

Application of Using Microwave Heating Technology Applied to Synthesis of Nanomaterials*

Qixing Zhou¹, Laiguang Hou², Yanchun Liu², Lingke Zeng^{1#}, Hui Wang¹, Xiaoshu Cheng¹, Ping'an Liu¹

¹South China University of Technology, Guangzhou

²Guangzhou RedSun Appliance Co., Ltd., Guangzhou

Email: #Lingke@scut.edu.cn

Received: Mar. 5th, 2012; revised: Jun. 10th, 2012; accepted: Jul. 13th, 2012

Abstract: This article describes the application of the microwave synthesis of nanomaterials, combined with the specific example illustrates the advantages and disadvantages of microwave method. The features and advantages of microwave are clearly illustrated by comparison with the conventional synthetic methods analysis. The advantages of microwave synthesis technology are high efficiency and energy saving, though combined with the problems encountered by the microwave synthesis process. The article also analysis of future research priorities and direction, and prospects for the future research.

Keywords: Microwave Technology; Nano-Material; Microwave Solid Phase Method; Microwave Hydrolyze Method; Microwave Gas Phase Method

利用微波加热技术合成纳米材料的应用研究*

周其星¹, 侯来广², 刘艳春², 曾令可^{1#}, 王慧¹, 程小苏¹, 刘平安¹

¹华南理工大学, 广州

²广州市红日燃具有限公司, 广州

Email: #Lingke@scut.edu.cn

收稿日期: 2012年3月5日; 修回日期: 2012年6月10日; 录用日期: 2012年7月13日

摘要: 本文介绍了微波在合成纳米材料的应用现状, 并结合具体例子阐述了微波固相法、微波水解法、微波气相法各方法的优缺点。通过与常规合成方法对比分析, 说明微波加热技术在合成纳米材料的特点和优势, 说明微波合成技术具有烧结时间大大减少, 材料晶粒尺寸细小均匀, 高效节能等优点。本文还结合微波合成过程遇到的问题, 分析今后的研究重点和方向, 并对今后的研究进行展望。

关键词: 微波烧结; 纳米材料; 固相法; 水解法; 气相法

1. 引言

纳米材料是指由极细晶粒组成, 特征维度尺寸在纳米量级(1~100 nm)的固体材料^[1]。由于它具有表面效应、小尺寸效应、量子效应和宏观量子隧道效应, 所以在催化、光学、磁学和力学等方面具有许多特殊

的性能^[2]。因其特殊性能, 纳米材料已在医学、微电子、核技术等高科技领域中广泛应用。纳米材料的传统制备方法有很多, 以物料状态来分可归纳为固相法、液相法和气相法^[3]。固相法包括固相物质热分解法和物理粉碎法^[4]。液相法主要包括沉淀法、水热合成法、离子交换法、溶胶-凝胶法、电解法等。气相法有热等离子体法、溅射法、化学沉积法和离子沉积法等^[5]。这些方法各有优势, 但应用范围有一定的限

*资助项目: 港粤关键领域重点突破项目: 项目编号 2008A011800002。

#通讯作者。

制。随着近代科学技术的不断发展,出现了一系列新的方法,如模板合成法、溶剂热合成法、超声合成法、激光诱导合成法、电合成法等^[6]。其中微波加热合成法作为一种新的合成纳米材料技术,具有其他方法尤其是传统合成技术不可比拟的优点,可以方便、快捷、高效地制备高纯粒度分布均匀的纳米材料,得到科学工作者的重视^[7]。

微波加热是材料在电磁场中由介质损耗而引起的加热^[8]。当对某一样品施加微波时,在电磁场的作用下,样品内微观粒子产生介电极化,产生介电损耗^[9]。从而将微波能转化为热能,材料在微波场内迅速升温,达到快速加热的目的。微波技术作为一种新型的材料合成方法,其加热方式与传统方式不同,传统方式是经过辐射、对流、传导由表及里进行热传递,而微波加热是从材料整体内部均匀的进行加热,温度梯度较小,所以烧成的产品结构完好,形态单一,甚至是传统方式无法烧成的产品,如在纳米稀土发光材料的合成技术^[10]。基于微波加热方式的优势,这种快速节能的方式迅速扩大到纳米材料合成领域,并已成功合成各种性能优越的纳米材料^[11]。总而言之,微波加热合成纳米材料将是纳米材料合成领域的一大热点研究课题。

2. 微波加热合成纳米材料方法

2.1. 微波固相法合成纳米材料

液相固相合成法反应条件难以控制,制备的纳米粒子存在易团聚等缺点,文献[12]分别采用传统固相法和微波固相法制备纳米 MgO 样品的 XRD 对比如图 1 所示。

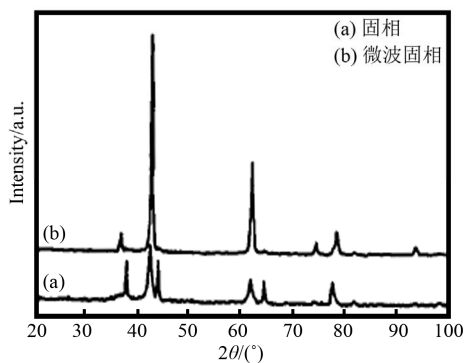


Figure 1. XRD of different method
图 1. 不同制备方法的 XRD 图

通过图 1 可知,微波固相法成功合成纳米氧化镁。由 Scherrer 方程计算可得微波固相法制备的 MgO 样品的平均晶粒直径为 14.33 nm。

从图 2 可知,传统固相法制备的 MgO 样品颗粒分布范围较宽,有的呈现粒状,有的呈现针状,团聚较严重。而微波固相法制备的 MgO 样品颗粒基本呈球状,粒径分布较窄,可以看见晶面,晶型也较完整,这是由于微波的瞬时加热效应,提高了反应速度和结晶速度,使得合成产物粒径变小,形成粒径分布集中的亚微超细尺寸的材料,这体现出微波固相法较传统固相法的优势。

2.2. 微波水解法合成纳米材料

文献[13]采用微波水解法和恒温水解法制备了纳米 ZnO 粉体,用 X 射线衍射仪、透射电镜对产物进行了表征和分析。

从图 3 中可以看出,两种制备方法所得产物的 XRD 图谱与标准图谱(JCPDS36-1451)吻合,为目标产物 ZnO。从图 3 还可看出微波水解法 ZnO 的 XRD 图衍射峰比恒温水解法有所展宽,说明微波水解法制备 ZnO 的颗粒较小,恒温水解法 ZnO 的颗粒较大。

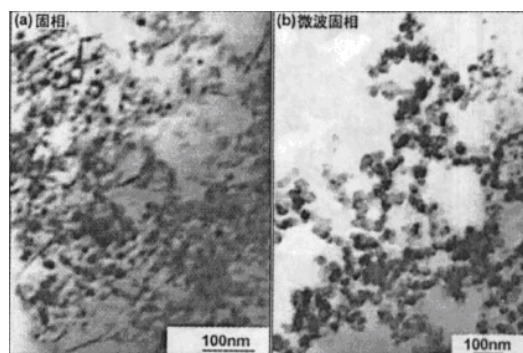


Figure 2. TEM of different method
图 2. 不同制备方法的 TEM 图

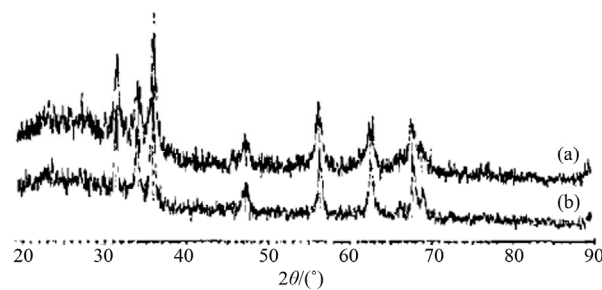


Figure 3. XRD of different method
图 3. 不同制备方法的 XRD 图

由图4可知,恒温水解法 ZnO 颗粒大小较为均匀,平均粒径约 80 nm。而微波水解法 ZnO 的颗粒大小均匀,平均粒径约 40 nm。

由上面的分析可见,采用微波水解法成功地制备了纳米 ZnO 粉体,与传统的恒温水解法相比,具有制备时间短、加热均匀、能耗少、所得纳米颗粒细小、均匀等优点。由于加热方式的不同,对晶体的生成与晶粒完整都有一定的改善,在微波加热条件下,溶液可在很短时间内迅速、均匀的升温,晶核能在瞬间形成,不易多次成核,粒子不易长大,反应没有诱导期,故制出的晶体粒径小且分布均匀。以上结果证明了微波技术在纳米材料合成方面的可行性与优越性。

2.3. 微波气相法合成纳米材料

1988 年牛津大学的 Baghurst 等^[14]首次用微波法进行了一些无机化合物及超导陶瓷材料的合成。此后,微波技术在无机纳米材料合成中得到了广泛的应用。微波等离子气相法是微波气相法最具代表性的方法^[15]。

实验装置如图 5 所示。

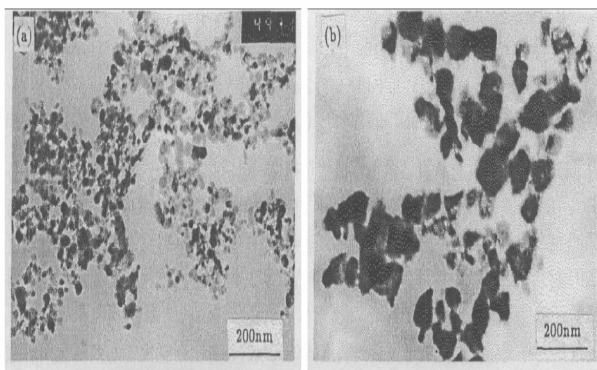


Figure 4. TEM of different method
图 4. 不同制备方法的 TEM 图

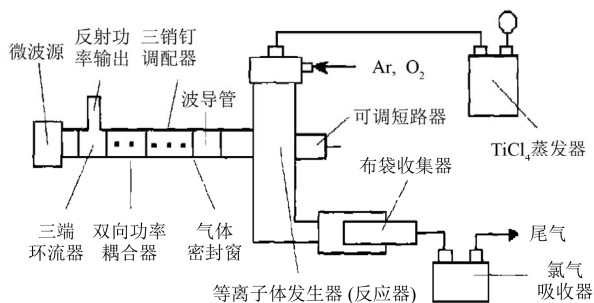


Figure 5. Plasma generator
图 5. 等离子发生器

等离子体发生器由反应器、TiCl₄蒸发器、布袋收集器和氯气吸收器 5 个部分组成。反应器为管式的不锈钢夹套水冷。当 TiCl₄ 蒸发器加热温度低于 TiCl₄ 沸点 136℃时, TiCl₄ 由通过蒸发器的载气带入反应器;当温度高于沸点时,则靠本身压力进入反应器。文献 [15]微波辅助低温制备纳米 TiO₂ 晶体,用于生长动力学研究。

在输入功率为 3 kW、O₂ 流量为 2.0 m³/h、TiCl₄ 加入量为 350 g/h 的条件下获得的产品比表面积最大,粒度最细。计算所得的平均粒径为 45 nm,它与透射电镜的结果(图 6)相符。图 7 为电子衍射图,表明它为结晶体。X 射线衍射结果表明,产品均为以锐钛矿型为主、金红石型为辅的混合晶型结构。

微波等离子体由于具有热容量大、电离度高、产生的活性组分寿命长、工作压力范围宽、无电极放电、磁控管使用寿命长、设备结构简单和操作方便等优点。目前,微波等离子气相法作为一种绿色化学合成方法,具有合成快速、操作简便、产率高、绿色环保等优点,与传统方法比较体现出明显的优势。

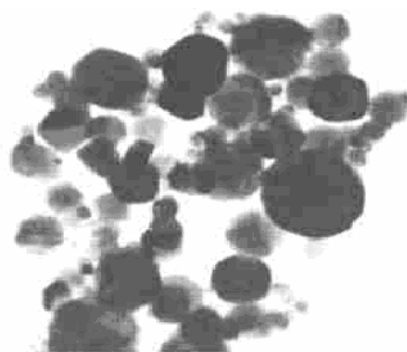


Figure 6. TEM of TiO₂
图 6. TiO₂透射电子图



Figure 7. Electron diffraction of TiO₂
图 7. TiO₂电子衍射图

3. 面临的问题及解决方法

微波技术具有合成快速、操作简便、高效、节能、省时、无污染等特点^[16-18]。与传统方法相比体现出了明显的优势，但微波技术用于纳米材料的合成也面临着以下几方面的问题。

3.1. 微波合成纳米材料具有材料选择性

由于微波的使用长期以来都使用固定的频率，而烧结的材料与微波频率密切相关，所以并不是所有的纳米材料都可以进行微波加热。纳米材料是否吸收微波，吸收微波的多少也取决于材料本身的性质，这就造成微波合成的材料种类有一定的限制，并不是所有的材料都可以用微波加热的方法进行合成。Bible等^[19]发明了一种多模腔变频微波加热炉，这种系统内部能够平行放置两个以及更多的微波源，这些微波源有一个共有的信号发生器和能源补给，并且微波源之间相互影响，因此大大扩展了微波的辐射频率范围，从而增加了可利用微波技术进行合成的材料种类。

3.2. 加热不均匀现象

微波合成的前提是温度均匀，但是合成过程中加热不均匀现象在所难免。但有些研究者在这方面也作了有成效的探索。Apte等^[20]以 Al_2O_3 为感受器材料，以C作为分离剂，利用微波感受器基床烧结 Si_3N_4 陶瓷，同时以 N_2 作为保护气体，避免了局部受热，获得了均匀的微波场。

3.3. 热失控

它是由于材料的介质损耗突增导致温度剧增几百度而引起的材料开裂现象，这是微波加热所特有。青岛大学^[21]在烧结莫来石基复合陶瓷(即ZTM-SiC)时，在配料过程中加入一定量的 Al_2O_3 和 SiO_2 作补充材料，实现在烧结过程中引入瞬间液相，通过改变反馈性质和减少反馈量这两个内外因相结合的措施，有效地消除了热失控现象。

3.4. 热点

热点的出现与纳米材料成分不均，烧结过程的化学反应和相变，以及坯体与环境的温差过大等有密切关系。其解决方法有两点：1) 是对原材料进行精密处

理；2) 是采用混合加热的方式^[22]，但要注意常规加热与微波加热的能量分配问题，这要进一步用理论公式来确定最佳的分配比例。

4. 结语

综上所述，虽微波合成纳米材料还存在一些需要解决的问题，但微波技术已在微波合成设备、合成工艺及机理研究方面取得了很大的进步^[23,24]。为了使研究成果尽快应用于工业生产，实现规模化生产，目前亟待解决的问题主要有：

1) 探索各种材料的介电性能及介质损耗与微波频率及温度之间的关系，验证用微波加热技术合成各种材料的可行性。

2) 完善微波合成与材料间的相互作用理论，并实现量化研究。

3) 进一步加强微波合成新工艺及微波加热设备的综合研究与开发，以便实现工业化生产。

经过研究工作者对微波技术的研究和探索，不久之后，微波合成纳米材料技术将为社会带来巨大的经济效益和社会效益。

参考文献 (References)

- [1] 吴省, 蒋淇忠, 马紫峰等. 利用微波法合成二氧化钛纳米管[J]. 无机化学学报, 2006, 22(2): 341-345.
- [2] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [3] 曹振恒, 王亚明, 郭会仙等. 微波在纳米和亚纳米 ZnO 材料制备中的应用[J]. 工业催化, 2007, 15(8): 8-11.
- [4] 郁卫飞. 微波对物料微结构的影响[J]. 中国材料科技与设备, 2007, 4: 1-2.
- [5] 宋羽, 王永钱, 袁曦明. 微波在纳米稀土发光材料制备中的应用[J]. 化工新型材料, 2006, 34(3): 12-13.
- [6] 海岩冰, 袁红雁, 肖丹. 微波法制备纳米 Fe_3O_4 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(6): 744-746.
- [7] 冯炜, 邹克华. 微波辅助低温制备纳米 TiO_2 晶体生长动力学研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(8): 815-818.
- [8] 廖学红, 陈亮. 微波合成纳米硒化锌[J]. 黄冈师范学院学报, 2006, 26(6): 41-42.
- [9] 邓崇海, 胡寒梅, 等. 微波法合成氧化锌纳米棒[J]. 合成化学, 2008, 16(3): 292-294.
- [10] 王昭, 李丽, 陈小兵. 微波在制备纳米金属及其化合物中的应用进展[J]. 辽宁石油化工大学学报, 2006, 26(4): 13-14.
- [11] 麻孝勇, 莫美忠. 微波在合成纳米材料中的应用[J]. 化工技术与开发, 2007, 36(2): 38-39.
- [12] 孙明, 余林等. 微波固相法合成纳米氧化镁[J]. 功能材料, 2006, 37(12): 1978-1984.
- [13] 徐甲强, 王焕新. 微波水解法制备纳米 ZnO 及其气敏特性研究[J]. 陶瓷, 2004, 19(6): 48-51.
- [14] D. R. Baghurst, A. M. Chippindale and D. M. P. Mingos. Microwave syntheses for super-conducting ceramics. Nature, 1988,

- 332(24): 311.
- [15] 郑国梁, 程如烟. 常压微波等离子体气相法制取纳米二氧化钛[J]. 钛工业进展, 2001, 10(5): 22-23.
- [16] 徐晓冬. 微波辅助离子液体法在液相合成中的应用[J]. 材料导报, 2007, 22(7): 53-64.
- [17] P. Zhang, M. X. Xu and Z. T. Zheng. Microwave synthesis and characterization of new redlong after glow phosphor $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6:\text{Eu}$. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, 16(1): s423-s425.
- [18] G. A. Tompsett, W. C. Conner and K. S. Yngvesson. Microwave synthesis of nanoporous material. ChemPhysChem, 2006, 7(2): 296-319.
- [19] D. W. Bible, R. J. Lauf, et al. Variable frequency microwave heating apparatus. US Patent 5961871, 1999.
- [20] P. S. Apte, L. R. Morris, et al. Microwave sintering process. US Patent 5808282, 1998.
- [21] 戚凭, 何丽珠. 一种复合陶瓷的微波烧结方法[P]. 中国专利 99111813, 2001.
- [22] J. H. Brennan. Hybrid method for firing of ceramics. US Patent 6344634, 2002.
- [23] M. A. Janney, C. L. Calhoun and H. D. Kimrey. Microwave sintering of solid oxide fuel cell materials. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(2): 341-345.
- [24] W. H. Sutton. Microwave processing of ceramics: An overview, microwave processing of materials. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1992, 269: 3-6.