

Advances in Microwave on Chemical Reactions

Yushang Luo, Jicheng Zhou*, Zhimin You, Wentao Xu, Lingfei Gao

Key Laboratory of Green Catalysis and Chemical Reaction Engineering of Hunan Province, School of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan
Email: zhoujicheng@sohu.com

Received: Jun. 3rd, 2014; revised: Jun. 10th, 2014; accepted: Jun. 18th, 2014

Copyright © 2014 by authors 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

Abstract

Microwave is a part of the electromagnetic spectrum occurring in the frequency between infrared and radio waves. More and more attention to microwave has been paid, due to its “magic” effects in chemical reactions. The special electromagnetic field effect and the special heating way of microwave make chemical reactions system be heated quickly and uniformly and bring necessary changes in molecular energy levels. Microwave makes chemical reactions become more and more high-speed, low-energy-costing, high-efficiency, green and environment-protective. In this review, the applications of microwave in chemical reactions are summarized, including the applications in organic synthesis, preparations of inorganic materials and catalytic materials and applications in environmental pollution control. In addition, subsistent problems in microwave chemistry are also systematically discussed and the possible developing orientations in the field of microwave effects on the chemical reactions are also prospected. Progress of microwave applications for synthesizing of nano-materials and catalytic materials, removal of NO_x and SO₂ and treatment of wastewater are reviewed. Microwave provides a new direction and new powers for chemical reaction, which possesses wide applications in accelerating or changing chemical reaction. In the future, researches will be focused on the mechanisms of microwave chemistry, establishing the basis of microwave chemistry and improving the systematical theories of microwave chemistry. Designing and creating of microwave chemical reactor device for industrial applications are also expected.

Keywords

Microwave, Microwave Effects, Electromagnetic, Chemical Reactions

*通讯作者。

微波作用于化学反应的研究进展

罗羽裳, 周继承*, 游志敏, 徐文涛, 高令飞

湘潭大学, 化工学院, 绿色催化与反应工程湖南省高校重点实验室, 湘潭

Email: zhoujicheng@sohu.com

收稿日期: 2014年6月3日; 修回日期: 2014年6月10日; 录用日期: 2014年6月18日

摘要

微波是一种频率介于红外线和无线电波之间的电磁波, 因微波作用于化学反应表现出“神奇”的效果, 引起了越来越广泛的关注。微波作用于化学反应因其特殊的加热方式和电磁场的特殊效应, 使反应体系快速、均匀升温的同时引起体系中分子内部能级发生变化, 导致化学反应具有快速、低能耗、高效率 and 绿色环保等特点。本文从微波应用在有机合成反应、无机材料和催化材料的制备以及环境污染治理三个方面综述了微波作用于化学反应的研究进展, 并对存在的问题和前景进行了讨论和展望。重点介绍微波用于制备纳米材料和催化材料、微波作用于环境治理有关的气固相反应和液固相反应。微波为研究化学反应提供了一个新的研究方向和动力, 在促进或者改变化学反应中有广泛的应用前景。微波化学未来的研究重点是探讨微波作用于化学反应的机理, 建立微波化学基础并完善其理论体系, 设计建造微波化学反应的工业化装置。

关键词

微波, 微波作用, 电磁波, 化学反应

1. 引言

微波是一种频率介于 300 MHz~300 GHz 之间的电磁波, 对应波长范围是 1 mm~1 m, 在电磁波谱中, 位于红外线和无线电波频率之间[1]。微波作为一种电磁波, 具有波粒二象性, 与物质作用可以被吸收、反射或透射[2]。微波直接作用于化学体系而促进或者改变各类化学反应, 这就是通常意义上所说的微波化学[3]。

微波作为一种特殊的传输介质, 化学体系内物质吸收它后主要引起以下两种变化, 一是引起分子内部能级变化, 二是体系加热升温。微波作用于化学反应体系因微波电磁场的特殊效应和其特殊的加热方式——体加热, 使化学反应表现出“神奇”的效果, 引起了越来越广泛的关注。目前, 微波用于有机化学合成、无机化学材料制备以及环境污染治理等各个化学领域[3] [4]均有大量报道。微波用于化学反应具有快速简单、效率高、产物优化、节能环保等特点。本文从有机合成反应、无机材料和催化剂的制备、环境污染治理三个方面综述了微波作用于化学反应的研究新进展。

2. 微波用于有机合成反应

1969 年, Vanderhoff[5]用家用微波炉加热对 α -甲基丙烯、丙烯酸和丙烯酸酯的聚合反应进行了研究, 结果表明与常规加热的聚合速度相比微波加热的聚合速度要快。从 1986 年 Gedye 等[6]发现微波辐照能显著加速有机化学合成开始, 利用微波技术开展有机合成反应实验的研究报道迅猛增加。迄今为止, 研

究过有机合成反应有: Diels-Alder[7]-[9]、环加成反应[10]、重排反应[11]、酯化反应[12]、烷基化[13]-[15]、氧化[16]、取代[17] [18]、加成[19]、缩合[20]、聚合[21]等, 几乎涉及各种类型的有机反应。研究表明微波加热或微波辐照作用于有机反应有以下优点: 能加快反应或极大的加速有机合成反应速率, 提高产物的收率, 提高产品纯度, 减少反应能耗等。

大量的研究报道证明了微波辐照/微波加热在有机合成中产生了“神奇”效果。人们在用微波加快有机合成反应时, 同时还发现了一些不同于传统加热的特殊效应。比如热点现象[22]、过热现象[23] [24]、热失控现象[25] [26]以及相同温度条件下微波辐照时反应可以进行而常规加热条件下反应不可以进行的现象[27]。对于这些特殊的效应, 有的人认为微波作用于化学反应体系同时存在热效应和“非热效应”, 有的人则认为只存在热效应, 不存在所谓的“非热效应”。

Loupy[28] [29]在报道中认为微波作用于化学反应存在非热效应。近年来典型的有 Dudley[30]和 Regina[31]分别用实验证明了微波作用于有机合成反应存在非热效应。Dudley[30]和他的同事报道了分别在常规加热和微波加热的条件下合成 BarF。研究表明 80℃时, 分别用常规加热方式和微波辐照加热 250 min, 常规加热转化率为 25%, 微波辐照加热转化率高达 90%; 100℃时, 分别用油浴加热和微波辐照加热 30 min, 发现油浴加热的转化率为 25%, 而微波辐照加热的转化率为 90%。由于反应物是极性离子基质而溶剂是非极性的物质完全不吸收微波, 因此 Dudley 等人认为该反应证明了微波作用于化学反应存在非热效应。Regina 等人[31]研究了微波辐照对合成吡啶基 N-芳基脒的影响并选择了最优的反应条件。在密封仪器内微波辐照控制温度在 80℃~130℃, 反应 3~5 min, 反应产率仅 3%~15%; 当用敞开连续反应仪器时, 微波辐照控制温度在 80℃, 反应 5 min 左右反应产率可达 50%; 当用压缩空气在外部同时冷却敞开连续反应仪器时, 反应产率更是高达 98%。Regina 等人认为用同时冷却技术阻止了微波过热现象的产生, 因此避免了反应原料或反应产物因高温而分解。由于反应只有 80℃左右, 故而在该反应中微波作用存在的不仅仅是热效应。

Stuerga[32] [33]和 Kappe[34]-[40]等则认为不存在微波非热效应。Kappe[34]-[40]认为热效应的存在不容置疑, 但是 Loupy、Dudley 和 Regina 等所观察到的非热效应现象都是由于对反应中温度测量的不准确或者对混合物搅拌不均匀等因素引起的。Kappe 对 Loupy[29]、Dudeley[30]和 Regina[31]的实验都进行了测温系统的重新设计。在相同条件下进行实验, 发现无论是在微波辐照时还是常规加热时, 只要反应温度相同, 反应效果完全一样, 从而用该实验证明微波辐照化学反应不存在“非热效应”。

在微波“热效应”与“非热效应”的争论之战中, 对微波能加速反应速率、提高反应选择性达成了共识。但是对于微波作用于化学反应时是否存在“非热效应”以及完善微波促进化学反应的理论建立仍将是微波化学领域中的研究重点。微波是如何促进化学反应和微波能加速反应速率、提高反应选择性本质是什么等问题是微波化学研究的关键。

3. 微波用于无机材料和催化剂的制备

微波作为一种电磁波, 具有均匀快速加热和特殊的电磁效应等特点。近年来将微波用于无机材料和催化剂的制备已经成为研究热点, 下面从微波制备纳米材料和水滑石类无机新材料、分子筛、负载型催化剂三个方面进行介绍。

3.1. 微波用于制备无机新材料的研究

3.1.1. 微波用于制备纳米材料

纳米材料在光、磁、电、热、力学等方面有许多不同于一般晶体材料的特异性能, 具有表面效应、量子效应、小尺寸效应以及宏观量子隧道效应等, 因此纳米材料被誉为“21 世纪最有前途的材料”[41] [42]。

在纳米材料的科学研究当中，最关键和最基础的一步是制造纳米材料。目前主要的制备方法有溶胶凝胶法[43] [44]、水热合成法[45] [46]、喷雾热分解法[47] [48]、共沉淀法[49] [50]等。当前这些方法制备纳米材料在生产中存在的问题主要有：表面修饰和改性材料、完整晶体结构、控制晶粒尺寸、提高晶体稳定性、控制团聚、无污染化生产以及降低生产成本。利用微波技术制备纳米材料是一种新兴的方法，能通过简单工艺制备出晶型完好、结构单一的纳米晶体，与传统方法相比产率也大幅度提高。Qiao 等[51]利用微波诱导固态合成了宽度为 30~100 nm，长度达到几微米的纳米 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 。Huang 等[52]利用微波加热合成了 $\text{LiFePO}_4\text{-xF}_x/\text{C}$ 棒，制备出了结构良好的由十至几十纳米的球形颗粒组成的长度为几百纳米的棒状固体纳米粒子。尹诗斌等[53]研究了多次微波间歇加热对多壁碳纳米管负载 Pt 催化剂物理和化学特性的影响，结果表明随着加热次数的增多 Pt 晶粒尺寸逐步增大。Savary 等[54]研究了微波烧结制备纳米 ZnO ，微波焙烧后纳米颗粒大小不变仍旧维持在纳米级，但用常规方法焙烧后晶体颗粒明显长大。以上研究者仅仅通过简单的微波辐照/加热固态合成了纳米材料，也有研究者集成微波技术和其他技术对纳米材料的制备进行了深入的探究。本课题组[55]采用微波高温煅烧氧化铝前驱体制备了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，发现高温微波煅烧法制备的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 结晶度高，晶型完整，粒径分布窄且粒径约为 10~20 nm，明显优于普通煅烧结果。本课题组[56]-[59]集成超重力场和微波技术，在超重力场中制备前驱体，在微波场中高温煅烧制备纳米材料，该法制得的纳米材料颗粒均匀、粒径分布窄、晶型完整以及分散性好等优点。本课题组[60] [61]集成超重力技术和微波技术合成了纳米尖晶石 LiMn_2O_4 ，结果表明该法制备的纳米尖晶石 LiMn_2O_4 粉体粒径分布窄，平均粒径约 60 nm，分散性好，结晶度高并且晶型完整。本课题组[62] [63]集成超重力场与微波场制备了纳米氧化锆，制备的纳米氧化锆粉体结晶度高、粒径分布均匀、平均粒径约为 8.77 nm 且晶型为纯四方相。将微波技术引入固相合成/焙烧制备纳米材料与传统制备方法相比，由于微波均匀、快速的加热特点使烧结温度降低、烧结时间缩短，从而减少了二次结晶的可能性；另外由于微波体加热的特点，微波场方向与固相反应中产生气体的溢出方向一致从而获得均匀的、致密的产品，提高了产品的性能。与此同时，也有研究者利用微波辅助液相合成纳米材料。Willey 等[64]利用微波辐照 FeCl_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 混合溶液，制备出 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米环。Gerbec 等[65]利用微波直接加热，压缩空气降温使反应在低温下反应时间不超过 20 min，合成高质量、接近单层分散的纳米级 InGaP 、 InP 和 CdSe ，微波加热不仅加强了纳米合成反应的速率还提高了产品的质量且颗粒尺寸分布均匀。Panda 等[66]利用微波辅助快速合成超窄、高度均匀和高质量的 ZnS 、 ZnSe 和 CdS 纳米半导体棒线。Raghuveer 等[67]结合微波辐照和多元醇还原金属盐一步生成了碳纳米管与金纳米粒子，并且金纳米粒子均匀地载在碳纳米管上，认为微波辐照使碳纳米管表面形成了新的官能团，这些官能团成为溶液中金纳米粒子还原成核的优选位点，加速了反应过程。Abdelsayed 等[68]利用微波辐照合成双金属纳米合金，与常规加热方式比较，该法制备纳米合金的优点是反应在室温下就能进行，认为微波加强了合成反应。Mehta 等[69]用微波快速的合成了高导电性的一维的硫化 Sb_2Se_3 纳米管线。Mohamed 等[70]利用微波辐照简单、快速地合成不同形状的被油胺和油酸包裹的金纳米粒子。金纳米粒子的大小、形状和形态可以通过控制油胺和油酸的比例、微波辐照时间和金粒子的浓度来调节。在微波辐照下用合成的纳米金来催化油酸和油胺来生成二油酰乙二胺，在没有纳米金催化的常规合成条件下需要 12h。刘微等[71]利用微波辅助溶胶-凝胶法合成了锂离子电池的负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ，表明合成 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 最佳的微波热处理温度是 800°C ，最佳保温时间是 40 分钟，在该条件下保温时间短，颗粒没有明显增大，晶体直径基本在 100 纳米左右。郭小惠等[72]利用微波辅助多元醇法制备了纳米 CoNi 。Blosi 等[73]用微波辅助多元醇法制备了粒径为 45~130 纳米之间的铜颗粒，与传统加热方式比较，微波法所用时间明显缩短。Zhong 等[74]用蛋白质作为亲水性配体微波辅助合成有生物性能的荧光硅纳米粒子，实验中为防止蛋白质因长时间高温而分解，采用微波辐照加热 5~10 min，温度控制约为 30°C ，制备的硅胶纳米粒子有强发光度、高稳定性、生物相容性以及优异的亲水性，可以用于长期免疫

荧光标记而不需要额外复杂蛋白缀合。He 等[75]用微波辅助一锅法合成了水溶性好、成相度高、PH 性稳定、高荧光性和高生物相容性的 SiQDs, 该 SiQDs 很适合长期免疫荧光细胞成像, 利用了微波的快速升温、加热均匀和对反应的高选择性。He 等[76]用微波辅助一锅法制备了多色 QD 修饰的 SiNW (SiNWs), SiNWs 有很强的荧光性、耐光性好且具有实时的和长期的免疫荧光细胞成像。微波辅助液相合成法, 因微波加热速度快的特点——通常几秒钟内能将离子液体加热到 200℃左右[77], 纳米晶体能快速均匀生长且不会异常长大, 在短时间内制备出粒径分布窄、粒度细、纯度高的纳米材料。

微波技术应用于固相反应和液相反应合成纳米材料在过去的十几年已经取得重大的发展, 利用微波技术制备出的纳米材料在物理化学等方面体现出比传统方法制备的具有更优的性能。微波法制备纳米材料主要有以下特点: 第一, 反应时间短、产率高; 第二、反应条件温和, 不易产生团聚且不需要高温高压; 第三、产品具有完整的结构、颗粒大小均匀且晶体颗粒细小等; 第四、产品活性周期长等。微波法制备纳米材料具有广阔的前景。然而, 为满足科学技术的发展要求, 利用微波技术制备的纳米材料的结构、形状和晶粒大小等仍需继续优化。另外, 微波场中纳米晶体的生长机理还不完全清楚, 没有建立起科学的合理的反应热力学和动力学模型; 微波场与场内物质相互作用的机理以及如何有效控制反应过程也是尚待解决的问题。最后, 微波辅助法制备催化剂的工业化生产需要设计大容量的专用的微波反应器。

3.1.2. 微波用于制备水滑石类材料

水滑石类材料是由一种带正电荷的金属氢氧化物层和层间电荷平衡阴离子组成的层状化合物, 又称阴离子粘土[78]。水滑石类材料具有催化、组成和结构的可控、阴离子可交换和高温稳定等性能, 因此在催化剂、新型杀菌材料、稳定剂和新型无机阻燃剂等领域有广泛的应用且前景可观。水滑石类物质目前主要的人工合成方法有共沉淀法[79] [80]、水热合成法[81] [82]、离子交换法[83] [84]和焙烧还原法[85] [86]等。共沉淀法是最常用的方法, 但是共沉淀法制备的类水滑石结晶度较低而且还需要老化、水热反应等后续处理, 操作过程繁琐。水热合成法工艺简单、成本较低, 但是需要在高温高压下完成, 而且晶化的时间较长。离子交换法和焙烧还原法是利用已经合成的类水滑石为前驱体, 在阴离子交换或者焙烧制备层间含不同阴离子的类水滑石。随着微波技术的兴起研究者们尝试将微波技术引入类水滑石的制备[87] [88]。Fetter 等[89]利用微波辐照合成水滑石, 避免了高温高压和长时间的老化处理过程, 与常规方法相比制得的晶体颗粒更小。Ding 等[90]研究了微波辅助回流法合成层状钴类纳米结构水滑石, 发现合成的层状钴类水滑石有很高的比表面和较大的孔体积, 分别为 176 m²/g 和 1.13 m³/g。这种层状钴类水滑石能很容易的转变为球状的尖晶石结构的 Co₃O₄, 此时期比表面积和孔体积分别 61 m²/g 和 0.5 cm³/g。这两种物质都表现出电催化活性和稳定的电化学还原氧气性质。认为微波辅助回流法这种高效的合成途径也适用于合成其他多孔过度金属氧化物, 例如氧化锰、氧化镍和其他。史丰炜等[91]用共沉淀微波晶化法将 VO₃⁻, MoO₄⁻ 和 WO₄⁻ 等酸根离子成功地负载在 CuMgAl 类水滑石上, 发现负载催化剂对苯酚羟化的转化率及选择性均有影响。Ayala 等[92]利用微波辐照合成了 Cu/Al 水滑石, 发现传统方法很难合成的 Cu/Al 水滑石在微波辐照下很容易的就合成了。陈鸿等[93]用微波爆聚法合成了荧光性类水滑石/PMMA 复合材料, 发现该法耗时短, 产品热稳定性高。

微波技术的引入为制备水滑石材料开辟了一条新的有效的途径, 可以有效避免传统方法的某些不足。然而关于微波参数对制备过程的影响以及微波对反应的作用机制的报道不多, 尚未形成明确的作用机理, 有待进一步研究。

3.2. 微波用于制备沸石分子筛

分子筛主要的合成方法有水热合成法[94]、溶剂热合成法[95] [96]、离子交换法[97]等。上述方法在合成沸石分子筛中取得了很多成果, 但在提高合成分子筛的水热稳定性、简化合成方法以及降低合成成本等

方面仍需改进。90年代人们发现微波辐照法[98]-[100]合成分子筛比传统方法耗能低、产品的性能更好且大大缩短了合成时间,此后微波辐照法成为制备分子筛的热点研究领域。Koo等[101]研究了微波加热直接合成碳模板 ZSM-5 分子筛,微波辐照水热处理碳纳米粒子和 ZSM-5 前驱体的混合物,调节碳的用量控制 ZSM-5 晶体内的介孔量及介孔内部酸性位点的数目,研究表明微波法制备的 ZSM-5 对大分子 2,4'-DMAP 和 4-羟基-苯甲醛反应的催化性能比传统水热法制备的 ZSM-5 更高。Li等[102]通过微波加热快速合成了丝光沸石,与传统加热方式(CH)相比微波加热(MH)能加速丝光沸石的形成,增强了丝光沸石的纯度和晶体表面积。水热合成后,微波加热到 190℃老化 6 h 就可制得丝光沸石,而常规加热到 190℃要老化 72 h。Ergün等[103]第一个全面定量考察了低微波功率加热合成 MCM-41 介孔分子筛。发现微波功率 $P = 120\text{ W}$ 时系统反应温度 $T = 120\text{ °C}$, 反应 30 min 快速合成了孔径分布均匀、热稳定性好、高度结晶的有序介孔 MCM-41 分子筛,该分子筛表面积为 $1438\text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积为 $0.53\text{ cm}^3/\text{g}$, 孔径约 4 nm。认为微波的热效应、过热效应或热点效应和选择性吸波效应使反应在低温下快速完成。Sapawe等[104]用微波法快速合成的 NaA 型分子筛吸附废水中的美蓝试剂,发现只要 15 min 就能合成 NaA,大大缩短了制备时间,该法制备的 NaA 在循环利用五次后吸附性能仍稳定,认为微波法制备的 NaA 是一种很划算的有机染料吸附剂。Jin等[105]介绍了三种微波合成 MFI 沸石的方法及其应用:用碳模板做微波吸收剂,通过静电作用组装高分子, H_2O_2 和微波诱导脱铝。微波合成法具有快速均匀加热、改变物种间的关联以及缩短合成时间等特点。与水热法相比,微波制备的 MFI 沸石具有更大的中孔隙、酸性和疏水性,在烷基化、缩合、裂化和环氧化等反应中表现出更高的活性和选择性。Shalmani等[106]综述了微波合成 SAPO 分子筛,大部分文献表明用脉冲微波加热控制在合适的温度和时间可以制备出高纯度、颗粒小且粒径分布均匀。

微波辐照法在合成 ZSM-5、丝光滑石、MCM-41、NaX、MFI、SAPO 等沸石分子筛催化剂等取得了很好的研究结果。微波法提供了一种具有选择性和高效性的合成分子筛的方法,为未来的研究合成其他分子筛如 MOR、LTA 和 BEA 等指明了方向,有广阔的应用前景。但微波合成分子筛的机理仍待深入研究,微波水热合成工业化装置的问题也亟待解决。

3.3. 微波用于制备负载型催化剂

负载型催化剂是指活性组分负担在载体上,载体主要是作为沉积催化剂的骨架支持活性组分,载体本身一般不具有催化活性。常用的载体有分子筛、活性炭、水滑石和金属氧化物等。负载型催化剂一般的制备方法有浸渍法[107][108],共沉淀法[109][110]、离子交换法[111][112]和溶胶-凝胶法[113][114]。80年代初有学者发现用微波技术可以将无机盐高度分散在分子筛等载体上[115]-[117]。张扬健等[118]-[120]报道了 V-MCM-41、Ti-MCM-41、W-MCM-48 的微波合成。银董红等[121]用微波固相法将 ZnCl_2 负载在 MCM-41 分子筛上,制备了 $\text{ZnCl}_2/\text{MCM-41}$ 催化剂。杨一思等[122]用微波固相方法成功地将 Mn(Salen)配合物负载到介孔 Al-HMS 分子筛上。姜延顺等[123]用微波合成了 Si-MCM-41 和 Ni(Co 或 Cu)MCM-41。以上研究表明将微波引入制备负载型催化剂取得了成功,是一种新型的制备负载型催化剂的方法。此后,更多的研究者使用该方法来制备负载型催化剂,并探索该法制备的催化剂的各种物理化学特性。本课题组[124]利用微波煅烧制备了 Ce、Zr 双组份改性的 Cu/ZSM-5 催化剂来催化分解 NO。本课题组[125]以 $\text{Cu}(\text{AC})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 ZSM-5 沸石分子筛为原料,利用微波固相法快速制备了 Cu-ZSM-5,研究了乙酸铜和沸石分子筛投料比、微波作用温度及时间对铜负载量的影响,发现投料比为 1:1、作用温度为 200℃及作用时间为 20 min 时,铜交换在 ZSM-5 上的量达到 23.11%。

Wang等[126]利用微波技术制备了一系列含 Ti 量不同的 Ti-MCM-41 催化剂,用 SAXRD、FT-IR、SEM 和 ICP-OES 等进行了表征,并通过催化草酸二甲酯和苯酚的酯化反应来进行催化性能的评估。发现 Ti-MCM-41 样品表现出了典型的长链六方结构但结构有序度下降,金属钛完全并入六方结构内并主要集

中在四面体配位上。随着钛含量的增加,分子筛上形成弱路易斯酸的钛位点的数目也会增加。大量的弱路易斯酸性位点和大孔径结构直接影响催化剂 Ti-MCM-41 催化草酸二甲酯和苯酚酯化反应的性能。王广建[127]等利用微波溶胶-凝胶法制备了催化剂 Ti-MCM-41,与纯 MCM-41 及水热合成法制备的 Ti-MCM-41 比较,发现在微波条件下制备的分子筛晶形完整、有良好的六方介孔孔道、平均粒径为 4.5nm 且 Ti 以四配位形式分布在 MCM-41 骨架中。柴油动态脱硫实验表明,在温和条件下 Ti-MCM-41 对苯并噻吩催化氧化活性良好,最高脱除率可达 93.5%。Mediavilla 等[128]用微波辐照将 Pt 和 Pt-Sn 负载到 H-Y 沸石上,用 XRD、元素分析、XPS 等进行了表征,发现金属的载入没有改变 H-Y 沸石的结构,在 H-Y 载体上 Pt 以单质形式锡以 SnO_x 形式存在。用甲苯的加氢反应进行催化剂活性评估,发现负载 Pt 的催化活性远远高于负载 Pt-Sn 的催化剂,认为 SnO_x 阻抑了甲苯在活性位点的吸附。

以上研究结果显示引入微波将金属单质、盐类物质等负载到分子筛上,基本不会改变分子筛的物理结构,集成了金属单质、盐类物质和分子筛的性能,与简单的将二者混合比较,改变了物质的化学性能。活性炭作为一种来源广、廉价及比表面积大的多孔物质,也是一种很好的载体选择。郑晓玲等[129]用微波处理的活性炭为载体,活性炭经微波处理后能有效地脱除非碳成分,提高炭载体的稳定性。以处理的活性炭为载体钨或钨铈为助剂制备了一系列钨催化剂。制备的负载型钨催化剂具有较高的钨分散度,在一定温度范围内能够防止金属粒子烧结,从而使催化剂的活性和稳定性明显提高。Ding 等[130]用一种新颖的方法——微波加热制备催化剂活性炭负载磷化镍,与常规加热方法比较,微波加热法所耗时间仅几分钟且床层温度只需 473K 甚至更低。该法制备的活性炭负载磷化镍在 1,3-丁二烯的选择性加氢反应中具有更高的催化活性,认为是由于 Ni_2P 在活性炭表面的高度分散。Chuang 等[131]研究了分别用浸渍法(Cu/AC-N-IM)、多元醇法(Cu/AC-N-P)和微波加热多元醇制备法(Cu/AC-N-MP)制备的 Cu/AC 去除 NO。发现微波加热多元醇制备的 Cu/AC 的活性相发生变化,200℃时催化剂脱除 NO 的活性高低顺序是: Cu/AC-N-MP > Cu/AC-N-P > Cu/AC-N-IM。认为微波加热多元醇法是一种温和的制备低温脱除 NO 催化剂 Cu/AC 的方法。Chuang 等[132]还研究了微波功率和聚烯吡酮对微波多元醇制备的活性炭负载铜催化剂的影响,发现当微波功率为 700W 时即使没有聚烯吡酮也有大量的铜颗粒高度分散在 AC 表面,制备的催化剂 Cu/Ac 对 CO 有很高的催化氧化活性,当反应温度为 175℃时,CO 的转化率为 90%。

从以上研究可以看出较传统制备方法,引入微波技术制备以活性炭为载体的催化剂时间缩短、能耗降低且提高了金属单质或盐类物质在活性炭上的分散度。许多氧化物因其本身的独特性质也具备作为优质载体的条件,如 MgO 热稳定性好且具有特定的比表面积, CeO_2 具有独特的晶体结构以及较强的储氧放氧能力, SiO_2 的热稳定性好、有化学惰性且比表面高, Al_2O_3 的孔结构可调、比表面积大、表面有酸性且热稳定性好。特别是有些金属氧化物载体如 TiO_2 等会与负载的金属发生强相互作用,使催化剂的催化活性和选择性发生很大的变化。很多学者也将微波技术引入以氧化物为载体的催化剂的制备中。Lingaiiah 等[133]研究了氧化镁负载双金属 Pd-Fe 催化剂,比较传统法和微波法制备的催化剂,发现传统法制备的催化剂形成大量 Pd-Fe 合金,降低了催化剂的活性,微波法制备的催化剂有效控制了 Pd-Fe 合金的生成,催化剂的活性较传统法制备的更高。Glaspell 等[134]报到了微波合成 Au/ CeO_2 、Pd/ CeO_2 、Au/CuO 等纳米催化颗粒,发现微波催化合成的催化剂活性高,活性组分在载体表面分散度高。

Prasert 等[135]利用微波辐照制备费托合成反应的催化剂 Co/ SiO_2 ,发现比常规加热法制备耗时短、活性高且 Co 粒子在氧化硅的表面和内孔中分布更均匀。催化剂的活性随微波辐照时间的延长而增高,辐照 14min 是最优的选择。Anumd 等[136]用微波辅助还原制备了 Pt/ CeO_2 和 Pt/ TiO_2 并探究了其催化氢气燃烧的活性。与传统的沉淀、共沉淀和浸渍法等方法相比,该法制备 Pt/ CeO_2 和 Pt/ TiO_2 能够很好的控制晶体颗粒的大小和形状,金属负载量高,焙烧温度低时间短,操作步骤少且简单,催化氢气燃烧完全反应温度分别只要 100℃和 50℃。Wang 等[137]利用微波辐照法制备的 $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化臭氧化水溶液中的

DMP, 发现比传统焙烧方法制备的 $\text{RuO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有更高的催化活性。

上述研究利用微波技术, 以分子筛、活性炭和金属氧化物为载体来制备负载型催化剂。与传统制备方法相比, 引入微波技术的制备方法能一定程度的改善催化剂的物理和化学性能。由于微波加热的快速、均匀及选择性等特点以及微波电磁场的作用, 使微波辐照法制备负载型催化剂有用时短、耗能低、效率高特点, 催化剂活性组分在载体上分散度高, 催化剂的稳定性及活性得到改善, 产品纯度高。因此, 利用微波技术制备催化剂具有广泛的研究和应用前景。但微波场各种参数对制备过程的影响仍需进一步研究, 微波场对反应中的作用机制尚不明确, 将制备过程从实验室研究拓延到工业化生产也需继续探究。

4. 微波用于与环境治理有关的多相反应

近年来, 微波在环境污染治理环境化学中的应用报道越来越多, 涉及领域也很广, 包括微波用于气固相反应——处理废气(SO_2 、 NO_x 和 H_2S)、微波用于液固相反应——处理废水以及处理固体废弃物进行土壤修复等。

4.1. 微波用于气固相反应——处理废气

随着微波技术的广泛应用, 有不少研究者将微波技术应用于脱硫脱硝, 在实验室取得了较好的效果, 主要有以下几种方法:

4.1.1. 微波辐照催化剂气固相还原反应处理废气

Chang 等[138]研究了用 Co-ZSM-5 和 H-ZSM-5 催化剂以甲烷为还原剂微波辅助催化还原 NO , 表明常规加热模式下 250°C 至 400°C 时 NO 基本没有转化还原, 而相同条件下微波辅助甲烷催化 NO 还原为 N_2 的转化率超过 70%, 认为可能是由于微波辐照使甲烷活化形成甲基自由基。Tang 等[139]探索研究了微波辅助净化模拟的汽车尾气, 以传统三效催化剂的贵金属为催化剂, C_3H_8 为还原剂, 发现微波辐照降低了反应的点火温度(lighting-off temperature)、提高了催化剂的催化活性, 认为微波加热使催化剂的点火温度点大大降低。

魏在山等[140]以 Ga-A 型分子筛为催化剂, 以尿素为还原剂, 在微波辐射下, 进行脱除 NO_x 的效果性能实验研究。结果显示 NO_x 的去除率可达 92%。Wei[141]-[143]等微波辐照催化剂(沸石并以 NH_4HCO_3 为还原剂、Fe/Ca-5A 沸石、FeCoCu/5A 沸石)同时脱硫脱硝, 发现微波能显著提高脱硫脱硝的效率, 认为微波诱导了催化还原反应。HU 等[144]以 Cu/沸石为催化剂, NH_4HCO_3 为还原剂, 微波辐照下催化转化 SO_2 和 NO_x , 微波催化脱硫和脱硝的效率分别为 76.1% 和 81.8%, 微波催化还原 SO_2 和 NO_x 的反应效率分别为 99.8 和 92.8%。Wei 等[145]以 FeCu/沸石为催化剂, 微波催化同时氧化 NO_x 和 SO_2 为硝酸盐和硫酸的效率分别为 91.7% 和 79.6%, 认为微波催化过程中产生了羟基自由基强化了氧化反应; 若在上述实验中加入碳酸氢铵为还原剂则 NO_x 和 SO_2 的脱除率分别高达 95.8% 和 93.4%, 认为微波诱导了催化还原反应。微波辐照催化剂脱除 NO_x 和 SO_2 , 以碳酸氢铵为还原剂, 成本降低, 催化效率提高甚至高达 99.87%, 但是反应过程中产生 NH_3 、 N_2O 等气体引起二次污染, 解决二次污染的问题成为脱氮脱硫技术改进的方向。本课题组[146]-[152]公开了一系列微波辐照微波催化剂进行微波催化反应脱除 NO_x 的方法。建立一种微波-SCR 方法[146] [147] [149] [152]用微波辐照催化剂, 以固体还原剂 AC 进行微波催化选择还原反应脱除氮氧化物, 在较低温度下, 最好的脱除率达 99%。微波条件下催化剂使固体还原剂在低温下即可进行还原反应, 极大减少了还原剂消耗。

4.1.2. 微波辐照活性炭床法

微波辐照碳床 Cha 公司[153]对微波脱除燃煤烟气中的 SO_2 和 NO 进行了研究, 利用碳床将 SO_2 和 NO 吸附后, 在微波加热作用下 SO_2 和 NO 分别被碳还原为单质硫和氮气, 去除率接近 98%。Cha 等[154]

研究了微波诱导 SO_2 和 NO_x 在碳床和无烟煤床上的反应, 发现适宜条件下二氧化硫和氮氧化物被完全消除, 废气中氧浓度增加到 10% 时仍能完全消除, 但微波功率升高时, 碳床的损耗增大。马双忱等[155]利用微波装置和活性炭研究了模拟烟气同时脱硫脱硝, 该技术可将 96% 的 NO 和 SO_2 一步分解为单质氮气和具有高回收价值的单质硫。Ma 等[156]研究了烟气共存成分 O_2 、 CO_2 和 H_2O 对微波辐照活性炭同时对烟气脱硫脱硝的影响, 实验表明 SO_2 对脱氮反应有一定的抑制作用; H_2O 对脱硫有抑制作用而对脱硝有促进作用, 但当 H_2O 含量超过 9% 时, 对脱硫脱硝均有促进作用; O_2 、 CO_2 都能加强脱硫脱硝的效率, 但高浓度的 O_2 、 CO_2 会引起活性炭的损失, 从而抑制脱硫脱硝; 微波辐照活性炭床同时脱硫脱硝技术的效率高达 90% 且反应产物对环境友好。Ma 等[157]对微波辐照活性炭同时脱硫脱硝的动力学进行了研究, 用该法脱硫脱硝有三个反应阶段: 慢反应阶段 - 过度阶段 - 快速反应阶段; 在高温区 SO_2 和 NO 的还原活化能分别 30.69 kJ/mol 和 24.06 kJ/mol, 表明微波通过其热效应和诱导催化可以有效的加强污染物的去除。与常规的其他脱硫脱硝的方法相比, 微波辐照碳床脱硫脱硝工艺简单, 脱硫脱硝效率也很高, 处理时间也短。然而, 该法反应过程中温度较高(有时高达 600℃), 导致活性炭的消耗量很大。因而寻求其他方法, 降低碳的消耗成为急需解决的问题。Ma 等[158]研究了微波辐照负载了催化剂的活性炭来去除烟气中的 NO , 研究发现 NO 去除率相同条件下, 添加催化剂可明显降低微波使用功率; 添加不同催化剂 NO 的去除率也不同, 添加 Cu 基催化剂的催化活性最高; 添加 Cu 基催化剂后的反应温度降低了约 200℃, 脱除 NO 效率提高了 25%。

4.1.3. 微波辐照催化氧化法

Wei[159]等利用微波辐照沸石分子筛催化剂, 以高锰酸钾为氧化剂同时脱硫脱硝的效率分别高达 96.8% 和 98.4%, 认为微波诱导了催化氧化反应。该法取得了很高的脱硫脱硝效率, 但二氧化硫和氮氧化物分别被氧化为硫酸盐和硝酸盐, 使硫、氮氧化物转化成了使用价值较低的盐类物质且氧化过程中会产生 SO_3 和 NO_2 等气体引起二次污染。如果将硫化物和氮氧化物气体直接进行分解, 既可以避免产生二次污染, 又可得到使用价值较高的单质硫和对环境无污染的氮气。

4.1.4. 微波直接分解法

Ul-aim 等[160]研究了微波辅助六角铁氧体催化分解 N_2O , 发现使用催化剂 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 在 583K 时 N_2O 能完全被分解, 认为 $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ 是很好的微波能量和 N_2O 吸附剂, 微波辐照时被吸附的 N_2O 中 N-O 键能减弱从而在低温下可以分解 N_2O 。Zhang 等[161]人尝试用微波辐照 Fe/NaZSM-5 催化剂分解 NO , NO 可以被直接分解, 500℃ 时分解率可以达到 70%。微波模式下催化剂的耐氧性好, 氧气浓度增加对 NO 分解转化率几乎没有影响, 但是水汽的存在则会影响 NO 的分解率。Zhang[162]用一种管式连续流动的反应系统对 H_2S 进行分解制氢, 催化剂 $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的用量为 0.482 g, H_2S 通气流量为 31 mL/min, 当 $T = 800^\circ\text{C}$ 时微波条件下 H_2S 的转化率为 12%, 常规加热条件 H_2S 的转化率仅 6.5%, 此外, 还发现在微波腔中 H_2S 转化率随温度上升而提高的速度比管式加热炉中的显著。本课题组[163]发明了一种微波辐照催化剂 Cu-ZSM-5 直接分解 NO 的方法。在匹配的微波催化剂 CuO-Cu-ZSM-5 作用下微波催化可直接分解 NO 为 N_2 和 O_2 , NO 转化率可 99% 以上。微波催化作用消除了氧气阻抑作用。微波催化反应的床层温度为 300~380℃, 比传统加热的反应温度降低了近 200℃; 而采用传统加热时使用分解 NO 最好催化剂 Cu-ZSM-5, 反应温度在 550℃ 转化率也只有 55%~60%。引入微波技术使在较低温度直接分解硫化氢气体和氮氧化物分别得到单质硫和氮气成为可能, 分解氮氧化物若选取合适催化剂能取得高于 99% 的分解率。

与传统的脱硫脱硝工艺相比, 微波技术法体现了工艺简单、处理效率高以及二次污染少甚至无二次污染等特点。利用微波气-固催化反应技术可高效直接分解氮氧化物脱硝[163]。微波催化气-固反应可直

接分解硫化氢制氢和单质硫展示出很好的前景[162]。微波用于脱硫脱硝反应中的作用机制仍不明确，有待继续探究。用于脱硝的微波催化剂及其微波作用机理的研究是未来的研究重点，用于脱硝或脱硫脱硝的工业化微波气-固反应器装置也是关键。

4.2. 微波用于液固相反应——处理废水

工业的快步发展和人口数量的庞大，我国工业废水和生活污水的排放远远超过了环境自我净化的能力，水污染状况越来越严重。常规的水处理方法如过滤、絮凝沉淀、氧化还原、生物处理等，虽然各有优势，但是废水水质变化大、重金属离子含量高、挥发性物质难处理特别是废水中的难降解有机物，这些方法就都存在一些明显的缺点。比如过滤膜容易污染、絮凝剂消耗量大、引起二次污染以及处理效率低等。近年来，随着微波技术的蓬勃发展，有很多研究者利用微波对废水进行处理，研究表明微波处理比常规方法以及生物法有很多不可比拟的优点。微波处理废水一般有如下几种方法。

4.2.1. 微波辐照强化法

Lai [164]等用微波加强氧化镍催化降解 4-硝基苯酚，发现催化剂的活性主要受以下几个因素影响：催化剂的比表面积、表面酸性和镍的氧化价态，此外，引入微波辐照大大缩减了解解有机物的时间。Lai [165]等用微波辐照加强氧化镍催化降解苯酚，发现微波辐照的引入可以大大的缩短苯酚降解的时间。Li 等[166]研究了微波辐照强化脱氨的机理，认为微波辐照引起氨水中氢键振动削弱氢键键能，此外微波快速加热溶剂共同促进了脱氨过程。Lai [167]等用微波加强镍氧化物催化降解 4-硝基苯酚，在适宜条件下(温度 $t = 40^{\circ}\text{C}$ ，4-硝基苯酚初始浓度 $c = 200 \text{ ppm}$ ，体系中 $[\text{H}^+] = 1.0 \text{ mol/L}$ ，体系 $\text{pH} = 0$)微波辐照 15 min 后，4-硝基苯酚被完全降解，认为在氧化镍表面形成的氧自由基和体系中的吸波物质使电磁能转化为热能的微波效应共同促进了有机污染物的降。Atta[168]等用微波辐照加强 $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化降解 2-硝基苯酚，在适宜条件下(微波辐照频率 $f = 2045 \text{ MHz}$ ，微波辐照功率 $P = 300 \text{ W}$ ，反应时间 $t = 5 \text{ min}$ ，催化剂用量 5 g/L ，体系温度 $t = 60^{\circ}\text{C}$ ，2-硝基苯酚含量 200 mg/L ， H_2O_2 用量 6 mM ，体系 $\text{pH} = 4$)，2-硝基苯酚的降解率最高达 97%，相应的 TOC 去除率为 79%，认为体系在 60°C 时最容易产生羟基自由基从而促进降解。

4.2.2. 微波辐照诱导法

Zhang [169]用微波诱导 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化模拟的含酚废水，在一定的条件下(微波辐照功率 $P=500\text{W}$ ，辐照时间 $t = 5 \text{ min}$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量为 60g/L ，体系中 H_2O_2 浓度 600 mg/L ，体系 $\text{pH} > 4$)苯酚的去除率为 97.98%；认为反应机理为两步：第一步是微波诱导 H_2O_2 产生 $\cdot\text{OH}$ 自由基，第二步是催化氧化苯酚。Bi 等[170]用微波诱导 $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化氧化苯酚废水，在适当的条件下(微波辐照功率 $P=50\text{W}$ ，辐照时间 $t = 5 \text{ min}$ ， $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 用量 50g/L ， ClO_2 浓度为 80mg/L ，体系 $\text{pH}=9$)苯酚的去除率接近 92.24%，对应的 COD_{Cr} 去除率达 79.13%，认为微波在有 $\text{CuO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的条件下诱导 ClO_2 转化为氧化性基团进而降解苯酚。He[171]利用微波诱导催化氧化镍降解结晶紫废水，发现 97% 的 100mg/L 的结晶紫废水在 5min 内迅速被降解，同时总有机碳的去除率为 81%，认为其降解机理是微波诱导体系产生了 $\cdot\text{OH}$ 自由基，进而氧化降解结晶紫。

4.2.3. 微波辐照辅助法

Bi [172]等在有催化剂 $\text{CuO}_n\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的条件下微波辅助 ClO_2 催化氧化苯酚废水，初始浓度为 100 mg/L 的苯酚混合型废水经最优的处理条件，苯酚的去除率为 91.66%，相应的总有机物的去除率为 50.35%，认为 $\text{CuO}_n\text{-La}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种很好的微波辅助 ClO_2 催化氧化的催化剂。Zhao 等[173]利用微波辅助 ClO_2 氧化降解模拟苯酚废水，在一定条件下(微波辐照功率 $P = 200 \text{ W}$ ，辐照时间 $t = 10 \text{ min}$ ， ClO_2 初始浓度 $C = 100 \text{ mg/L}$ ， $\text{pH} = 5.0$)苯酚去除率为 95%，认为微波与 ClO_2 具有协同效应，促进苯酚的降解。

4.2.4. 微波辐照催化氧化法

直接用微波辐照一类微波催化剂，废水中有机物与微波催化剂接触被氧化降解。本课题组[174]-[176]利用微波直接辐照有催化剂的机废水，发现处理时间短、有机物降解彻底，认为微波辐照微波催化剂，催化剂的表面产生羟基自由基氧化性基团，这些氧化性基团氧化降解有机物。微波辐照催化氧化法操作简单并且没有二次污染，可降解有机废水的浓度范围广。

引用微波处理废水是一种新型的有效的办法，相比于传统方法微波辐照能加速化学反应，提高有机物去除效率，减少甚至消除二次污染。虽然有多种微波处理废水方法的研究报道，实验也取得了很好的处理效果，但是其作用原理尚不明确，还亟待解决微波装置工业化应用的问题。

4.3. 微波用于处理固体废弃物及进行土壤修复

微波快速、均匀的加热特点决定了微波技术在处理固体废弃物及修复土壤等方面有极大的潜能。微波辐照法处理固体废弃物，即微波辐照下发生固相反应的过程。其中一部分直接转化为气体，如果对气体进行分离还可以进行二次利用；一部分可以将固体废弃物用来制备其他物质如制备活性炭；剩下部分进行的焦化，使原有固体废弃物的体积大大减少。此外，微波辐照处理法与传统处理方法相比更加环保、作用时间更短和工艺简单等特点。Gedam 等人[177]研究微波辐照处理城市固体废弃物，当微波功率在450~850 W 之间可以将废弃物分解为二氧化碳、一氧化碳和甲烷等气体。微波辐照法在污泥减量化方面能达到了高效率、低成本、低能耗等效果。Lin 等人[178]和 Sóllyom 等人[179]研究了微波辐照对城市污泥脱水、干燥等性质的影响。微波处理固体废弃物处理过程简单迅速，减少了处理的时间；可以在原位进行处理；设备简单，安全性高等优点。微波技术的这些优点决定了它在固体废弃物的处理方面有着广泛应用前景。

5. 结论与展望

微波作用于化学反应的研究从有机反应到无机反应，从固相反应到液相反应或液-固相催化反应以及气相和气-固相催化反应，从合成反应到分解反应均有报道，在这些化学反应中微波表现出高效、快速、简单和节能等优点，为研究化学反应提供了一个新的方向，预示着微波作用于化学反应的广泛前景。目前，微波作用于化学反应基本还处于实验研究阶段，包括微波参数对化学反应的影响以及基础的理论研究等。微波作用于化学反应的机理尚未清楚，微波功率、微波频率和微波功率密度等参数对化学反应的影响以及微波是如何加快化学反应和改变反应活化能等基础问题需要进行系统深入的研究，需要探究完善形成系统的理论体系；对于催化反应体系，需要建立微波催化剂概念和微波催化作用基础、催化剂与微波的作用以及催化剂与微波匹配关系和规律等基础理论；对于固相反应微波作用的基本原理和微波的作用规律和特点是什么都需要更深入的探究。此外，将微波作用于化学反应的研究推广到工业应用还存在一些亟需解决的问题，如反应器的放大、微波工业装置的设计建造等。

项目基金

感谢长沙隆泰微波热工有限公司在微波催化反应器研发中所提供的支持和帮助；感谢国家自然科学基金项目(20976147)、湖南省自然科学基金项目(09JJ3021)和湖南省高校重点实验室开放基金项目(12K047)的支持。

参考文献 (References)

- [1] 卡帕, 斯塔德勒, 编著 (2007) 麻远, 译. 微波在有机和医药化学中的应用. 化学工业出版社, 北京.
- [2] 陈默 (2002) 微波化学. 化学教育, 北京.
- [3] 金钦汉 (1999) 微波化学. 科学出版社, 北京.

- [4] 黄卡玛, 杨晓庆 (2006) 微波加快化学反应中非热效应研究的新进展. *自然科学进展*, **3**, 273-279.
- [5] Vanderhoff, J.W. (1969) Method for carrying out chemical reactions using microwave energy. US Patent No. 3432413.
- [6] Gedye, R., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Laberge, L. and Rousell, J. (1986) The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron letters*, **27**, 279-282.
- [7] Fernández-Paniagua, U.M., Illescas, B., Martín, N., Seoane, C., De la Cruz, P., De la Hoz, A. and Langa, F. (1997) Thermal and microwave-assisted synthesis of Diels-Alder adducts of [60] fullerene with 2, 3-pyrazinoquinodimethanes: Characterization and electrochemical properties. *The Journal of Organic Chemistry*, **62**, 3705-3710.
- [8] Van der Eycken, E., Appukkuttan, P., De Borggraeve, W., Dehaen, W., Dallinger, D. and Kappe, C.O. (2002) High-speed microwave-promoted Hetero-Diels-Alder reactions of 2 (1 H)-pyrazinones in ionic liquid doped solvents. *The Journal of organic chemistry*, **67**, 7904-7907.
- [9] Sarma, R., Sarmah, M.M. and Prajapati, D. (2012) Microwave-promoted catalyst-and solvent-free Aza-Diels-Alder reaction of aldimines with 6-[2-(Dimethylamino) vinyl]-1, 3-dimethyluracil. *The Journal of organic chemistry*, **77**, 2018-2023.
- [10] Tharun, J., Kim, D.W., Roshan, R., Hwang, Y. and Park, D.W. (2013) Microwave assisted preparation of quaternized chitosan catalyst for the cycloaddition of CO₂ and epoxides. *Catalysis Communications*, **31**, 62-65.
- [11] Antinolo, A., Carrillo-Hermosilla, F., Cadierno, V., García-Álvarez, J. and Otero, A. (2012) Microwave assisted Meyer-Schuster rearrangement of propargylic alcohols catalyzed by the oxovanadate complex [V(O)Cl(OEt)₂]. *ChemCat-Chem*, **4**, 123-128.
- [12] Liu, W., Yin, P., Liu, X., Chen, W., Chen, H., Liu, C. and Xu, Q. (2013) Microwave assisted esterification of free fatty acid over a heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, **76**, 1009-1014.
- [13] Bram, G., Loupy, A., Majdoub, M., Gutierrez, E. and Ruiz-Hitzsky, E. (1990) Alkylation of potassium acetate in "dry media" thermal activation in commercial microwave ovens. *Tetrahedron*, **46**, 5167-5176.
- [14] Bhat, S. and Sridharan, V. (2012) Iridium catalysed chemoselective alkylation of 2'-aminoacetophenone with primary benzyl type alcohols under microwave conditions. *Chemical Communications*, **48**, 4701-4703.
- [15] Lourenço, M.A., Siegel, R., Mafra, L. and Ferreira, P. (2013) Microwave assisted N-alkylation of amine functionalized crystal-like mesoporous phenylene-silica. *Dalton Transactions*, **42**, 5631-5634.
- [16] Huang, Y., Zheng, S., Lin, X., Su, L. and Guo, Y. (2012) Microwave synthesis and electrochemical performance of a PtPb alloy catalyst for methanol and formic acid oxidation. *Electrochimica Acta*, **63**, 346-353.
- [17] McIver, A.L. and Deiters, A. (2010) Tricyclic Alkaloid Core Structures Assembled by a Cyclotrimerization-Coupled Intramolecular Nucleophilic Substitution Reaction. *Organic Letters*, **12**, 1288-1291.
- [18] Verbitskiy, E.V., Cheprakova, E.M., Zhilina, E.F., Kodess, M.I., Ezhikova, M.A., Pervova, M.G. and Charushin, V.N. (2013) Microwave-assisted palladium-catalyzed C-C coupling versus nucleophilic aromatic substitution of hydrogen (S_N^H) in 5-bromopyrimidine by action of bithiophene and its analogues. *Tetrahedron*, **69**, 5164-5172.
- [19] Omar, E.M., Rahman, M.B.A., Abdulmalek, E., Tejo, B.A., Ni, B. and Headley, A.D. (2014) Optimization of microwave-assisted Michael addition reaction catalyzed by L-proline in ionic liquid medium using response surface methodology. *Synthetic Communications*, **44**, 381-398.
- [20] Bacsa, B., Bösze, S. and Kappe, C.O. (2010) Direct solid-phase synthesis of the β -amyloid (1-42) peptide using controlled microwave heating. *The Journal of Organic Chemistry*, **75**, 2103-2106.
- [21] Bardts, M., Gonsior, N. and Ritter, H. (2008) Polymer synthesis and modification by use of microwaves. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **209**, 25-31.
- [22] Sato, M., Roy, R., Ramesh, P. and Agrawal, D. (2004) Microscopic non-equilibrium heating a possible mechanism of microwave effects. *Proceedings of 4th International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields*, Takamatsu, 27-30 July 2004, 339-340.
- [23] Bawin, S.M., Sheppard, A. and Adey, W.R. (1978) Possible mechanisms of weak electromagnetic field coupling in brain tissue. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, **5**, 67-76.
- [24] Lawrence, A.F. and Adey, W.R. (1981) Nonlinear wave mechanisms in interactions between excitable tissue and electromagnetic fields. *Neurological research*, **4**, 115-153.
- [25] Roussy, G., Mercier, A., Thiebaut, J. and Vaubourg, J.P. (1985) Temperature runaway of microwave heated materials: Study and control. *Journal of Microwave Power*, **20**, 47-51.
- [26] Zhang, X., Hayward, D.O. and Mingos, D.M.P. (2001) Microwave dielectric heating behavior of supported MoS₂ and Pt catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **40**, 2810-2817.
- [27] Barnhardt, E.K. (2005) Advancing microwave energy to new heights with simultaneous cooling. Austria: European Science Foundation Exploratory Workshop, 19.

- [28] Loupy, A. (2004) *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim Wiley-VCH, , 1-20.
- [29] Cvengros, J., Toma, S., Marque, S. and Loupy, A. (2004) Synthesis of phosphonium salts under microwave activation Leaving group and phosphine substituents effects. *Canadian Journal of Chemistry*, **82**, 1365-1371.
- [30] Rosana, M.R., Tao, Y., Stiegman, A.E. and Dudley, G.B. (2012) On the rational design of microwave-actuated organic reactions. *Chemical Science*, **3**, 1240-1244.
- [31] La Regina, G., Gatti, V., Piscitelli, F. and Silvestri, R. (2010) Open vessel and cooling while heating microwave-assisted synthesis of pyridinyl N-aryl hydrazones. *ACS Combinatorial Science*, **13**, 2-6.
- [32] Stuerger, D.A.C. and Gaillard, P. (1996) Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part I. Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **31**, 87-100.
- [33] Stuerger, D.A.C. and Gaillard, P. (1996) Microwave athermal effects in chemistry: A myth's autopsy. Part II. Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **31**, 101-114.
- [34] Hosseini, M., Stiasni, N., Barbieri, V. and Kappe, C.O. (2007) Microwave-assisted asymmetric organocatalysis. A probe for nonthermal microwave effects and the concept of simultaneous cooling. *Journal of Organic Chemistry*, **72**, 1417-1424.
- [35] Herrero, M.A., Kremsner, J.M. and Kappe, C.O. (2008) Nonthermal microwave effects revisited: On the importance of internal temperature monitoring and agitation in microwave chemistry. *Journal of Organic Chemistry*, **73**, 36-47.
- [36] Irfan, M., Fuchs, M., Glasnov, T.N. and Kappe, C.O. (2009) Microwave-assisted cross-coupling and hydrogenation chemistry by using heterogeneous transition-metal catalysts: An evaluation of the role of selective catalyst heating. *Chemistry—A European Journal*, **15**, 11608-11618.
- [37] Obermayer, D., Gutmann, B. and Kappe, C.O. (2009) Microwave chemistry in silicon carbide reaction vials: Separating thermal from nonthermal effects. *Angewandte Chemie*, **121**, 8471-8474.
- [38] Baghbanzadeh, M., Skapin, S.D., Orel, Z.C. and Kappe, C.O. (2012) A critical assessment of the specific role of microwave irradiation in the synthesis of ZnO micro- and nanostructured materials. *Chemistry—A European Journal*, **18**, 5724-5731.
- [39] Stadler, A. and Kappe, C.O. (2000) Microwave-mediated Biginelli reactions revisited. On the nature of rate and yield enhancements. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions*, **2**, 1363-1368.
- [40] Kappe, C.O., Pieber, B. and Dallinger, D. (2013) Microwave effects in organic synthesis: Myth or reality? *Angewandte Chemie International Edition*, **52**, 1088-1094.
- [41] 濂升(日), 著 (1991) 赵修建等, 译. 超微颗粒导论. 武汉工业大学出版社, 武汉.
- [42] Gleiter, H.(德), 著 (1994) 崔平, 方永, 葛庭燧等, 译. 纳米材料. 原子能出版社, 北京.
- [43] Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X. and Ding, T. (2011) Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance. *Applied Catalysis B: Environmental*, **105**, 335-345.
- [44] 张前, 陈春影, 丁双, 张文婷, 许迪欧, 唐晓建, 王润伟, 姜日花, 张乐弢, 裘式纶 (2012) 一步水热合成 Mn-ZSM-5 纳米分子筛及其性能. *高等学校化学学报*, **3**, 453-457.
- [45] 武志刚, 高建峰 (2010) 溶胶-凝胶法制备纳米材料的研究进展. *精细化工*, **1**, 21-25.
- [46] Macwan, D.P., Dave, P.N. and Chaturvedi, S. (2011) A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*, **46**, 3669-3686.
- [47] Cho, J.S. and Rhee, S.H. (2013) Formation mechanism of nano-sized hydroxyapatite powders through spray pyrolysis of a calcium phosphate solution containing polyethylene glycol. *Journal of the European Ceramic Society*, **33**, 233-241.
- [48] Xu, Y.H., Liu, Q., Zhu, Y.J., Liu, Y., Langrock, A., Zachariah, M.R. and Wang, C.S. (2013) Uniform nano-Sn/C composite anodes for lithium ion batteries. *Nano Letters*, **13**, 470-474.
- [49] Du, J.H., Zuo, Y.L., Wang, Z., Ma, J.H. and Xi, L. (2013) Properties of Co₂FeAl Heusler Alloy nano-particles synthesized by coprecipitation and thermal deoxidization method. *Journal of Materials Science & Technology*, **29**, 245-248.
- [50] Salam, M.A., Lwin, Y. and Sufian, S. (2013) Synthesis of nano-structured Ni-Co-Al hydroxaltes and derived mixed oxides. *Advanced Materials Research*, **625**, 173-177.
- [51] Qiao, Y., Hu, X.L. and Huang, Y.H. (2012) Microwave-induced solid-state synthesis of TiO₂(B) nanobelts with enhanced lithium-storage properties. *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 1-7.
- [52] Huang, Y., Li, D., Jia, D. and Guo, Z. (2012) Preparation and electrochemical performance of LiFePO_{4-x}F_x/C nano-

- rods by room-temperature solid-state reaction and microwave heating. *Journal of Nanoparticle Research*, **14**, 1-5.
- [53] 尹诗斌, 罗林, 荆胜羽, 朱强强, 强颖怀 (2012) 交替微波加热法对制备氧还原催化剂性能的影响. *物理化学学报*, **1**, 85-89.
- [54] Savary, E., Marinel, S., Colder, H., Harnois, C., Lefevre, F.X. and Retoux, R. (2011) Microwave sintering of nano-sized ZnO synthesized by a liquid route. *Powder Technology*, **208**, 521-525.
- [55] 肖伶俐, 周继承 (2010) 微波高温煅烧制备纳米 α -Al₂O₃ 的研究. *功能材料*, **1-3**, 595-597.
- [56] 周继承, 肖伶俐, 谢放华 (2010) 一种制备纳米材料的方法. 中国专利: 2010105176399.
- [57] 周继承, 肖伶俐, 孙若力 (2010) 一种纳米 α -氧化铝的制备方法. 中国专利: 201010517339.0.
- [58] 肖伶俐, 周继承, 孙若力 (2010) 拟薄水铝石前躯体微波煅烧制备纳米 α -Al₂O₃. 第六届化学工程与生物工程年会会议论文, 长沙, 29-31.
- [59] 周继承, 曾敏, 孟翔 (2011) 一种制备纳米钇铝石榴石荧光粉的方法. 中国专利: 201110326457.8.
- [60] Huang, X.W., Zhou, J.C., Xie, Z.B., Liao, J.J. and Liu, S.W. (2013) Preparation of nanosized spinel lithium manganate by an integrated technique of high-gravity technology and microwave technology. *Advanced Materials Research*, **716**, 109-112.
- [61] 黄新武, 周继承, 谢芝柏, 廖晶晶, 刘思维 (2013) 超重力反应共沉淀法制备纳米尖晶石锰酸锂. *功能材料*, **16**, 2437-2440.
- [62] Liu, S.W., Zhou, J.C. and Liu, R.X. (2014) Preparation of nano t-ZrO₂ particle by the integrated process of high-gravity field and hydrothermal crystallization. *Advanced Materials Research*, **881-883**, 933-939.
- [63] 刘思维, 周继承, 廖立民, 刘瑞星 (2014) 超重力场与微波场集成制备纳米氧化锆. *人工晶体学报*, **1**, 79-86.
- [64] Willey, R.J., Conner, W.C. and Eldridge, J.W. (1985) Morphological characterization of etched metal catalysts. *Journal of Catalysis*, **92**, 136-144.
- [65] Gerbec, J.A., Magana, D., Washington, A. and Strouse, G.F. (2005) Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 15791-15800.
- [66] Panda, A.B., Glaspell, G. and El-Shall, M.S. (2006) Microwave synthesis of highly aligned ultra narrow semiconductor rods and wires. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 2790-2791.
- [67] Raghuvver, M.S., Agrawal, S., Bishop, N. and Ramanath, G. (2006) Microwave-assisted single-step functionalization and *in situ* derivatization of carbon nanotubes with gold nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **18**, 1390-1393.
- [68] Abdelsayed, V., Aljarash, A. and El-Shall, M.S. (2009) Microwave synthesis of bimetallic nanoalloys and CO oxidation on ceria-supported nanoalloys. *Chemistry of Materials*, **21**, 2825-2834.
- [69] Mehta, R.J., Karthik, C., Jiang, W., Singh, B., Shi, Y., Siegel, R.W., Borca-Tasciuc, T. and Ramanath, G. (2010) High electrical conductivity antimony selenide nanocrystals and assemblies. *Nano Letters*, **10**, 4417-4422.
- [70] Mohamed, M.B., AbouZeid, K.M., Abdelsayed, V., Aljarash, A.A. and El-Shall, M.S. (2010) Growth mechanism of anisotropic gold nanocrystals via microwave synthesis: Formation of dioleamide by gold nanocatalysis. *ACS Nano*, **4**, 2766-2772.
- [71] 刘微, 张妮, 白阳, 等 (2010) 微波辅助溶胶凝胶法合成锂离子电池负极材料 Li₄Ti₅O₁₂. *硅酸盐学报*, **12**, 2279-2283.
- [72] 郭小惠, 李勇, 刘琪英, 申文杰 (2012) 微波辅助的多元醇法合成 CoNi 纳米材料. *催化学报*, **4**, 645-650.
- [73] Blosi, M., Albonetti, S., Dondi, M., Martelli, C. and Baldi, G. (2011) Microwave-assisted polyol synthesis of Cu nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, **13**, 127-138.
- [74] Zhong, Y., Peng, F., Wei, X., Zhou, Y., Wang, J., Jiang, X., Su, Y., Su, S., Lee, S.T. and He, Y. (2012) Microwave-assisted synthesis of bifunctional and fluorescent silicon nanoparticles using proteins as hydrophilic ligands. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 8485-8489.
- [75] He, Y., Zhong, Y., Peng, F., Wei, X., Su, Y., Lu, Y., Su, S., Gu, W., Liao, L.S. and Lee, S.T. (2011) One-pot microwave synthesis of water-dispersible, ultraphoto- and pH-stable, and highly fluorescent silicon quantum dots. *Journal of the American Chemical Society*, **133**, 14192-14195.
- [76] He, Y., Zhong, Y., Peng, F., Wei, X., Su, Y., Su, S. and Lee, S.T. (2011) Highly luminescent water-dispersible silicon nanowires for long-term immunofluorescent cellular imaging. *Angewandte Chemie International Edition*, **123**, 3136-3139.
- [77] Pilz, S., Schweighofer, N., Giuliani, A., Kopera, D., Pieber, T.R. and Obermayer-Pietsch, B. (2009) Interaction of 25-hydroxyvitamin D levels with metabolic characteristics in polycystic ovary syndrome. *Bone*, **44**, S357-S358.
- [78] Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A. (1991) Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications.

Catalysis Today, **11**, 173-301.

- [79] Adachi-Pagano, M., Forano, C. and Besse, J.P. (2003) Synthesis of Al-rich hydrotalcite-like compounds by using the urea hydrolysis reaction—control of size and morphology. *Journal of Materials Chemistry*, **13**, 1988-1993.
- [80] Salomão, R., Milena, L.M., Wakamatsu, M.H. and Pandolfelli, V.C. (2011) Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. *Ceramics International*, **37**, 3063-3070.
- [81] Stamiros, D., Brady, M.F., Jones, W. and Kooli, F. (2001) Continuous process for producing anionic clay. US Patent No. 6440887.
- [82] 赵宁, 廖立兵 (2011) 水滑石类化合物及其制备应用的研究进展. *材料导报*, **25**, 543-548.
- [83] Wahlen, J., De Vos, D.E., Sels, B.F., Nardello, V., Aubry, J.M., Alsters, P.L. and Jacobs, P.A. (2005) Molybdate-exchanged layered double hydroxides for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen: Evaluation and improvements of ¹O₂ generation by combined chemiluminescence and trapping experiments. *Applied Catalysis A: General*, **293**, 120-128.
- [84] Yang, Z.X., Fischer, H. and Polder, R. (2014) Synthesis and characterization of modified hydrotalcites and their ion exchange characteristics in chloride-rich simulated concrete pore solution. *Cement and Concrete Composites*, **47**, 87-93.
- [85] Carriazo, D., Del Arco, M., García-López, E., Marcì, G., Martín, C., Palmisano, L. and Rives, V. (2011) Zn, Al hydrotalcites calcined at different temperatures: Preparation, characterization and photocatalytic activity in gas-solid regime. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **342-343**, 83-90.
- [86] Wang, T., Cheng, Z., Wang, B. and Ma, W. (2012) The influence of vanadate in calcined Mg/Al hydrotalcite synthesis on adsorption of vanadium (V) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, **181**, 182-188.
- [87] Komarneni, S., Roy, R. and Li, Q.H. (1992) Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. *Materials Research Bulletin*, **27**, 1393-1405.
- [88] 徐征, 贺鹤鸣, 蒋大振, 吴越 (1994) 杂多酸柱水滑石的合成及其上烯烃烷基化反应. *物理化学学报*, **1**, 6-8.
- [89] Fetter, G., Hernández, F., Maubert, A.M., Lara, V.H. and Bosch, P. (1997) Microwave irradiation effect on hydrotalcite synthesis. *Journal of Porous Materials*, **4**, 27-30.
- [90] Ding, Y., Xu, L., Chen, C., Shen, X. and Suib, S.L. (2008) Syntheses of nanostructures of cobalt hydrotalcite like compounds and Co₃O₄ via a microwave-assisted reflux method. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**, 8177-8183.
- [91] 史丰炜, 谷红娟, 李亚丰, 王道武, 张龙 (2009) CuMgAl 类水滑石负载 VO₃⁻, MoO₄⁻ 和 WO₄⁻ 催化剂的微波合成及其催化苯酚羟化活性. *催化学报*, **3**, 201-206.
- [92] Ayala, A., Fetter, G., Palomares, E. and Bosch, P. (2011) CuNi/Al hydrotalcites synthesized in presence of microwave irradiation. *Materials Letters*, **65**, 1663-1665.
- [93] 陈鸿, 张丽, 吴燕, 陈清松, 章文贡, 凌启淡 (2013) 微波爆聚法合成荧光性类水滑石/PMMA 复合材料. *功能材料*, **14**, 2124-2127.
- [94] 许磊, 王公慰, 魏迎旭, 齐越 (1999) MCM.41 介孔分子筛合成研究 I. 水热合成法. *催化学报*, **3**, 247-250.
- [95] Bibby, D.M. and Dale, M.P. (1985) Synthesis of silica-sodalite from non-aqueous systems. *Nature*, **317**, 157-158.
- [96] Richardson Jr., J.W., Pluth, J.J., Smith, J.V., Dytrych, W.J. and Bibby, D.M. (1988) Conformation of ethylene glycol and phase change in silica sodalite. *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 243-247.
- [97] Sherry, H.S. (1966) The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. *The Journal of Physical Chemistry*, **70**, 1158-1168.
- [98] Vartuli, J.C., Chu, P. and Dwyer, F.G. (1988) Crystallization Method Using Microwave Radiation. US Patent Application 47778666.
- [99] Arafat, A., Jansen, J.C., Ebaid, A.R. and Van Bekkum, H. (1993) Microwave preparation of zeolite Y and ZSM-5. *Zeolites*, **13**, 162-165.
- [100] 许磊, 王公慰, 魏迎旭, 齐越 (1999) MCM.41 介孔分子筛合成研究 II. 微波辐射合成法. *催化学报*, **3**, 251-255.
- [101] Koo, J.B., Jiang, N., Saravanamurugan, S., Bejblova, M., Musilova, Z., Čejka, J. and Park, S.E. (2010) Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. *Journal of Catalysis*, **276**, 327-334.
- [102] Li, G., Hou, H.M. and Lin, R.S. (2011) Rapid synthesis of mordenite crystals by microwave heating. *Solid State Sciences*, **13**, 662-664.
- [103] Ergün, A.N., Kocabaş, Z.Ö., Baysal, M., Yürüm, A. and Yürüm, Y. (2013) Synthesis of mesoporous MCM-41 materials with low-power microwave heating. *Chemical Engineering Communications*, **200**, 1057-1070.
- [104] Sapawe, N., Jalil, A.A., Triwahyono, S., Shah, M.I.A., Jusoh, R., Salleh, N.F.M. and Karim, A.H. (2013) Cost-effec-

- tive microwave rapid synthesis of zeolite NaA for removal of methylene blue. *Chemical Engineering Journal*, **229**, 388-398.
- [105] Jin, H., Ansari, M.B. and Park, S.E. (2013) Microwave synthesis of mesoporous MFI zeolites. *Advanced Porous Materials*, **1**, 72-90.
- [106] Shalmani, F.M., Askari, S. and Halladj, R. (2013) Microwave synthesis of SAPO molecular sieves. *Reviews in Chemical Engineering*, **29**, 99-122.
- [107] Ovejero, G., Rodríguez, A., Vallet, A. and García, J. (2013) Ni/Fe-supported over hydrotalcites precursors as catalysts for clean and selective oxidation of Basic Yellow 11: Reaction intermediates determination. *Chemosphere*, **90**, 1379-1386.
- [108] Lin, Q., Qiao, B., Huang, Y., Li, L., Lin, J., Liu, X.Y., Wang, A., Li, W.C. and Zhang, T. (2014) La-doped Al₂O₃ supported Au nanoparticles: Highly active and selective catalysts for PROX under PEMFC operation conditions. *Chemical Communications*, **50**, 2721-2724.
- [109] Zhu, Z.Z., Lu, G.Z., Zhang, Z.G., Guo, Y., Guo, Y.L. and Wang, Y.Q. (2013) Highly active and stable Co₃O₄/ZSM-5 catalyst for propane oxidation: Effect of the preparation method. *ACS Catalysis*, **3**, 1154-1164.
- [110] Zhou, L., Yu, W., Wu, L., Liu, Z., Chen, H., Yang, X. and Xu, J. (2013) Nanocrystalline gold supported on NaY as catalyst for the direct oxidation of primary alcohol to carboxylic acid with molecular oxygen in water. *Applied Catalysis A: General*, **451**, 137-143.
- [111] Uphade, B.S., Akita, T., Nakamura, T. and Haruta, M. (2002) Vapor-phase epoxidation of propene using H₂ and O₂ over Au/Ti-MCM-48. *Journal of Catalysis*, **209**, 331-340.
- [112] Fickel, D.W., D'Addio, E., Lauterbach, J.A. and Lobo, R.F. (2011) The ammonia selective catalytic reduction activity of copper-exchanged small-pore zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*, **102**, 441-448.
- [113] Zainudin, N.F., Abdullah, A.Z. and Mohamed, A.R. (2010) Characteristics of supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 299-306.
- [114] Gao, X., Jiang, Y., Zhong, Y., Luo, Z. and Cen, K. (2010) The activity and characterization of CeO₂-TiO₂ catalysts prepared by the sol-gel method for selective catalytic reduction of NO with NH₃. *Journal of Hazardous Materials*, **174**, 734-739.
- [115] Olivier, D., Richard, M. and Bonneviot, L. (1980) Propriétés D'Aggrégats De Ni° Dans Les Zeolithes Ni_x Reduites Par L'Hydrogene Atomique. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **4**, 193-199.
- [116] McMahan, K.C., Suib, S.L., Johnson, B.G. and Bartholomew Jr., C.H. (1987) Dispersed cobalt-containing zeolite Fischer-Tropsch catalysts. *Journal of Catalysis*, **106**, 47-53.
- [117] Xiao, F.S., Xu, W., Qiu, S. and Xu, R. (1995) The microwave technique: A new route for high dispersion of inorganic salts onto supports. *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 598-599.
- [118] 赵杉林, 张扬健, 孙桂大, 翟玉春 (1999) 钒硅 MCM-41 沸石分子筛微波合成与表征. *燃料化学学报*, **2**, 130-133.
- [119] 赵杉林, 张扬健, 孙桂大, 翟玉春 (1999) 钛硅沸石分子筛 Ti MCM-41 的微波合成与表征. *催化学报*, **1**, 93-95.
- [120] 张扬健, 赵杉林, 孙桂大, 王振龙 (2000) W-MCM-48 中孔分子筛的微波合成与表征. *催化学报*, **4**, 345-349.
- [121] 银董红, 秦亮生, 刘建福, 尹笃林 (2004) 微波固相法制备 ZnCl₂/MCM-41 催化剂及其催化性能. *物理化学学报*, **9**, 1150-1154.
- [122] 张龚, 银董红, 杨一思, 黄春保 (2006) Mn(salen)/Al-HMS 催化剂微波固相法制备及其催化性能. *化学世界*, **6**, 199-203.
- [123] 姜廷顺, 殷广明, 赵谦, 殷恒波, 唐雅静 (2007) 微波条件下杂原子 MCM-41 介孔分子筛的合成. *中国有色金属学报*, **8**, 1391-1395.
- [124] 阳鹏飞, 周继承, 王哲 (2012) Ce、Zr 双组分改性对 Cu/ZSM-5 催化剂催化分解 NO 性能的影响. *燃料化学学报*, **4**, 475-480.
- [125] 任文明, 周继承, 阳鹏飞 (2010) 微波固相法快速制备 Cu-ZSM-5 催化剂. *纳米科技*, **3**, 24-26/30.
- [126] Wang, S.P., Shi, Y. and Ma, X.B. (2012) Microwave synthesis, characterization and transesterification activities of Ti-MCM-41. *Microporous and Mesoporous Materials*, **156**, 22-28.
- [127] 王广建, 杨志坚 (2013) 微波合成 Ti-MCM-41 介孔分子筛及其动态脱硫性能. *工业催化*, **7**, 25-29.
- [128] Mediavilla, M., Melo, L., Brito, J.L., Moronta, D., Solano, R., Gonzalez, I. and Morales, R. (2013) Synthesis of Pt and Pt-Sn catalysts supported on HY zeolite induced by microwave radiation. *Microporous and Mesoporous Materials*, **170**, 189-193.
- [129] 郑晓玲, 傅武俊, 俞裕斌, 林建新, 魏可镁 (2002) 活性炭载体的微波处理对氨合成催化剂 Ru/C 催化性能的影响

- 响. *催化学报*, **6**, 562-566.
- [130] Ding, L., Zheng, M.Y., Wang, A.Q. and Zhang, T. (2010) A novel route to the preparation of carbon supported nickel phosphide catalysts by a microwave heating process. *Catalysis Letters*, **135**, 305-311.
- [131] Chuang, K.H., Lu, C.Y., Wey, M.Y. and Huang, Y.N. (2011) NO removal by activated carbon-supported copper catalysts prepared by impregnation, polyol, and microwave heated polyol processes. *Applied Catalysis A: General*, **397**, 234-240.
- [132] Chuang, K.H., Lu, C.Y. and Wey, M.Y. (2011) Effects of microwave power and polyvinyl pyrrolidone on microwave polyol process of carbon-supported Cu catalysts for CO oxidation. *Materials Science and Engineering: B*, **176**, 745-749.
- [133] Lingaiah, N., Sai Prasad, P.S., Rao, P.K., Smart, L.E. and Berry, F.J. (2001) Studies on magnesia supported mono- and bimetallic Pd-Fe catalysts prepared by microwave irradiation method. *Applied Catalysis A: General*, **213**, 189-196.
- [134] Glaspell, G., Fuoco, L. and El-Shall, M.S. (2005) Microwave synthesis of supported Au and Pd nanoparticle catalysts for CO oxidation. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 17350-17355.
- [135] Reubroycharoen, P., Vitidsant, T., Liu, Y., Yang, G. and Tsubaki, N. (2007) Highly active Fischer-Tropsch synthesis Co/SiO₂ catalysts prepared from microwave irradiation. *Catalysis Communications*, **8**, 375-378.
- [136] Anumol, E.A., Kundu, P., Deshpande, P.A., Madras, G. and Ravishankar, N. (2011) New insights into selective heterogeneous nucleation of metal nanoparticles on oxides by microwave-assisted reduction: Rapid synthesis of high-activity supported catalysts. *ACS Nano*, **5**, 8049-8061.
- [137] Wang, J.B., Cheng, J.Y., Wang, C., Yang, S.X. and Zhu, W.P. (2013) Catalytic ozonation of dimethyl phthalate with RuO₂/Al₂O₃ catalysts prepared by microwave irradiation. *Catalysis Communications*, **41**, 1-5.
- [138] Chang, Y.F., Sanjurjo, A., McCarty, J.G., Krishnan, G., Woods, B. and Wachsman, E. (1999) Microwave-assisted NO reduction by methane over Co-ZSM-5 zeolites. *Catalysis Letters*, **57**, 187-191.
- [139] Tang, J.W., Zhang, T., Ma, L., Li, N., Liang, D.B. and Lin, L.W. (2002) Microwave-assisted purification of automotive emissions. *Journal of Catalysis*, **211**, 560-564.
- [140] Wei, Z.S., Du, Z.Y., Lin, Z.H., He, H.M. and Qiu, R.L. (2007) Removal of NO_x by microwave reactor with ammonium bicarbonate and Ga-A zeolites at low temperature. *Energy*, **32**, 1455-1459.
- [141] Wei, Z.S., Lin, Z.H., Niu, H.J.Y., He, H.M. and Ji, Y.F. (2009) Simultaneous desulfurization and denitrification by microwave reactor with ammonium bicarbonate and zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, **162**, 837-841.
- [142] Wei, Z., Zeng, G. and Xie, Z. (2009) Microwave catalytic desulfurization and denitrification simultaneously on Fe/Ca-5A zeolite catalyst. *Energy & Fuels*, **23**, 2947-2951.
- [143] Wei, Z., Zeng, G., Xie, Z. and Sun, J. (2010) Simultaneous desulfurization and denitrification by microwave catalytic over FeCoCu/zeolite 5A catalyst. *Journal of Environmental Engineering*, **136**, 1403-1408.
- [144] Hu, F., Zeng, G.H., Li, H.Q., Wei, Z.S., Sun, J.L., Ye, Q.H. and Xie, Z.R. (2011) Microwave catalytic conversion of SO₂ and NO_x over Cu/zeolite. *Energy Science & Technology*, **1**, 21-28.
- [145] Wei, Z.S., Zeng, G.H., Xie, Z.R., Ma, C.Y., Liu, X.H., Sun, J.L. and Liu, L.H. (2011) Microwave catalytic NO_x and SO₂ removal using FeCu/zeolite as catalyst. *Fuel*, **90**, 1599-1603.
- [146] 周继承, 阳鹏飞, 王哲 (2011) 一种微波处理废气中氮氧化物的方法. 中国专利: 201010517329.7.
- [147] 周继承, 王哲, 阳鹏飞 (2012) 一种微波催化选择性还原反应脱硝方法. 中国专利: 201110451086.6.
- [148] 周继承, 王哲, 王宏礼 (2012) 一种微波催化剂及其应用方法. 中国专利: 201110451118.2.
- [149] 周继承, 阳鹏飞, 王哲 (2012) 一种微波催化反应脱硝的方法. 中国专利: 201110451134.1.
- [150] 周继承, 王哲, 王蒙 (2012) 一种铜分子筛微波催化剂及其微波催化脱硝方法. 中国专利: 201110451192.4.
- [151] 周继承, 王哲, 李虎 (2012) 一种二段微波催化反应床脱硝方法. 中国专利: 201110451218.5.
- [152] Xu, W.T., Zhou, J.C., Li, H., Yang, P.F., You, Z.M. and Luo, Y.S. (2014) Microwave-assisted catalytic reduction of NO into N₂ by activated carbon supported Mn₂O₃ at low temperature under O₂ excess. *Fuel Processing Technology*, **127**, 1-6.
- [153] Cha, C.Y. (1994) Microwave induced reactions of SO₂ and NO_x decomposition in the char-bed. *Research on Chemical Intermediates*, **20**, 13-28.
- [154] Cha, C.Y. and Kim, D.S. (2001) Microwave induced reactions of sulfur dioxide and nitrogen oxides in char and anthracite bed. *Carbon*, **39**, 1159-1166.
- [155] 马双忱, 赵毅, 马宵颖, 郭天祥 (2006) 活性炭床加微波辐射脱硫脱硝的研究. *热能动力工程*, **4**, 338-341.
- [156] Ma, S.C., Jin, Y.J., Jin, X., Yao, J.J., Zhang, B., Dong, S. and Shi, R.X. (2011) Influences of co-existing components in

- flue gas on simultaneous desulfurization and denitrification using microwave irradiation over activated carbon. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **39**, 460-464.
- [157] Ma, S.C., Yao, J.J., Jin, X. and Zhang, B. (2011) Kinetic study on desulfurization and denitrification using microwave irradiation over activated carbon. *Science China Technological Sciences*, **54**, 2321-2326.
- [158] Ma, S.C., Jin, X., Wang, M.X., Jin, Y.J., Yao, J.J. and Liu, W. (2011) Experimental study on removing NO from flue gas using microwave irradiation over activated carbon carried catalyst. *Science China Technological Sciences*, **54**, 3431-3436.
- [159] Wei, Z.S., Niu, H.J. and Ji, Y.F. (2009) Simultaneous removal of SO₂ and NO_x by microwave with potassium permanganate over zeolite. *Fuel Processing Technology*, **90**, 324-329.
- [160] Ul-ain, B., Huang, Y., Wang, A., Ahmed, S. and Zhang, T. (2011) Microwave-assisted catalytic decomposition of N₂O over hexaferrites. *Catalysis Communications*, **16**, 103-107.
- [161] Tang, J., Zhang, T., Liang, D., Yang, H., Li, N. and Lin, L.W. (2002) Direct decomposition of NO by microwave heating over Fe/NaZSM-5. *Applied Catalysis B: Environmental*, **36**, 1-7.
- [162] Zhang, X.L., Hayward, D.O. and Mingos, D.M.P. (2003) Effects of microwave dielectric heating on heterogeneous catalysis. *Catalysis Letters*, **88**, 33-38.
- [163] 周继承, 王哲, 李虎 (2012) 一种微波催化直接分解 NO 反应脱硝方法. 中国专利: 201110451237.8.
- [164] Lai, T.L., Lee, C.C., Wu, K.S., Shu, Y.Y. and Wang, C.B. (2006) Microwave-enhanced catalytic degradation of phenol over nickel oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, **68**, 147-153.
- [165] Lai, T.L., Lee, C.C., Huang, G.L., Shu, Y.Y. and Wang, C.B. (2008) Microwave-enhanced catalytic degradation of 4-chlorophenol over nickel oxides. *Applied Catalysis B: Environmental*, **78**, 151-157.
- [166] Lin, L., Yuan, S.H., Chen, J., Xu, Z.Q. and Lu, X.H. (2009) Removal of ammonia nitrogen in wastewater by microwave radiation. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1063-1068.
- [167] Lai, T.L., Yong, K.F., Yu, J.W., Chen, J.H., Shu, Y.Y. and Wang, C.B. (2011) High efficiency degradation of 4-nitrophenol by microwave-enhanced catalytic method. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 366-372.
- [168] Atta, A.Y., Jibril, B.Y., Al-Waheibi, T.K. and Al-Waheibi, Y.M. (2012) Microwave-enhanced catalytic degradation of 2-nitrophenol on alumina-supported copper oxides. *Catalysis Communications*, **26**, 112-116.
- [169] Zhang, G., Wang, P. and Wang, Y. (2005) Microwave-Induced Catalytic Oxidation Process for Treatment of Phenol in Water with Fe₂O₃/Al₂O₃. *Chinese Journal of Catalysis (China)*, **26**, 597-601.
- [170] Bi, X.Y., Wang, P., Jiang, H., Xu, H.Y., Shi, S.J. and Huang, J.L. (2007) Treatment of phenol wastewater by microwave-induced ClO₂-CuO_x/Al₂O₃ catalytic oxidation process. *Journal of Environmental Sciences*, **19**, 1510-1515.
- [171] He, H., Yang, S., Yu, K., Ju, Y., Sun, C. and Wang, L.H. (2010) Microwave induced catalytic degradation of crystal violet in nano-nickel dioxide suspensions. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 393-400.
- [172] Bi, X., Wang, P. and Jiang, H. (2008) Catalytic activity of CuO_n-La₂O₃/γ-Al₂O₃ for microwave assisted ClO₂ catalytic oxidation of phenol wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, **154**, 543-549.
- [173] Zhao, D., Zhang, T., Zhang, J. and Xu, X. (2011) Degradation of phenol in water by microwave-assisted chlorine dioxide oxidation. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, **62**, 2020-2025.
- [174] 周继承, 蒋尊芳, 高令飞, 谌敏飞 (2013) 一种采用活性炭基微波催化剂降解有机废水的方法. 中国专利: 102992444 A.
- [175] 周继承, 周继承, 蒋尊芳, 高令飞, 殷诚 (2013) 一种采用铁酸盐类微波催化剂降解有机废水的方法. 中国专利: 103011333 A.
- [176] 周继承, 蒋尊芳, 谌敏飞, 殷诚, 高令飞 (2013) 一种降解有机废水的微波催化剂及其催化氧化降解方法. 中国专利: 103084216 A.
- [177] Gedam, V.V. and Regupathi, I. (2012) Pyrolysis of municipal solid waste for syngas production by microwave irradiation. *Natural Resources Research*, **21**, 75-82.
- [178] Lin, Q.H., Chen, G.Y. and Liu, Y.K. (2012) Scale-up of microwave heating process for the production of bio-oil from sewage sludge. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **94**, 114-119.
- [179] Sólyom, K., Mato, R.B., Pérez-Elvira, S.I. and Cocero, M.J. (2011) The influence of the energy absorbed from microwave pretreatment on biogas production from secondary wastewater sludge. *Bioresource Technology*, **102**, 10849-10854.