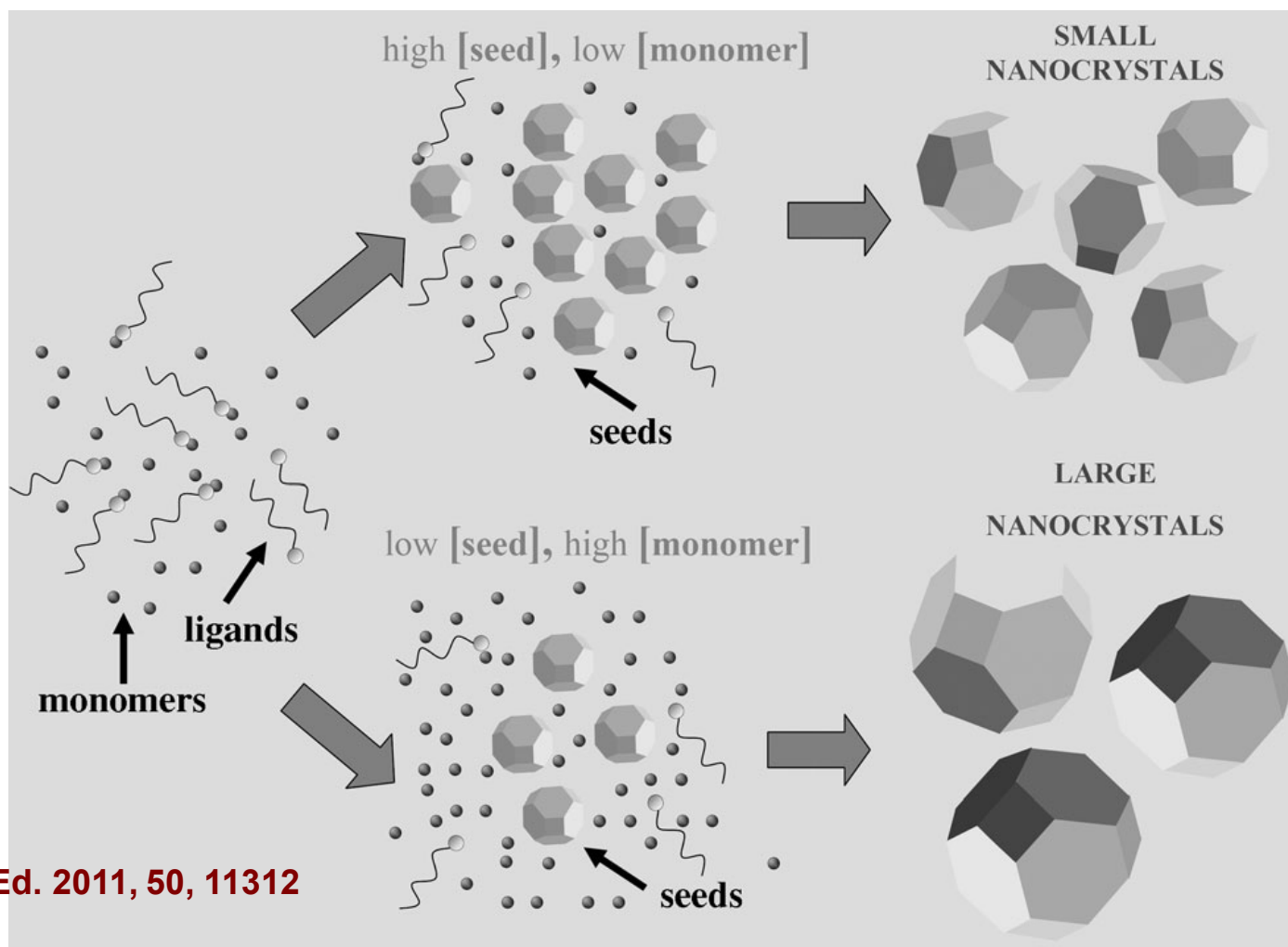






# 微波可控合成纳米材料的相关机制

## 1. 粒径控制

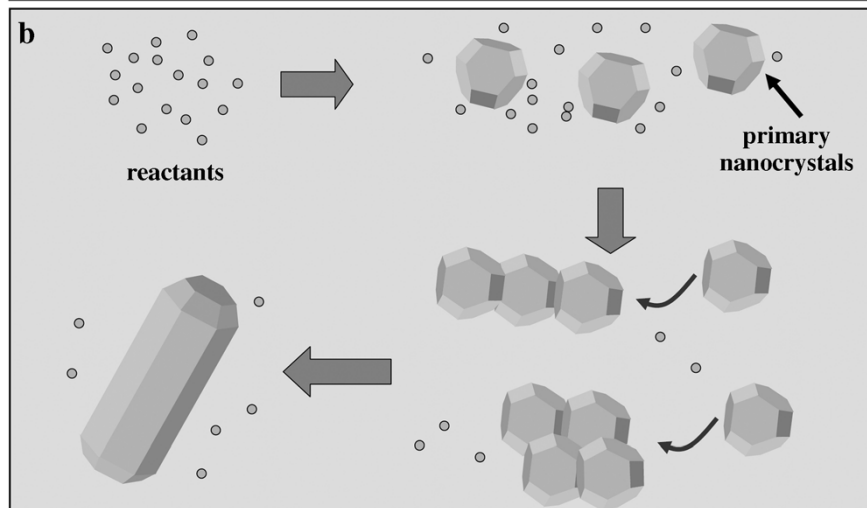
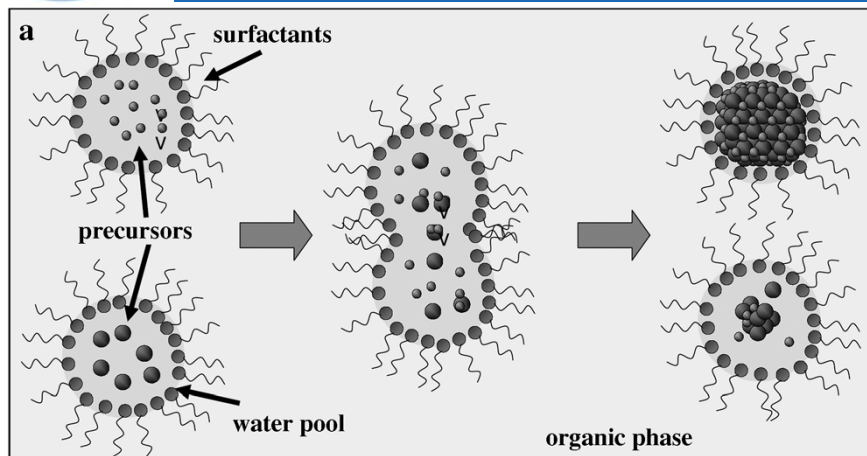


Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11312

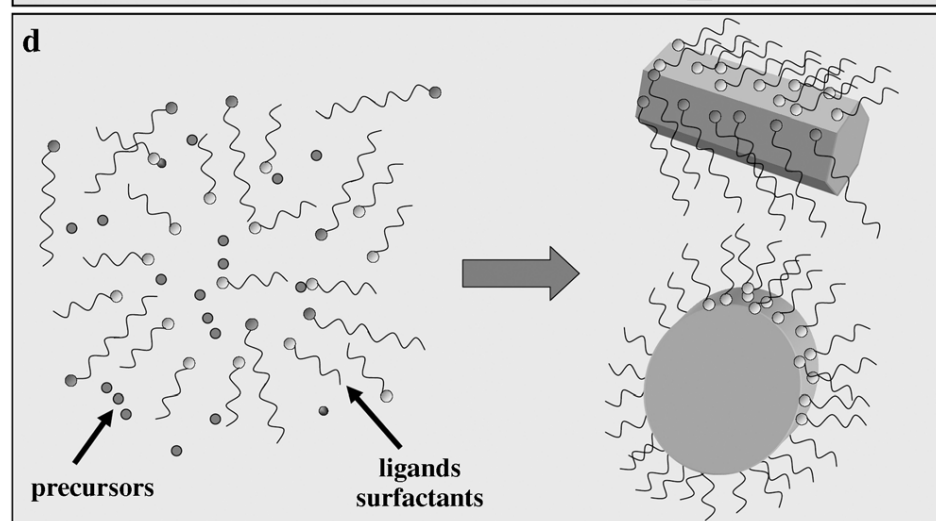
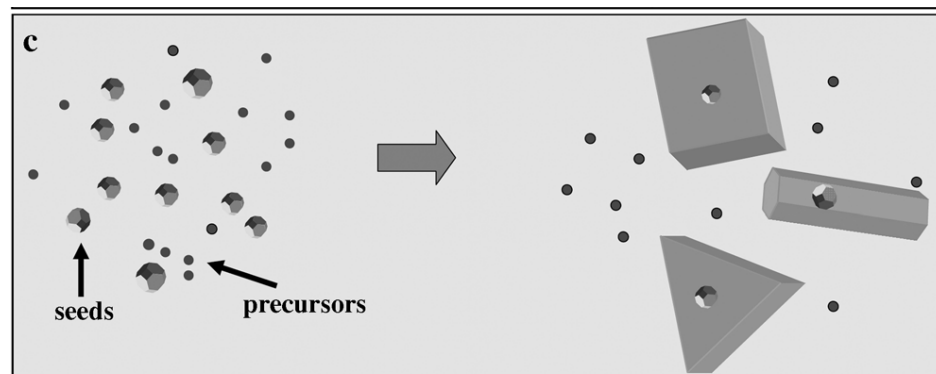
图示为一步反应中，微波合成纳米晶体的最常见大小控制机制（不考虑奥斯特瓦尔德成熟和聚合现象）



# 微波可控合成纳米材料的相关机制



## 2. 形貌控制



微波合成单一材料纳米晶体的最常见形状控制机制:

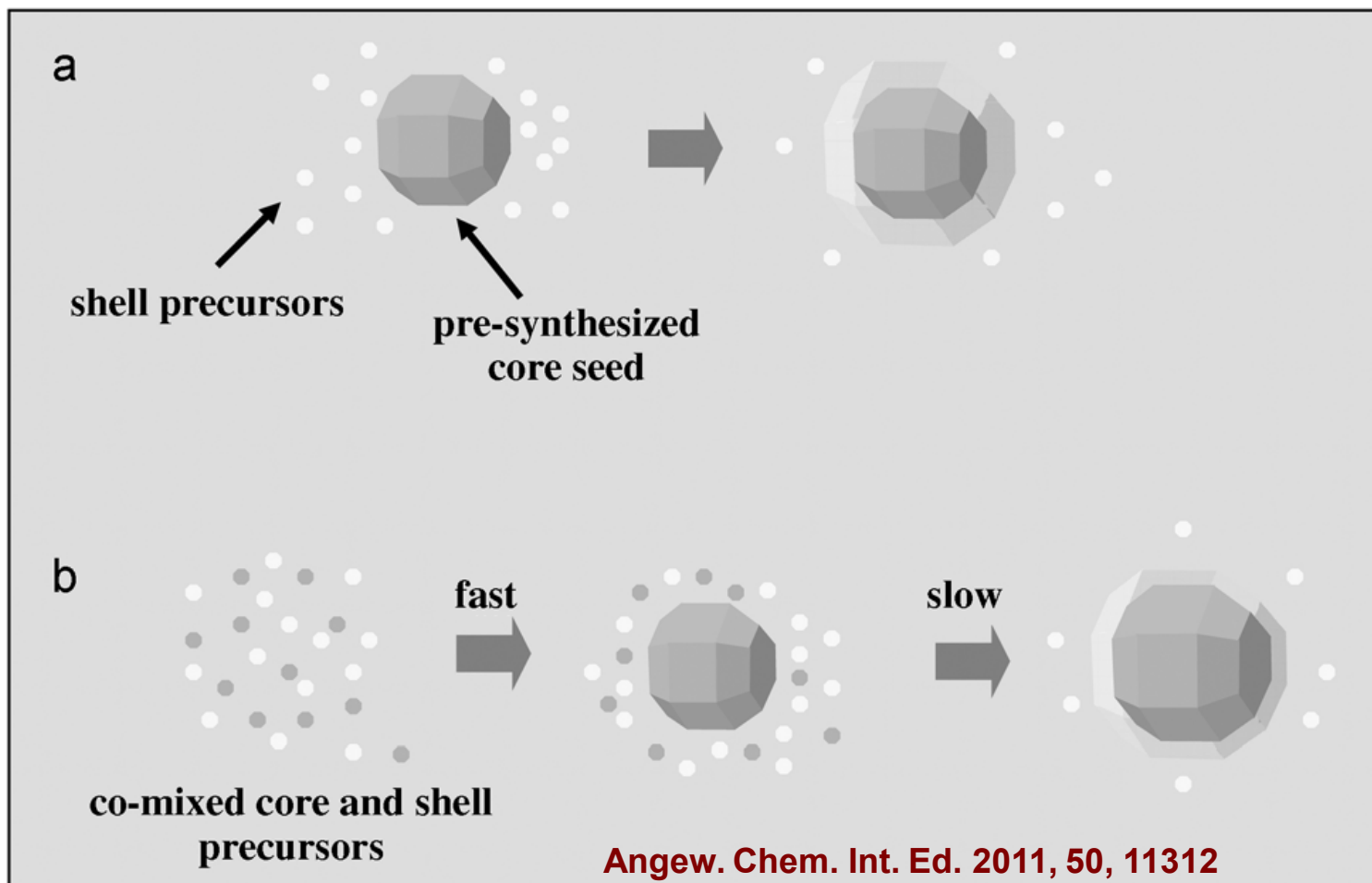
- a) 限制胶团微粒的成长;    b) 定向聚集晶体;  
c) 催化晶种生长;    d) 表面粘附最适配体或表面活性剂

Angew. Chem. Int. Ed.  
2011, 50, 11312



# 微波可控合成纳米材料的相关机制

## 3. 结构控制



微波合成核壳结构纳米晶体的最常见形成机制：

- a) 直接异相成核的基础上后合成材料外壳；
- b) 将分别构成核与壳的前驱物一同加入，一次性合成



# 微波辅助合成的纳米材料

## 1. 金属纳米晶体

### 1.1 单金属纳米颗粒

### 1.2 双金属纳米合金

### 1.3 核壳结构复合纳米颗粒

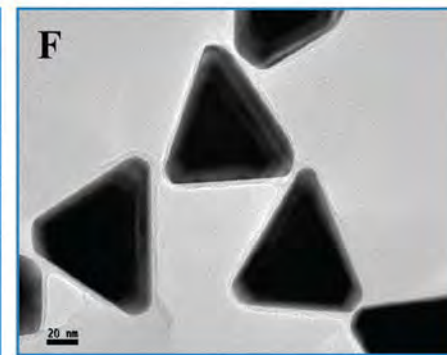
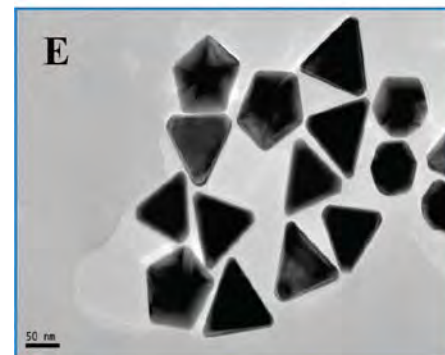
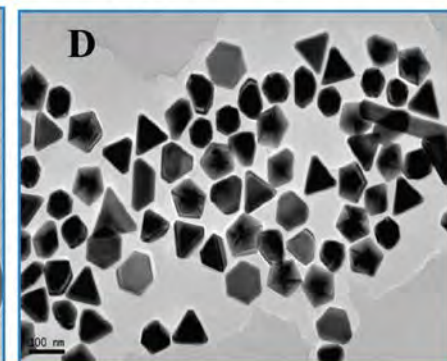
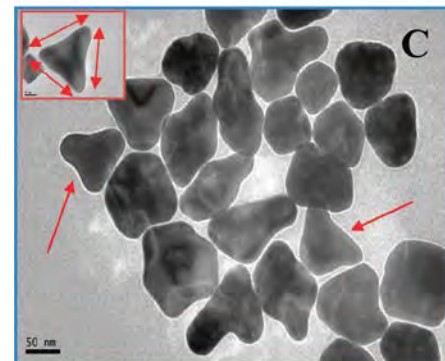
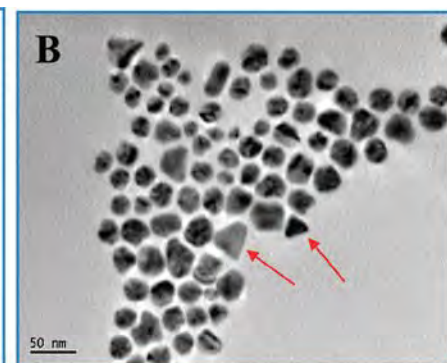
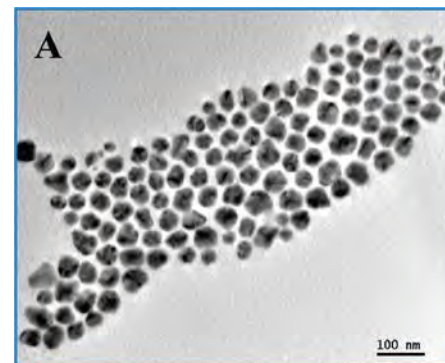
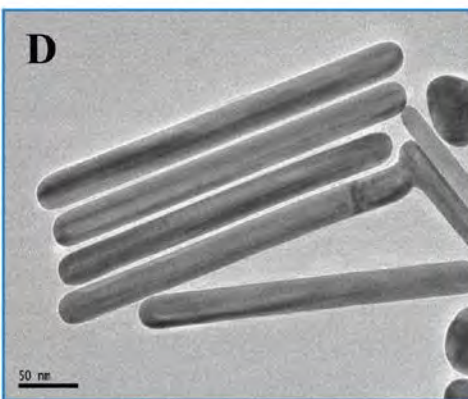
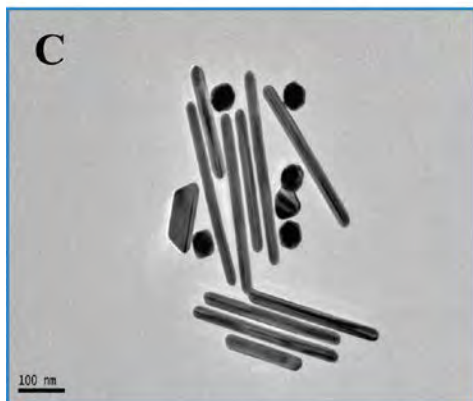
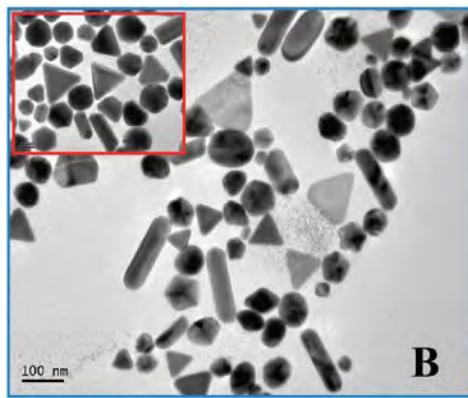
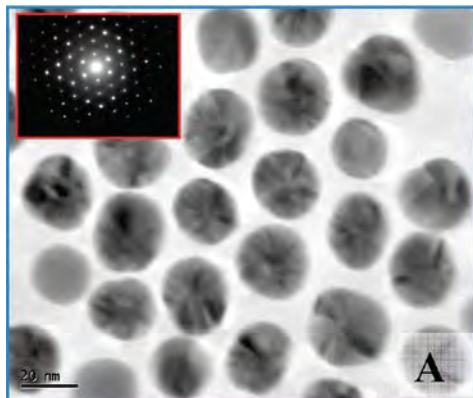




# 金属纳米晶体

## 1.1 单金属纳米颗粒

Au

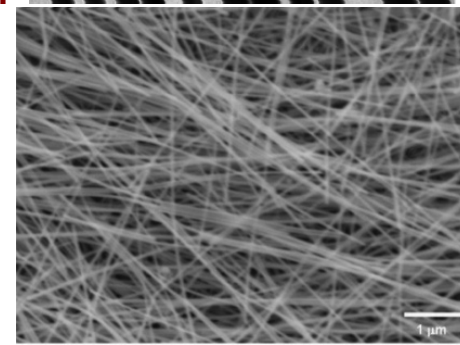
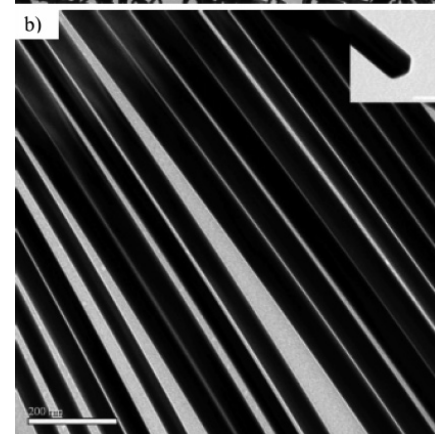
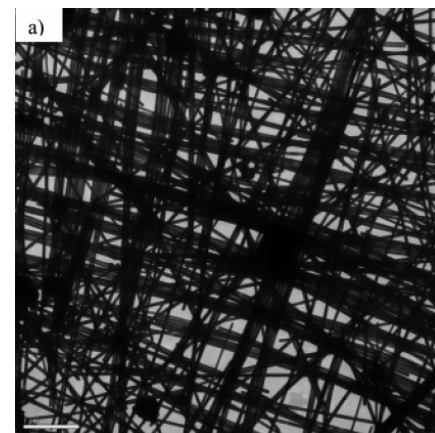
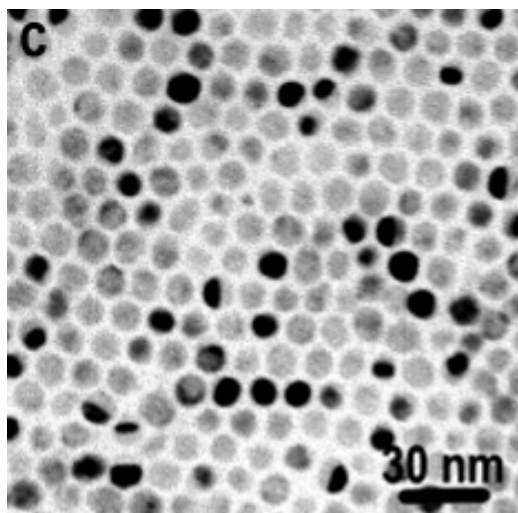
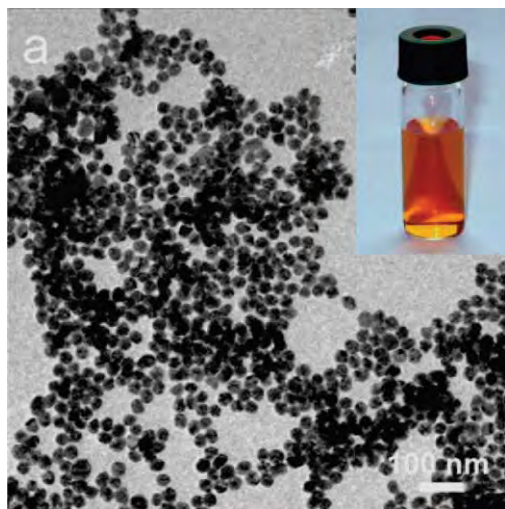






# 金属纳米晶体

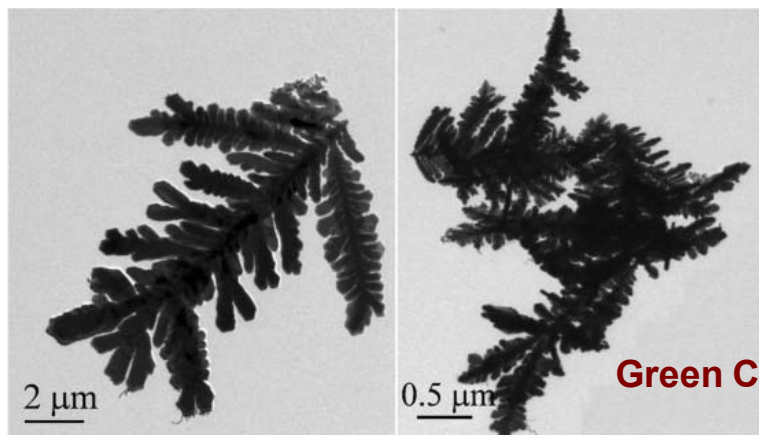
Ag



J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11169.

Chem. Mater. 2005, 17, 856.

Chem. Mater. 2007, 19, 1755.

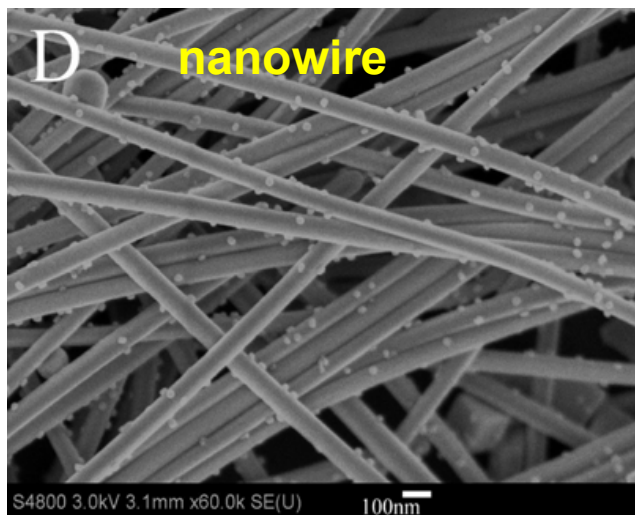
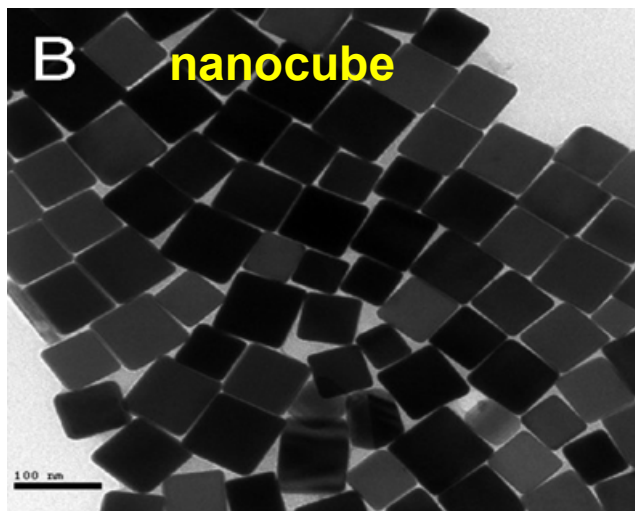


Green Chem. 2009, 11, 926.



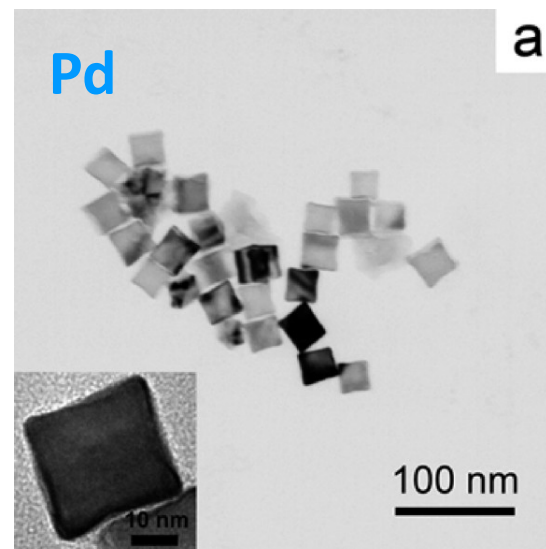
# 金属纳米晶体

Ag

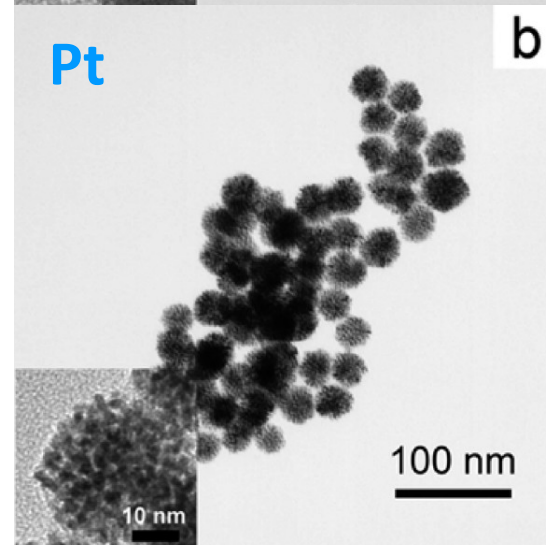


Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11312

Pd



Pt

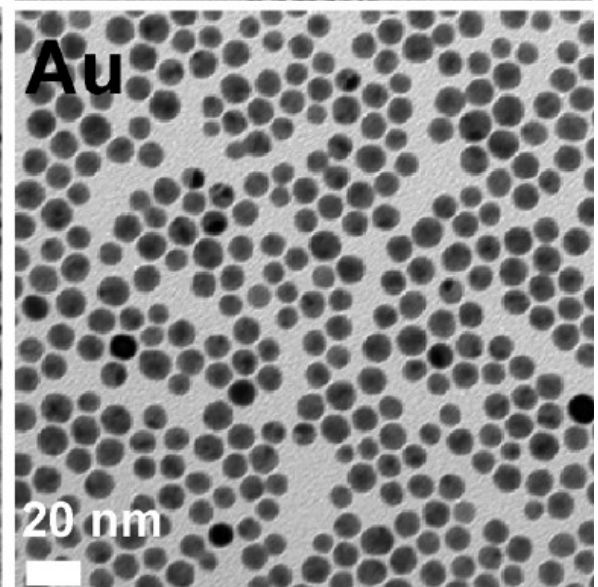
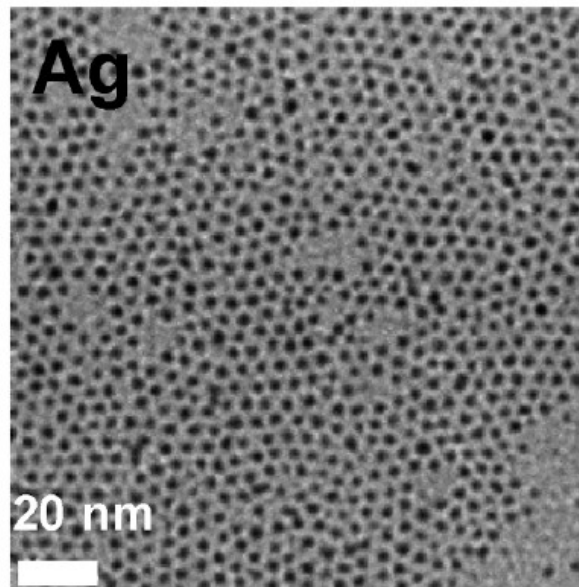
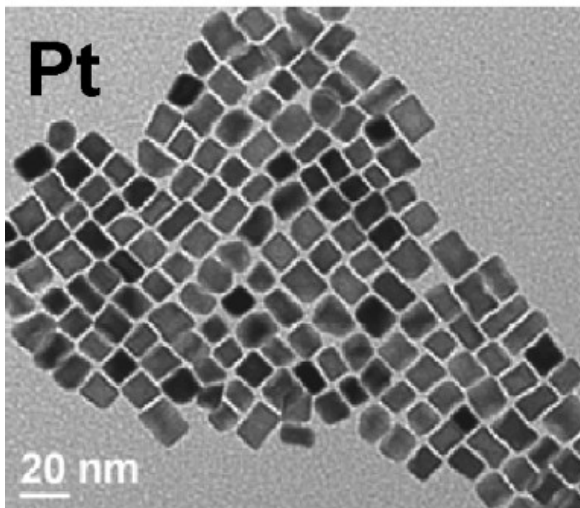
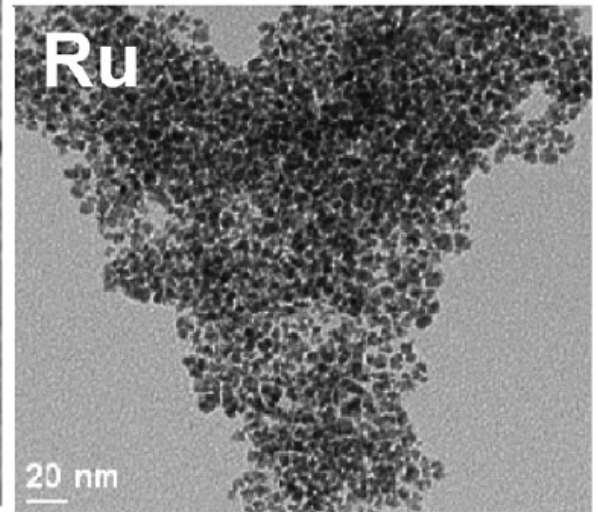
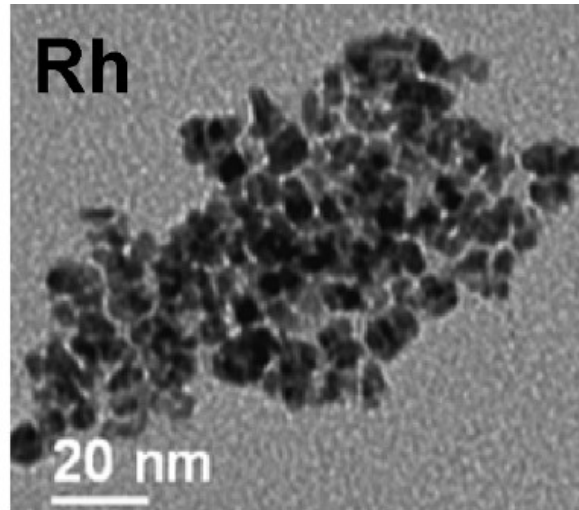
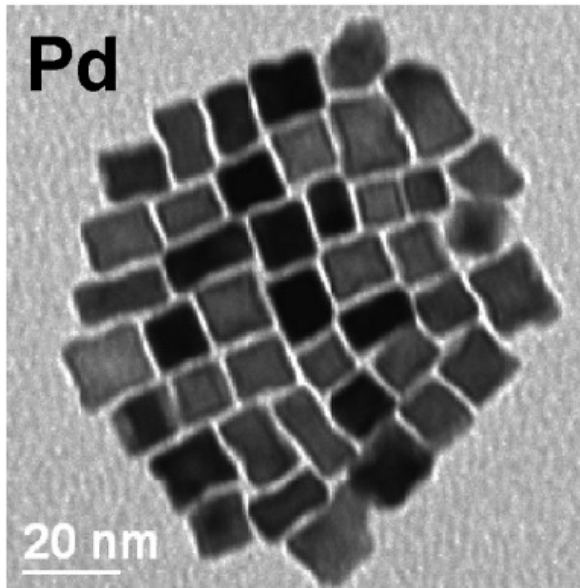


J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11861.





# 金属纳米晶体

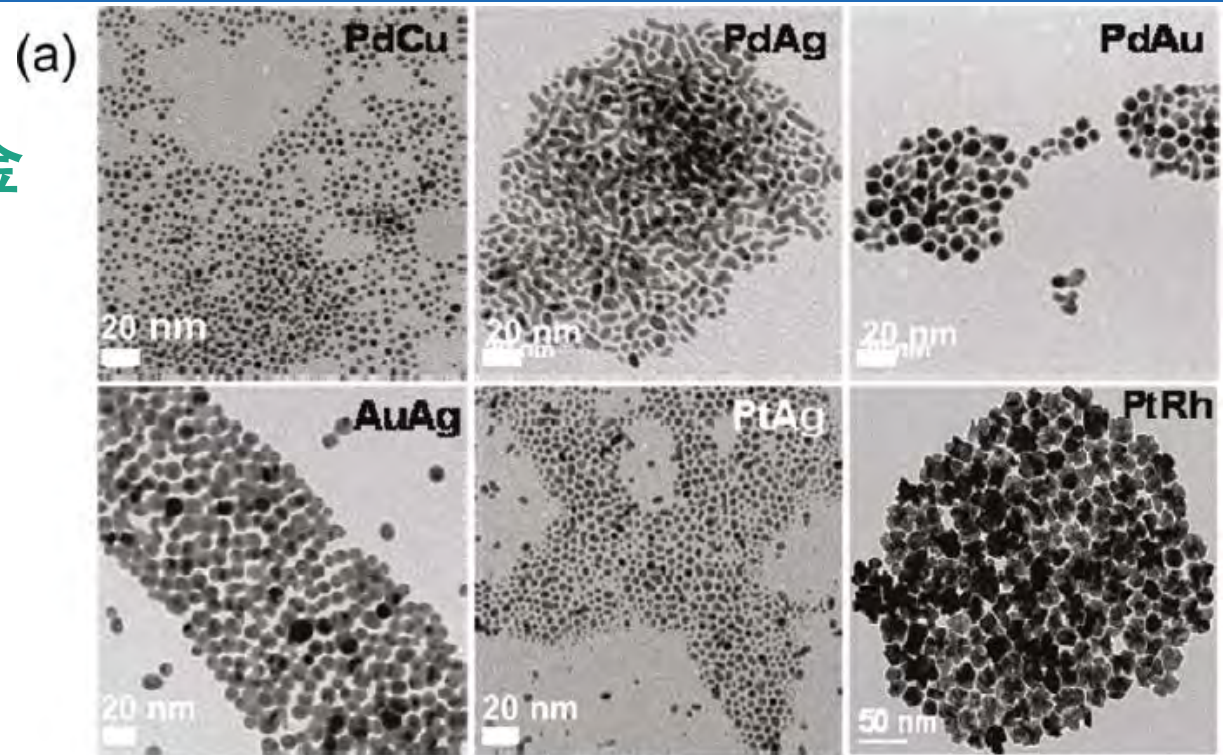
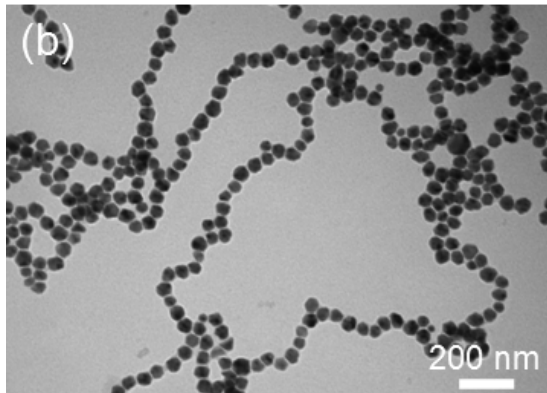




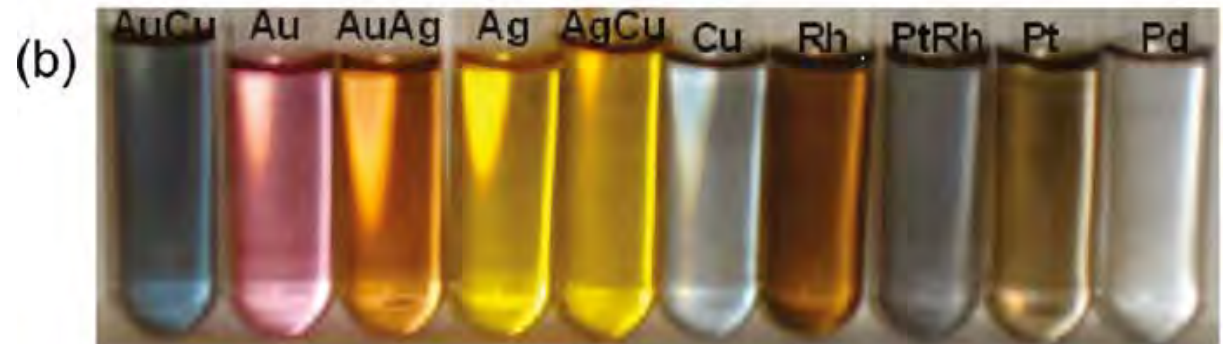
# 金属纳米晶体

## 1.2 双金属纳米合金

NiCo



Adv. Funct. Mater. 2013, 23,



Chem. Mater. 2009, 21, 2825.

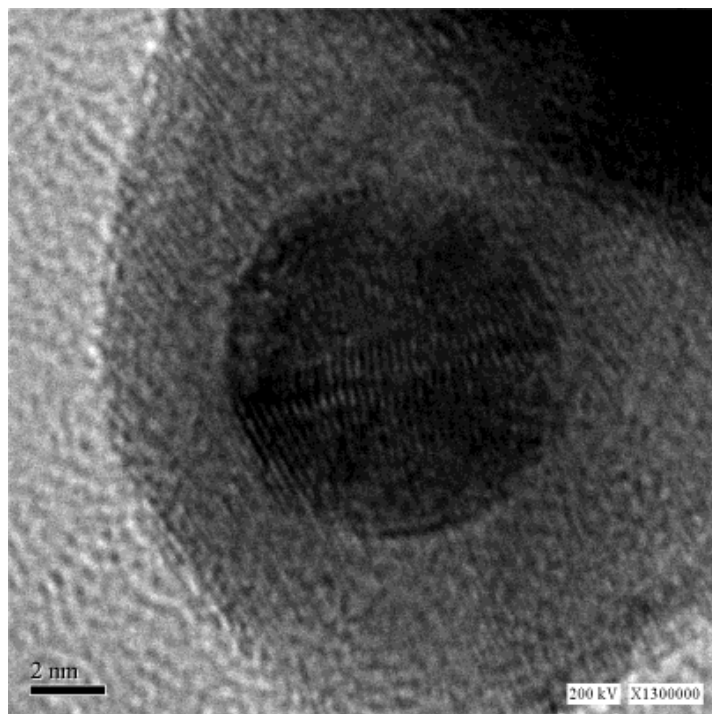




# 金属纳米晶体

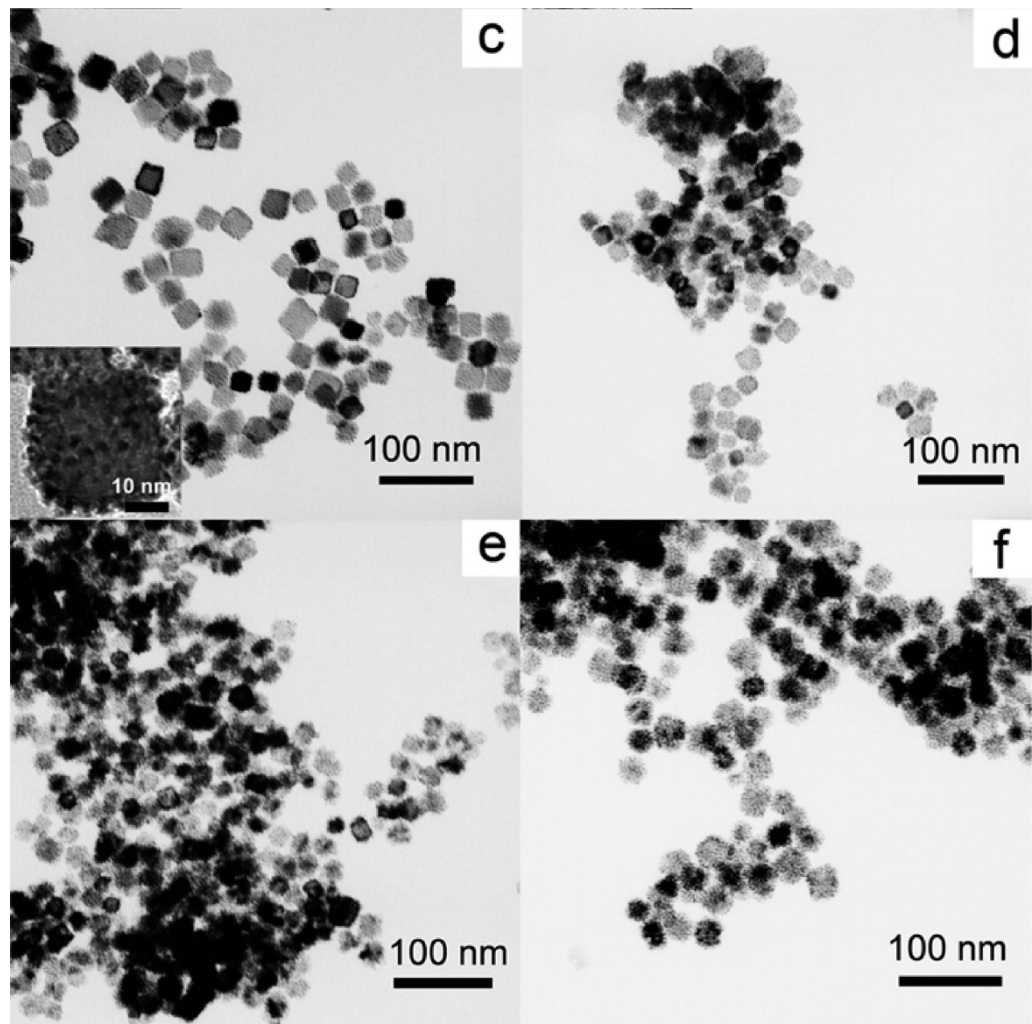
## 1.3 核壳结构复合纳米颗粒

**Au@Pt**



Langmuir 2004, 20, 3431

**Pd@Pt**



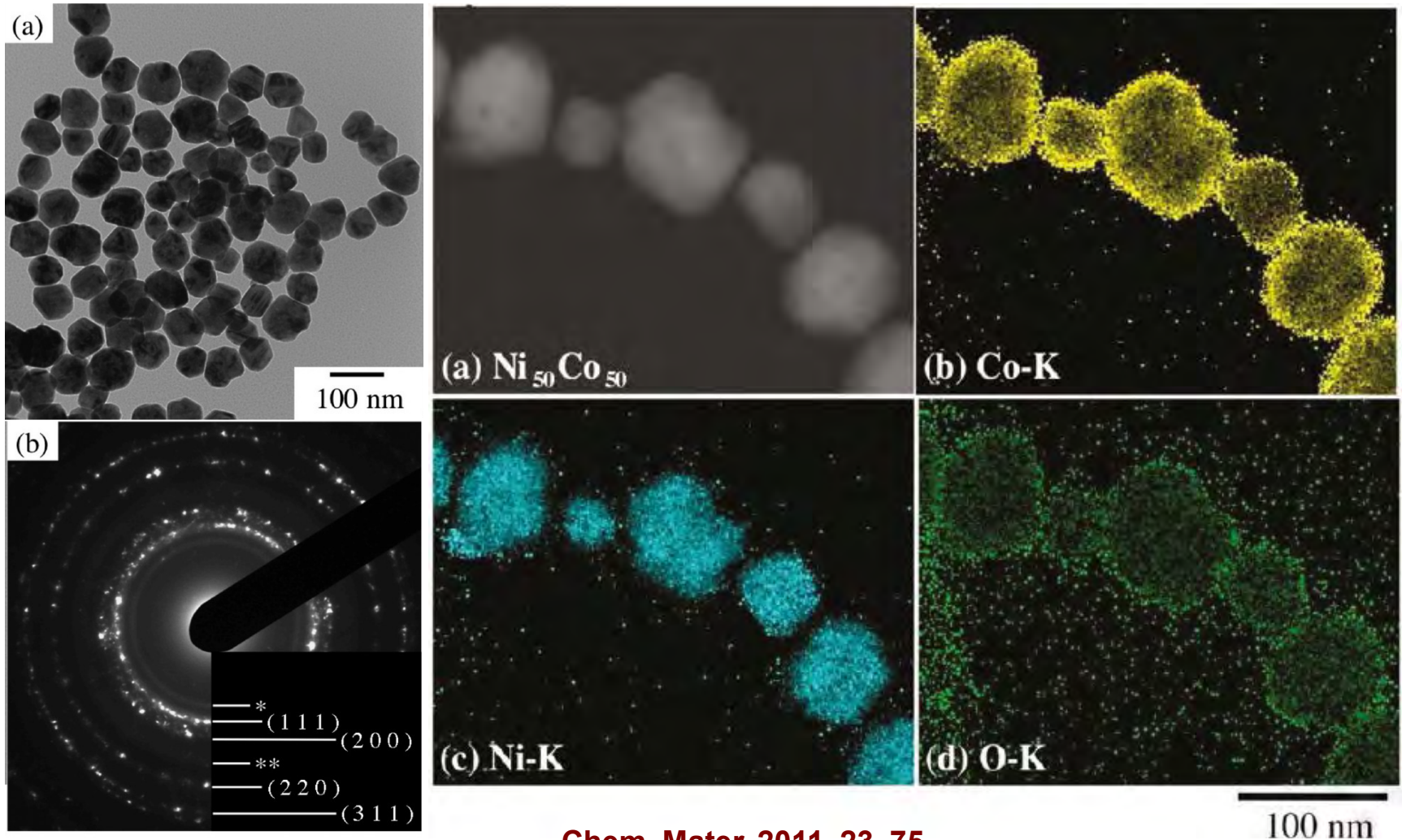
J. Phys. Chem. C 2010, 114, 11861





# 金属纳米晶体

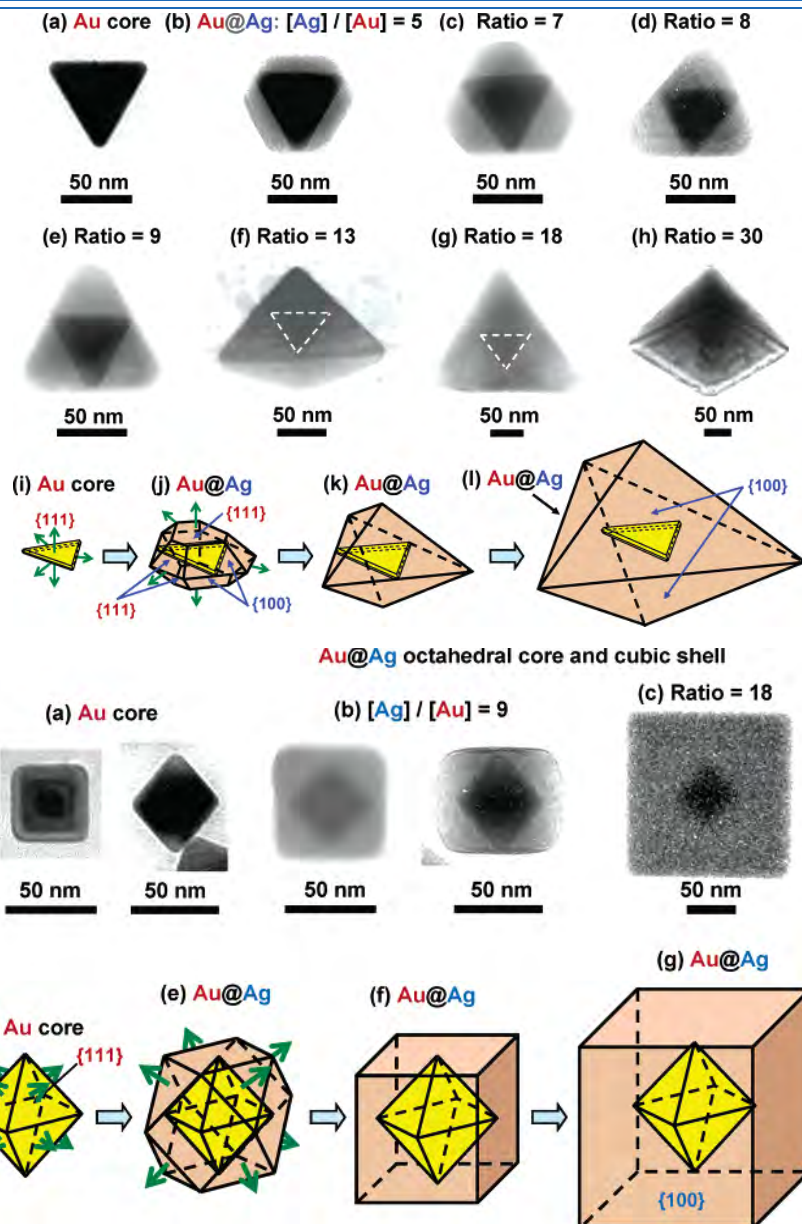
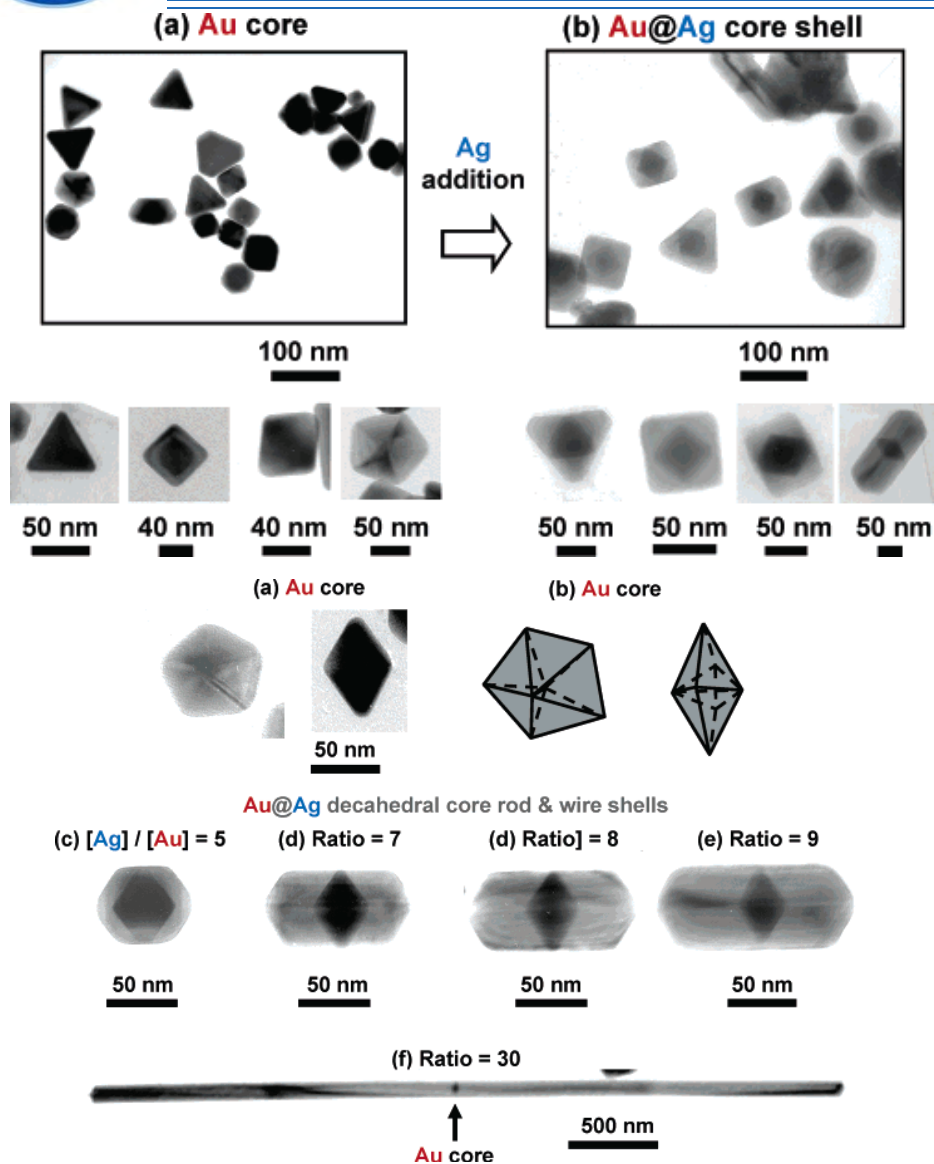
## Ni@Co



Chem. Mater. 2011, 23, 75.



# 金属纳米晶体





# 过渡金属氧化物

## 2. 过渡金属氧化物

### 2.1 溶剂辅助的水解合成

### 2.2 有机配体辅助的水解合成

### 2.3 非水解合成方法

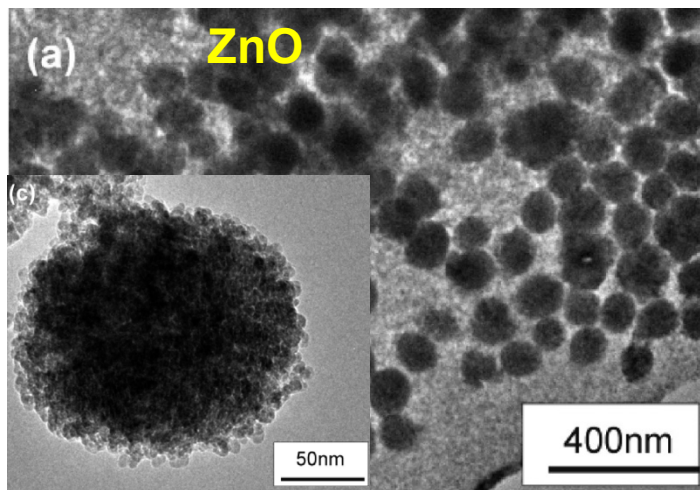
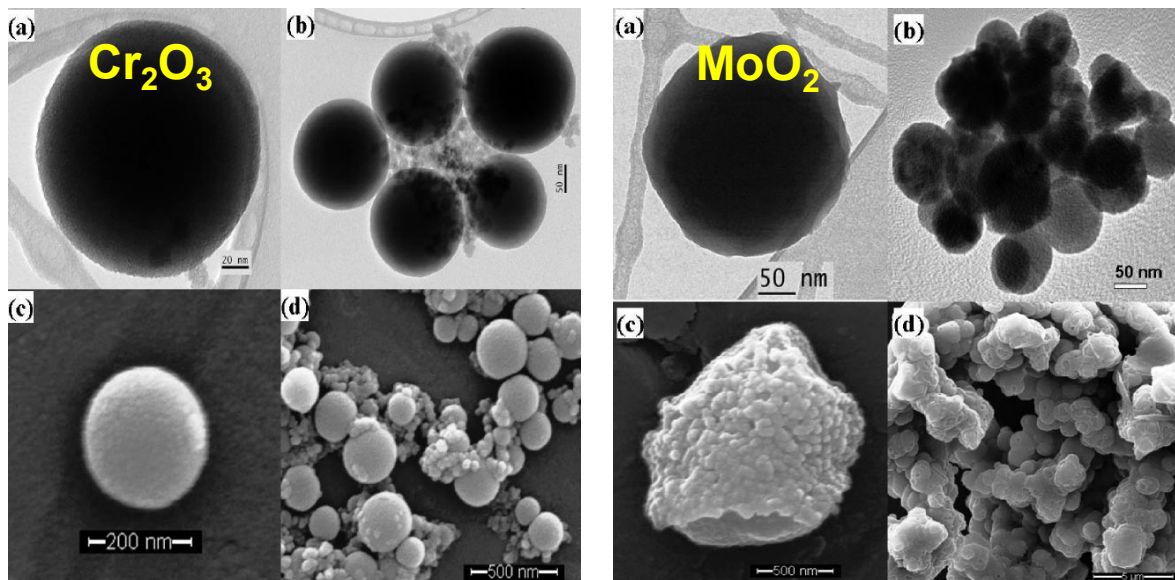




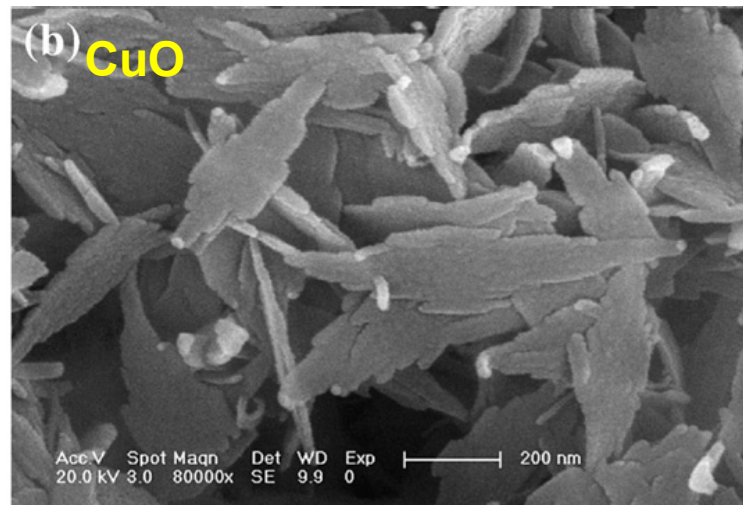
# 过渡金属氧化物

## 多种金属氧化物

ACS Nano 2009, 3, 728.



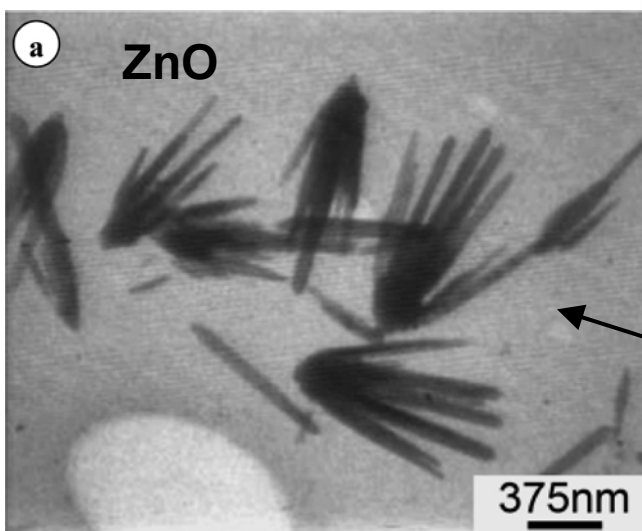
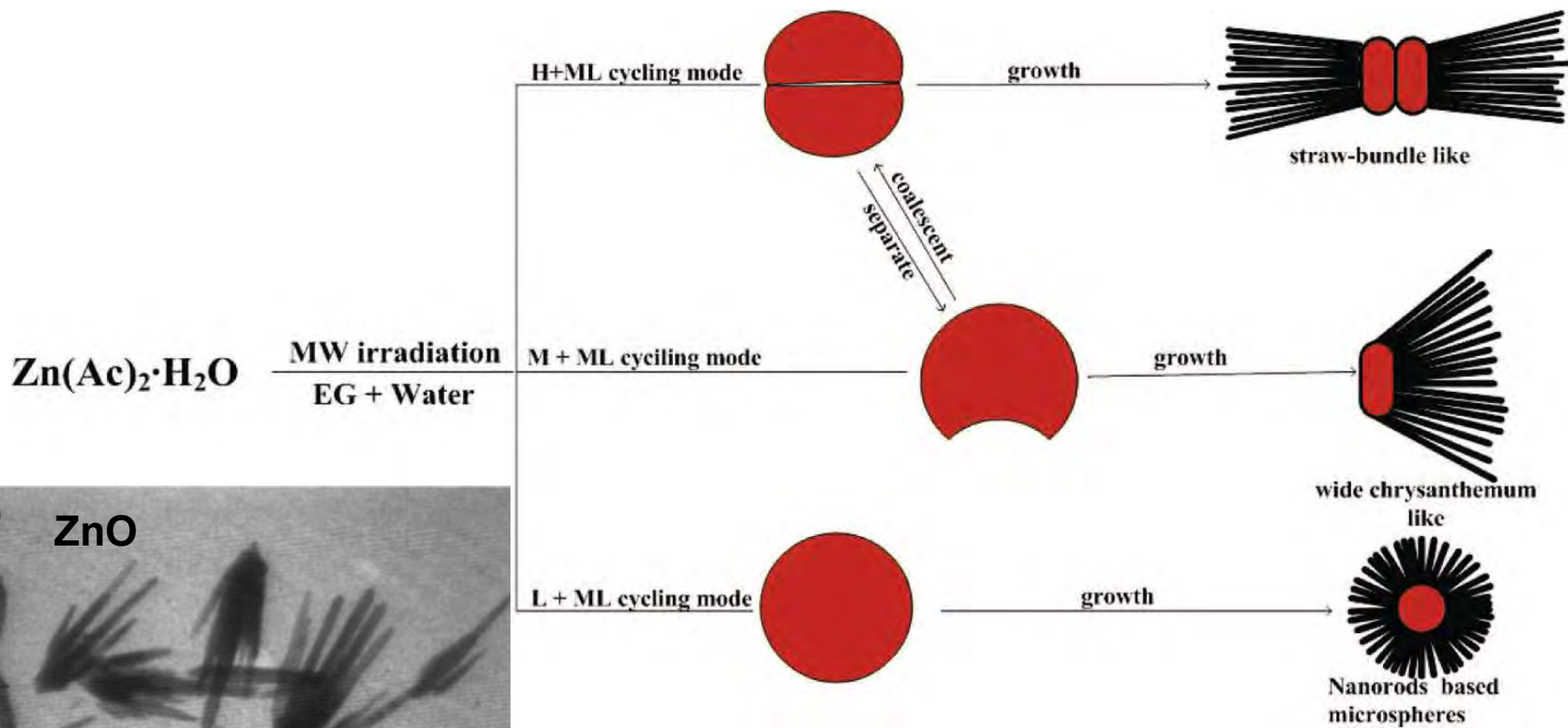
Chem. Mater. 2010, 22, 2203.



Mater. Lett. 2008, 62, 2787.



# 过渡金属氧化物



in "ML" cycling mode for 1 h





# 过渡金属氧化物



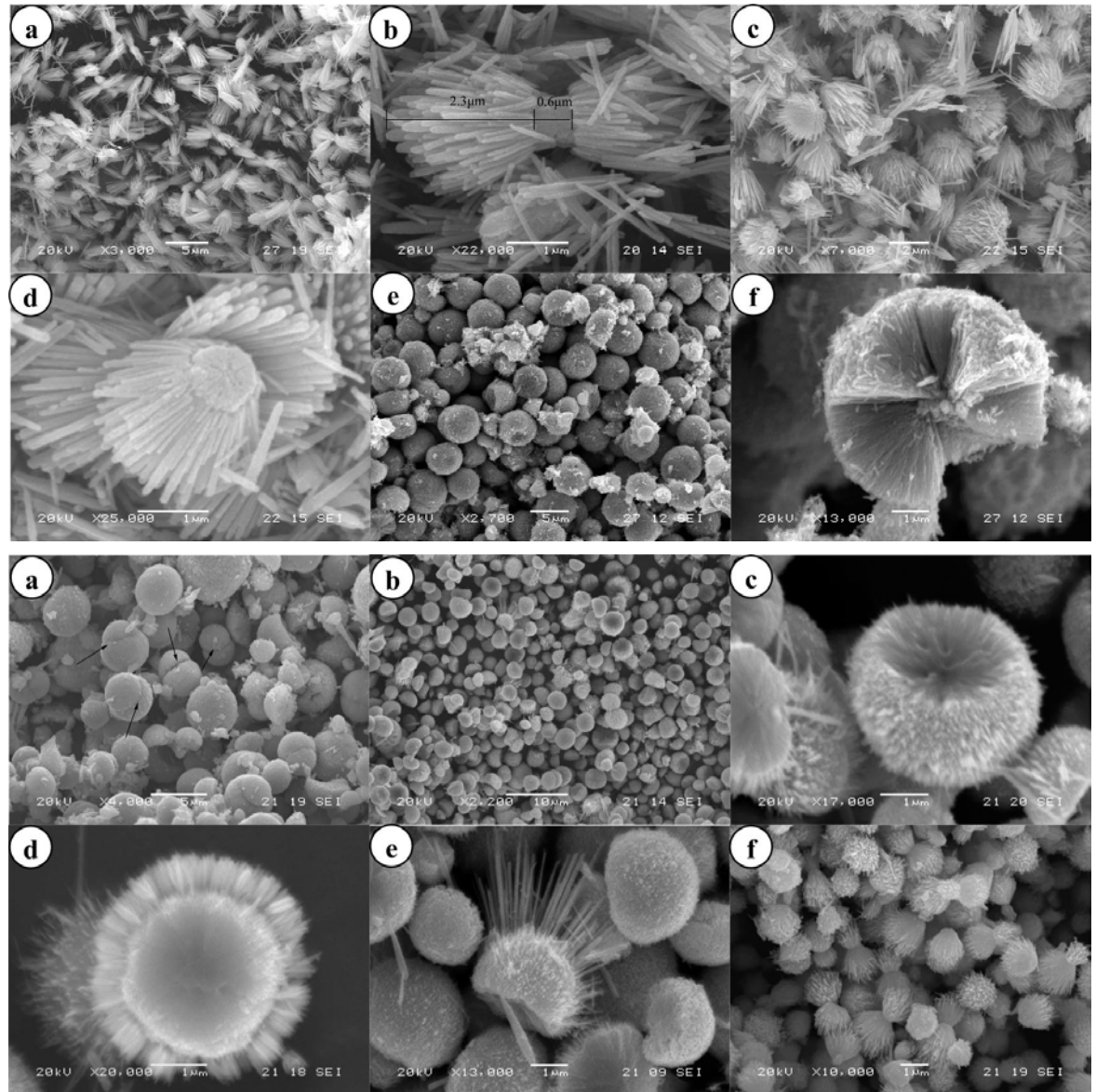
straw-bundle like



wide chrysanthemum  
like



Nanorods based  
microspheres

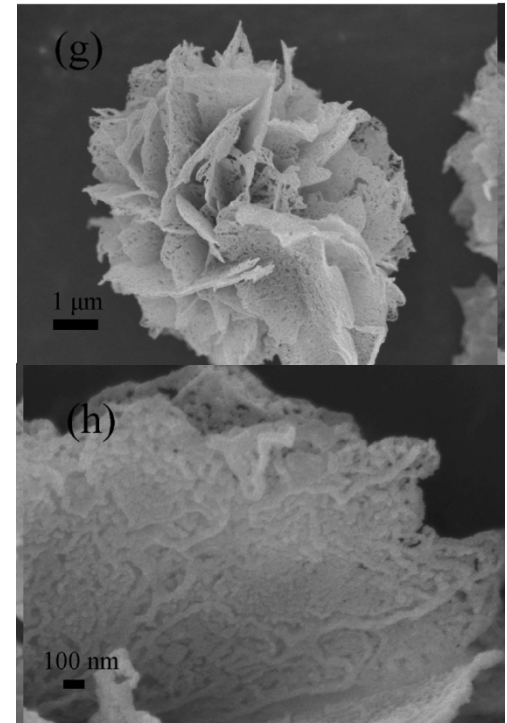
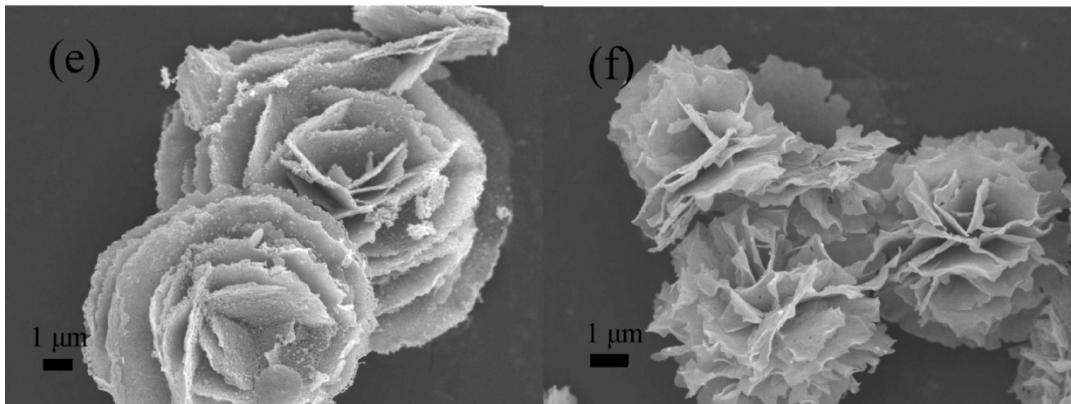
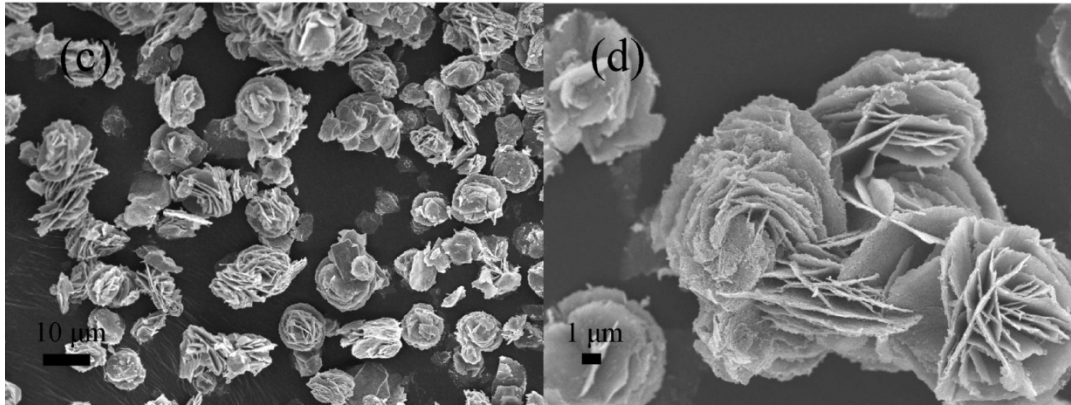
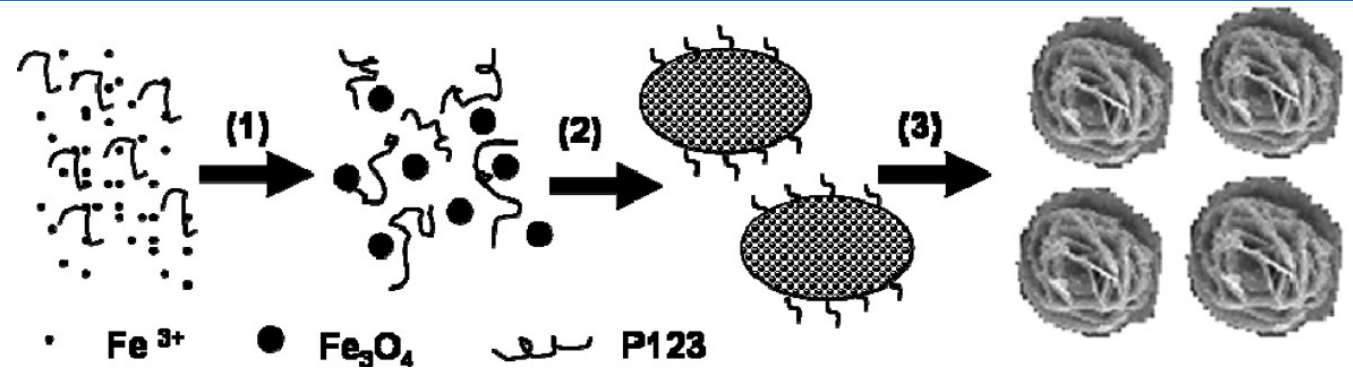






# 过渡金属氧化物

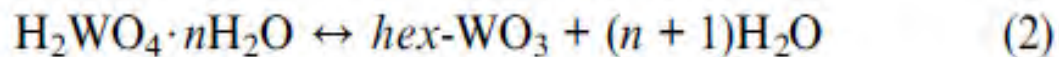
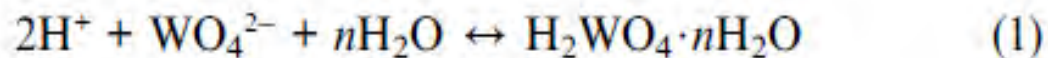
## $\text{Fe}_3\text{O}_4$ Nanoroses





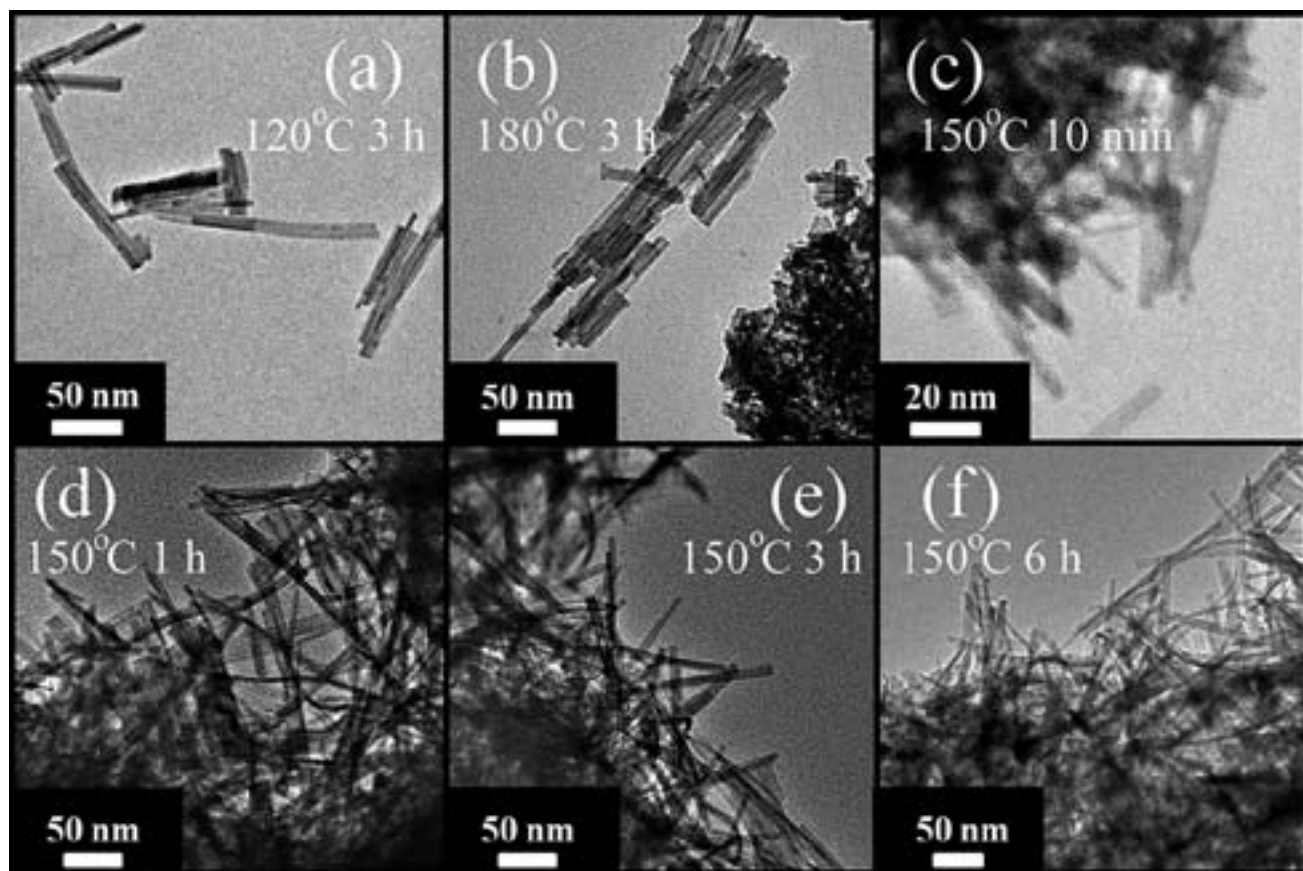
# 过渡金属氧化物

## 2.1 溶剂辅助的水解合成



例如：无机酸根在以水为溶剂的酸性条件下，加热脱水氧化，形成氧化物

不同温度，不同时间下的产物比较



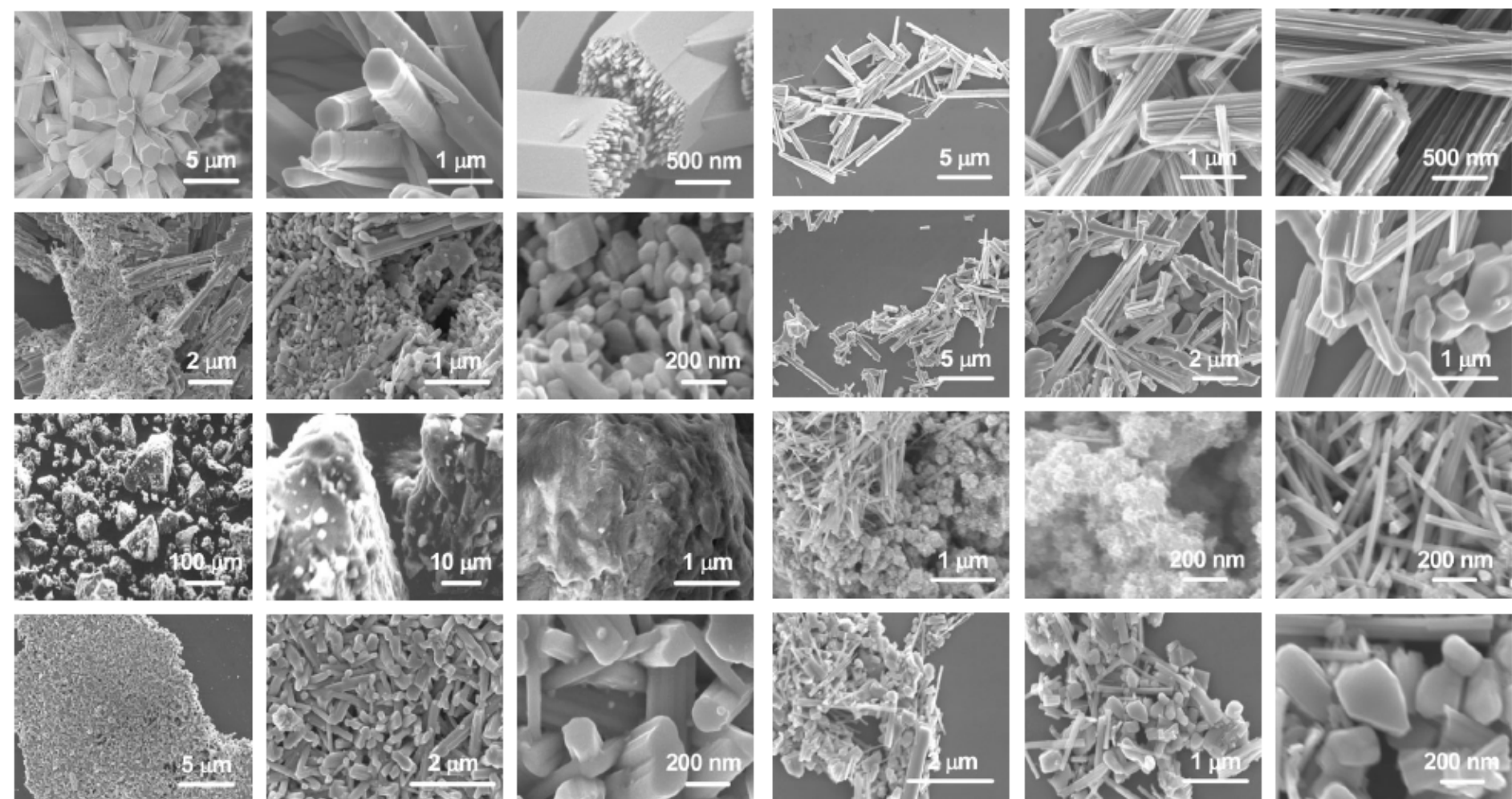




# 过渡金属氧化物

Multicomponent mixed oxides (MMO)

Mo-V-Te-(Nb)-Ox



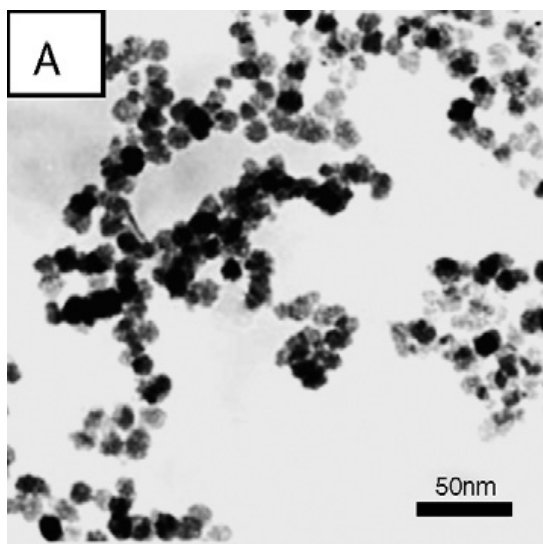
Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2572.



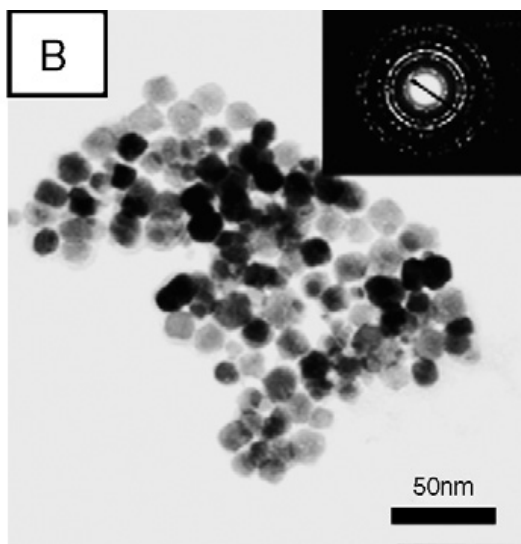
# 过渡金属氧化物

## 2.2 有机配体辅助的水解合成

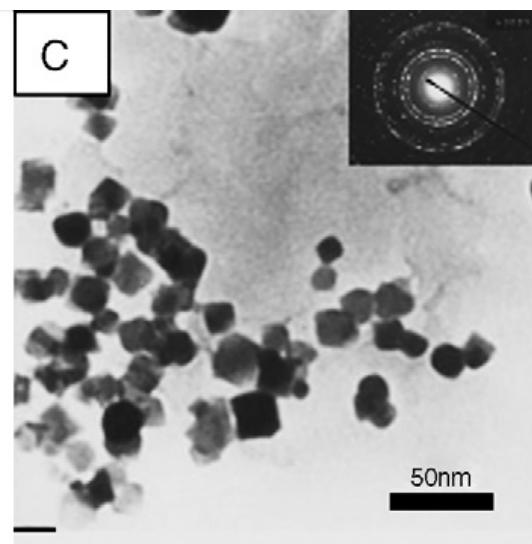
例如：巯基丙酸（MPA）做有机配体，辅助Co的无机盐在水溶液下的水解



100°C, 10 min



120°C, 10 min



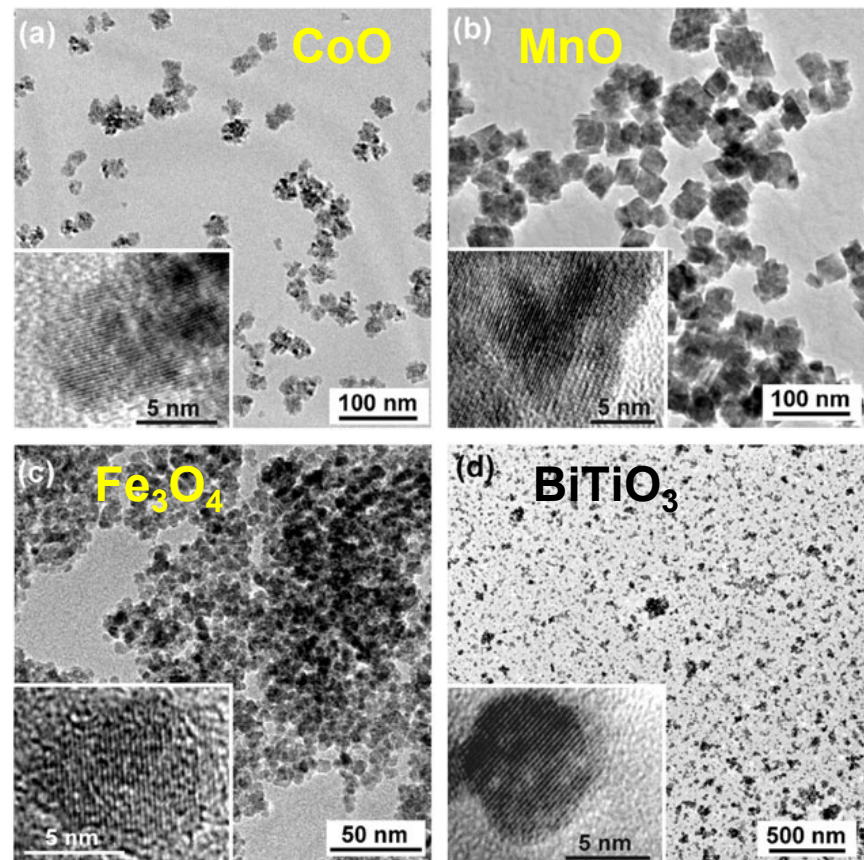
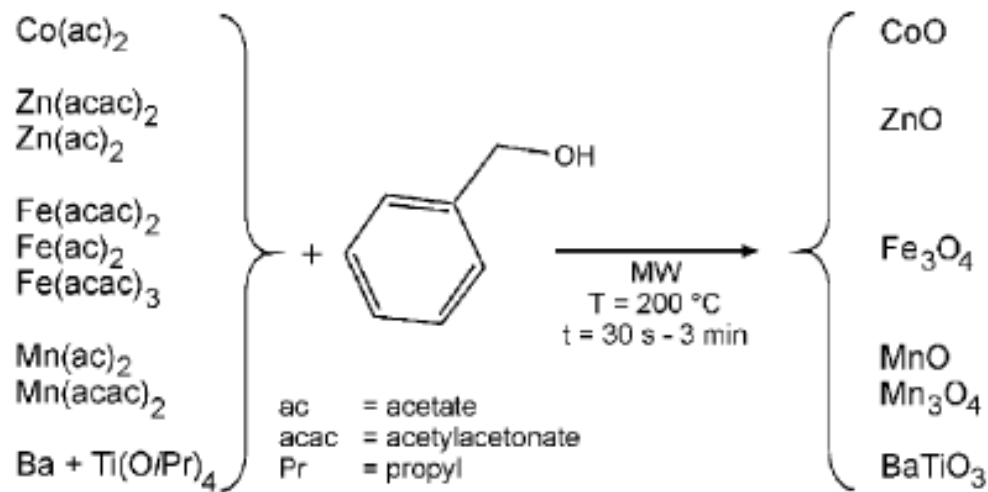
140°C, 10 min



# 过渡金属氧化物

## 2.3 非水解合成方法

例如：金属有机盐做前驱物的酯消除反应



Chem. Commun. 2008, 886.





# 无机酸盐（非氧化物）

## 3. 无机酸盐（非氧化物）

3. 1 硫族化物

3. 2 氟化物

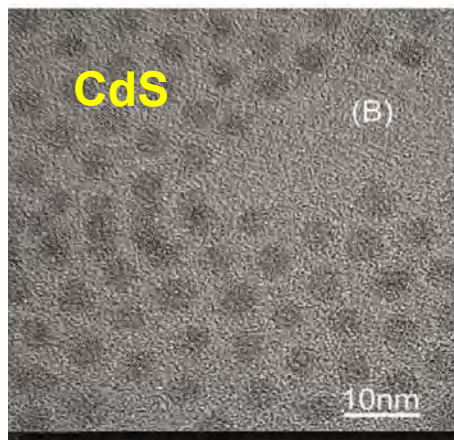
3. 3 金属磷化物或磷酸盐

3. 4 其他无机酸盐

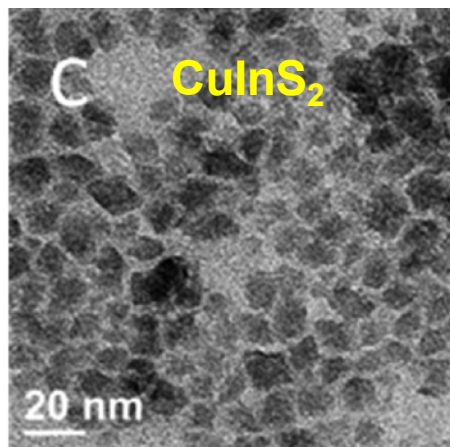


# 无机酸盐（非氧化物）

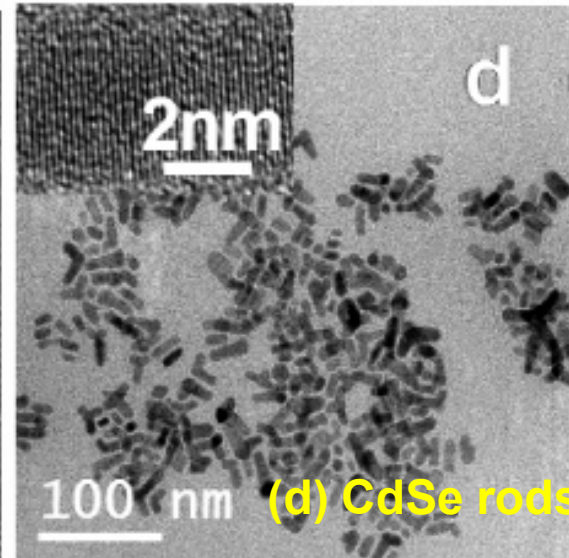
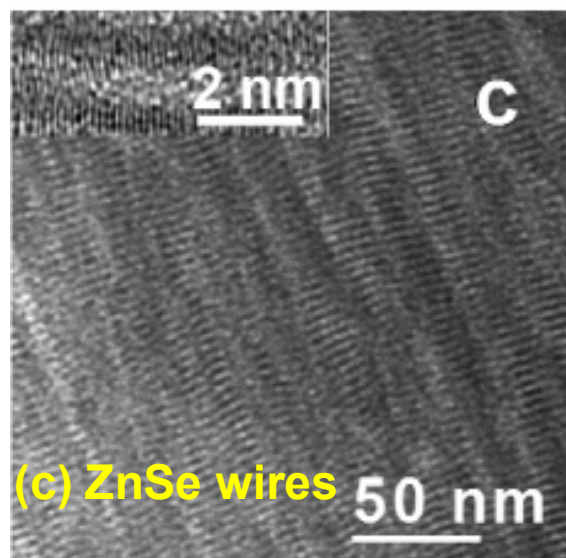
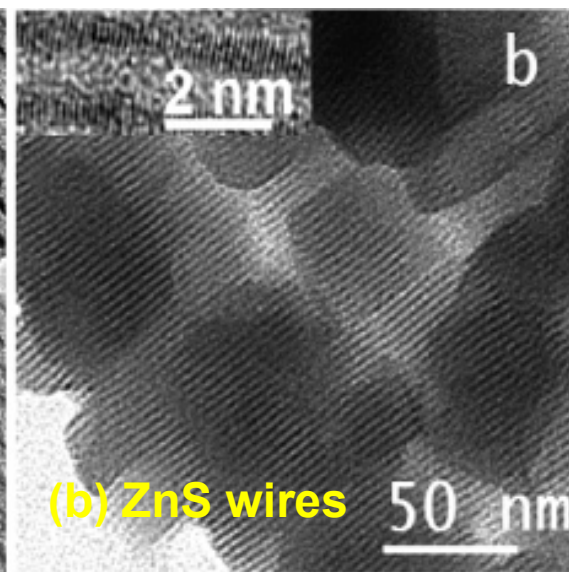
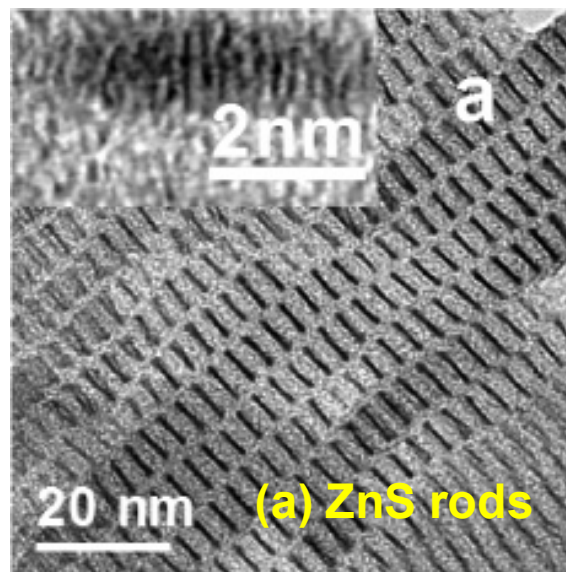
## 3.1 硫族化物



Chem. Mater. 2009, 21, 3586.



Inorg. Chem. 2011, 50, 193

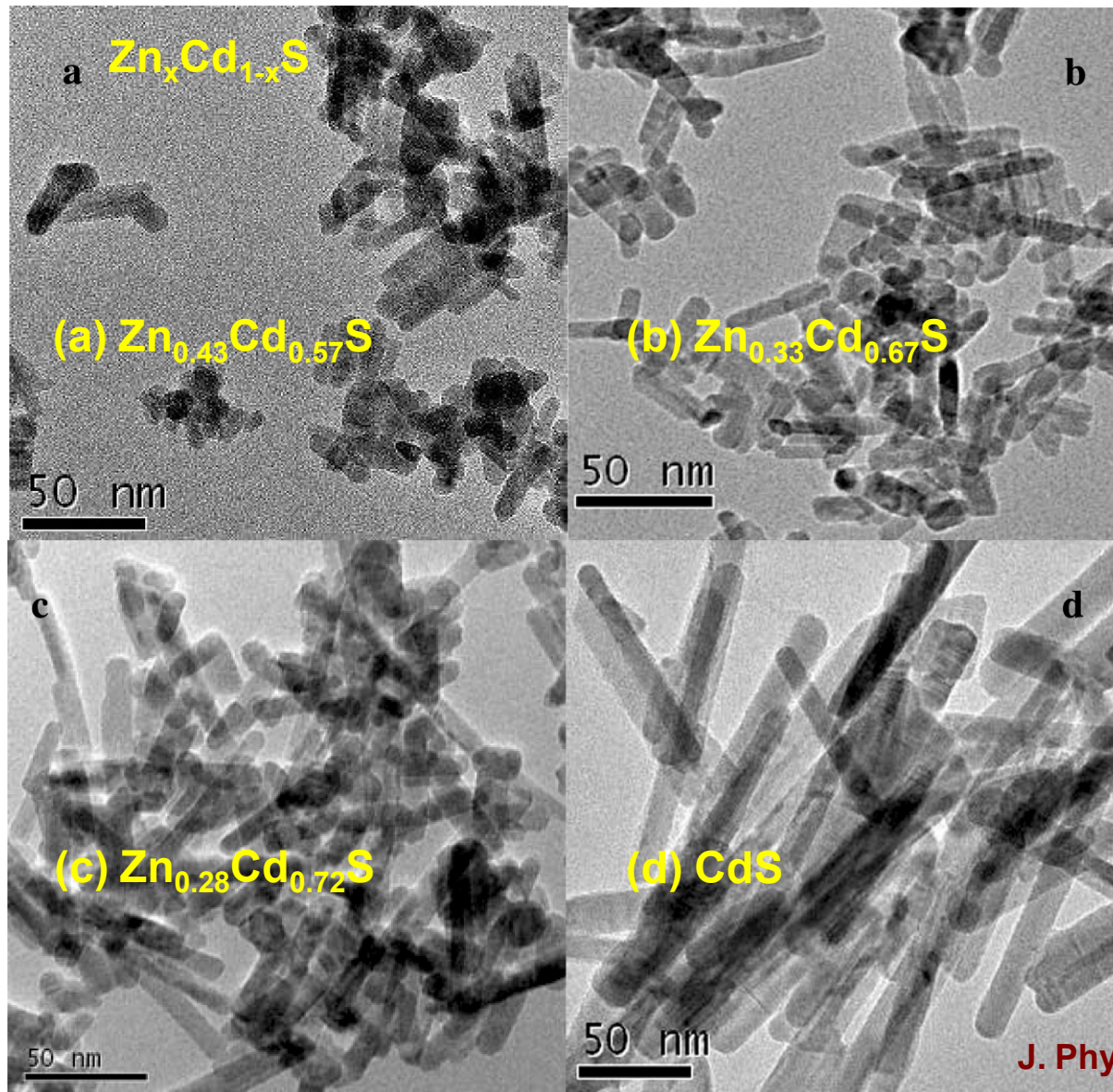


J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 2790.





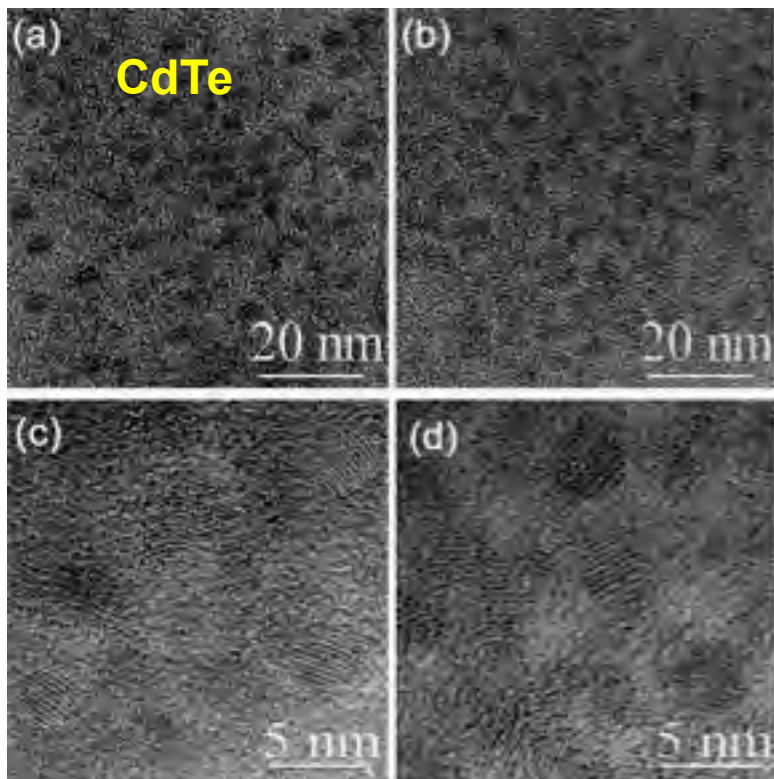
# 无机酸盐（非氧化物）



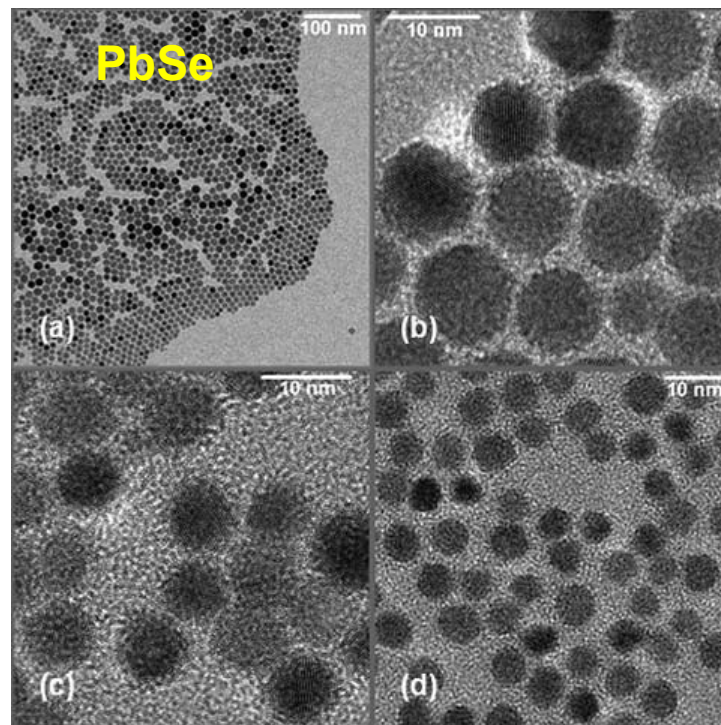


# 无机酸盐（非氧化物）

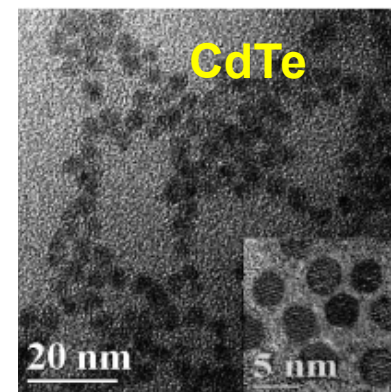
## 多种量子点



Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 11312



CrystEngComm 2011, 13, 483



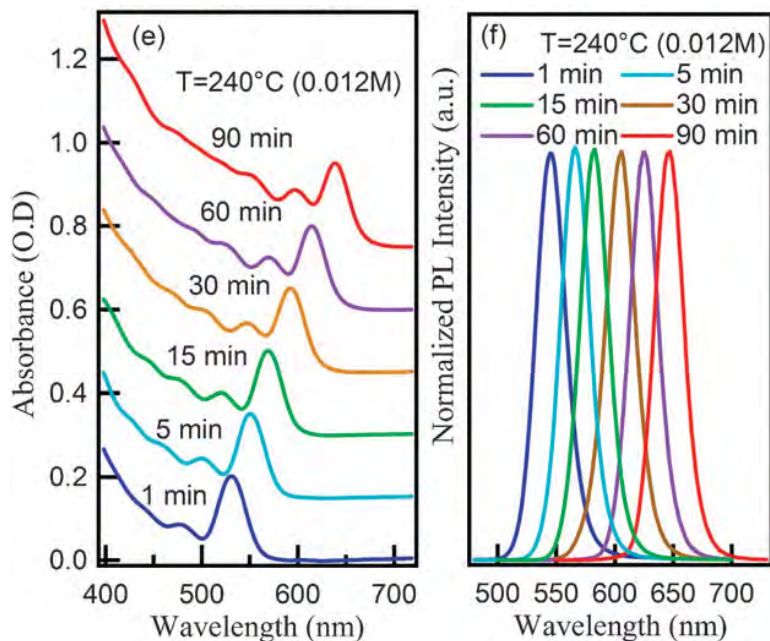
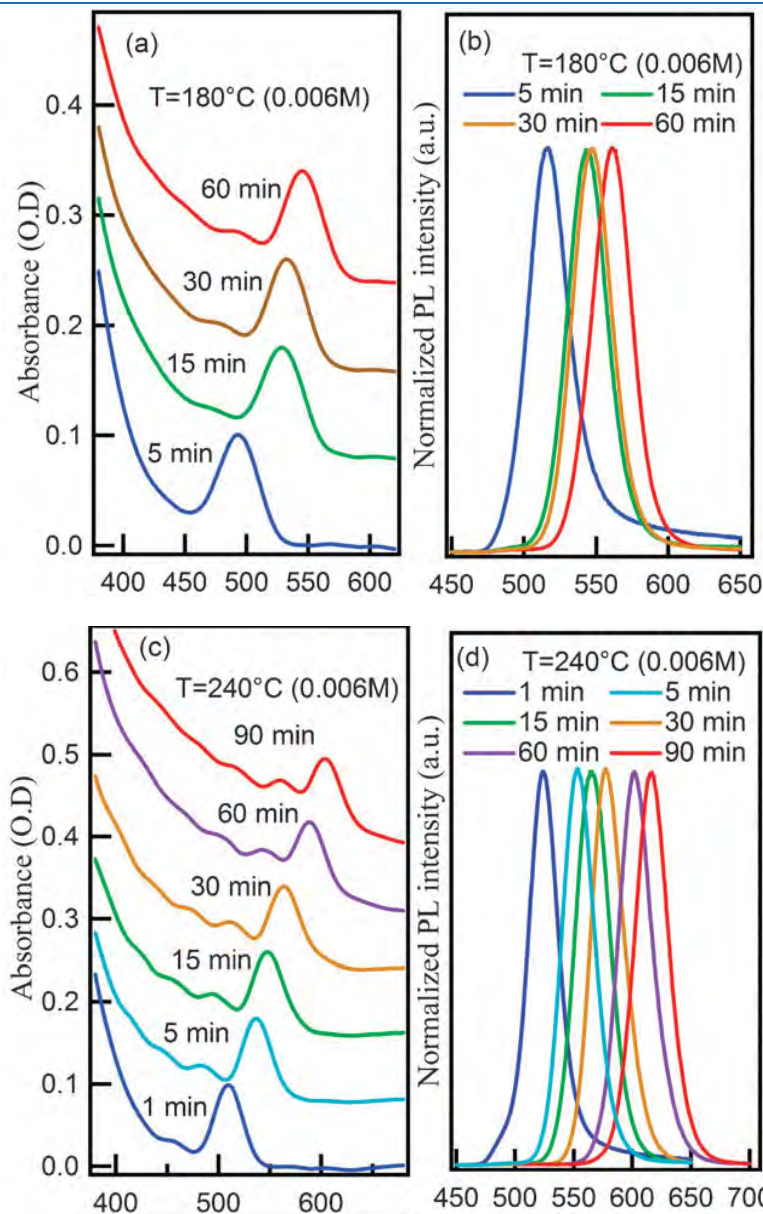
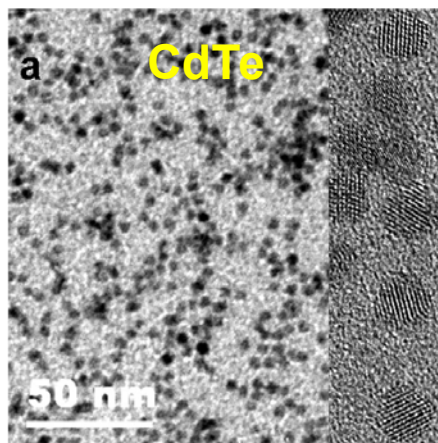
J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13352





# 无机酸盐（非氧化物）

不同微波加热  
条件下合成出  
的量子点的性  
质比较





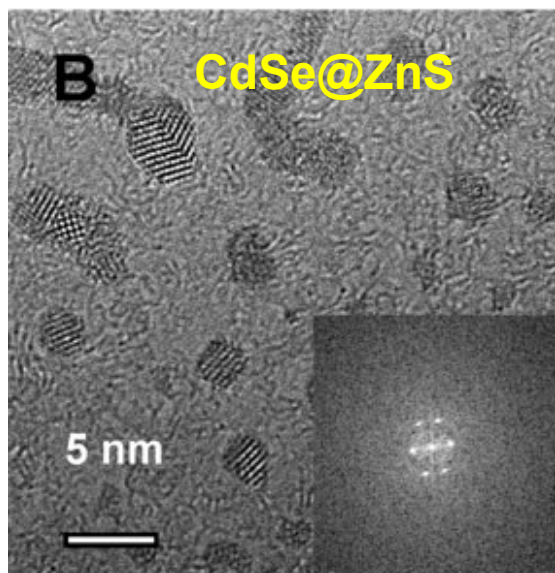
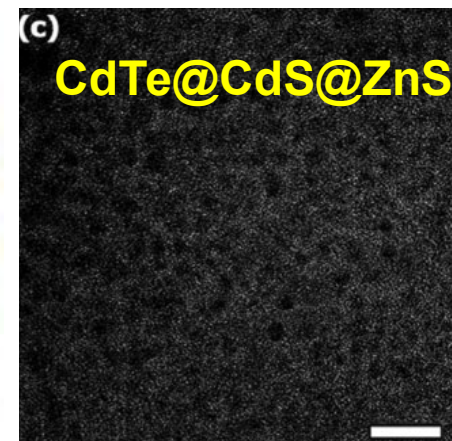
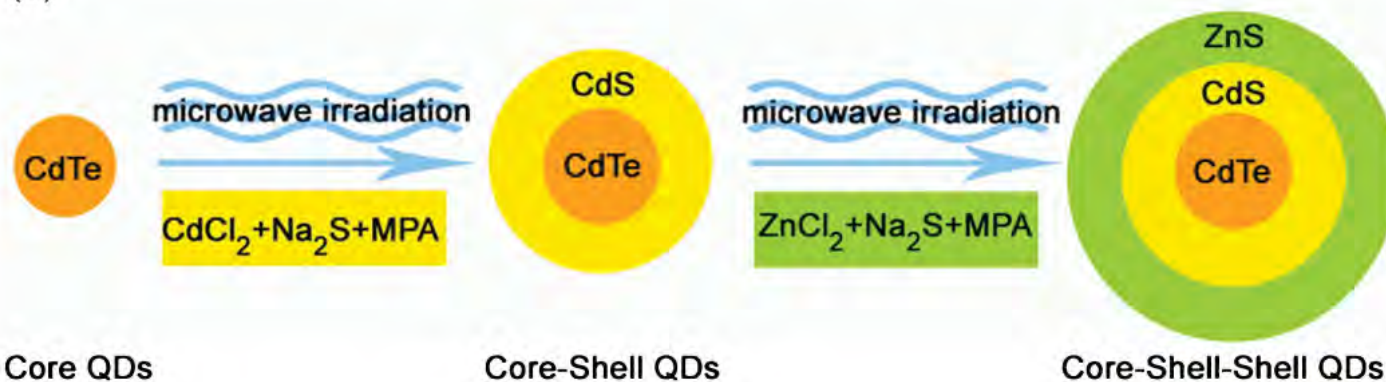


# 无机酸盐（非氧化物）

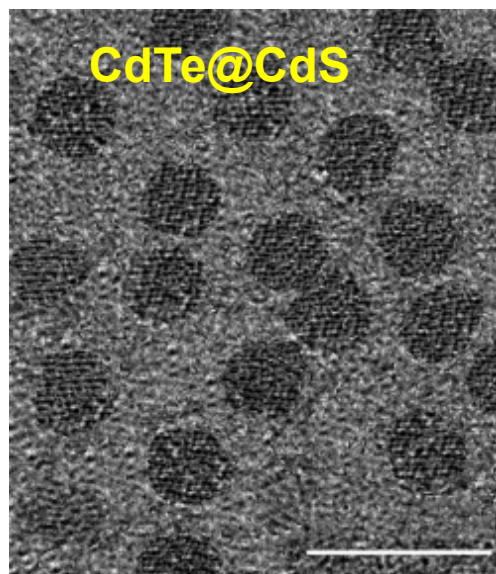
## 核壳结构量子点

(a)

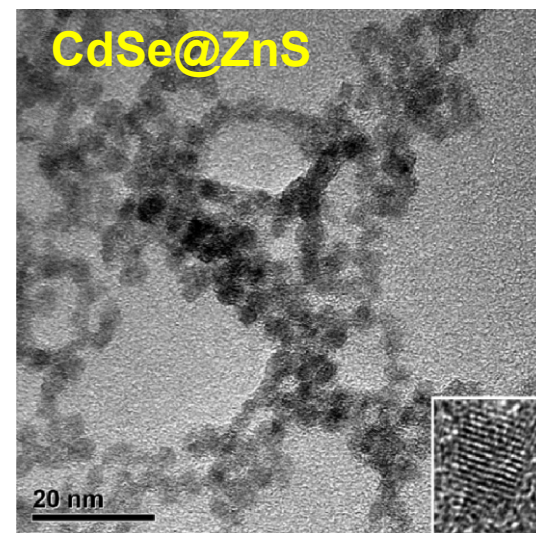
Adv. Mater. 2008, 20, 3416



Chem. Commun. 2008, 2106



J. Phys. Chem. B 2006, 110, 13370



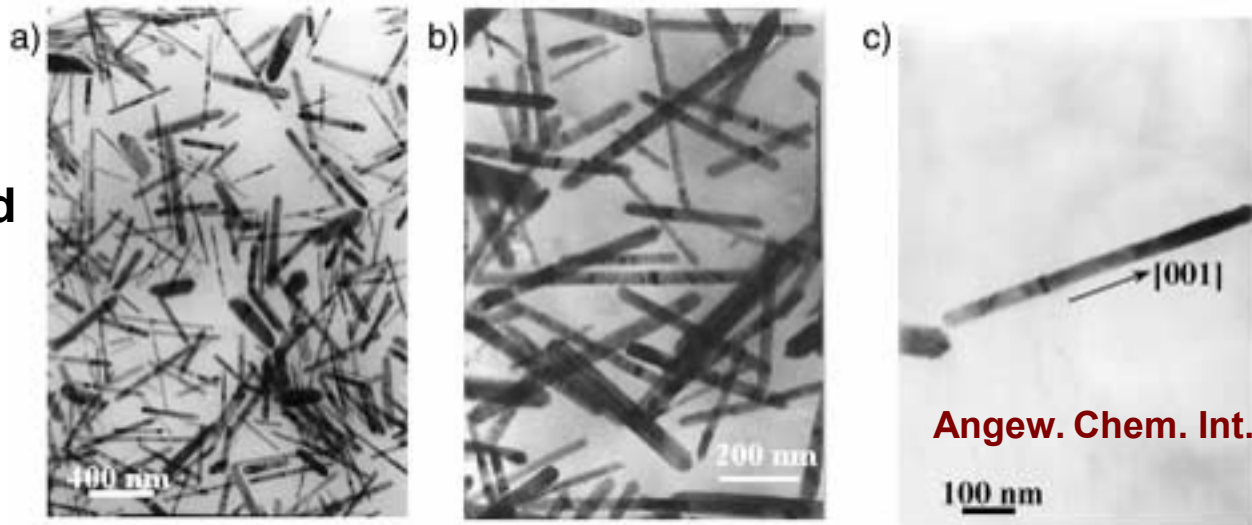
J. Phys. Chem. C 2009, 113, 12132



# 无机酸盐（非氧化物）

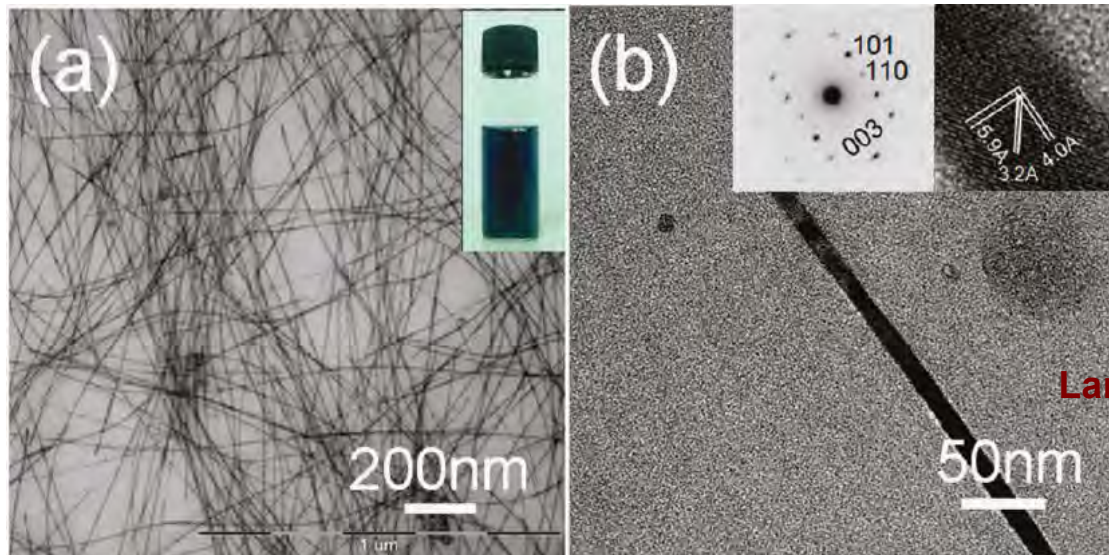
## 单质Te纳米结构

### Te Nanorod



Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 1410

### Te Nanowire



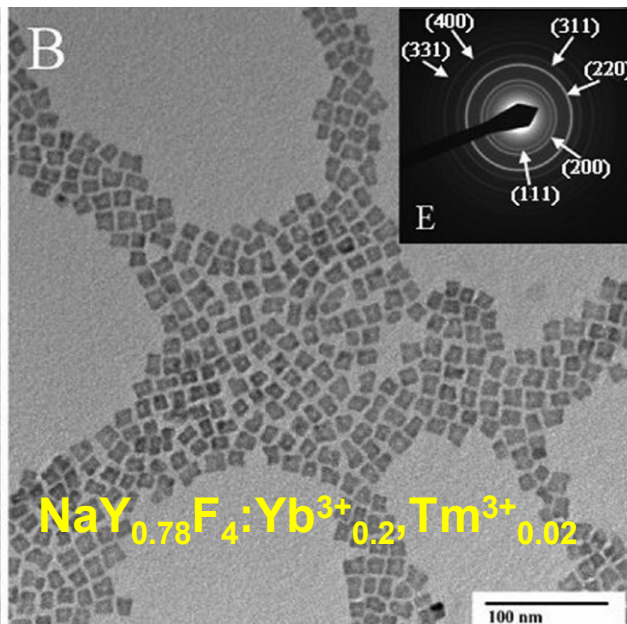
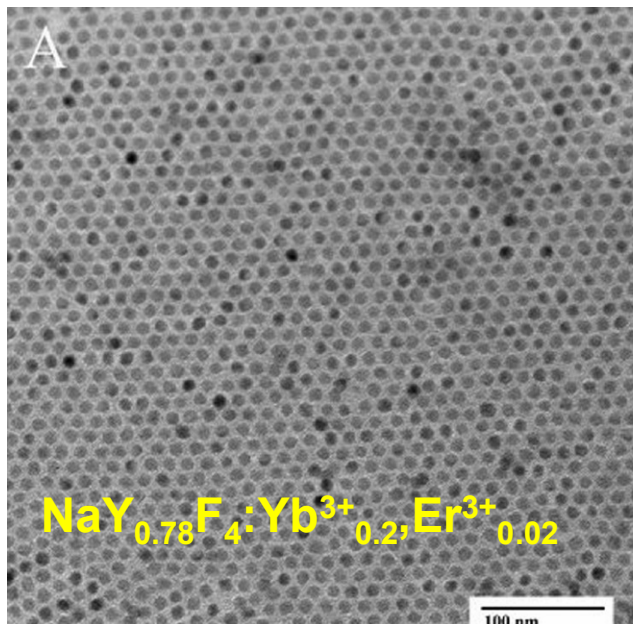
Langmuir 2010, 26, 11372



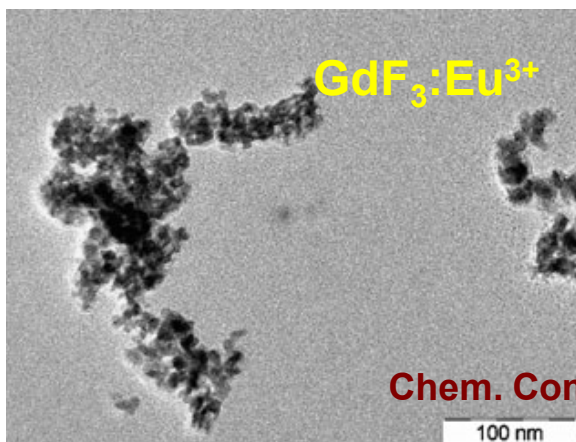


# 无机酸盐（非氧化物）

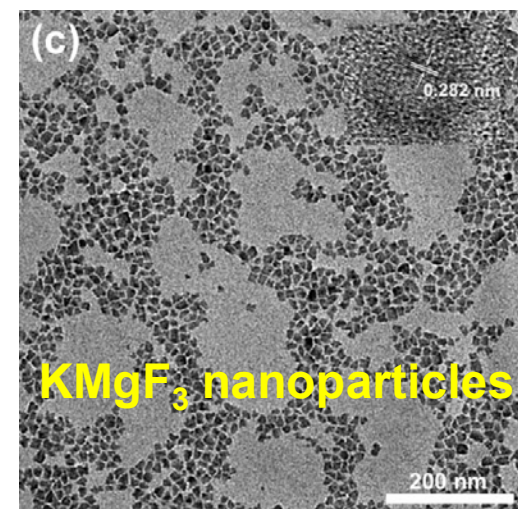
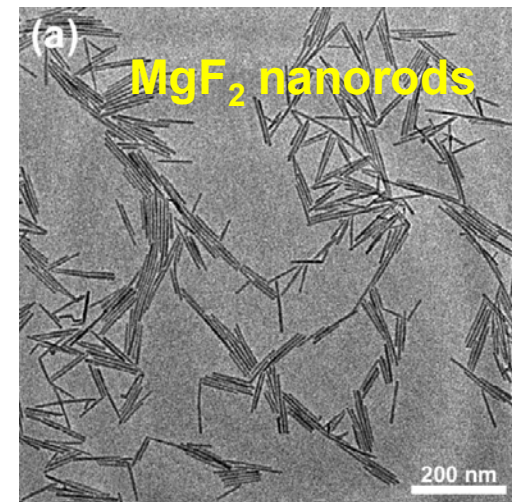
## 3.2 氟化物



ACS Nano 2009, 3, 3804



Chem. Commun. 2010, 46, 571

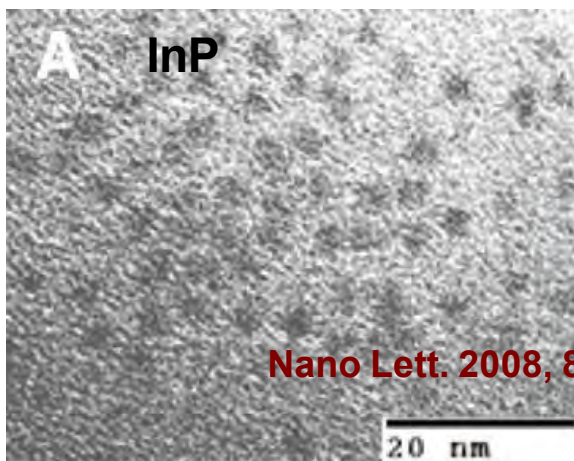


J. Phys. Chem. C 2009, 113, 4018

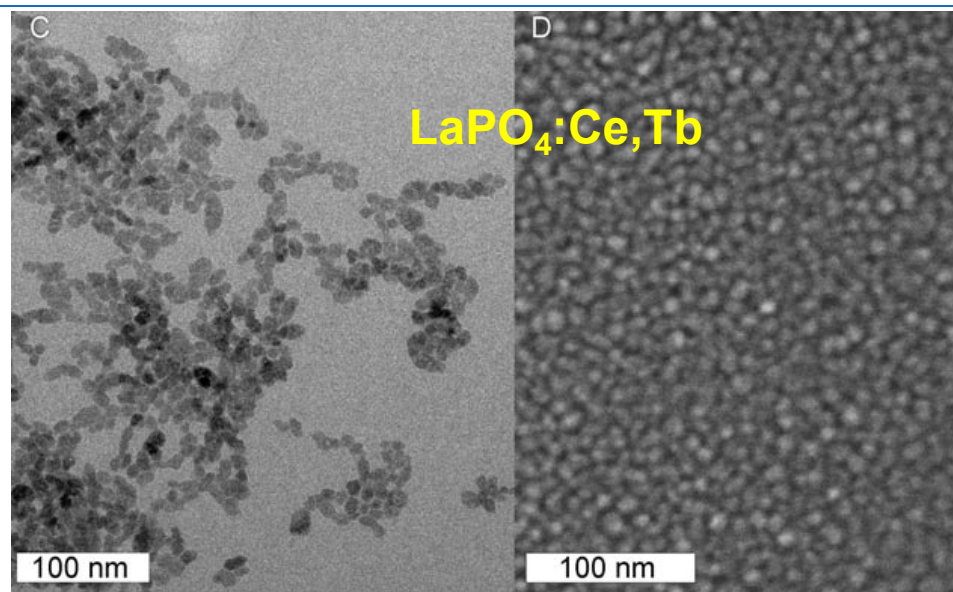


# 无机酸盐（非氧化物）

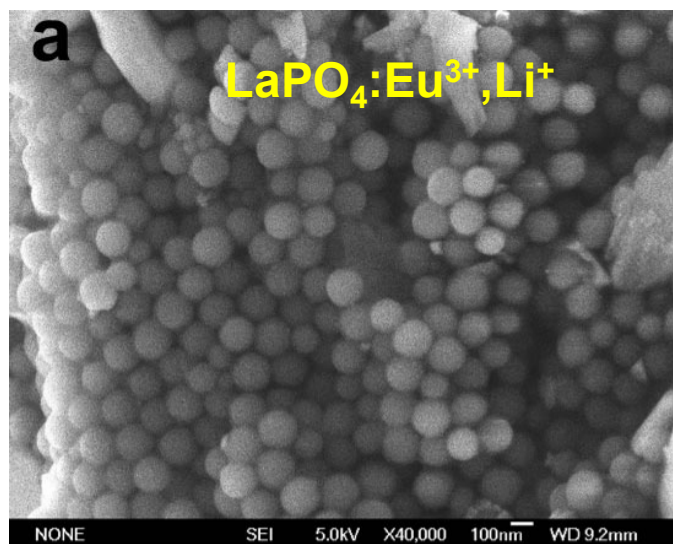
## 3.3 金属磷化物或磷酸盐



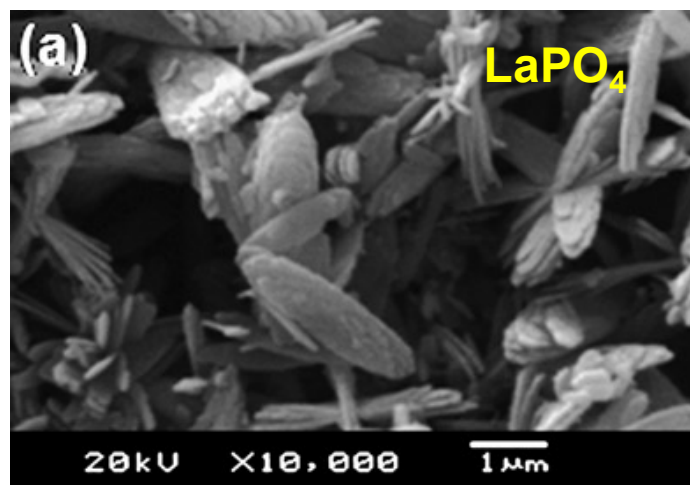
Nano Lett. 2008, 8, 3394



Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4864



J. Phys. Chem. C 2008, 112, 11679



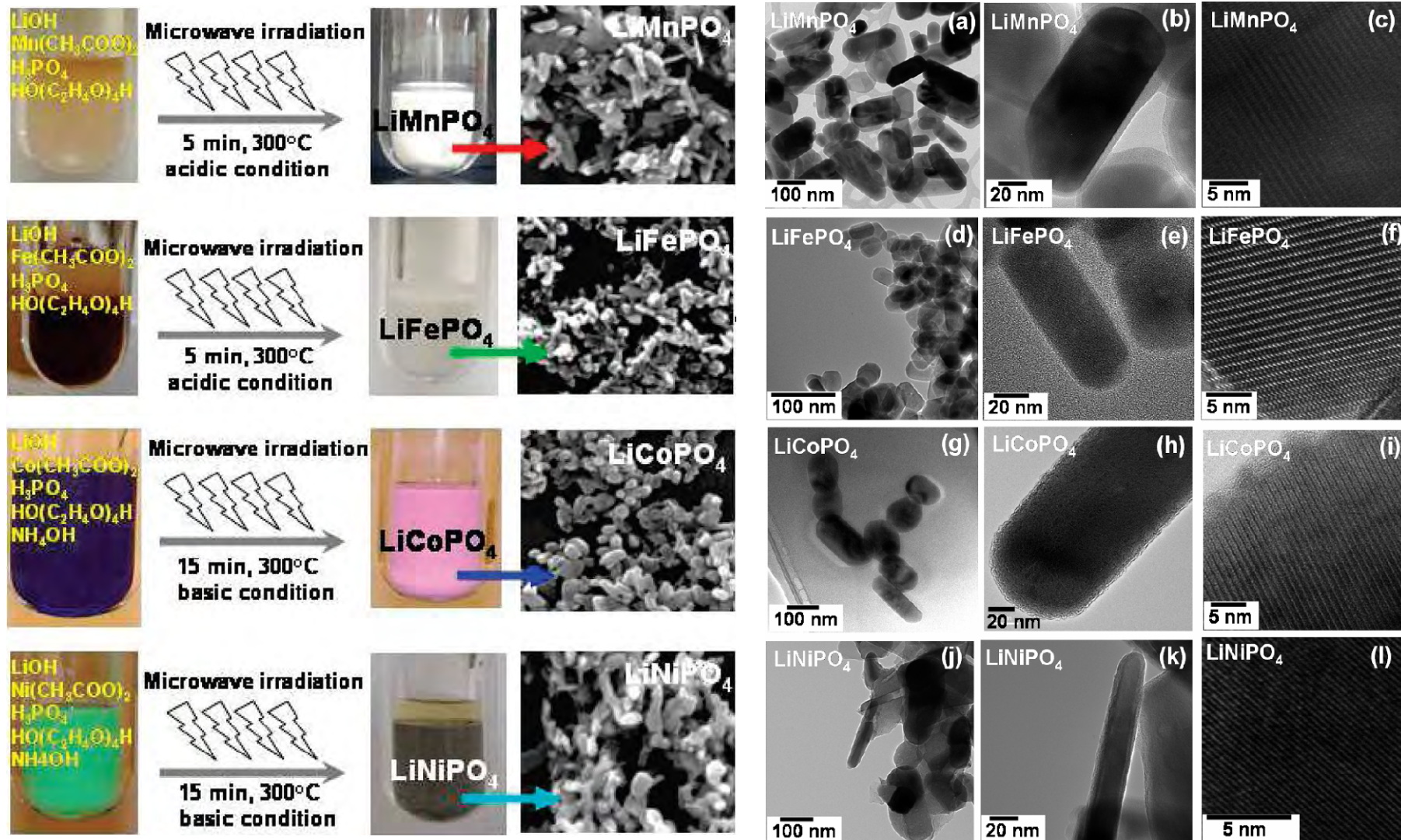
J. Mater. Chem. 2008, 18, 5661





# 无机酸盐（非氧化物）

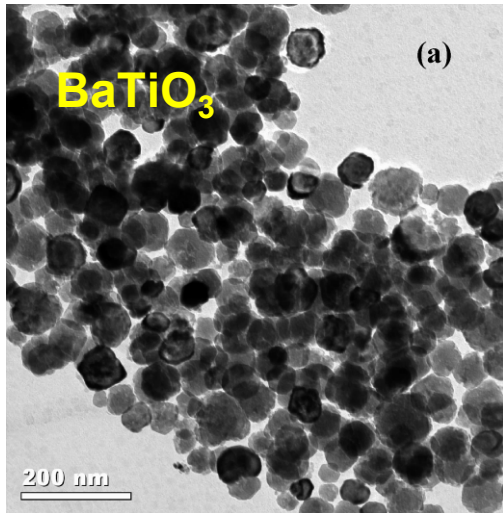
## $\text{LiMPO}_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)



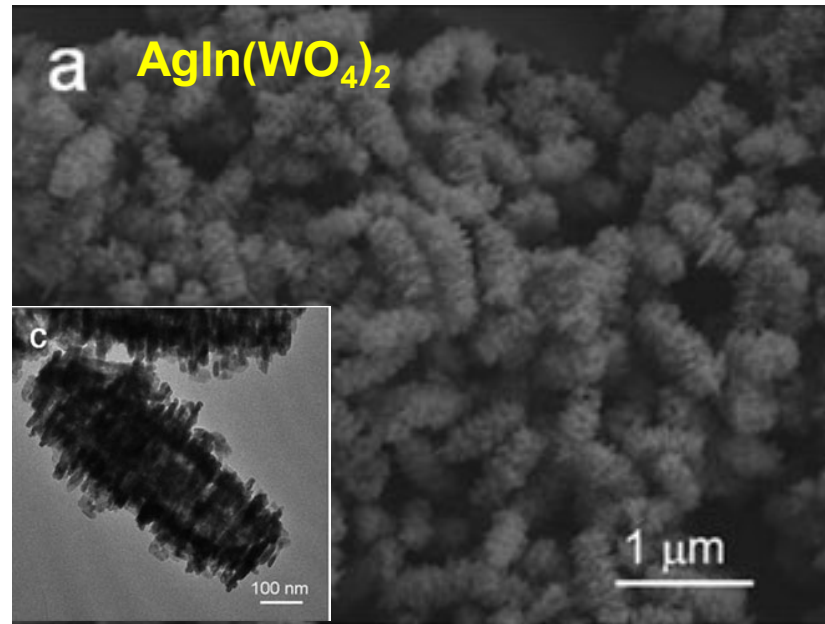


# 无机酸盐（非氧化物）

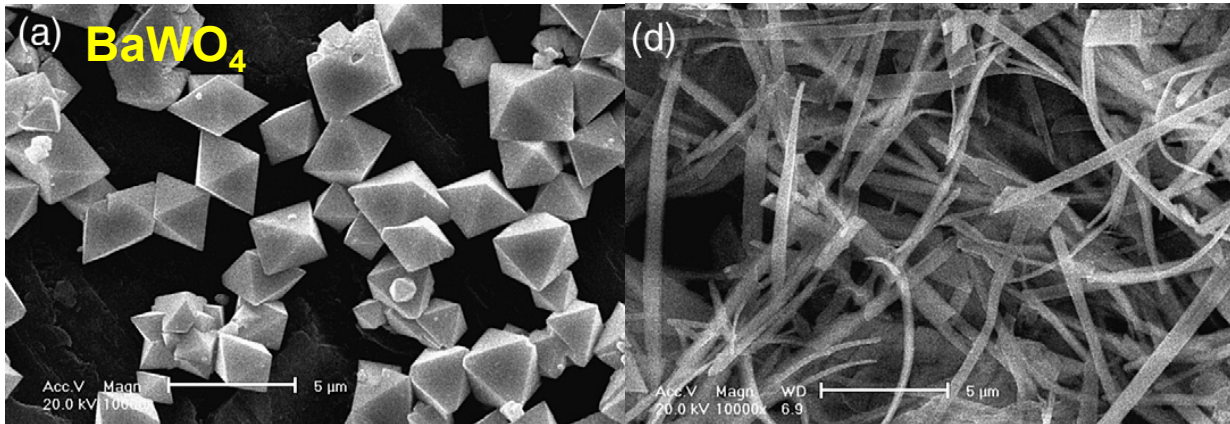
## 3.4 其他无机酸盐



J. Phys. Chem. C 2008, 112, 9659



Chem. Commun. 2010, 46, 2277



Mater. Lett. 2007, 61, 1845





# 微波引导纳米化学合成中的多种效应

微波引导纳米化学合成中的多种效应:

1. 热效应

2. 非热效应

3. 微波特殊效应

4. 微波辅助组装效应

内部均匀加热

“热点”现象

选择性加热

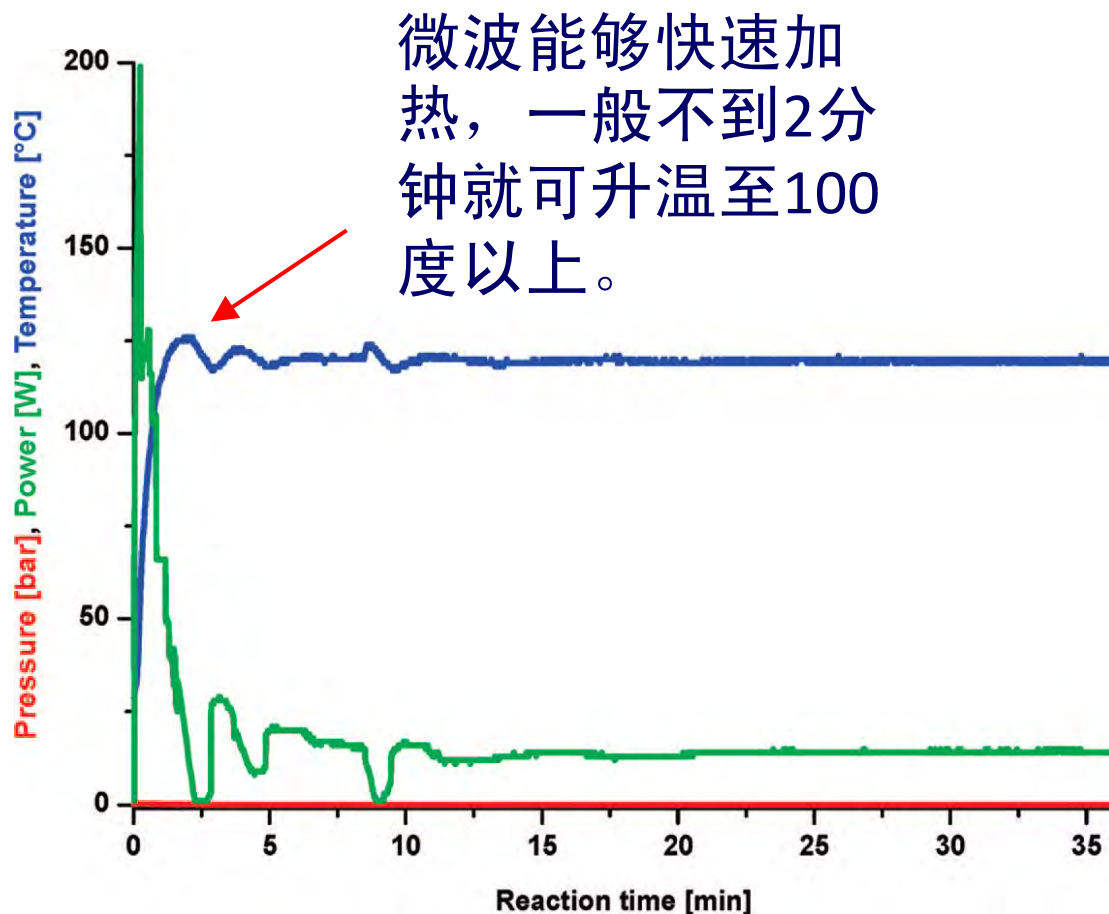
其他特殊效应



# 热效应

## 1. 热效应

许多科学家认为在大多数情况下，微波场内的化学反应速率提高是由单纯的热/动力学效应引起的，即它是微波辐照极性物质后迅速达到很高的反应温度从而对反应产生促进作用的结果。







# 热效应

微波加热是在全封闭状态下，微波以光速渗入物体内部，由电子、离子的移动或缺陷偶极子的极化而被吸收，即转变成热量，形成物料内外部“整体”加热的效果，大大降低了热损失，减少了加热时间，可达到快速加热与节能的作用。

微波的热效应主要与物质本身在特定频率和温度下将电磁能转化为热能的能力有关，并且该能力可以用该物质的损耗因子（dissipation factor） $\delta$ 来衡量

$$\text{损耗因子} \tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$$

$\epsilon''$  是物质的介电损耗，表示物质将电磁能转换为热能的效率； $\epsilon'$  是物质的介电常数，表示物质被极化的能力，也可以说是反应物质阻止微波穿透的能力。



# 热效应

借由上述公式，一般来说，物质的 $\epsilon'$ 值愈大，对微波的耦合作用愈强。极性分子同微波有较强的耦合作用，非极性分子同微波产生弱耦合作用或不产生耦合作用。当微波遇到极性分子时，由于分子内电荷分布不均匀，在微波场中能迅速吸收电磁波能量，通过分子偶极矩作用，以数10亿次/s的高速旋转产生热效应，此种加热是由分子自身运动引起的，因此受热体系温度均匀。分子偶极矩越大，加热越快，反应越快。由于是“内加热”，作为反应主导趋势的主反应官能团能迅速达到活化能量而完成反应，降低了副反应进行的程度，提高了产率。

对于非极性分子，由于其在微波场中不能产生高速运动，反应作用很小甚至无作用，对于极性分子在非极性溶剂中和非极性物在极性介质中，加热速率则大为降低。



# 非热效应

## 2. 非热效应

人们常用“微波特殊效应”或者“微波非热效应”来描述除微波热效应以外的其它效应，甚至很多文献中把特殊效应与非热效应等同起来。其实，特殊效应是微波所特有的效应，非热效应和特殊效应有着本质的差别，两者的区别在于特殊效应并不排除与温度的相关性，可以用温度变化解释的特殊效应仍然是热效应，而非热效应则是一种无法用温度变化来解释的特殊效应。

微波对化学反应的作用，一方面是反应物吸收微波能量后分子运动加剧，能量在分子之间通过碰撞迅速互相传递，致使运动杂乱无章，导致熵的增加；另一方面是微波场对离子或极性分子的 Lorentz 力作用，强迫其按照电磁波作用的方式运动，导致熵的减小，此过程强烈地依赖于电磁波的工作方式和状态参量。因此微波对化学反应的作用机理是非常复杂的，不可能仅用微波的热效应来描述。



# 非热效应

传统化学理论认为，化学反应的速率可用Arrhenius方程来描述，

即  $k = A \exp(-E_a/RT)$

$k$ 为速率常数， $R$ 为摩尔气体常量， $T$ 为热力学温度， $E_a$ 为表观活化能， $A$ 为指前因子(也称频率因子)。

微波的非热效应支持者认为，微波作用于化学反应，改变了反应的动力学，改变了反应的活化能和指前因子，而且这种改变与温度有关，即微波对化学反应存在着选择性加热的影响（物质的分子结构与微波频率的匹配关系）。





# 微波特殊效应

## 3. 微波特殊效应

### 传统加热方式和微波加热的特点比较

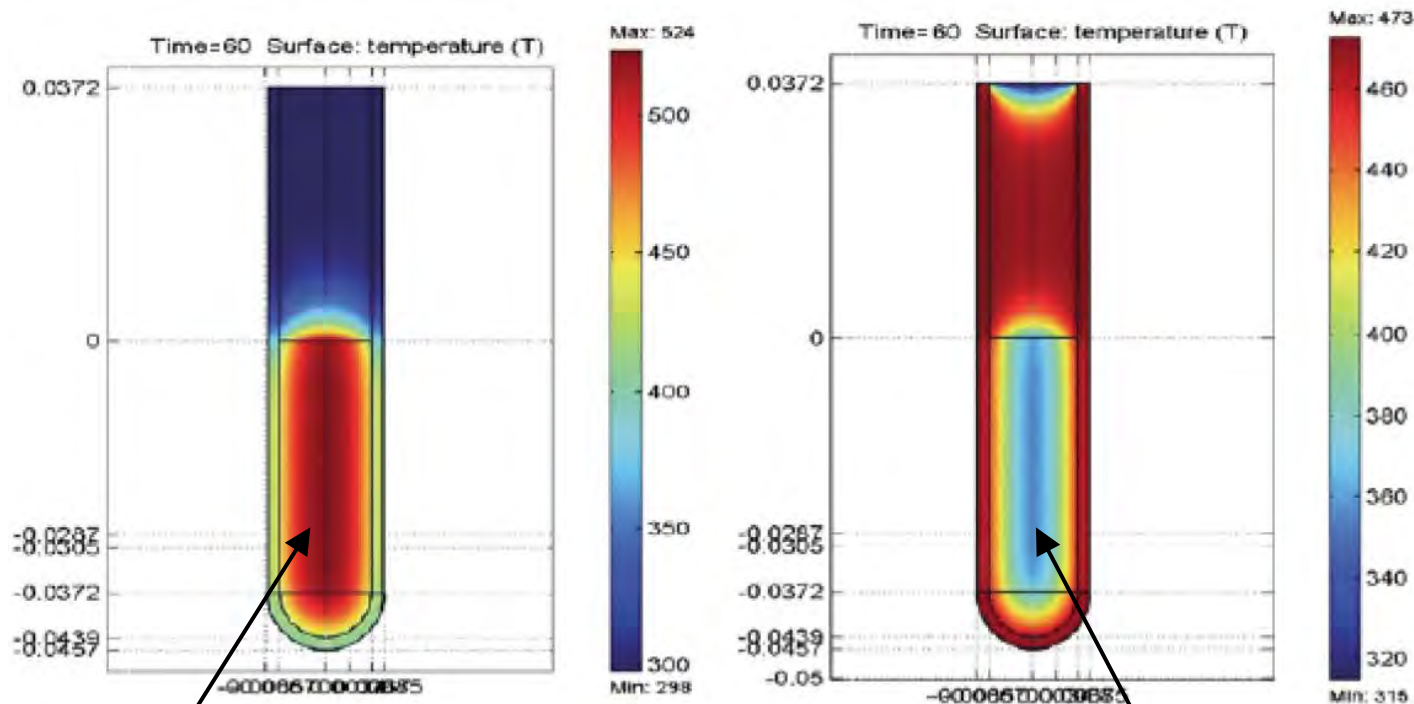
Table 1 Characteristics of microwave and conventional heating

Microwave heating	Conventional heating
Energetic coupling	Conduction/convection
Coupling at the molecular level	Superficial heating
Rapid	Slow
Volumetric	Superficial
Selective	Non selective
Dependent on the properties of the material	Less dependent



# 微波特殊效应

## 微波加热和油浴锅加热方式的比较



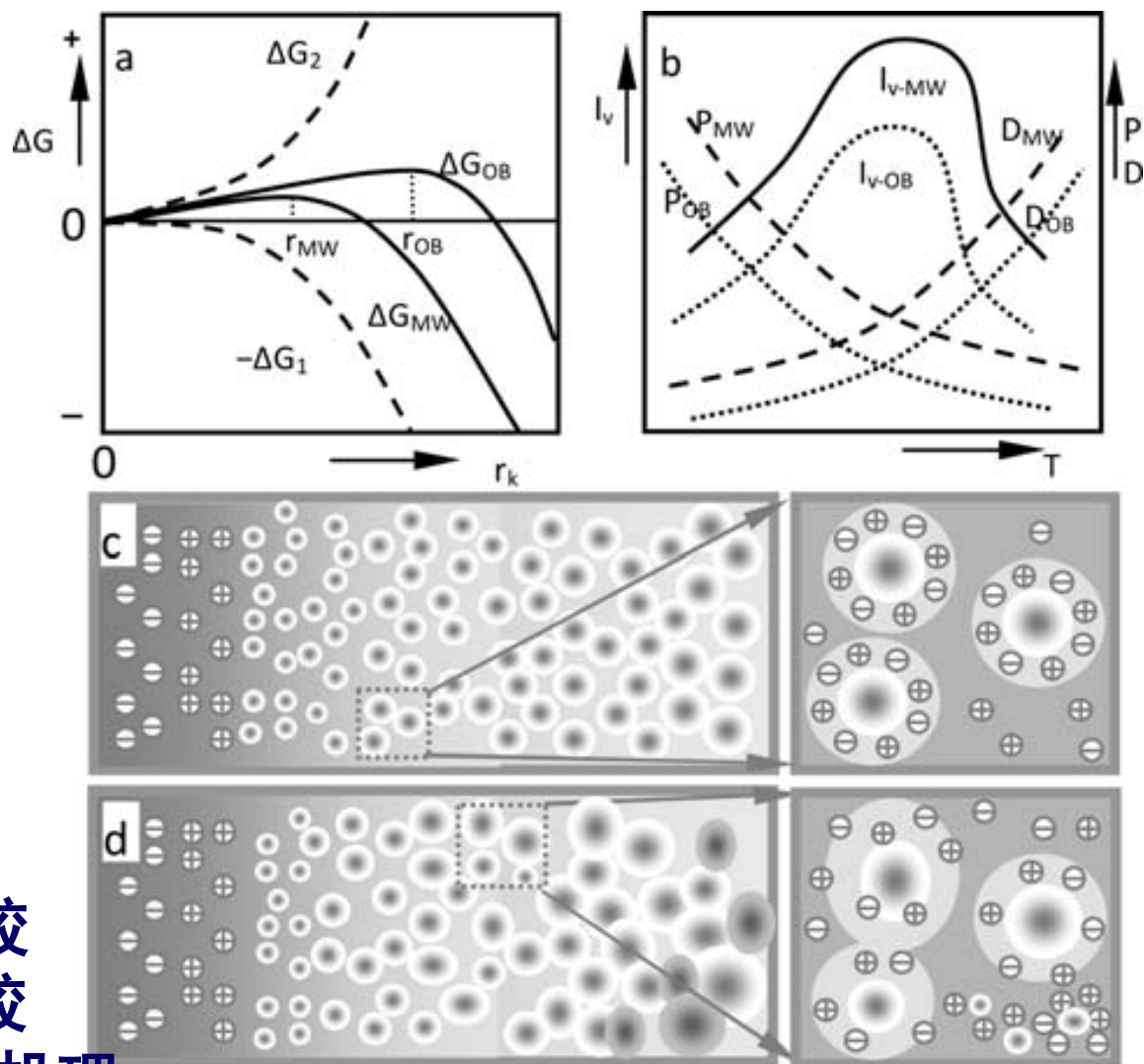
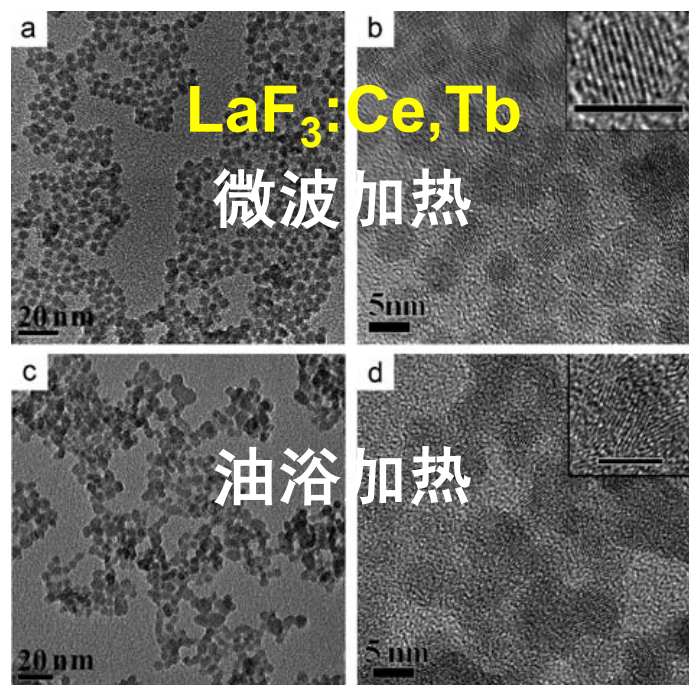
微波加热是内部均匀受热

普通油浴锅加热是管壁优先受热并保持高温，但内部温度较低，并且不够均匀



# 微波特殊效应

例如：微波加热引导纳米晶体快速，均匀成核



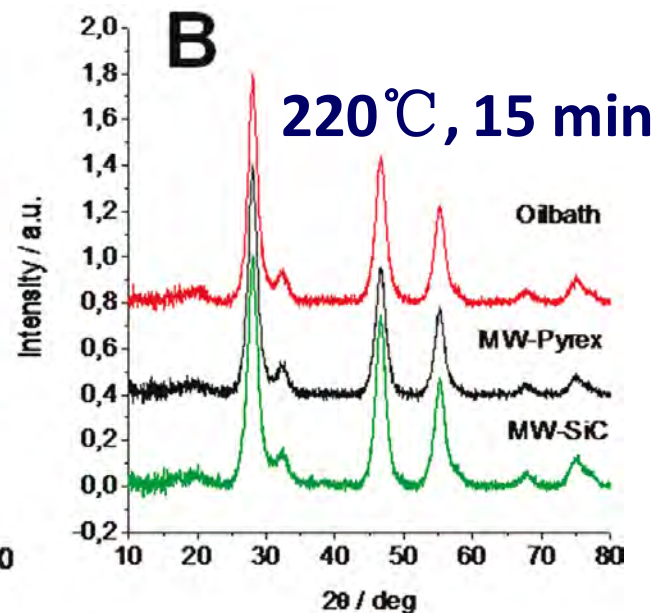
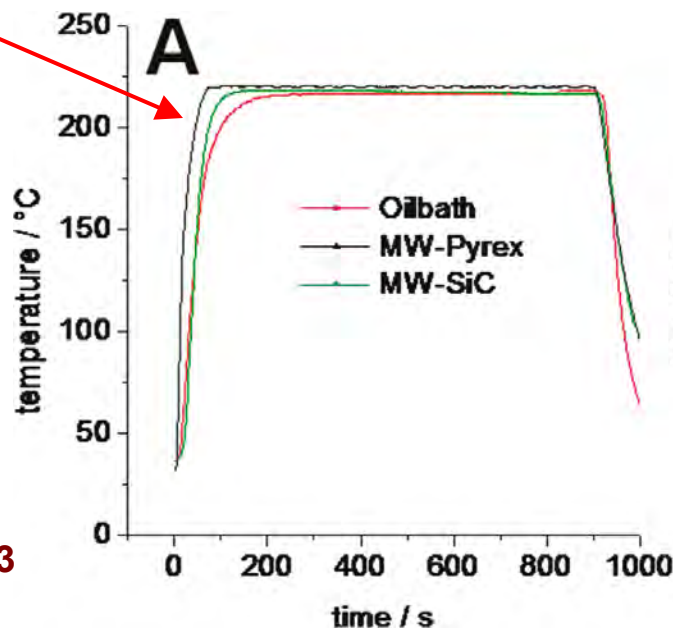
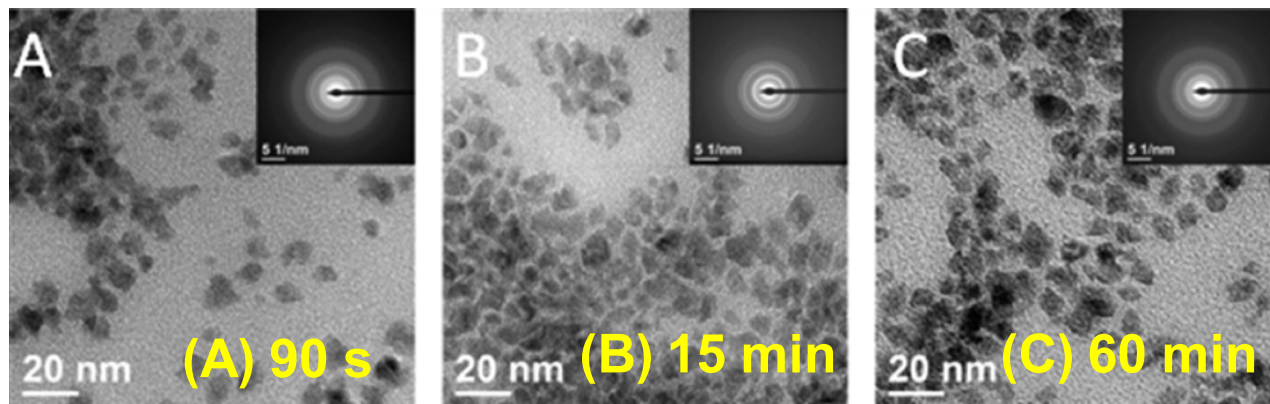
右图：(a)临界半径( $r_k$ )比较  
(b)成核速率( $I_v$ )比较  
(c)微波加热的成核机理  
(d)油浴加热的成核机理



# 微波特殊效应

例如： $\text{CuInS}_2$ 在不同条件下的合成产物比较

3种加热方式的  
加热速度比较







# 微波特殊效应

## 微波加热产生“热点”现象

传统加热方式，纳米颗粒倾向于先在管壁或者是灰尘颗粒上形成，而且由于离子的随机分散，生长过程较为缓慢，成核阶段也是一个滞后和不均一的过程。

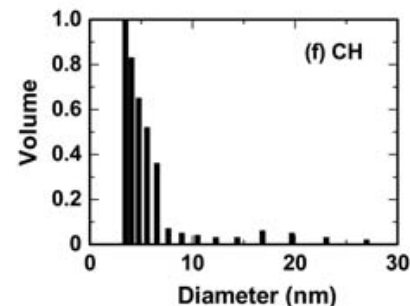
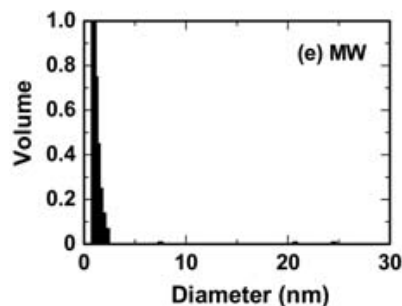
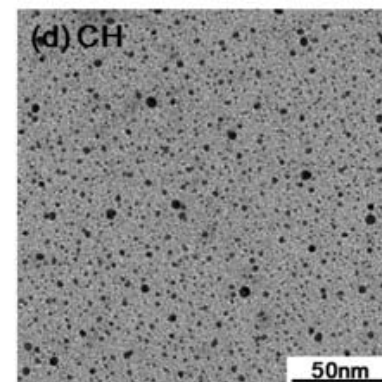
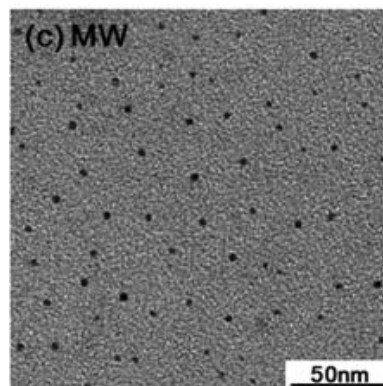
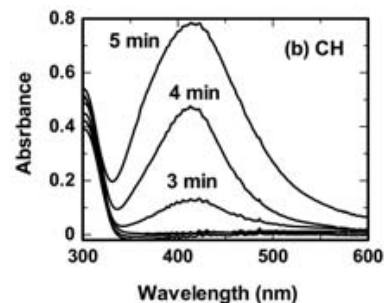
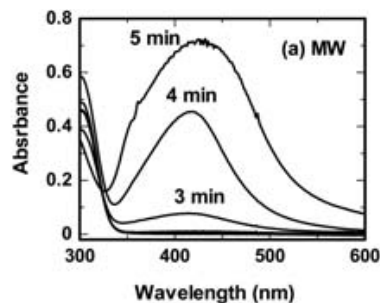
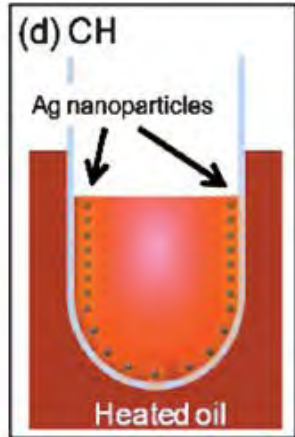
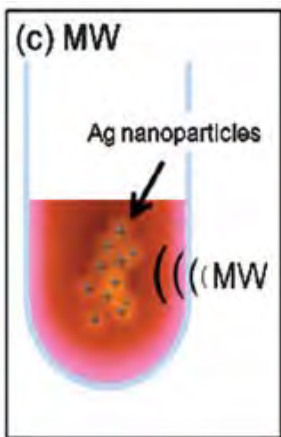
微波则有效率的从内部体积加热，能很好的减少“管壁效应”。

因此，在微波加热的实验中，大量的“热点”形成，贯穿整个本体溶液，引发大量的晶种成核。不但加快了整个晶体生长的速度，同时增加了纳米颗粒的产量



# 微波特殊效应

例如：传统加热和微波加热合成Ag纳米颗粒的比较



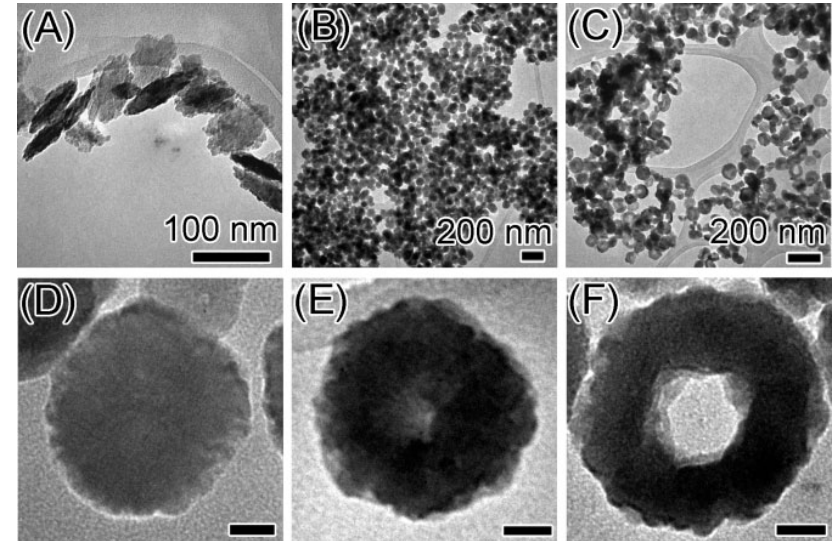
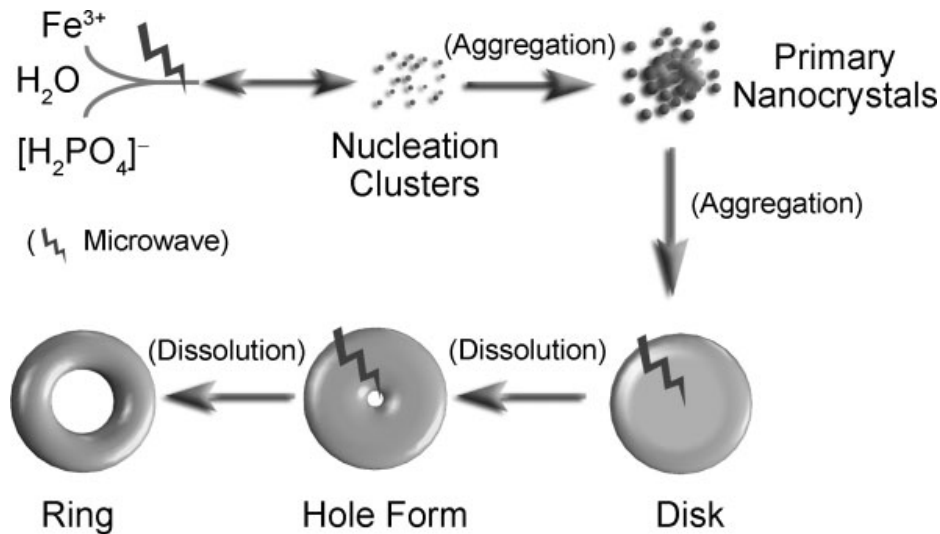
CH = conventional heating



# 微波特殊效应

## 微波的选择性加热

例如： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的成环机理



不但同晶体内部状态有关，还与 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的不同晶面选择性吸附磷酸盐离子，以及微波的选择性加热有关

Adv. Mater. 2007, 19, 2324.

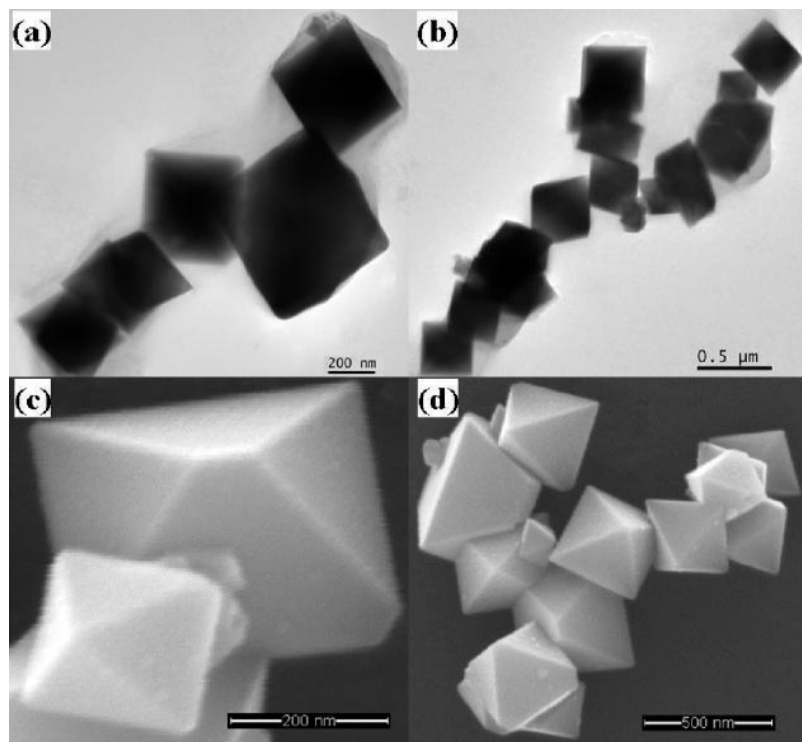


# 微波辅助组装效应

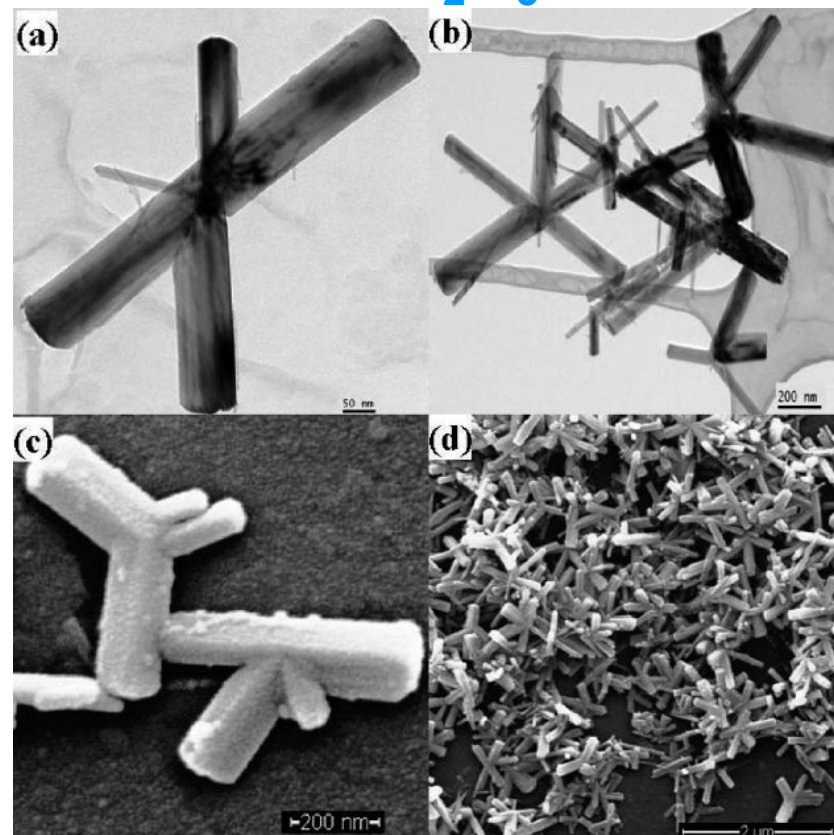
## 4. 微波辅助组装效应

例如：水溶液体系中多种金属氧化物的自行组装

$\text{CoO}$



$\text{Mn}_2\text{O}_3$

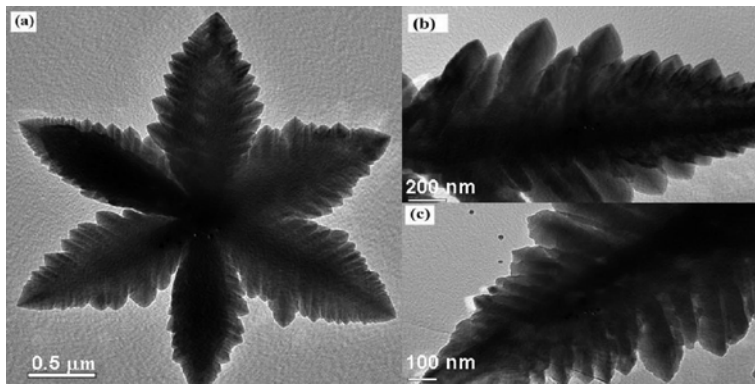




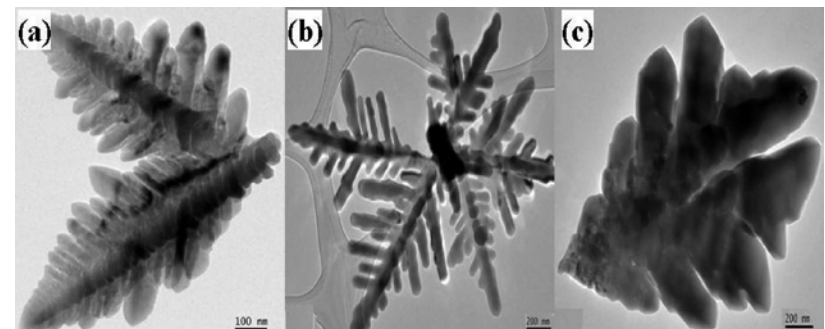
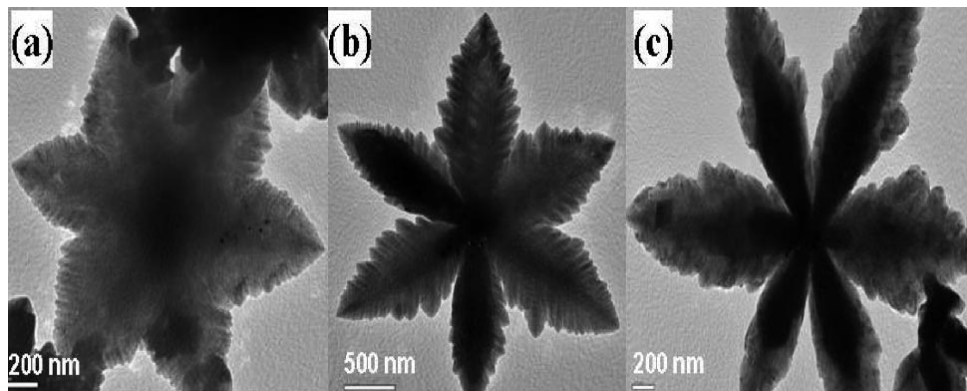
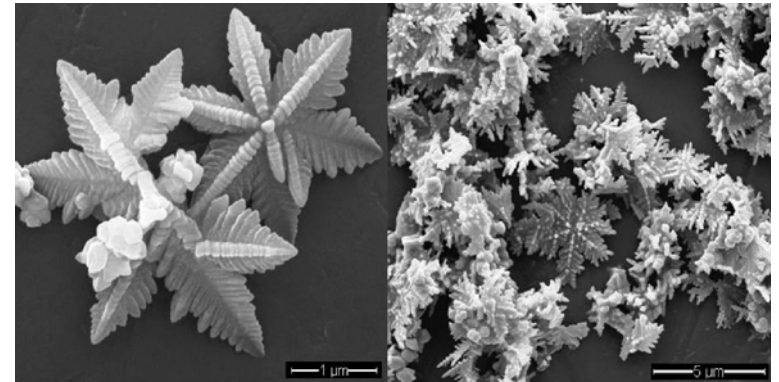


# 微波辅助组装效应

(a) 雪花状 和  
(b,c) 松树状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$



树枝状  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

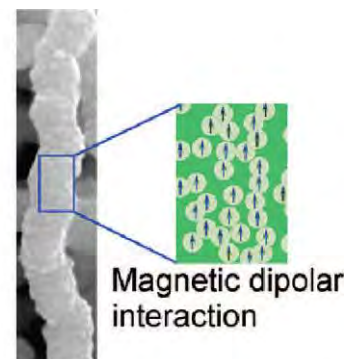
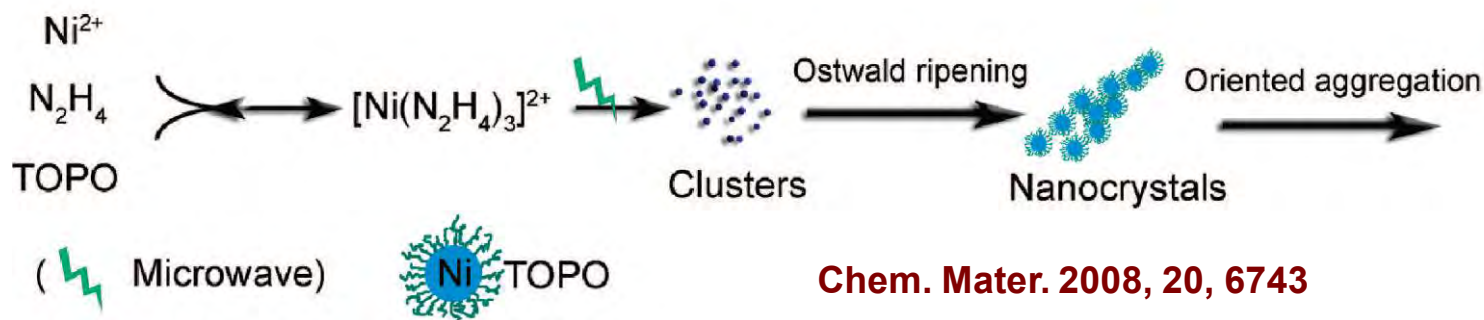
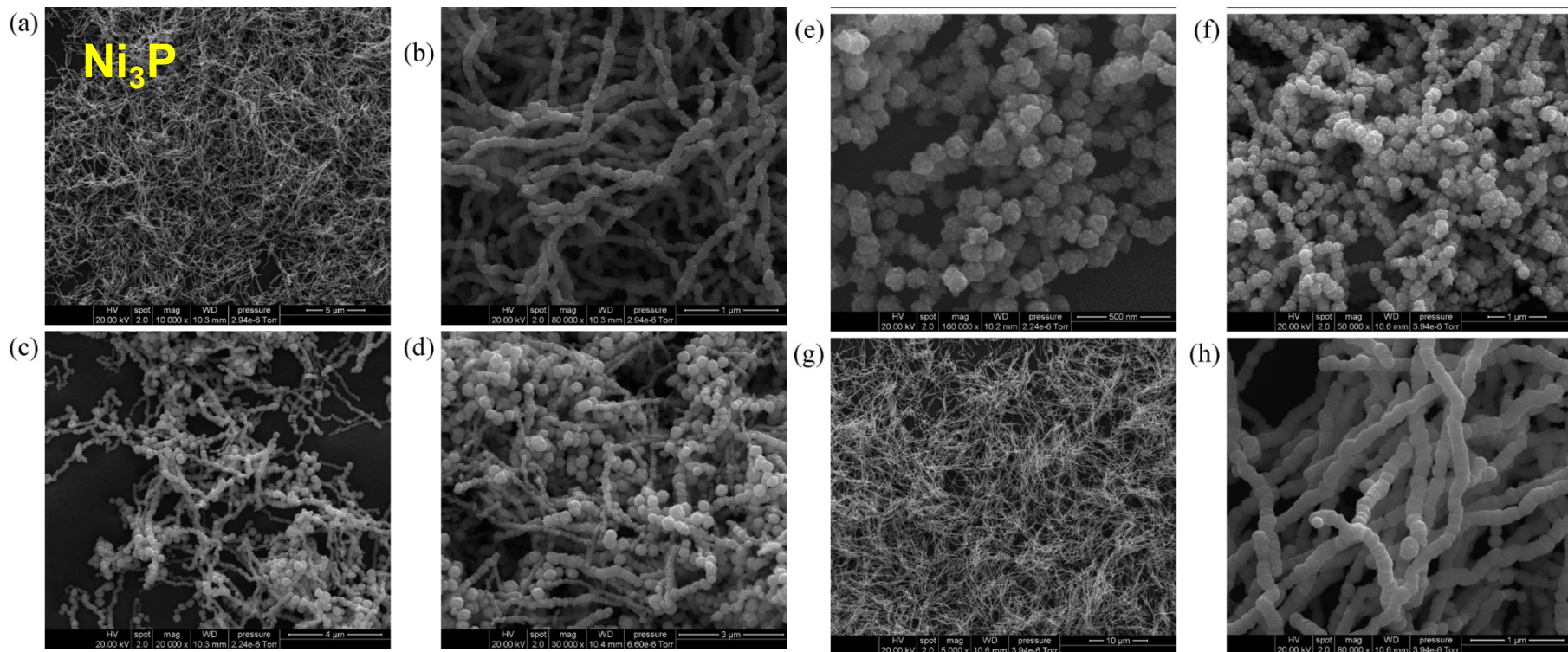


ACS Nano 2009, 3, 728



# 微波辅助组装效应

例如：微波条件下，自发磁偶极相互作用产生的组装效应

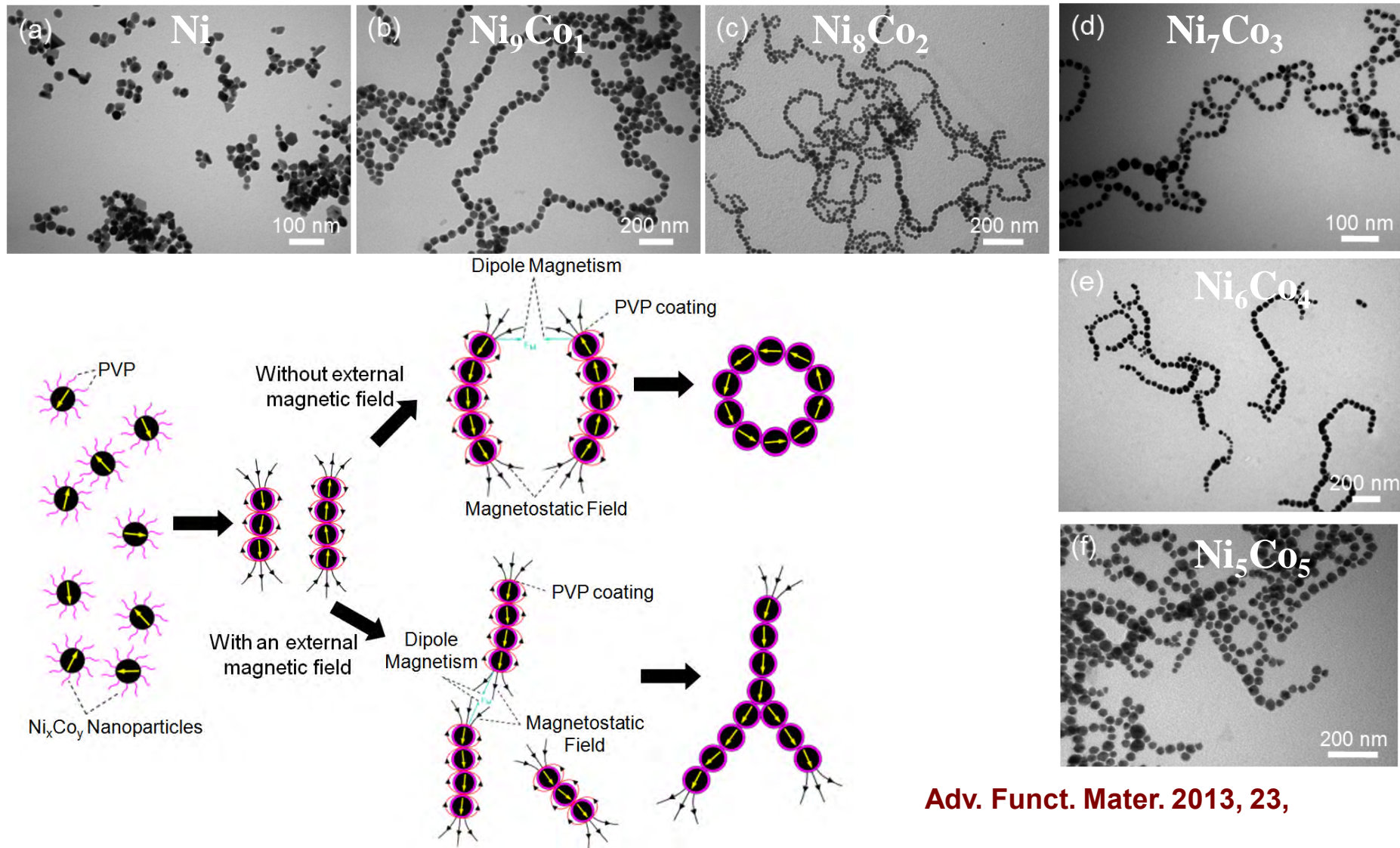






# 微波辅助组装效应

例如：微波产生的外界微弱电磁场引发磁性组装





# 微波合成无机纳米材料的展望

## 展望：

材料的纳米化会使材料具有很多特殊的功能，微波的引入为材料特殊功能的实现提供了一种新的思路。虽然材料在纳米尺度的微波场行为仍待研究，但微波场作用的强化效果，为纳米材料的合成提供了新的技术。

采用微波辐射在溶液中制得表面包覆改性的纳米粉体，具有高结晶性与分散性的优点，且产物的产率很高。在薄膜制备领域，在有机基板上制成厚数微米的膜层，在微波能量作用下，膜层具有高度致密性，特性与直接使用粉体烧结的块材相当，对有机基板上制作高介电性、压电性、磁性、导电性膜，微波的纳米粉体成膜技术提供了新的方法。





## 五、微波合成仪器介绍

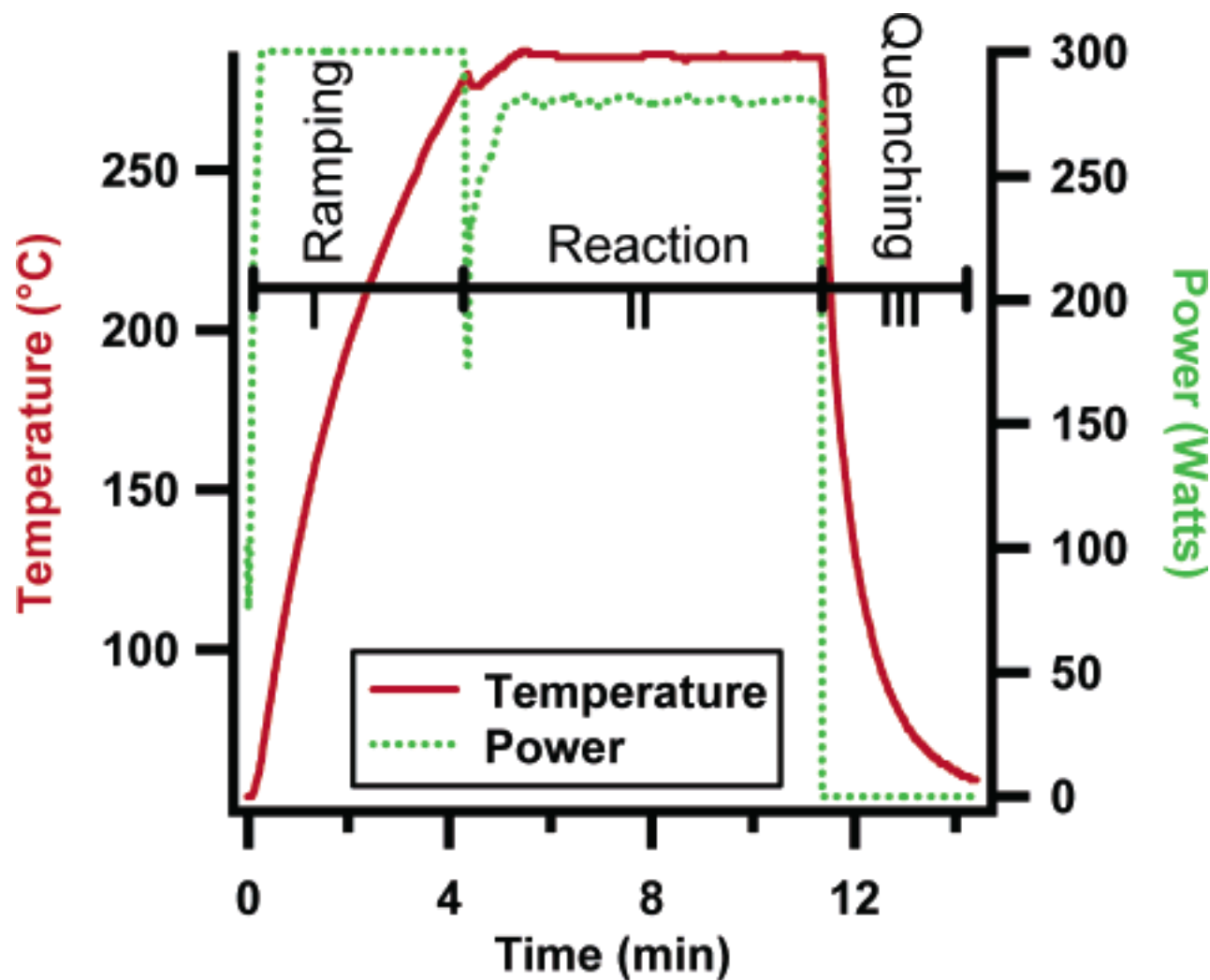
微波仪器显示的界面（及主要参数）：

温度

压力

时间

功率





## 五、微波合成仪器介绍

### 第一代微波技术-----

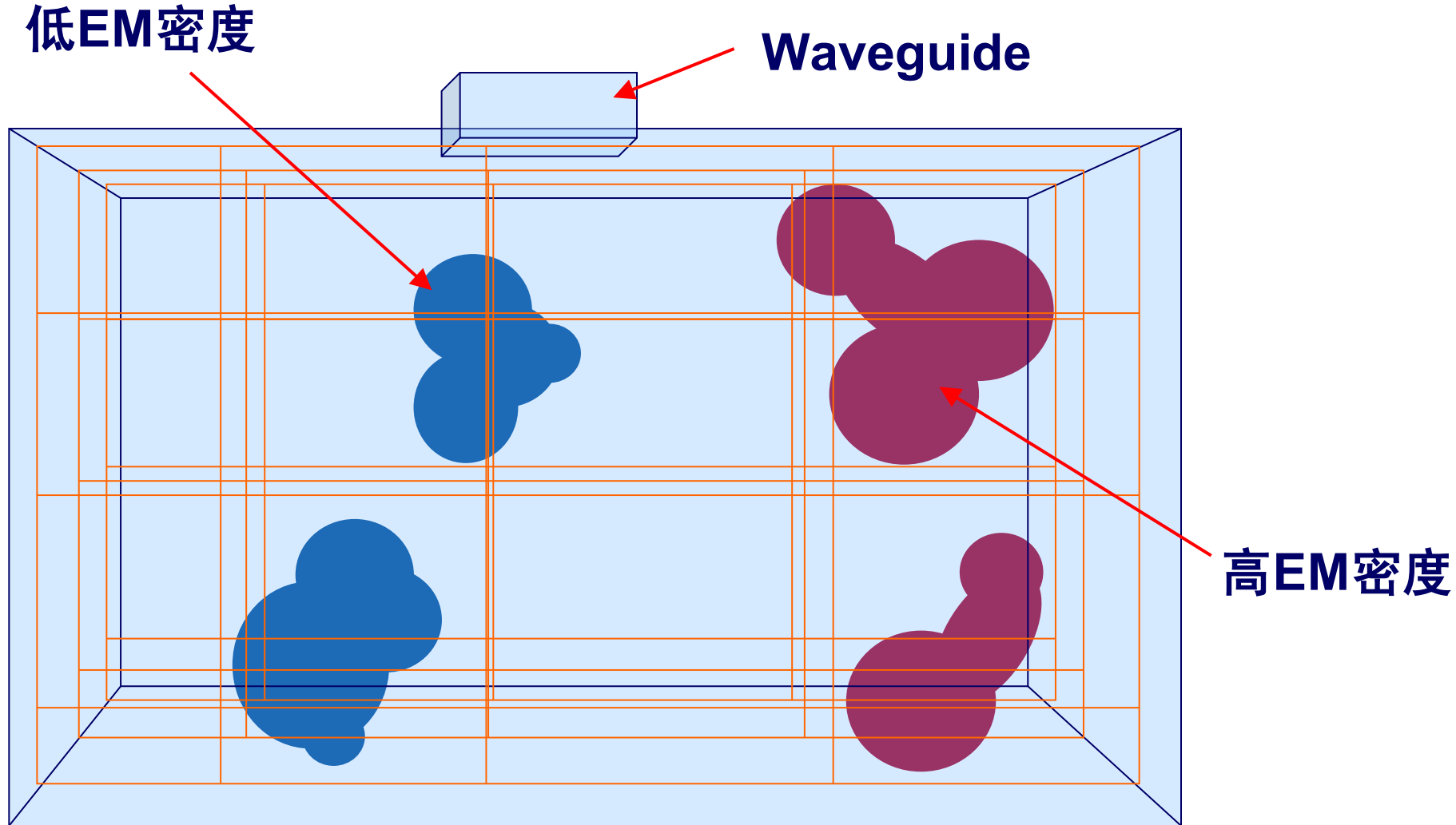
#### 多模微波为何不适用于小样品的合成？

技术上，同一装置不能同时实现多模和单模两种发射模式，第一代多模微波基于家用微波炉技术，具备功率大，轻体大（50-60L）的优点，缺点是能量分布模式不均匀和不确定性，控制精度低（ $\pm 15-25W$ ），需要不停进行腔内转动。因此多模反应一致性和重复性较差。

多模微波普通只用于消解反应，对小样品的筛选合成，目前使用的是单模微波。难以想象将2mL的小样品至于60多L的多模腔体中进行合成，如何保证反应重复性和一致性。



## 五、微波合成仪器介绍



50-60L多模微波腔EM能量密度不均匀分布

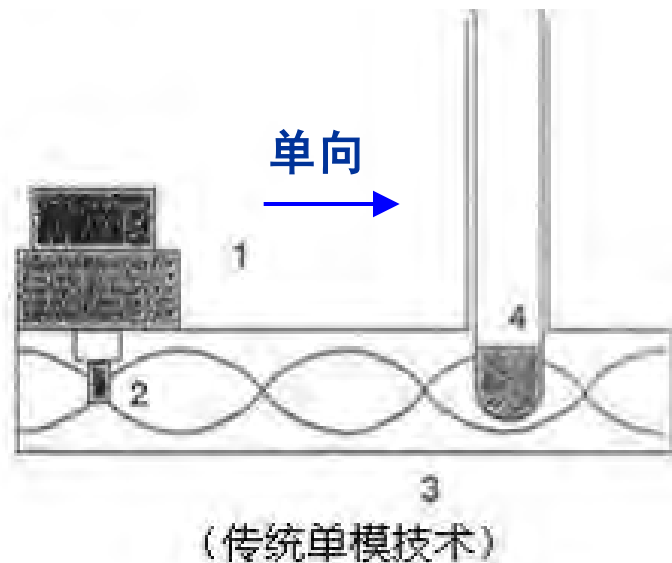


# 五、微波合成仪器介绍

## 第二代微波技术-----

### 30mL驻波单模的空间扩展性的限制

传统驻波单模技术已有30年的历史，其特点是单通道单向高密度耦合，但单模能量界面直径为2.5cm，腔体体积只有30mL，只能放入10-15ml容器，大于20mL易失去微波场平衡，导致耦合位置排斥，影响单模耦合的一致性。单模精度 $\pm 3-9W$ ，会随功率提高迅速降低，因高密度小体积极易产生瞬间泄漏和过强量热耦合损坏反应物，从而造成研究失败。另一个缺点是单模小腔体限制扩大反应、加气反应、机械搅拌、循环回流、连续流动和低温反应能力等。



驻波单模为单向发射，受制于微波的波长和反射角限制，其谐振腔硬件体积只能做到30mL，不可改变和扩展。



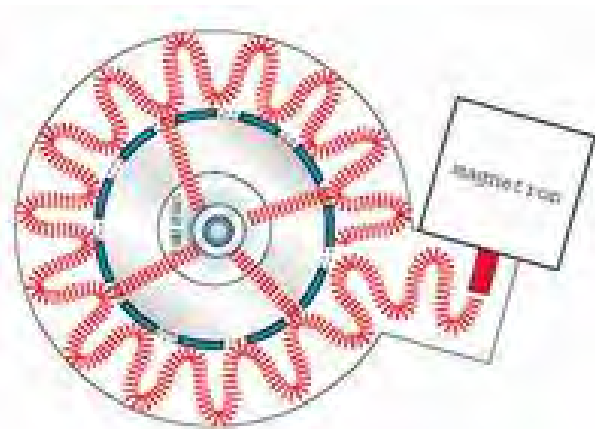


# 五、微波合成仪器介绍

## 第三代微波技术-----

### 300mL环形聚焦单模---大体积，高密度，高均匀性

2003年，CEM公司实现了单模谐振腔从30mL到300mL的扩展，Auto-Tuning 自动改变多耦合（11通道）的专利技术，通过环形单模多通道进行聚焦辐射，行程能势阱效应，提高能量耦合均匀性，不受反应物体体积尺寸和极性变化的影响，而且可提高大规模反应的转化率。确保体积变化时反应条件和结果的重复性和再现性。多通道能量耦合使控制精度提高10-40倍，自动调控密度0-900W/L。实现了单模技术量和质的突破，使单模的平台扩展到更适合多样性的合成化学，远胜于驻波型单通道单模微波合成。



2003年7月经ACS推荐，Discover 环形聚焦单模微波微波合成系统荣获R&D100技术创新大奖



# 五、微波合成仪器介绍

## 多种多样的微波合成仪器



Discover合成装置  
可进行压力和循环回流反应  
内置摄像和拉曼光谱



Explorer自动进样有机合成  
12/24/48/72/96位



CoolMate超低温微波合成/  
萃取 - 80°C-300°C



300mL大腔体实现了单模技术量  
和质的突破，使单模的平台扩展  
到更适合多样性的合成化学



Discover微波加气反应装置



Voyager流动微波合成/萃取  
kg级高纯度大产量



Mars 多模扩大平行反应系统



Liberty 全自动多肽合成  
自动切割