

Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов

А.С.Ванецев, Ю.Д.Третьяков

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 954–1279*

Московский государственный университет, Химический факультет

и Факультет наук о материалах

119992 Москва, Ленинские горы, факс (495) 939–0998

Проанализированы литературные данные по синтезу индивидуальных и многокомпонентных оксидов из солей с использованием микроволнового иницирования, опубликованные за последние 15 лет. Отмечены достоинства и недостатки использования микроволнового нагрева при синтезе оксидных материалов. Предложены критерии подбора химических систем для микроволнового нагрева.

Библиография — 162 ссылки.

Оглавление

I. Введение	435
II. Основы теории взаимодействия микроволнового излучения с веществом	436
III. Конструкция и основные принципы работы систем микроволнового нагрева	440
IV. Использование микроволнового нагрева для синтеза индивидуальных и сложных оксидов	442
V. Заключение	450

I. Введение

Одна из важнейших задач современной неорганической химии и материаловедения — разработка новых методов синтеза веществ, позволяющих снизить энергозатраты и увеличить скорость образования конечных многокомпонентных продуктов. Для повышения скорости твердофазного взаимодействия часто используют исходные вещества в активном состоянии (соосаждение солей и гидроксидов, криохимическая кристаллизация, распылительная сушка, гидротермальная обработка и т.д.).¹ Другой способ ускорения реакции — дополнительная (помимо термической, например, механохимическая или ультразвуковая) обработка реакционных смесей, позволяющая интенсифицировать диффузионные процессы *in situ*.^{2,3} Следует отметить, что физико-химические характеристики веществ, синтезированных с использованием этих подходов, не только не усту-

пают характеристикам веществ, полученных при помощи традиционных методик, но зачастую превосходят их.

К перспективным методам повышения скорости твердофазных реакций относится микроволновой нагрев реакционных смесей.^{4–6} Микроволновое излучение представляет собой неионизирующее электромагнитное излучение с частотой от 300 МГц до 30 ГГц. С помощью микроволнового нагрева проводятся такие важные физико-химические процессы, как дегидратация, разложение солей и гидроксидов, синтез многокомпонентных соединений и спекание керамики, при этом временные и энергетические затраты существенно ниже, чем при использовании традиционных методов осуществления этих процессов. Более того, в ряде случаев за счет микроволнового воздействия можно добиться результатов, которых нельзя достичь при помощи других методов.^{7,8}

Микроволновая обработка имеет ряд преимуществ перед обычными методами нагрева конденсированных сред (твердых тел и жидкостей), к числу которых относятся быстрота и низкая инерционность нагрева, отсутствие контакта нагреваемого тела и нагревателя, однородность нагрева материала по всему объему, возможность избирательного нагрева компонентов смеси веществ и высокий коэффициент полезного действия (50% для печей с частотой излучения 2.45 ГГц и 85% для печей с частотой излучения 915 МГц).^{4–7}

Первые работы по микроволновому нагреву различных материалов выполнены в 1967 г. — Форд⁹ провел систематические исследования поведения оксидов и сульфидов в процессе их нагрева микроволновым излучением частотой 2.45 ГГц. Позже было исследовано влияние микроволнового нагрева на многие оксиды¹⁰ и природные минералы.¹¹

За последние 10–15 лет число публикаций, посвященных использованию микроволнового нагрева в различных об-

А.С.Ванецев. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник ИОНХ РАН. Телефон: (495)236–2044, e-mail: vanetsev@gmail.com

Область научных интересов: микроволновое воздействие, спекание, наноматериалы, твердофазные реакции, оксидные системы.

Ю.Д.Третьяков. Академик, заведующий кафедрой неорганической химии химического факультета и декан Факультета наук о материалах МГУ. Телефон: (495)939–2074, e-mail: yudt@inorg.chem.msu.ru

Область научных интересов: наноматериалы, неорганическая химия, химическая синергетика, химическая термодинамика.

Дата поступления 1 июня 2006 г.

лостях химии, возросло в несколько раз. В том числе, были опубликованы работы по синтезу индивидуальных и многокомпонентных оксидных соединений с использованием микроволнового излучения. Тем не менее, несмотря на большой интерес к данному методу, до сих пор фактически не было предпринято попыток обобщить накопленный опыт применения микроволнового нагрева для синтеза оксидных материалов и сформулировать критерии оценки эффективности использования микроволнового нагрева для реализации различных химических процессов. Настоящий обзор написан с целью частично восполнить этот пробел.

II. Основы теории взаимодействия микроволнового излучения с веществом

Микроволновое излучение на шкале электромагнитного излучения находится между областями ИК-излучения и радиоволн и соответствует длинам волн (λ) от ~ 1 м до 1 см.¹² Волны с частотами от 1 до 30 ГГц интенсивно используют в радарной технике, а остальной диапазон частот — в телекоммуникационных устройствах. На основании международного соглашения для лабораторных и бытовых микроволновых печей выделены частоты 2.45 ГГц ($\lambda \approx 12.2$ см) и 915 МГц ($\lambda \approx 32.7$ см) (рис. 1).

В настоящее время теория микроволнового нагрева достаточно хорошо разработана.^{6–9, 12} В данном обзоре ограничимся лишь кратким описанием основных механизмов поглощения микроволнового излучения конденсированными средами, связанных с выделением теплоты вследствие диэлектрических потерь при поляризации и с протеканием в веществе наведенных токов.

Корректно описать совокупность микроскопических процессов взаимодействия электромагнитной волны с заряжен-

ными частицами вещества можно только с помощью квантово-механических моделей. Тем не менее для обсуждения микроволнового нагрева во многих случаях можно ограничиться учетом макроскопических свойств поглощающего вещества, описываемых в рамках классической физики.^{11, 13–17}

Электромагнитное поле воздействует на электрические заряды в веществе, которые принято подразделять на свободные и связанные. Носителями свободных зарядов могут быть электроны, вакансии или ионы, способные перемещаться на макроскопические расстояния. Под действием внешнего электрического поля в веществе за счет движения свободных зарядов возникают токи проводимости

$$\vec{J}_c = \sigma_c \vec{E}, \quad (1)$$

где $\vec{J}_c$ — вектор плотности электрического тока проводимости, σ_c — электрическая проводимость вещества, а $\vec{E}$ — вектор напряженности электрического поля.

Перемещение связанных зарядов ограничено микроскопическим размером атома, молекулы или кристаллической ячейки. Под действием внешнего поля связанные заряды лишь смещаются из своих равновесных состояний, что приводит к возникновению макроскопической поляризации вещества. Если в веществе отсутствуют свободные носители заряда, оно является диэлектриком и его способность к поляризации определяется относительной диэлектрической проницаемостью (ϵ_b)

$$\vec{P}_b = (\epsilon_b - 1)\epsilon_0 \vec{E}, \quad (2)$$

где $\vec{P}_b$ — вектор поляризации, обусловленный связанными зарядами (электрический дипольный момент единицы объема вещества), $\epsilon_0 = 10^{-9}/36\pi$ (Ф·м⁻¹) — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В случае переменного поля смещение связанных зарядов из равновесных состояний не будет постоянным по времени, поэтому можно говорить об эффективном движении зарядов и, соответственно, о переменном электрическом токе

$$\vec{J}_b = \frac{\partial \vec{P}_b}{\partial t}, \quad (3)$$

где $\vec{J}_b$ — плотность тока поляризации.

Таким образом, в переменном поле разделение эффектов, связанных с перемещением свободных и связанных зарядов, в большой степени условно.

При протекании токов любой природы в веществе происходит выделение тепла. При действии поля высокой частоты удобно пользоваться характеристиками, усредненными по периоду поля, поэтому выражение для мощности источника тепла в единице объема (q) можно записать в виде

$$q = \langle \vec{J} \cdot \vec{E} \rangle, \quad (4)$$

где $\vec{J} = \vec{J}_c + \vec{J}_b$ — вектор плотности полного электрического поля в веществе.

В связи с инерцией свободных и связанных носителей заряда ток проводимости и вектор поляризации в общем случае отстают по фазе от электрического поля. Для формального описания этих эффектов часто используют так называемый метод комплексных амплитуд, в рамках которого все колеблющиеся величины представляют следующим образом:

$$\vec{E} = \text{Re}[\vec{E}_\omega \exp(i\omega t)], \quad (5)$$

$$\vec{J} = \text{Re}[\vec{J}_\omega \exp(i\omega t)],$$

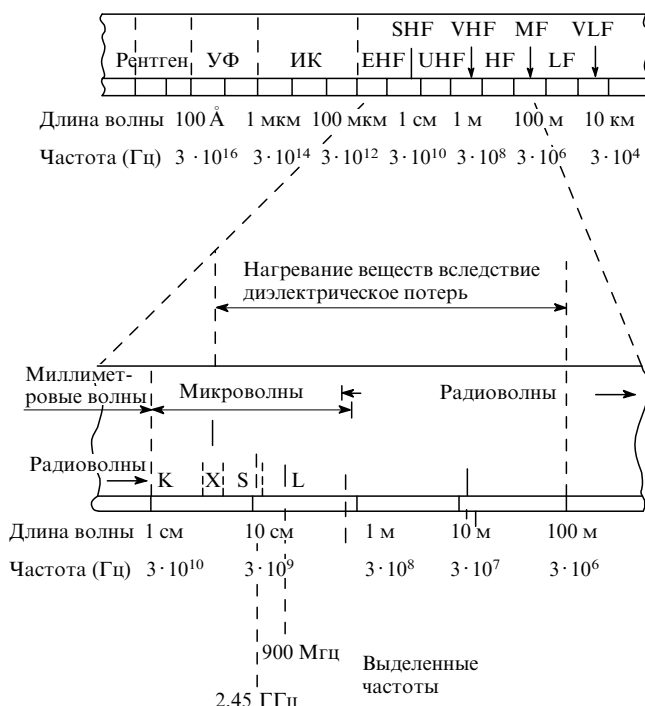


Рис. 1. Шкала электромагнитного излучения.¹²

EHF — extremely high frequencies, SHF — super high frequencies, UHF — ultra high frequencies, VHF — very high frequencies, HF — high frequencies, MF — middle frequencies, LF — low frequencies, VLF — very low frequencies.

и т.п., где ω — круговая частота поля, t — время, i — мнимая единица, величины с нижним индексом ω обозначают соответствующие комплексные амплитуды. Уравнения (1) и (2) в комплексной форме имеют вид

$$\begin{aligned} \vec{J}_{c\omega} &= \sigma_c(\omega) \vec{E}_\omega, \\ \vec{P}_{b\omega} &= [\varepsilon_b(\omega) - 1] \varepsilon_0 \vec{E}_\omega, \end{aligned} \quad (6)$$

где $\sigma_c(\omega) = \sigma'_c(\omega) - i\sigma''_c(\omega)$ и $\varepsilon_b(\omega) = \varepsilon'_b(\omega) - i\varepsilon''_b(\omega)$ — комплексные величины, характеризующие указанное выше отставание по фазе тока проводимости и вектора поляризации от напряженности электрического поля. В микроволновом диапазоне зависимостью $\sigma_c(\omega)$ и ее мнимой частью для подавляющего большинства материалов можно пренебречь, полагая $\sigma_c(\omega) \cong \sigma_c$. Зависимость $\varepsilon_b(\omega)$ и ее мнимая часть определяются типом и свойствами связанных зарядов в диэлектрике и могут существенно различаться в разных веществах.

В рамках формализма комплексных амплитуд уравнение (4) можно записать в виде

$$q = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' |\vec{E}_\omega|^2 = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon'_b \operatorname{tg} \delta |\vec{E}_\omega|^2, \quad (7)$$

где $\varepsilon'' = \varepsilon''_b + \sigma_c / \omega \varepsilon_0$ — мнимая часть эквивалентной диэлектрической проницаемости вещества, ε' — ее действительная часть, $\operatorname{tg} \delta \equiv \varepsilon'' / \varepsilon'_b$ — тангенс угла диэлектрических потерь.

Если вещество обладает выраженными магнитными свойствами, в уравнение (7) следует ввести член, соответствующий удельной мощности выделения тепла, обусловленного диссипативными процессами при намагничивании вещества

$$q = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon'_b \operatorname{tg} \delta |\vec{E}_\omega|^2 + \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu'' |\vec{H}_\omega|^2, \quad (8)$$

где μ_0 — магнитная проницаемость вакуума, μ'' — мнимая часть магнитной проницаемости вещества, $\vec{H}_\omega$ — вектор комплексной амплитуды напряженности магнитного поля.

Из уравнения (8) видно, что интенсивность выделения тепла в обрабатываемом образце зависит от многих факторов, в частности от электрофизических свойств материала, частоты и интенсивности приложенного поля. Следует отметить, что из данного уравнения косвенно следует зависимость эффективности нагрева от таких параметров, как геометрические размеры обрабатываемого образца и резонатора, а также от характеристик системы микроволновой обработки, поскольку они во многом определяют амплитуду поля в образце. Если рассматривать облучение образца плоской электромагнитной волной и зафиксировать все параметры, за исключением ε'' , то максимальная мощность нагрева будет наблюдаться при некоем определенном для данного вещества значении ε'' , меньше которого волна будет проходить через образец без существенного поглощения, а больше которого она будет отражаться от образца.

При выборе условий проведения микроволнового нагрева важно учитывать глубину проникновения электромагнитной волны в обрабатываемое вещество, от которой в значительной степени зависит распределение амплитуды поля в образце, а следовательно, и однородность его нагрева.^{18–21}

Если определить глубину проникновения поля в среду (δ_E) как расстояние, на котором его напряженность падает в e (основание натурального логарифма) раз, то

$$\delta_E = \frac{\lambda}{\pi \sqrt{2\varepsilon'(\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \delta} - 1)}}. \quad (9)$$

Если $\operatorname{tg} \delta \ll 1$, то

$$\delta_E = \frac{\lambda}{\pi \sqrt{\varepsilon' \operatorname{tg} \delta}}. \quad (10)$$

Таким образом, с повышением частоты увеличивается не только мощность нагрева, но и, к сожалению, его неравномерность, при этом может произойти перегрев наружных слоев обрабатываемого образца. Глубина проникновения микроволнового поля в материал может изменяться в широких пределах — от нескольких микрометров до нескольких метров. Например, при 25°C глубина проникновения излучения с частотой 2.45 ГГц в медь и графит составляет 2.6 и 38 мкм, а в эпоксидную смолу и оксид алюминия — 0.73 и 187 м соответственно. Если геометрические размеры образца существенно больше глубины проникновения в него микроволнового излучения, нагрев образца будет неоднородным.

Следует отметить, что величина δ_E только в первом приближении характеризует глубину термообработки, поскольку поле проникает в объект и на большую глубину, причем его энергии может быть достаточно для необходимого теплового воздействия. Диэлектрические параметры среды, а следовательно, и глубина проникновения зависят от температуры и меняются в процессе нагрева. Таким образом, точно определить глубину термообработки можно, решив соответствующую технологическому процессу задачу о температурном поле объекта. При этом важно не только выбрать оптимальные частоту и амплитуду электромагнитного поля, но и подобрать геометрию резонатора.

В стандартных микроволновых печах с прямоугольным резонатором (такие печи до сих пор используют в большинстве экспериментов) материалы со средними значениями проводимости — полупроводники, оксиды со смешанными степенями окисления металлов, некоторые порошкообразные металлы — нагреваются лучше, чем хорошие проводники — некоторые металлы — и диэлектрики — оксиды и галогениды (табл. 1).

Указанный эффект может быть следствием того, что диэлектрические потери при комнатной температуре у изоляторов низки, поэтому эффективного нагрева не происходит, несмотря на то что микроволновое поле проникает в их объем на большую глубину. В случае металлов имеет место интенсивное отражение микроволнового излучения.⁹ Таким образом, для эффективного нагрева веществ с низким или, наоборот, высоким значением ε'' необходим подбор оптимальных геометрических параметров резонатора. Зачастую это сложная техническая задача.

В гетерогенных системах, включающих фазы с различными диэлектрическими свойствами, под действием внешнего электромагнитного поля возможно возникновение зарядов на границах раздела фаз (эффект Максвелла–Вагнера). В работе²² показано, что наиболее простое и корректное описание этого типа поляризации дает модель равномерно распределенных в веществе-диэлектрике сферических частиц фазы с высокой проводимостью. Реактивную составляющую диэлектрической проницаемости подобной системы можно описать уравнением

$$\varepsilon''_i = \frac{(9V\varepsilon\omega_{\max})\omega\tau}{1.8 \cdot 10^{10} \sigma (1 + \omega^2 \tau^2)}, \quad (11)$$

где V — объемная доля диспергированной фазы; $\omega_{\max}$ — круговая частота электромагнитного поля, отвечающая максимальному значению потерь для диэлектрической фазы; τ — время релаксации диэлектрика (промежуток времени, за который система возвращается в равновесное состояние после снятия электромагнитного поля); σ — проводимость диспергированной фазы. Для экспериментальной проверки

Таблица 1. Эффективность микроволнового нагрева веществ с различной проводимостью (частота излучения 2.45 ГГц, мощность 800 Вт)^{9, 10}

Вещество	Удельное сопротивление, Ом·м	T, °C	Продолжительность нагрева, мин
<i>Порошки металлов</i>			
Al	$10^{-8} - 10^{-6}$	577	6
Co	$10^{-8} - 10^{-6}$	697	3
Cu	$10^{-8} - 10^{-6}$	228	7
Fe	$10^{-8} - 10^{-6}$	768	7
Mg	$10^{-8} - 10^{-6}$	120	7
Mo	$10^{-8} - 10^{-6}$	660	4
<i>Полупроводники</i>			
FeS ₂	$10^{-5} - 10^{-3}$	1019	7
PbS	$10^{-5} - 10^{-3}$	956	7
CuFeS ₂	$10^{-5} - 10^{-3}$	920	1
<i>Оксиды со смешанными степенями окисления</i>			
Fe ₃ O ₄	$10^{-4} - 10^{-2}$	1258	3
Co ₃ O ₄	$10^{-4} - 10^{-2}$	1290	4
NiO _x	$10^{-4} - 10^{-2}$	1305	6
Графит	~ 10	1300	4
<i>Галогениды щелочных металлов</i>			
KCl	$10^4 - 10^5$	31	3
KBr	$10^4 - 10^5$	46	1
NaCl	$10^4 - 10^5$	83	7
NaBr	$10^4 - 10^5$	40	4
LiCl	$10^4 - 10^5$	35	1
<i>Оксиды</i>			
SiO ₂	$10^4 - 10^{14}$	79	7
Al ₂ O ₃	$10^4 - 10^{14}$	78	4
<i>Соли</i>			
KAlSi ₃ O ₈	$10^4 - 10^{14}$	67	7
CaCO ₃	$10^4 - 10^{14}$	74	4

данной модели был использован парафин с диспергированными изотропными частицами полупроводника — фталоцианина меди.²³ Установлено хорошее соответствие результатов теоретических расчетов и экспериментальных данных (рис. 2).

К сожалению, до сих пор не удалось количественно оценить вклад эффекта Максвелла–Вагнера в процессы твердо- и жидкофазных превращений, протекающих при микроволновом воздействии. Тем не менее в некоторых работах (см., например¹²) высказано предположение, что именно с поверхностной поляризацией связаны так называемые «нетермические» эффекты микроволнового воздействия, приводящие к ускорению процессов в микроволновом поле.

Помимо описанных выше закономерностей распространения микроволнового излучения и взаимодействия последнего с веществом существенную роль при микроволновом нагреве играют и теплофизические свойства обрабатываемого образца, поскольку эффективность и однородность микроволнового нагрева зависят не только от диэлектрических свойств материала, но и от его способности распределять выделившееся тепло по объему. Так, одной из главных причин неоднородного нагрева образцов является резкое увеличение с ростом температуры фактора диэлектрических потерь. При этом скорость диссипации теплоты в объеме образца оказывается недостаточной, и в нем образуются зоны с более высокой температурой, в которых поглощение микроволнового излучения происходит более интенсивно. Таким образом, несмотря на широко распро-

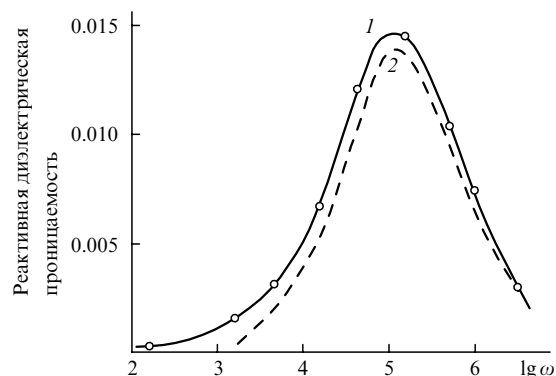


Рис. 2. Частотные зависимости реактивной составляющей диэлектрической проницаемости системы фталоцианин меди – парафин.²³ 1 — экспериментальные данные, 2 — расчет по модели Максвелла – Вагнера.

странное мнение о равномерности распределения теплоты по объему образца при микроволновом нагреве (см. выше), следует тщательно подбирать условия эксперимента, чтобы избежать возникновения резких перепадов температуры в объеме образца.^{24–26}

При проведении любых экспериментов по микроволновому нагреву необходимо учитывать следующие свойства обрабатываемого вещества.

1. Электронная и ионная проводимость. Существует оптимальный диапазон электронной проводимости, при котором обеспечивается наиболее эффективное взаимодействие вещества с микроволновым полем: хорошие изоляторы прозрачны для микроволнового поля, а вещества с высокой электронной проводимостью (металлы) отражают микроволновое излучение. Анализ литературных данных по микроволновому нагреву веществ с высокой ионной проводимостью показал, что подобные вещества обладают весьма высокой поглощающей способностью. Отсутствие веществ, отражающих микроволновое поле вследствие высокой ионной проводимости, можно объяснить недостаточной концентрацией свободных ионных носителей заряда и их относительно низкой подвижностью даже в лучших ионных проводниках.

2. Диэлектрическая проницаемость и фактор диэлектрических потерь. Существует оптимальный диапазон значений фактора диэлектрических потерь, определяющего поглощающую способность вещества; увеличение значения этого фактора влечет за собой уменьшение глубины проникновения микроволнового поля в образец. Таким образом, чем лучше вещество поглощает, тем меньший по размеру образец можно нагреть в микроволновом поле без образования в объеме образца температурных градиентов. При этом следует помнить, что при низких температурах вклад диэлектрических потерь в процесс микроволнового нагрева у большинства веществ будет весьма незначителен.

3. Теплопроводность. При нагреве веществ с низким значением теплопроводности обычно возникают локальные перегревы и образуются упоминавшиеся выше «горячие точки», поскольку выделившаяся теплота не успевает равномерно распределиться по объему. Для однородного нагрева микроволновым излучением необходимо, чтобы вещество обладало достаточно высокой теплопроводностью. При этом, чем лучше поглощает вещество и чем сильнее его поглощающая способность зависит от температуры, тем большей теплопроводностью оно должно обладать.

Таким образом, можно сформулировать основные критерии подбора химических систем для проведения микро-

волнового нагрева, а также определить круг задач, которые могут быть решены с использованием этого способа подвода тепла к конденсированным средам.

1. Чтобы избежать неоднородного распределения температуры в объеме нагреваемого тела, обрабатываемые в микроволновом поле вещества должны обладать достаточно высокой теплопроводностью. При этом в каждом конкретном случае необходимо экспериментально установить максимальные размеры образца исследуемого вещества (или смеси веществ), который можно равномерно нагреть по всему объему без появления значительных температурных градиентов.

2. Вещества, которые можно нагревать при помощи микроволнового излучения, должны обладать либо высоким значением фактора диэлектрических потерь (т.е. они должны содержать подвижные диполи с достаточно большим дипольным моментом), либо высокой электронной, дырочной или ионной проводимостью при температуре эксперимента. Следует учесть, что при значениях удельного сопротивления менее $\sim 10^{-5}$ Ом·м обрабатываемое вещество начинает активно отражать микроволновое излучение. Необходимо также отметить, что проводимость и диэлектрические свойства зависят от температуры, и, таким образом, в процессе нагрева механизм поглощения может измениться не только за счет химических превращений в веществе, но и за счет изменения параметров поглощения веществом микроволнового излучения.

Очевидно, что наибольшей подвижностью в кристаллической структуре обладают дипольные фрагменты с нулевым эффективным зарядом. Из неорганических соединений выдвинутым требованиям (высокой подвижности молекул и большому значению дипольного момента) в наибольшей степени удовлетворяет вода. Согласно классификации Ребиндера, в основу которой положена работа изотермически обратимого отрыва одного моля воды от каркаса материала, существуют три основных типа связывания воды в твердофазных системах: физико-механическое (например, капиллярная вода), физико-химическое (например, адсорбционная вода) и химическое (кристаллизационная вода, гидроксильные группы). Для решения синтетических задач наибольший интерес представляет химически связанная вода, поскольку энергия ее отрыва от кристаллической решетки наиболее высока (от 20 до 80 кДж на 1 моль H_2O в зависимости от числа удаленных из кристаллической структуры молекул воды), и зачастую подвод такой энергии приводит к разложению дегидратируемого вещества. Таким образом, в качестве предшественников для микроволнового синтеза оксидных соединений перспективным представляется использование кристаллогидратов солей и гидроксидов.

Анализ литературных данных по использованию микроволнового нагрева для синтеза неорганических соединений показал, что несмотря на большое число публикаций, отсутствует информация, позволяющая прогнозировать эффективность использования микроволнового излучения для термической обработки химических систем. В большинстве статей обсуждаются экспериментальные данные; выбор исходных веществ для синтеза никак не обосновывается, а комментарии к результатам работы касаются микроструктуры и структурно-чувствительных свойств полученных соединений, но не содержат фундаментальных выводов о влиянии на них физико-химических свойств исходных соединений и способа организации реакционной зоны, а также о механизме взаимодействия микроволнового излучения с исследуемыми веществами.

В связи с этим особый интерес вызывают работы, посвященные теоретическому обоснованию особенностей воздействия микроволнового излучения на вещество. В большинстве подобных работ интенсификацию массопереноса

при микроволновом воздействии исследователи связывают как с однородным нагревом всего объема образца и созданием «обратного» градиента температур, так и со специфическими «нетермическими» механизмами воздействия микроволнового поля на диффузионные процессы.

В работах^{27–29} предложено теоретическое обоснование наличия «нетермической» активации процессов массопереноса под микроволновым воздействием.[†] Рассмотрим одномерную диффузию вещества в переменном электромагнитном поле. Уравнение массопереноса в этом случае имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial c}{\partial x} - U(t) \frac{\partial c}{\partial x} \right]. \quad (12)$$

Дополнительное слагаемое ($U(t)$) зависит от параметров внешнего поля $U(t) = qE \cos(\omega t/kT)$, где q — заряд иона или вакансии, ω — круговая частота поля, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Аналитическое выражение зависимости скорости массопереноса от напряженности и частоты электромагнитного поля для случая трехмерной диффузии получить невозможно. Однако приближенное решение позволяет сделать вывод, что наибольшее влияние микроволновое поле будет оказывать на начальном этапе твердофазного процесса и при малых диффузионных расстояниях. С увеличением продолжительности действия микроволнового излучения процесс постепенно приобретает стационарный характер и вклад электромагнитного поля в движущую силу диффузии, по мнению авторов работы²⁷, быстро уменьшается. В соответствии с предлагаемой моделью диффузионные потоки в веществе должны быть направлены от областей с большой напряженностью к областям с низким значением напряженности электрического поля. Диффузионные процессы протекают достаточно интенсивно, что приводит к перераспределению напряженности электромагнитного поля и, соответственно, к изменению направления диффузионных потоков. В результате скорость твердофазных процессов увеличивается, и вместе с тем снижается температура их начала.

К сожалению, предложенный подход является слишком упрощенным для математического моделирования процессов, происходящих при микроволновом нагреве твердофазных систем, а экспериментальная проверка положений, выдвинутых в работе²⁷, в настоящее время невозможна.

Другой подход к теоретическому обоснованию «нетермических» эффектов микроволнового нагрева предложен в работах^{30–32}. Авторы предположили, что электромагнитное поле высокой частоты должно создавать в веществе потоки заряженных частиц (ионов или вакансий), интенсивность которых изменяется симбатно с изменением напряженности внешнего электромагнитного поля. В объеме вещества эти потоки компенсируют друг друга и концентрация заряженных частиц остается пространственно однородной, однако вблизи поверхности из-за нарушения сплошности среды возникают гармонические колебания концентраций заряженных частиц, частота которых совпадает (или близка) с частотой электромагнитного поля (рис. 3).

В статье³⁰ утверждается, что подобные колебания приводят к возникновению нескомпенсированных потоков заряженных частиц вдоль любых протяженных несовершенств кристаллита (свободных поверхностей, границ раздела фаз или границ зерен). Вследствие этого, по мнению авторов, микроволновое воздействие приводит не к увеличению скорости миграции заряженных частиц, а создает дополнительную движущую силу диффузии (F), которая определяется следующим выражением:

[†] Частично информация получена из частного сообщения Ю.И. Бохана.

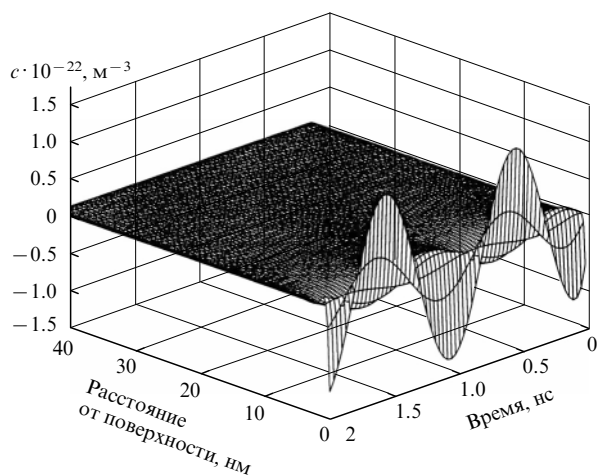


Рис. 3. Временная зависимость изменения концентрации заряженных частиц (c) вблизи поверхности и в объеме образца при действии высокочастотного электромагнитного поля (расчет).³²

$$F = \frac{c_i}{c_i^0} q_i E, \quad (13)$$

где c_i — концентрация i -го вида заряженных частиц на границе кристаллита при действии внешнего электромагнитного поля, c_i^0 — концентрация i -го вида заряженных частиц на границе кристаллита в отсутствие внешнего электромагнитного поля, q_i — заряд i -го вида заряженных частиц.

В соответствии с данной теорией, чем более дисперсна обрабатываемая система, тем сильнее должны проявляться «нетермические» эффекты микроволнового воздействия. С целью подтверждения этой гипотезы было проведено исследование влияния внешнего электромагнитного поля на ионный ток в кристалле NaCl (рис. 4).³² Как утверждают авторы, величины экспериментально зафиксированного изменения плотности ионного тока в кристалле NaCl, находящемся во внешнем электромагнитном поле, и рассчитанного дополнительного ионного тока, возникающего под действием микроволнового поля, совпадают.

Очевидно, что предложенную модель влияния «нетермических» эффектов микроволнового излучения на диффузионные процессы чрезвычайно сложно проверить на практике. Действительно, трудно сказать, насколько упомянутый выше эксперимент (см. рис. 4) позволяет сделать однозначные выводы относительно изменения механизма массопереноса в ходе твердофазного взаимодействия при микроволновом нагреве. Во всяком случае для проверки этой модели требуется проведение дополнительных экспериментов.

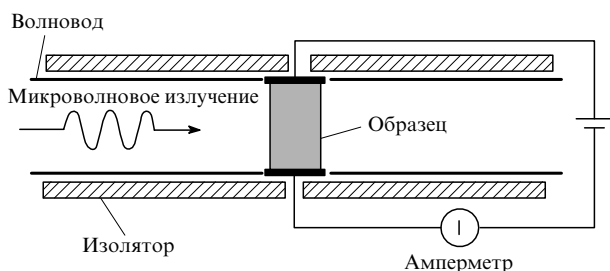


Рис. 4. Схема установки для измерения ионного тока в кристалле NaCl.³²

III. Конструкция и основные принципы работы систем микроволнового нагрева

Практически все установки для микроволнового нагрева построены в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5. Из источника через линию передачи микроволновая энергия направляется в рабочую камеру, в которую через систему загрузки/выгрузки поступает образец. При этом доля энергии, поглощаемая веществом, зависит от размера образца и его электрофизических характеристик, кратко рассмотренных выше. Параметры процесса микроволновой обработки контролируются при помощи системы управления. В некоторых устройствах предусмотрена «обратная связь», позволяющая в процессе нагрева изменять подаваемую мощность с изменением температуры (в случае обработки в автоклавах — с изменением давления) вещества.[†]

В настоящее время нет общепринятой классификации установок для микроволнового нагрева. В работе¹¹ предложена классификация (рис. 6), в которой определяющими признаками приняты мощность, конструкция, способ действия и технологическое назначение установки. Детальное рассмотрение принципов действия и возможных конструкций устройств для микроволнового нагрева не входит в задачу настоящего обзора, поэтому ограничимся лишь их

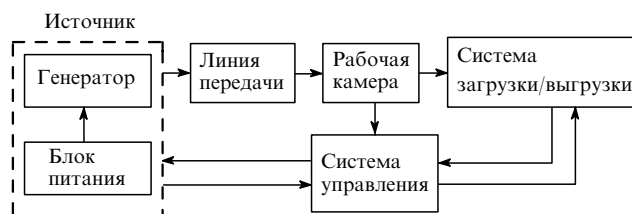


Рис. 5. Схема устройства для микроволнового нагрева.¹¹



Рис. 6. Классификация установок для микроволнового нагрева.¹¹

[†] К сожалению, в наиболее распространенных бытовых микроволновых печах такая связь отсутствует.

кратким анализом. Для получения более полной информации по данному вопросу рекомендуем обратиться к работам^{7, 11, 12, 19, 20}. Несколько подробнее остановимся на конструкциях и основных принципах работы магнетронных систем, поскольку большинство исследований выполнены с использованием бытовых микроволновых печей или устройств, сконструированных на их основе. Важнейшим элементом устройства для микроволнового нагрева является рабочая камера, в которой происходит обработка образца. При создании или выборе рабочей камеры в качестве определяющих параметров целесообразно использовать ее размеры, характер распределения поля и тип линии передачи (рис. 7).

В качестве источника микроволнового излучения в большинстве работ по синтезу и спеканию оксидных материалов использован магнетрон. Среди других источников следует отметить прежде всего гиротронные системы с частотой излучения ~ 30 ГГц, разработанные в Институте прикладной физики РАН, а также клистроны и СВЧ-триоды.²⁰ При такой высокой частоте излучения в гиротронных системах обработка будет более эффективной и менее чувствительной к электрофизическим характеристикам обрабатываемого материала. Гиротронные системы микроволнового нагрева весьма перспективны для проведения синтеза и особенно спекания. К сожалению, сложность конструкции и высокая стоимость гиротронных систем мешают их широкому распространению в научной практике.

С одной стороны, устройства на основе бытовых микроволновых печей наиболее распространены, но с другой — в целом менее всего приспособлены для экспериментов в четко заданных и воспроизводимых условиях. В связи с этим целесообразно подробнее рассмотреть принцип работы бытовых микроволновых печей и основные параметры,

влияющие на их работу, чтобы определить, возможно ли проведение в них экспериментов в контролируемых условиях и что для этого необходимо предпринять.

Используемый в бытовых микроволновых печах магнетрон представляет собой цилиндрический диод, на который налагается магнитное поле, направленное вдоль катода. При этом потенциал между катодом и анодом, представляющим собой кольцо из взаимосвязанных объемных резонаторов, достигает нескольких тысяч вольт. В неперестраиваемом магнетроне осцилляторы сконструированы таким образом, что излучают энергию определенной частоты. В большинстве бытовых микроволновых устройств используют неперестраиваемый магнетрон с выходной частотой 2450 ± 13 МГц. Такой магнетрон потребляет из сети мощность ~ 1200 Вт, которая преобразуется в 600 Вт выходной мощности электромагнитной энергии. Остальная энергия превращается в теплоту, рассеивающуюся за счет воздушного охлаждения. Более подробно устройства магнетронов, а также других излучателей микроволновой энергии описаны в специальной литературе (см., например,^{7, 19, 20}).

При оценке мощности бытовых микроволновых систем пользуются не полной выходной мощностью магнетрона, а ее усредненной величиной. При этом используют понятие коэффициента заполнения магнетрона — отношение времени, в течение которого он включен (t_1), ко времени его развертки (t_p). Так, если $t_1 = 5$ с, а $t_p = 10$ с, коэффициент заполнения составляет 0.5. Таким образом, чтобы получить среднюю мощность излучения 300 Вт (половину выходной мощности), магнетрон бытовой микроволновой печи должен быть включен в течение некоторого времени t_1 и выключен в течение времени t_2 . Бытовые микроволновые печи обычно имеют время развертки, равное

$$t_p = t_1 + t_2 = 10 \text{ с.}$$

Столь продолжительное время развертки нежелательно при микроволновом нагреве веществ и материалов, поскольку при длительном отключении магнетрона (5 с при коэффициенте заполнения 0.5) потери тепла могут быть достаточно велики. У большинства лабораторных установок микроволнового нагрева время развертки меньше, и это значительно удобнее для проведения экспериментов, особенно если нагревают твердые тела. Во многих современных установках предусмотрена возможность плавной регулировки мощности без выключения магнетрона.

Полная выходная мощность магнетронов бытовых микроволновых печей, как правило, составляет 600–700 Вт. Одним из наиболее простых способов ее определения является измерение температуры фиксированной массы воды, способной поглотить практически всю энергию, поступающую в резонатор. Обычно кажущуюся выходную мощность определяют путем измерения температуры 1 л воды, нагреваемой за 2 мин при полной мощности магнетрона.

Уравнение для расчета кажущейся выходной мощности (P , Вт) имеет вид⁴

$$P = K c_p \frac{\Delta T m}{t}, \quad (14)$$

где K — коэффициент пересчета термодинамических единиц $\text{кал} \cdot \text{мин}^{-1}$ в ватты; c_p — удельная теплоемкость, $\text{кал} \cdot \text{град}^{-1}$; $\Delta T = T_k - T_n$ (разность конечной и начальной температур, $^{\circ}\text{C}$); m — масса образца, г; t — время, с. Если нагревают воду, то уравнение (14) можно упростить

$$P = 35 \frac{\Delta T m}{t}, \quad (15)$$

где числовой множитель включает коэффициент пересчета и теплоемкость воды. Правильность определения мощности

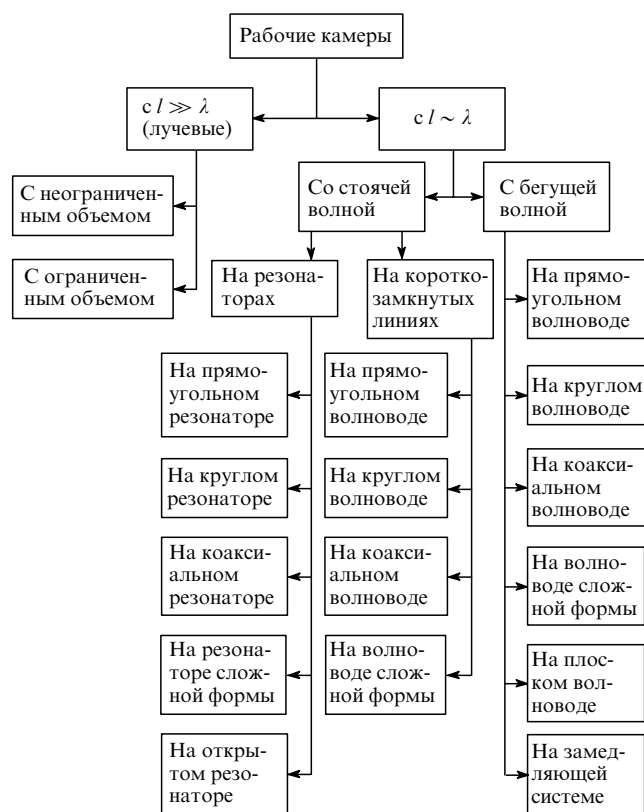


Рис. 7. Классификация рабочих камер установок для микроволнового нагрева.¹¹

зависит от местоположения образца внутри резонатора и от идентичности используемых контейнеров. Поскольку рассеяние энергии диэлектриком и потери в виде излучения зависят от температуры, следует использовать одну и ту же начальную температуру и приблизительно одинаковые разности ΔT . Определение мощности будет наиболее точным, если в качестве начальной выбрана температура воды $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

На выходную мощность магнетрона заметно влияет перегрев, возникающий вследствие отражения части излучения обратно в магнетрон. Режимы, при которых обеспечивается передача энергии из одной среды в другую без отражения, называют согласованием волновых сопряжений. Несогласованность может привести к перегреву магнетрона, потерям выходной мощности или даже к выходу магнетрона из строя.⁴ Для защиты магнетрона в случае рассогласования волновых сопряжений и для достижения необходимой выходной мощности созданы устройства, устраняющие отражение микроволнового излучения. В бытовых микроволновых печах такие устройства обычно отсутствуют, но в производственных микроволновых системах они предусмотрены. Наиболее часто используют выходной циркулятор (ферритовый вентиль, или развязку Фарадея), позволяющий микроволновому излучению распространяться в прямом направлении, но направляющий отраженное излучение к поглотителю, находящемуся за пределами резонатора, — массивному ферритовому стержню, на котором энергия рассеивается в виде тепла, не причиняя вреда микроволновому устройству.⁷ Генерируемое магнетроном микроволновое излучение передается в рабочую камеру (резонатор) с помощью волновода, сделанного из материалов, отражающих излучение, например из листового металла.

Если обратиться к классификации рабочих камер, приведенной на рис. 7, то видно, что рабочая камера бытовой микроволновой печи относится к типу прямоугольных резонаторов со стоячей волной. В подобных устройствах зачастую довольно сложно добиться однородного нагрева образца. В большинстве бытовых устройств данную проблему решают при помощи вращающегося держателя образцов (обычно в форме тарелки). Существуют вращающиеся держатели, непрерывно поворачивающиеся на 360° , или циклические, поворачивающиеся в обе стороны на 180° . Попеременное вращение в двух любых направлениях используют, если к образцам подсоединены различные датчики. К сожалению, все перечисленные способы выравнивания плотности энергии поля по объему резонатора не гарантируют равномерной термообработки образца.¹¹

В заключение данного раздела остановимся на чрезвычайно важной проблеме измерения температуры в ходе микроволнового нагрева образца. Корректное измерение температуры данного процесса — очень сложная проблема. Неудачный способ ввода датчика измерения температуры и помехи, наводимые микроволновым полем на измерительное устройство, могут привести к большим ошибкам в определении температуры и, соответственно, в оценке эффективности микроволнового нагрева.

Применение обычных биметаллических термомпар при микроволновом нагреве невозможно, поскольку высокочастотное электромагнитное поле генерирует дополнительные токи в термомпаре и наводит помехи на измерительные устройства. Кроме того, при внесении металлического объекта в резонатор изменяется распределение мощности микроволнового поля, что может привести к локальным перегревам.⁴ Единственным решением этой проблемы является использование экранированной термомпары, заземленной на стенку резонатора. При этом необходимо заранее определить положение, при котором термомпара не нарушит однородного распределения микроволновой энергии по объему резонатора. В настоящее время экспериментально и

расчетным путем установлен вид распределений электромагнитного поля по резонаторам с различной геометрией.

Если образец достаточно большой, то градиенты, образующиеся при микроволновом нагреве, не позволяют точно охарактеризовать температуру образца с использованием одного пробника. Для точного измерения температуры необходимо также создать хороший контакт между образцом и пробником измерительного устройства, что может быть затруднено, если образец изменяет свой объем или перемещается в ходе эксперимента. Использование других контактных методов измерения температуры сильно осложнено такими эффектами, как нагрев датчика, экранирование и образование локальных перегревов в области контакта пробника с нагреваемым телом.^{5,9} При использовании оптических приборов для измерения температуры необходимо установить точную корреляцию между излучательной способностью образца в данном диапазоне длин волн и его температурой. Помимо температуры интенсивность излучения зависит от состояния поверхности образца и его гомогенности. Если между оптическим устройством для измерения температуры и нагреваемым объектом расположена преграда (например, в бытовых микроволновых печах дверца рабочей камеры обычно выполнена в виде металлической сетки), необходимо учитывать ослабление излучения от нагреваемого объекта, так как часть его поглощается преградой. Следует иметь в виду, что коэффициент ослабления существенно зависит от длины волны излучения. Преодолеть указанные выше трудности можно с помощью пирометра, измеряющего температуру по соотношению интенсивностей излучения исследуемого объекта на двух разных длинах волн.

IV. Использование микроволнового нагрева для синтеза индивидуальных и сложных оксидов

Выше отмечено, что микроволновое излучение является перспективной альтернативой обычному нагреву при осуществлении различных процессов, включая спекание, дегидратацию, разложение солей и гидроксидов для синтеза индивидуальных и многокомпонентных соединений, твердофазный и жидкофазный синтезы.⁷ Достаточно подробно развита теория, позволяющая определить, насколько хорошо данное вещество будет поглощать микроволновое излучение. Тем не менее на практике чрезвычайно сложно предсказать поведение системы в микроволновом поле. Это связано главным образом с тем, что электрофизические характеристики, которые определяют поглощательную способность веществ, сильно зависят от температуры: по мере нагрева вещества в микроволновом поле происходит непрерывное изменение его поглощательной способности. Точный учет этого явления — сложная задача, и к настоящему времени данные о температурной зависимости поглощательной способности в полном объеме накоплены лишь для весьма ограниченного круга соединений. Помимо электрофизических характеристик при нагреве изменяются также теплопроводность и теплоемкость веществ, а во многих случаях — и их микроморфология. Изменение этих параметров также существенно сказывается на поглощении энергии микроволнового поля веществом. Выявление влияния всех перечисленных параметров на поведение системы в микроволновом поле практически невозможно, однако, благодаря тому что данные характеристики изменяются достаточно плавно и монотонно, можно приблизительно оценить динамику нагрева вещества.

Гораздо сложнее сделать это, если в системах при нагреве протекают химические процессы. При изменении химического и фазового состава электрофизические характеристики системы меняются скачкообразно и во многих случаях

неконтролируемым образом. По мере роста температуры свойства образца также изменяются. Поэтому предсказать поглощательную способность системы, в которой протекает химическая реакция, практически невозможно. Этим и обусловлено отсутствие в подавляющем большинстве работ информации о поведении системы при микроволновом воздействии и попыток его направленного использования для осуществления тех или иных процессов с учетом подобной информации.

С химической точки зрения процесс спекания вещества наименее сложный, и не случайно именно эта область применения микроволнового нагрева исследована в наибольшей степени. При спекании чаще всего не изменяется ни химический, ни фазовый состав образца; изменение его поглощательных характеристик обусловлено в основном изменением плотности и гранулометрического состава при нагреве. Эти характеристики меняются достаточно монотонно, поэтому в большинстве случаев можно контролировать процесс спекания и добиваться необходимых результатов.

Начиная с 1970-х годов, появилось большое число работ, посвященных использованию микроволнового нагрева для спекания разных веществ: от слабопоглощающих (Al_2O_3 , TiO_2) до активно взаимодействующих с микроволновым полем уже при комнатной температуре (SiC , TiB_2 , B_4C).^{33–66} Основными достоинствами микроволнового спекания являются высокая скорость и однородность нагрева. Это приводит к формированию керамики с более однородной микроструктурой по сравнению с керамикой, полученной традиционными методами.^{67, 68}

Тридцать лет назад были проведены первые эксперименты по спеканию оксидов алюминия и циркония в микроволновой установке с частотой излучения 2.45 ГГц,³³ показавшие как преимущества (высокая скорость спекания, однородный нагрев всего объема образца), так и специфические недостатки (сложность измерения температуры и опасность возникновения локальных перегревов) микроволнового нагрева. Позже был исследован процесс микроволнового спекания β -глинозема.^{34, 35} При этом удалось установить, что микроволновая обработка позволяет существенно (в несколько раз) сократить время спекания этого материала до плотности, близкой к рентгеновской. Тем не менее получить мелкозернистую керамику, характеризующуюся узким распределением зерен по размерам, в этих исследованиях не удалось.

В работе³⁶ рассмотрены температурная и временная зависимости изменения плотности образцов диоксида циркония, легированного оксидами иттрия и церия, при спекании в микроволновой печи и печи электросопротивления. Отмечено, что при низкотемпературной выдержке более высокой плотностью характеризуются образцы, спеченные в микроволновом поле. Тем не менее плотности, близкие к рентгеновской, достигаются в обоих случаях лишь при температурах порядка 1500°C. В целом характер изменения временных зависимостей плотности образцов свидетельствует о том, что при микроволновом воздействии спекание протекает с существенно большей скоростью. Кроме того, при одинаковой плотности образцы, спеченные в микроволновом поле, характеризуются значительно меньшими размерами кристаллитов. В работах^{37, 41, 42} описаны эксперименты по спеканию в микроволновом поле порошков оксида алюминия. Показано, что плотности и микроструктуры образцов, спеченных в микроволновой печи и в печи электросопротивления, фактически не различаются. Сопоставив результаты указанных работ, можно предположить, что влияние микроволнового нагрева на процессы усадки и роста зерен при спекании сильнее проявляется в веществах с ионной проводимостью, чем в диэлектриках. По-видимому, это можно связать с интенсификацией диффузионных процессов за счет возбуждения микроволновым полем ионных токов в образцах с ионной проводимостью.

Помимо статей, посвященных микроволновому нагреву оксидов алюминия, титана и циркония, в последнее время появилось значительное число публикаций по спеканию оксидных порошков сложного состава. Авторы работ^{44, 45} успешно применяли микроволновое излучение для спекания порошков на основе цирконата-титаната свинца и смешанного цирконата ниобия и магния (PZT и PMNT соответственно), используемых в качестве пьезоэлектриков. Необходимо отметить, что при использовании микроволновой системы с магнетроном, излучающим на частоте 2.45 ГГц,⁴⁴ добиться улучшенных по сравнению с традиционными методами спекания свойств керамики, к сожалению, не удалось. В то же время с применением гиротронной системы с частотами излучения 30 и 83 ГГц была создана керамика, характеризующаяся значительно более однородным распределением кристаллитов по размерам. Микроволновой нагрев был также с успехом применен для спекания нанокристаллических порошков гидроксипатита.⁴⁶ Авторы утверждают, что компактированные образцы за 5 мин обработки достигают плотности 95%, а за 15 мин — 98% от теоретической, при этом микротвердость керамических образцов достигает 5.9 ± 0.8 ГПа.

С использованием мощного (3 кВт) микроволнового излучения частотой 2.45 ГГц проведено спекание порошков марганец-никелевых, никель-цинковых и никель-медь-цинковых ферритов.^{47, 48} Микроструктура и магнитные свойства полученных образцов керамики не уступают таковым образцов, отожженных в обычной печи. Деградация керамики с «микроволновой» предысторией при обжиге протекает гораздо медленнее. Полученная керамика была использована для создания многослойных чипов, магнитные свойства которых не уступают свойствам чипов, изготовленных по стандартным промышленным технологиям, а продолжительность изготовления существенно сокращается.

Следует отметить, что именно благодаря относительной простоте изменения электрофизических характеристик образца при спекании во многих случаях удается выделить и описать специфические эффекты микроволнового воздействия. Многими исследователями отмечено существенное снижение температуры в ходе микроволнового спекания по сравнению с контрольными экспериментами, проводимыми с использованием печей электросопротивления. Наиболее значительный результат достигнут в работах^{52, 53}, авторам которых удалось снизить температуру спекания порошка Al_2O_3 на 400°C при воздействии излучения частотой 28 ГГц. Также сообщалось о снижении температуры спекания ZrO_2 ,^{54, 55} композитной керамики $\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ (см.⁵⁶) и LaCrO_3 .⁵⁷ Подобные результаты получены при спекании керамики на основе бескислородных соединений, например B_4N (см.⁵⁸) и Si_3N_4 .^{59, 60} Анализ литературных данных показал, что при более высоких частотах электромагнитного излучения эффекты снижения температуры спекания проявляются отчетливее.^{61, 62} Существенного снижения температуры спекания удается добиться при микроволновом нагреве диэлектриков или веществ с ионной проводимостью, но не электронных проводников, что дает основание предположить влияние микроволнового поля на процессы диффузии, протекающие при спекании порошков.^{5, 63, 64} К сожалению, ценность подобных предположений в большой степени зависит от корректности измерения температуры в микроволновом поле. В большинстве случаев, даже используя экранированные термодары и оптоволоконные системы измерения температуры, нельзя однозначно утверждать, что в ходе микроволнового нагрева удалось добиться значимого снижения температуры спекания. Так, было проведено очень тщательное исследование спекания стабилизированного ZrO_2 .⁶⁹ Усадку образцов контролировали при помощи дилатометрических измерений *in situ*. Показано, что эффект микроволнового воздействия, не сводимый к термической составляющей, действительно имеет место, однако его отно-

сительный вклад не слишком велик: в идентичных условиях усадка до одной и той же плотности происходит в микроволновом поле при температуре на 50–80°C ниже, чем в случае термической обработки. Помимо этого наблюдается тенденция к уменьшению вклада «нетермического» фактора с ростом температуры. Авторы статьи⁶⁹ связали это с падением напряженности поля в образце с повышением температуры. Таким образом, вероятно, что результаты, полученные в работах^{52–57}, не вполне надежны, так как измерения температуры в процессе спекания, скорее всего, были некорректными.

Многие исследователи вообще отрицают факт снижения температуры спекания в микроволновом поле. Так, авторам работы⁶⁵, исследовавшим спекание порошков оксида цинка, не удалось обнаружить существенной разницы между продолжительностью спекания в микроволновом поле и в печи электросопротивления. В работе³⁹, посвященной изучению микроструктуры и ионной проводимости легированной оксидом иттрия керамики ZrO_2 , спеченной в микроволновом поле, отмечено, что за исключением некоторого уменьшения продолжительности процесса спекания, никаких существенных отличий в микроструктуре и свойствах между образцами, полученными при микроволновом воздействии и в печи электросопротивления, не наблюдается. В работе⁴⁰ также сделан вывод, что различие в свойствах керамик, полученных при микроволновом и обычном спекании, несущественно.

С учетом этих разных мнений можно предположить, что влияние микроволнового воздействия на процессы спекания существенно зависит от химической природы обрабатываемого вещества, в частности от типа проводимости. С одной стороны, различия между микроволновым и термическим спеканием изоляторов и веществ с заметной электронной проводимостью практически отсутствуют, с другой — скорость уплотнения веществ с ярко выраженной ионной или дырочной проводимостью в микроволновом поле гораздо выше.

При переходе к более сложным процессам, а именно к синтезу индивидуальных оксидов в результате разложения солей или гидроксидов, значительно труднее контролировать поглощательные характеристики обрабатываемого образца и выявить влияние микроволнового излучения на протекающие процессы. Микроволновое излучение при синтезе индивидуальных оксидов применяют в основном с целью достижения более однородного гранулометрического состава синтезируемых порошков, а также уменьшения среднего размера их частиц. Немногие работы посвящены синтезу оксидных частиц с контролируемым габитусом. Так, авторами работы⁷⁰ синтезированы звездчатые частицы Cu_2O путем микроволнового гидролиза раствора сульфата меди гидроксидом натрия в присутствии сложной композиции ПАВ и аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. В качестве продукта гидролиза при 95°C получен хорошо закристаллизованный оксид меди. На основании результатов своей работы авторы пришли к выводу, что распределение частиц по размерам и габитус частиц существенно зависят от способа нагрева и от концентрации раствора сульфата меди. При обычном нагреве происходит образование кубических кристаллитов оксида меди(I), характеризующихся достаточно широким распределением по размерам. При использовании микроволнового нагрева образуются фактически моноразмерные звездчатые кристаллиты. Увеличение концентрации исходного раствора сульфата меди в обоих случаях приводило к формированию частиц с габитусом, близким к сферическому. Авторы связали обнаруженный эффект с интенсификацией процесса гомогенного зародышеобразования при микроволновом нагреве, вследствие которого происходят подавление вторичной нуклеации и быстрый равномерный рост зародышей.

В работах^{71,72} описан синтез порошков диоксида циркония путем гидролиза водно-спиртовых растворов хлорида цирконила при микроволновом воздействии. Благодаря однородному нагреву всего объема обрабатываемого раствора в микроволновом поле удалось получить порошки ZrO_2 с частицами сферической формы с фактически мономодальным распределением по размерам. Интересно, что, как и в работе⁷³, при микроволновом нагреве образовывалась только тетрагональная модификация ZrO_2 . Тогда как в работе⁷⁴ в похожих условиях образовывалась моноклинная модификация.

Осуществлен синтез оксида олова(IV)⁷⁵ и композитов $SnCl_2$ –графит⁷⁶ в нанокристаллическом состоянии гидролизом насыщенного раствора хлорида олова(IV). Авторы подчеркнули, что синтезировать оксид олова в нанокристаллическом состоянии по данным методикам удастся только при использовании микроволнового нагрева. По их мнению, это связано с ускорением при микроволновом воздействии процессов оляции–оксоляции аморфных осадков, а также с тем, что благодаря равномерности подвода тепла процесс зародышеобразования доминирует над процессом роста зародышей.

В статье⁷⁷ описан синтез порошков NiO , ZrO_2 и CeO_2 путем микроволнового гидролиза водных растворов солей соответствующих металлов в присутствии мочевины. Показано, что благодаря равномерному подводу тепла к нагреваемому раствору образуются порошки оксидов с частицами сферической формы с более узким распределением по размерам, чем у порошков, полученных гидролизом при обычном нагреве (рис. 8).

Авторами работы⁷⁸ осуществлен синтез наночастиц диоксида титана из растворов различных алкоксидов титана в обращенных мицеллах полимерных молекул (рис. 9,а). Показано, что благодаря резкому сокращению продолжительности синтеза и селективному нагреву микроколичеств

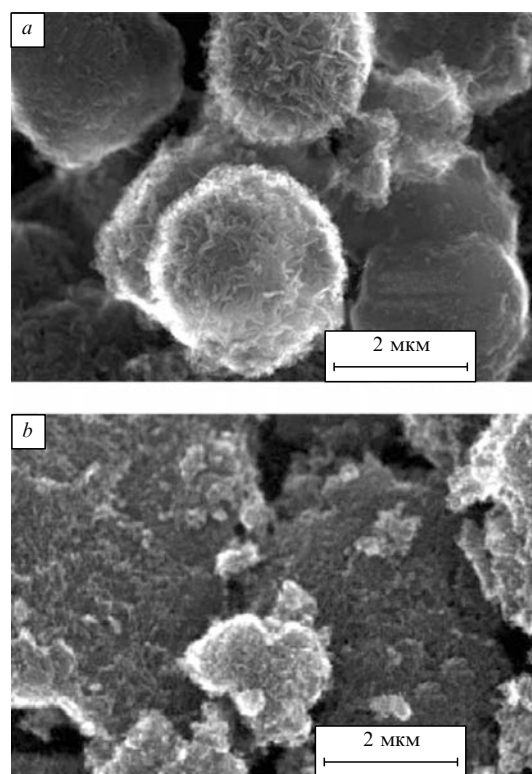


Рис. 8. Микрофотографии порошков ZrO_2 , синтезированных гидролизом водно-спиртового раствора хлорида цирконила в микроволновой (а) и обычной (б) печах.⁷⁷

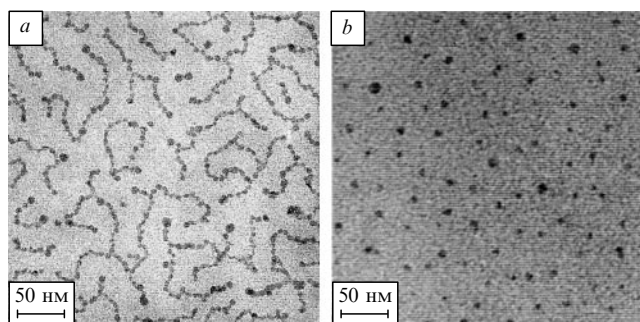
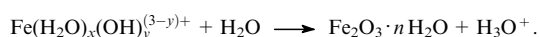


Рис. 9. Изображения наночастиц титана в полимерной матрице, синтезированных в обычной (а) и микроволновой (b) печах.⁷⁸

раствора алкоксида титана внутри мицеллы удастся избежать испарения из раствора HCl стабилизирующей мицеллы и тем самым предотвратить образование агрегатов наночастиц TiO₂ в полимерной матрице (рис. 9, b).

В последнее время все чаще появляются публикации, посвященные получению разнообразных нанодисперсных материалов методами «мягкой химии» с использованием микроволнового воздействия. Значительная их часть посвящена синтезу различных сульфидов и нитридов,^{79–85} но есть также работы по синтезу оксидных соединений в наноразмерном состоянии. Например, синтезированы наноструктуры на основе оксида меди(II).^{86, 87} Показано, что на микроморфологию полученных порошков существенно влияют химическая природа исходных веществ и концентрация ПАВ. Так, при гидролизе ацетата меди в присутствии полиэтиленгликоля образуются практически изотропные сильно агрегированные частицы CuO, а при гидролизе водного раствора CuCl₂ в присутствии тетрафторбората 1-*n*-бутил-3-метилимидазола — слабо агрегированные нановискеры и нанопластинки с узким распределением частиц по размерам. Отмечено, что с использованием микроволнового излучения можно значительно увеличить скорость синтеза и повысить степень кристалличности продуктов.

Высокотемпературным гидролизом раствора хлорида железа в воде в присутствии полиэтиленгликоля и мочевины в качестве осадителя авторам работы⁸⁸ удалось получить порошок Fe₂O₃ с размером частиц 3–5 нм. Правда, несмотря на присутствие в растворе ПАВ, по данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы порошка были сильно агрегированы. Результаты магнитных измерений показали, что наночастицы оксида железа, как и следовало ожидать, находились в суперпарамагнитном состоянии. В ходе отжига при 400°C происходила кристаллизация оксида с образованием α-Fe₂O₃, сопровождающаяся увеличением размера частиц до 30–40 нм. Авторами статьи обсужден возможный механизм образования оксида железа при высокотемпературном гидролизе. Промежуточной стадией процесса, судя по данным калориметрического анализа, является реакция



Более однородный нагрев раствора при микроволновом излучении способствует образованию большего числа зародышей гидратированного оксида.

В работе⁸⁹ сообщается о синтезе SnO в нанокристаллическом состоянии. Гидролизом водного раствора хлорида олова(II) с использованием аммиака в качестве осадителя получены порошки оксида олова со средним размером частиц 30 нм и удельной площадью поверхности ~40 м²·г⁻¹. Интересно, что в отличие от обычного нагрева при микроволновом воздействии практически не происходит

окисления ионов Sn²⁺ до Sn⁴⁺. Указанный эффект авторы связали с тем, что, как показали дополнительные эксперименты, оксид олова(II) поглощает микроволновое излучение значительно интенсивнее, чем оксид олова(IV). Также они отметили, что установить конкретный механизм специфического «нетермического» воздействия микроволнового излучения в проведенном эксперименте было невозможно. Заметим, что исследование⁸⁹ — редкий пример успешного использования обсуждавшегося выше изменения поглощательной способности системы при изменении ее фазового или компонентного состава.

Описан⁹⁰ синтез нанокристаллического SnO₂ путем гидролиза водного раствора хлорида олова(IV) в присутствии мочевины. Были получены сильно агрегированные порошки с размером кристаллитов ~3 нм. При последующем отжиге таких порошков происходило закономерное укрупнение и срастание частиц вплоть до агрегатов микрометровых размеров. Преимущества использования микроволнового излучения в данном случае сводятся к увеличению скорости гидролиза.

В статье⁹¹ сообщено о синтезе нановолокон Mg(OH)₂ путем гидролиза раствора нитрата магния сильно разбавленным водным раствором гидроксида натрия, поступающим через полупроницаемую мембрану. Использовалось микроволновое излучение весьма низкой мощности (20 Вт), а процесс гидролиза происходил при комнатной температуре в течение 5 сут. Благодаря таким мягким условиям удалось синтезировать хорошо закристаллизованный порошок гидроксида магния с частицами в виде нановолокон длиной 100–150 нм и толщиной 20–40 нм. В контрольных экспериментах, проведенных в аналогичных условиях без использования микроволнового нагрева, образовывались практически изотропные кристаллиты, характеризующиеся весьма широким распределением по размерам. К сожалению, в статье⁹¹ не обсужден возможный механизм воздействия микроволнового излучения на процессы кристаллизации и роста кристаллитов в данной системе.

Анализ влияния кристаллической структуры реагентов и фазового состава реакционной смеси на интенсивность поглощения микроволнового излучения проведен в работе⁹². Автору удалось установить связь между кристаллической структурой и поглощательной способностью различных модификаций Al₂O₃. В частности, показано, что благодаря наличию структурно-связанных молекул воды в мюллитоподобной модификации оксида алюминия, образующейся при гидролизе солей алюминия в присутствии ионов щелочных металлов, данное вещество поглощает микроволновое излучение значительно лучше, чем α-Al₂O₃ (этот оксид практически прозрачен для микроволнового излучения, поэтому его используют для теплоизоляции образцов при микроволновом нагреве). Благодаря указанному эффекту удалось провести одностадийный синтез и спекание керамики на основе β-Al₂O₃ без использования добавок, поглощающих микроволновое излучение, которые обычно вводят при микроволновом спекании керамики на основе оксида алюминия.

Микроволновой нагрев также успешно применяют при осуществлении золь–гель-процессов. Так, кристаллизацией ксерогеля SiO₂–TiO₂ под действием микроволнового излучения синтезирована⁹³ фаза TS-1, используемая в качестве молекулярного сита. Показано, что кристаллизация в данном случае протекает со значительно более высокой скоростью, чем кристаллизация с использованием обычного нагрева (рис. 10), а микроструктура и каталитические свойства синтезированного продукта не уступают свойствам образцов, синтезированных при обычном нагреве.

Синтез порошков катализатора на основе диоксида циркония с диспергированным по поверхности оксидом меди с использованием золь–гель-метода описан в статье⁷³. Уста-

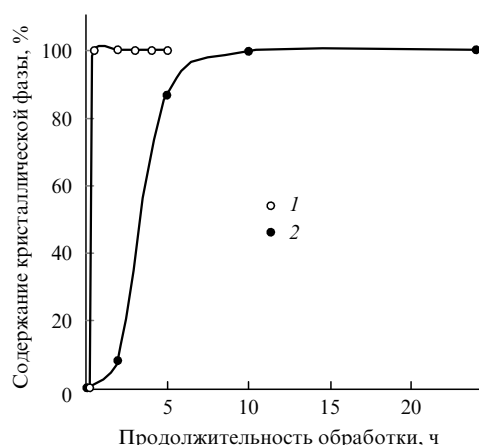


Рис. 10. Зависимости кристалличности образца TS-1 от продолжительности выдержки в микроволновой (1) и обычной (2) печах.⁹³

новлено влияние pH и продолжительности микроволнового нагрева на микроморфологию и каталитическую активность синтезируемых порошков. При обычном нагреве в ходе золь–гель-процесса частицы ZrO_2 тетрагональной модификации образуются только в интервалах pH от 3–4 до 13–14, а при использовании микроволнового нагрева такие частицы формируются независимо от значения pH, при котором проводится гидролиз раствора *n*-бутоксид циркония. К сожалению, авторы данный факт не объяснили. Отметим, что результат, полученный в работе⁷³, противоречит общепринятому мнению об интенсификации диффузионных процессов в микроволновом поле, поскольку можно было ожидать, что в микроволновом поле должны устраняться кинетические и диффузионные затруднения при переходах метастабильная модификация–стабильная модификация. Установлено также, что при использовании микроволнового нагрева распределение оксида меди по поверхности ZrO_2 более равномерное, что, в свою очередь, приводит к повышению кислотности катализатора.

В последнее время опубликовано несколько работ,^{94–96} посвященных синтезу высокодисперсных порошков катализаторов на основе диоксида церия с использованием микроволнового нагрева. В первой из перечисленных работ предпринята попытка использовать микроволновое и ультразвуковое воздействия для направленного формирования микроморфологии порошков диоксида церия, синтезируемых гидролизом водных растворов $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ в присутствии ПАВ. Как и в работах^{89–91}, высокотемпературный гидролиз при микроволновом воздействии привел к образованию сферических оксидных частиц с достаточно узким распределением по размерам. При этом средний размер частиц составил 2–3 нм. Анализ данных по дифракции электронов показал, что порошки представляют собой хорошо закристаллизованную кубическую фазу CeO_2 . Измеренная методом низкотемпературной адсорбции азота удельная площадь поверхности равна 200–250 $m^2 \cdot g^{-1}$. С использованием ультразвуковой обработки в условиях обычного нагрева синтезированы порошки примерно с такой же микроморфологией. Ширина запрещенной зоны полученных нанопорошков составила 5.5 и 4.1 эВ для образцов, синтезированных под действием ультразвука и микроволнового излучения соответственно; у крупнокристаллического диоксида церия она равна 3.19 эВ. Интересно, что ширины запрещенных зон у образцов с примерно одинаковыми средними размерами частиц, полученных разными методами, существенно различаются. Авторы работы⁹⁴ объяснили это активированием поверхности частиц, обра-

зующихся под действием ультразвука, связанным с коллапсом кавитационных пузырьков и образованием микроструй в ходе сонохимической обработки. Главный недостаток предложенной методики — неизбежное загрязнение поверхности оксидных частиц поверхностно-активным веществом, что, несомненно, негативно скажется на каталитической активности диоксида церия.

Осуществлен синтез твердых растворов на основе диоксида церия с частичным замещением атомов церия на цирконий и самарий путем термического и микроволнового разложения соответствующих нитратов в смесях с мочевиной,⁹⁵ глицином, аланином и лимонной кислотой.⁹⁶ Можно предположить, что механизм процесса аналогичен механизму СВС-синтеза, причем нитраты металлов играют роль внутренних окислителей, а мочевина — восстановителя. Образовавшиеся оксидные частицы характеризовались, как и следовало ожидать, на порядок большим средним размером, чем частицы, полученные в работе⁹⁴ (по данным рентгенографического анализа, средний размер частиц 10–20 нм, удельная площадь поверхности — 40–60 $m^2 \cdot g^{-1}$). В работах^{95,96} отмечено увеличение скорости образования оксидной фазы при использовании микроволнового воздействия. Кроме того, в статье⁹⁶ проанализировано влияние химической природы внутреннего восстановителя на микроморфологию синтезируемых оксидных порошков. Отмечено, что использование лимонной кислоты позволяет добиться существенного снижения среднего размера частиц (до 6–8 нм), однако, к сожалению, данный результат никак не интерпретирован.

Особого внимания заслуживает такая область применения микроволнового излучения в неорганической химии, как гидротермальный синтез. С использованием микроволнового нагрева для осуществления гидротермального процесса синтезированы нанокристаллические порошки титанатов, цирконатов и ниобатов стронция, бария и свинца, обладающие пьезоэлектрическими свойствами,^{97–99} ферриты цинка, никеля и марганца,¹⁰⁰ различные ферраты и висмутаты,^{101,102} слоистые двойные гидроксиды,¹⁰³ цеолиты и молекулярные сита,^{104–106} а также порошки металлов.¹⁰⁷

В большинстве указанных работ в качестве преимуществ микроволнового гидротермального синтеза указаны высокие скорости фазообразования и процессов в микроволновом поле, обусловленные как особенностями подвода тепла, так и возможным ускорением процессов зародышеобразования под влиянием «нетермических» эффектов. Так, в исследовании¹⁰⁸ отмечена на порядок более высокая скорость формирования $LiMnO_2$ при микроволновом нагреве гидротермальных растворов гидроксида лития и $Mn(O)OH$ по сравнению с обычным гидротермальным синтезом. Авторы работы¹⁰⁹ показали, что, варьируя продолжительность микроволнового воздействия, можно контролировать морфологию синтезируемых порошков. Помимо этого в ряде случаев с использованием микроволнового нагрева для осуществления гидротермального процесса синтезированы новые фазы, которые невозможно получить традиционными методами. Так, авторам работы¹⁰⁶ впервые удалось синтезировать фосфаты титана и олова.

Перспективным направлением использования микроволнового воздействия является его сочетание с золь–гель-процессом. Однородность и высокая скорость микроволнового нагрева способствуют быстрому разложению геля с формированием порошков с узким распределением частиц по размерам. Например, осаждением цитратных гелей с последующим термическим и микроволновым разложением был синтезирован молибдат бария.¹¹⁰

Влияние параметров микроволнового воздействия на синтез слоистых двойных гидроксидов со структурой гидроталькита путем соосаждения из водных растворов нитратов с

последующей микроволновой обработкой полученных гелей было изучено в работе¹¹¹. Авторам удалось синтезировать слоистые двойные гидроксиды магния-алюминия с разным соотношением катионов. Для этого варьировали продолжительность и мощность микроволнового воздействия. Установлено, что при использовании микроволнового нагрева увеличивается скорость кристаллизации гелей, что согласуется с предположением об интенсификации диффузионных процессов в микроволновом поле. Интересно, что при варьировании мощности микроволнового воздействия происходит симбатное изменение катионного состава. С увеличением мощности микроволнового воздействия (W) отношение $Mg:Al$ в конечном продукте приближается к номинальному.[‡]

W , Вт	200	400	600
$Mg:Al$	5.53	4.54	3.62

Этот факт авторы объяснили различной диффузионной подвижностью ионов. Помимо этого в статье¹¹¹ отмечено, что увеличение мощности и продолжительности микроволнового нагрева приводит к формированию однородных по микроморфологии порошков с более мелкими частицами.

В работах^{112,113} описан синтез порошков $LiCoO_2$ и $Li_2Mn_2O_{4+\delta}$ (используемых для получения катодных материалов) из смесей гидрата гидроксида лития с оксидами кобальта (Co_3O_4) и марганца (MnO_2). Отмечено, что продукты микроволнового синтеза по размеру и форме частиц несущественно отличаются от частиц порошков, полученных обычным нагревом при той же температуре. В обоих случаях морфология порошков определяется морфологией исходных оксидов (рис. 11).

Микроволновой нагрев соосажденных гидроксидов никеля и алюминия использован для синтеза алюмината никеля.¹¹⁴ Показано, что при разложении гидроксидов при микроволновом воздействии образуется однофазный пористый алюминат никеля, состоящий из мелкодисперсных частиц. Попытка синтезировать алюминат никеля из гелей, полученных гидролизом алкоксида алюминия в присутствии нитрата никеля, не увенчалась успехом: по данным ИК-спектроскопии, образовавшийся в результате микроволнового нагрева геля аморфный полупродукт содержал большое количество нитрат-ионов. К сожалению, в статье не объяснены различия механизмов взаимодействия разных исходных смесей с микроволновым полем.

Авторами работы¹¹⁵ путем микроволнового разложения соосажденных гидроксидов синтезирован алюминат никеля. Несмотря на достаточную длительность микроволновой

обработки смеси, конечный продукт был весьма плохо закристаллизован, что необычно для микроволнового нагрева.

При проведении твердофазных реакций между веществами, слабо поглощающими микроволновое излучение при комнатной температуре, как и при спекании, часто используют так называемый «гибридный» микроволновой нагрев, заключающийся в добавлении к реакционной смеси соединения, активно поглощающего микроволновое излучение и обеспечивающего первичный нагрев образцов. В качестве подобных добавок обычно применяют аморфный углерод либо графит, карбид кремния, оксиды меди(I) и меди(II), MnO_2 , $MoSi_2$ и т.д. В основном используют два метода введения добавки: смешение порошков реагентов с порошком поглощающего вещества и помещение образца в контейнер из поглощающего материала. Оба метода имеют достоинства и недостатки. При смешении компонентов реакционной смеси с поглощающей добавкой обеспечивается более однородный и быстрый нагрев образца, однако возникает опасность загрязнения конечного продукта. Помещение же образца в поглощающий контейнер хотя и снижает вероятность возникновения побочных продуктов синтеза, но фактически нивелирует все преимущества микроволнового нагрева, поскольку в этом случае, как и при обычном нагреве, теплопередача к образцу осуществляется в основном от стенок контейнера.

Несмотря на указанные недостатки, методика «гибридного» микроволнового нагрева получила широкое распространение, и с ее помощью синтезировано множество оксидных соединений. Так, проведен синтез алюмината магния со структурой шпинели путем твердофазного взаимодействия гидроксида алюминия и оксида магния в присутствии углерода.¹¹⁶ Было найдено оптимальное количество поглощающей добавки (50 мас.%) и проведено сравнение микроморфологии и спексаемости порошков, полученных при микроволновом и обычном нагревах. Установлено, что использование микроволнового нагрева не только позволяет существенно сократить продолжительность синтеза, но и приводит к формированию порошков с более высокой способностью к спеканию. Аналогичным образом были синтезированы Sr_2CeO_4 ,¹¹⁷ $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.83}Mg_{0.17}O_{3-x}$,¹¹⁸ $Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$.¹¹⁹ Во всех работах отмечено существенное ускорение процессов твердофазного синтеза при использовании микроволнового воздействия.

Осуществлен твердофазный синтез ряда ниобатов и титанатов из оксидов и солей в присутствии графита в качестве поглотителя микроволнового излучения.¹²⁰ Отмечено, что использование микроволнового нагрева позволяет на 1–2 порядка снизить продолжительность синтеза указанных веществ. Такое существенное ускорение твердофазного взаимодействия сложно связать исключительно с высокими однородностью и скоростью микроволнового нагрева, однако авторы статьи¹²⁰ не высказали на этот счет никаких предположений.

Если какой-либо из компонентов реакционной смеси активно поглощает микроволновое излучение при комнатной температуре, то возможно проведение реакции без введения поглощающей добавки. Однако необходимо отметить, что реагенты и продукты обладают разной поглощательной способностью, что приводит к локальным перепадам температуры в системе. Указанный эффект был подробно изучен¹²¹ на примере твердофазного синтеза ферритов бария и иттрия и алюмината никеля из соответствующих оксидов. Каждая реакционная смесь состояла из сильно поглощающего микроволновое излучение оксида и слабо поглощающего вещества (Fe_3O_4 и $BaCO_3$, Fe_3O_4 и Y_2O_3 , NiO и Al_2O_3 соответственно). По мнению авторов статьи¹²¹, в микроволновом поле частицы сильно поглощающих излучение оксидов становились источниками тепла, а частицы слабо

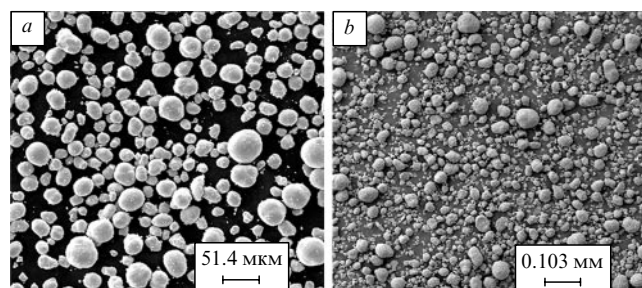


Рис. 11. Микрофотографии исходного порошка MnO_2 (a) и порошка $Li_2Mn_2O_{4+\delta}$, синтезированного в микроволновой печи (b).¹¹³

‡ Номинальное отношение катионов магния и алюминия составляет 3.

поглощающих веществ — приемниками тепла. При этом в реакционной зоне устанавливался постоянный градиент температуры, что, в свою очередь, приводило к перенаправлению диффузионных потоков в ходе твердофазного взаимодействия. В контрольных экспериментах с диффузионной парой Y_2O_3 и Fe_3O_4 установлено, что, во-первых, разность температур реагентов достигает в предельном случае $400^\circ C$, а во-вторых, наблюдается обращенный по сравнению с обычным нагревом диффузионный поток — ионы железа диффундируют в оксид иттрия. Не совсем понятно, на чем основана уверенность авторов в том, что при обычном нагреве будет происходить именно диффузия ионов иттрия в структуру Fe_3O_4 . (В работе¹²² по исследованию механизма ферритообразования при обычном нагреве утверждается, что преимущественным является процесс диффузии ионов железа в оксид иттрия.) Тем не менее данное исследование представляет интерес для выявления специфических эффектов микроволнового нагрева при протекании твердофазных реакций. Диффузионный поток направлен от области с высокой температурой к «холодной» области. Если продукт реакции активно поглощает микроволновое излучение, то это дополнительно интенсифицирует дальнейшее взаимодействие. С данным фактом авторы связали наблюдаемое многими экспериментаторами значительное ускорение твердофазных реакций при микроволновом воздействии.

Вполне вероятно, что температурный градиент, образующийся в процессе микроволнового нагрева реакционной смеси между реагентами с различной поглощательной способностью, действительно существенно влияет на протекание реакций, поскольку большинство данных об ускорении твердофазных процессов касаются именно систем, содержащих и хорошо и плохо поглощающие реагенты. К таким процессам относят реакции образования ферритов, манганитов, кобальтитов, ванадататов, молибдатов и купратов щелочных, щелочноземельных металлов и РЗЭ. Так, авторы работы¹²³ синтезировали ванадат иттрия, допированный Eu^{3+} , из соответствующих оксидов. Ими же исследована динамика поглощения микроволнового излучения реакционной смесью в зависимости от диэлектрических свойств и проводимости реагентов и продуктов. Оказалось, что оксиды иттрия и европия, как и ванадат иттрия, плохо поглощают микроволновое излучение, а оксид ванадия, напротив, интенсивно поглощает микроволновое излучение уже при низких температурах. По завершении синтеза происходит резкое падение температуры, связанное, по-видимому, с исчезновением из реакционной смеси хорошо поглощающего оксида ванадия. Авторы рекомендуют использовать микроволновой нагрев для проведения твердофазных процессов, в которых реагенты хорошо поглощают микроволновое излучение, а продукты, напротив, прозрачны для микроволн.

Другой подход к изучению механизмов твердофазных взаимодействий при микроволновом нагреве развит в работе¹²⁴ на примере исследования кинетики взаимодействия карбоната бария и диоксида титана в квазиполитермическом режиме (образцы с возможно более высокой скоростью нагревали до разных температур, закачивали, а затем проводили количественный рентгенофазовый анализ реакционной смеси). С использованием кинетических данных была вычислена энергия активации твердофазного взаимодействия в рамках диффузионной модели, предложенной в работе¹²⁵. Установлено, что энергия активации твердофазного взаимодействия в микроволновом поле почти в 4 раза меньше, чем при обычном нагреве. Авторы отметили, что такой результат свидетельствует скорее в пользу интенсификации поверхностной диффузии электромагнитным полем, чем в пользу механизма перескока вакансий, рассмотренного в работе⁶⁶, поскольку в последнем случае следовало бы ожидать скорее изменения предэкспоненциального множи-

теля в уравнении Аррениуса, а не энергии активации диффузии.

Твердофазный синтез хромитов РЗЭ и кобальтита натрия с частичным замещением ионов кобальта на ионы марганца из соответствующих оксидов проведен в работах^{126, 127}. Авторы использовали микроволновую систему с рабочей частотой 28 ГГц, которая, по их мнению, обеспечивает более равномерное распределение напряженности электромагнитного поля в объеме образца. Установлено, что синтез хромита лантана при микроволновом воздействии можно провести при $450^\circ C$, это значительно ниже, чем при обычном нагреве (порядка $1200^\circ C$). Измерение температуры образца в ходе процесса показало, что на первом этапе происходит ее повышение, продолжающееся менее 4 мин, после этого температура остается постоянной на протяжении всего синтеза. Следует отметить, что изменение мощности микроволнового воздействия от 0.3 до 1 кВт существенно не влияет на температуру «насыщения». По-видимому, эта температура определяется поглощательной способностью компонентов реакционной смеси и интенсивностью теплоотвода от поверхности образца. Последний вывод противоречит данным работы¹²¹, поскольку состав образца сильно изменяется в процессе микроволнового нагрева. Не исключено, что эти расхождения обусловлены более высокой поглощательной способностью хромита лантана по сравнению с ванадатом иттрия.

Интересно сопоставить эти данные с результатами работы¹²⁸, в которой синтез хромита, кобальтита и никелата лантана также был проведен из оксидов, но в присутствии поглощающей добавки (графита). Температура в ходе синтеза значительно возрастала (до $1100–1200^\circ C$), а продолжительность синтеза однофазного продукта существенно сокращалась (до 5 мин). Таким образом, в данном случае введение поглощающей добавки может быть оправдано.

С использованием «гибридного» микроволнового нагрева с SiC в качестве поглощающей добавки получена фаза $SrFeCo_{0.5}O_y$ со смешанным типом проводимости, используемая при создании твердотельных топливных элементов.¹²⁹ При помощи разработанной авторами методики удалось синтезировать порошок с узким распределением частиц по размерам и высокой способностью к спеканию.

При синтезе сложных оксидных соединений из солей в связи с увеличением числа процессов, влияющих на поглощение реакционной смесью микроволнового излучения, выявить специфическое влияние микроволнового воздействия еще труднее. К настоящему времени отсутствуют работы, посвященные изучению влияния фазового состава подобных систем на поглощение микроволнового излучения. Большинство исследователей ограничиваются констатацией факта значительного ускорения реакций в микроволновом поле и не предпринимают попыток установить механизмы протекающих процессов.

Разработана методика синтеза широкого ряда оксидных соединений, включая индивидуальные оксиды марганца, железа, кобальта и меди, многокомпонентные ферриты, манганиты и кобальтиты, основанная на микроволновом разложении соответствующих нитратов.^{130–137} Показано, что при использовании микроволнового нагрева можно не только сократить продолжительность синтеза многокомпонентных оксидных продуктов с различной кристаллической структурой, но и в большинстве случаев существенно снизить температуру их синтеза. По-видимому, последнее свидетельствует о том, что микроволновой нагрев способствует интенсификации диффузии благодаря возникновению на поверхности кристаллитов циркулирующих ионных токов («нетермический» механизм воздействия). Показано, что оксидные фазы, синтезированные с использованием микроволнового нагрева, не уступают по функциональным свой-

ствам контрольным образцам, полученным традиционной термической обработкой.

В исследованиях^{138, 139} описан синтез фаз на основе хромита лантана из соответствующих нитратов. Отмечены существенное сокращение продолжительности синтеза при использовании микроволнового воздействия и более однородная микроморфология полученных этим способом порошков, что, по мнению авторов, связано с высокой однородностью подвода тепла, способствующей быстрому образованию и равномерному распределению зародышей оксидной фазы.

Разработан метод синтеза порошкообразного катализатора на основе MnCo_2O_4 путем микроволнового разложения соответствующих нитратов.^{140, 141} Установлено, что введение в реакционную смесь некоторого количества аморфного углерода (5–30 мас.%) с высоким значением удельной поверхности приводит к возрастанию скорости образования конечного продукта и его каталитической активности, вероятно, за счет увеличения площади поверхности. Анализ зависимости удельной площади поверхности синтезируемого порошка от содержания углерода показал, что по достижении некоторого предельного значения дальнейшее повышение содержания углерода в исходной смеси не влияет на удельную площадь поверхности оксидного порошка. К сожалению, авторами не проанализирован механизм микроволнового воздействия на реакции и микроморфологию конечного продукта.

Опубликовано довольно много работ, посвященных синтезу различных литийсодержащих оксидных соединений, используемых в качестве катодов литиевых аккумуляторных батарей. Подавляющее большинство публикаций посвящены синтезу материалов на основе фазы LiMn_2O_4 , считающейся наиболее перспективной для создания литиевых батарей. В работе¹⁴² проведено сравнение двух методик микроволнового синтеза фазы LiMn_2O_4 — разложением смеси соответствующих нитратов и смеси Mn_2O_3 , $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и оксида меди в качестве поглощающей добавки. Предпочтение отдано первому методу синтеза, поскольку однофазный продукт образуется за более короткое время и отсутствуют следы примесной фазы LiMnO_2 . Указанный эффект авторы объяснили более быстрым достижением теплового равновесия в случае жидкофазного синтеза, а также проявлением «нетермических» эффектов микроволнового нагрева, более ярко выраженных в отсутствие поглощающей добавки.

Подробный анализ влияния химической природы исходных веществ на протекание реакций в микроволновом поле проведен в работе¹⁴³ на примере синтеза никелата лития. Реагентами служили карбонат и гидроксид лития и гидрокарбонат, гидроксид и оксид никеля в различных комбинациях. Отмечено, что при использовании микроволнового воздействия значительно снижалась температура образования никелата лития. Однако во всех случаях для достижения однофазности конечного продукта после микроволнового нагрева проводили дополнительный отжиг синтезированного образца в обычной печи в токе кислорода. По мнению авторов, для синтеза LiNiO_2 оптимальной является смесь соответствующих гидроксидов, поскольку из нее образуются слабо агрегированные порошки с узким распределением частиц по размерам.

В серии статей^{144–148} сообщается об эффективности синтеза различных сложных ферритов и манганитов путем микроволнового разложения смесей соответствующих нитратов в присутствии мочевины. Большой объем газов, выделяющихся при разложении нитратов и мочевины, способствует дезагрегации синтезируемых оксидных порошков. Несмотря на обильный фактический материал, авторы, к сожалению, не рассмотрели связи между условиями микро-

волновой обработки и составом, с одной стороны, и морфологией конечных продуктов — с другой.

Продуманный подход к выбору исходных веществ для микроволнового синтеза продемонстрирован в работе¹⁴⁹. Для получения фазы $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, обладающей гигантским магнетосопротивлением (рис. 12), микроволновому разложению подвергали смесь нитратов металлов. Авторы обосновали выбор нитратов в качестве предшественников большим дипольным моментом нитрат-иона, который должен активно взаимодействовать с микроволновым полем. Помимо этого нитраты легко плавятся в собственной кристаллизационной воде, а водные растворы всегда хорошо поглощают микроволновое излучение. Дополнительная теплота, по мнению авторов, выделяется при окислении марганца(II), происходящем в процессе разложения нитрата марганца. Выделение теплоты при окислении — основная причина того, что нагрев не завершается после удаления воды из раствора, а продолжается вплоть до разложения предшественников с образованием оксидной фазы. В работе¹⁴⁹ также установлено, что помимо существенного сокращения времени синтеза порошки, полученные путем микроволнового разложения смеси нитратов, обладают лучшей микроструктурой по сравнению с микроструктурой порошков, синтезированных керамическим методом. Показано, что, используя полученные порошки, можно создать керамику, не уступающую по свойствам образцам, синтезированным традиционными методами.

В работах^{147, 150}, посвященных синтезу ферритов $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{24}$ пиролизом смеси нитратов металлов в присутствии мочевины, предложена модификация методики, рассмотренной выше. В результате взаимодействия нитратов металлов и мочевины при повышенных температурах происходит выделение смеси газов (NH_3 , HNCO , O_2 и NO), которая по достижении определенной критической температуры самопроизвольно воспламеняется и разогревает смесь твердых продуктов реакции до 1000°C и выше. Этот процесс длится 10–15 мин и сопровождается образованием однофазных порошков соответствующих фер-

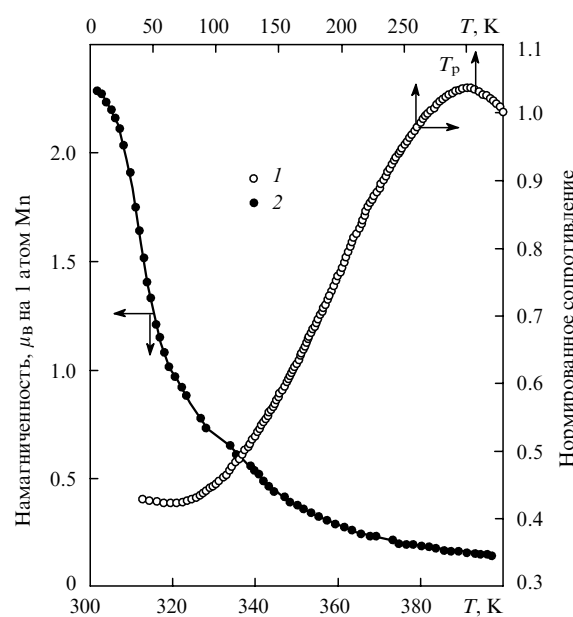


Рис. 12. Температурные зависимости магнитных свойств керамики на основе фазы $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, синтезированной в микроволновом поле.¹⁴⁹

1 — $T_p = 307\text{ K}$; 2 — $H = 0.5\text{ T}$, $T_c = 318\text{ K}$.

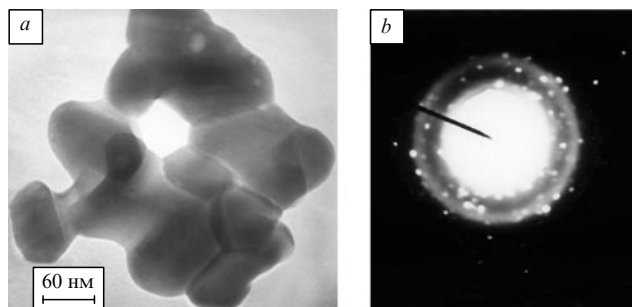


Рис. 13. Изображение частиц, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии (а), и картина дифракции электронов (b) для образца $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированного в микроволновом поле.¹⁵⁰

ритов. Микроструктура синтезируемых порошков характеризуется рыхлым каркасом из агрегатов размером от 3 до 6 мкм. Образование подобных структур характерно для реакций пиролиза солей. Несмотря на высокую температуру реакции, первичные кристаллиты довольно небольшие (50–75 нм) (рис. 13), что, по-видимому, обусловлено высокой скоростью процесса. Последующий отжиг синтезированных образцов приводит к закономерному укрупнению частиц в результате рекристаллизации. При правильно подобранной температуре последующего отжига порошков удается добиться достаточно высоких для данных ферритных систем значений намагниченности насыщения и коэрцитивной силы (рис. 14). К сожалению, авторами не проведено сравнения свойств образцов, синтезированных путем микроволнового разложения солевой смеси и обработанных в обычной печи, поэтому сложно судить о преимуществах микроволнового нагрева. Кроме того, анализ исследования¹⁴⁹ дает основание усомниться в необходимости добавления мочевины для разложения смеси нитратов в микроволновом поле.

В работе¹⁵¹ сообщено о синтезе слоистых двойных гидроксидов алюминия и цинка с интеркалированными молекулами додецилсульфата натрия. Показано, что кристаллизация в микроволновом поле протекает существенно быстрее, чем при использовании обычного нагрева (1–2 ч вместо 2–3 сут). Кроме того, кристаллизация при микроволновом нагреве интенсифицирует интеркаляцию органи-

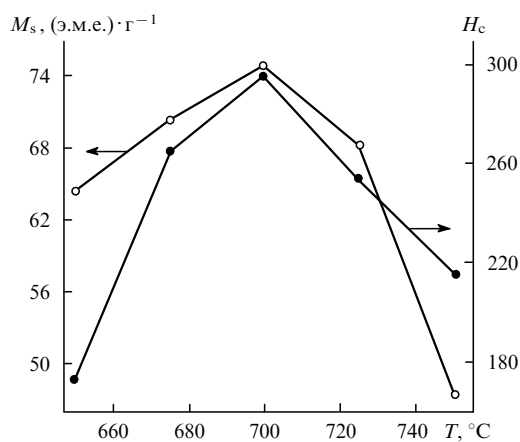


Рис. 14. Зависимости намагниченности насыщения (M_s) и коэрцитивной силы (H_c) для образцов $\text{Ni}_{0.25}\text{Cu}_{0.25}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, синтезированных в микроволновом поле, от температуры их последующей термической выдержки.¹⁵⁰

ческого аниона в гидроксидную матрицу, и за счет этого можно снизить исходную концентрацию додецилсульфата натрия. Синтезированный продукт характеризуется более мелкими кристаллитами по сравнению с образцом, полученным обычным нагревом, и более узким их распределением по размерам.

Результаты синтеза феррита $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.8$) осаждением гидроксидов из растворов соответствующих солей раствором КОН в этиленгликоле при микроволновом воздействии с последующим отделением осадка и отжигом при температуре выше 500°C представлены в работе¹⁵². Исследованы влияние pH раствора и продолжительности кипячения на микроморфологию синтезируемых порошков. Показано, что с повышением pH увеличивается размер частиц синтезируемого порошка и одновременно снижается степень их агломерированности. Установлено также, что добавление в раствор этиленгликоля способствует снижению агломерированности синтезируемых порошков.

Высокотемпературным сольволизом растворов солей бария, свинца, титана и циркония в этиленгликоле были получены двойные оксиды BaTiO_3 , BaZrO_3 , PbTiO_3 и $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$ в нанокристаллическом состоянии.¹⁵³ Особенность синтеза заключается в том, что использование этиленгликоля, выполняющего одновременно роль растворителя, комплексообразователя и ПАВ, позволяет варьировать состав и морфологию синтезируемых порошков в широких пределах. Отмечено, что благодаря микроволновому нагреву удается устранить один из главных недостатков синтеза оксидных фаз из растворов в этиленгликоле — низкую скорость реакции.

V. Заключение

Круг физико-химических проблем, успешно решаемых с использованием микроволнового излучения, чрезвычайно широк. В настоящем обзоре рассмотрена их небольшая часть, связанная в основном с синтезом оксидных материалов. Вне рамок этой работы остались не только исследования, посвященные синтезу сульфидов,^{80–84} нитридов,^{50,154} селенидов,¹⁵⁵ силицидов,¹⁵⁶ но и такие области применения микроволнового воздействия, как органический синтез,^{4,7,157–159} аналитическая химия^{4,160–162} и т.д. Каждая из перечисленных областей заслуживает отдельного рассмотрения и характеризуется собственной обширной тематикой.

Тем не менее следует коснуться общей проблемы, а именно возможности управления процессами, происходящими при микроволновой обработке химических систем, и тесно связанную с ней задачу оценки эффективности микроволнового воздействия.

Очевидно, что в настоящее время удовлетворительное решение этой проблемы можно получить только в случае микроволнового нагрева очень простых, а точнее однофазных, систем, физико-химическое состояние которых к тому же не слишком сильно изменяется при нагреве. Хороший пример подобного процесса — получение плотной керамики спеканием компактированных порошков, поскольку при их уплотнении чаще всего изменяется только морфология образца, что, безусловно, влияет на поглощательную способность, однако это влияние слабое и его можно учесть. Похожие условия создаются и при обработке растворов, поскольку такой процесс обычно протекает в довольно узком интервале температур, и физико-химические свойства системы изменяются незначительно. Этот список можно дополнить реакциями в матрицах, особенности протекания которых при микроволновом нагреве к настоящему времени мало изучены. В случае многокомпонентных систем контролировать результаты микроволнового воздействия весьма сложно из-за большого числа одновременно протекающих

процессов, каждый из которых достаточно сильно влияет на поглощательную способность системы в целом. Единственный доступный путь — накопление эмпирической информации о поведении разных систем при микроволновом нагреве, с помощью которой можно хотя бы качественно оценить эффективность использования такого нагрева. В связи с этим представляется актуальной систематизация накопленного экспериментального материала, чему отчасти посвящен и настоящий обзор.

Итак, чтобы иметь возможность контролировать микроволновой нагрев при синтезе и спекании, необходимо выбирать системы с минимальным числом компонентов или искусственно добиваться большей однородности обрабатываемой системы за счет ее разбавления матричным или «буферным» компонентом, поглощательная способность которого мало зависит от протекающих процессов. Подобная организация микроволновой обработки имеет много общего с упомянутым выше «гибридным» микроволновым нагревом, однако в данном случае вводимый инертный компонент не только интенсифицирует поглощение излучения, но и позволяет контролировать микроволновой нагрев. Таким образом, буферная среда должна удовлетворять тем же требованиям, а именно: быть химически инертной, хорошо поглощать микроволновое излучение и легко отделяться от продуктов синтеза после окончания нагрева. Этот путь представляется особенно привлекательным, так как в перспективе может быть распространен на весьма широкий круг физико-химических процессов.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 06-03-33042), программы «Развитие научного потенциала Высшей школы» (государственный контракт № РНП 2.1.1.1205), Комплексной программы научных исследований РАН и Фонда содействия отечественной науке. Авторы благодарны доктору физико-математических наук В.Е.Семенову за помощь и ценные замечания, сделанные при подготовке обзора, а также сотрудникам лаборатории химической синергетики ИОНХ РАН и лаборатории неорганического материаловедения Химического факультета МГУ за плодотворное обсуждение материала.

Литература

1. Ю.Д.Третьяков. *Твердофазные реакции*. Химия, Москва, 1978
2. G.Heinicke. *Role of Temperature in Tribochemical Reactions*. Akad. Wissenschaften, Sitzungsber, 1981
3. А.Е.Баранчиков. Дис. канд. хим. наук. ИОНХ РАН, Москва, 2005
4. Г.М.Кингстон, Л.Б.Джесси. *Пробоподготовка в микроволновых печах*. Мир, Москва, 1991
5. D.R.Baghurst, A.M.Chippindale, D.M.P.Mingos. *Nature (London)*, **332**, 311 (1988)
6. D.E.Clark, D.C.Folz, S.J.Oda, R.Silbergli. *Ceram. Trans.*, **59**, 24 (1995)
7. *Microwave Processing of Materials*. (Ed. D.E.Stein). National Academy Press, Washington, DC, 1994
8. E.T.Thostenson, T.-W.Chou. *Composites, Part A*, **30**, 1055 (1999)
9. J.D.Ford, D.C.T.Pei. *J. Microwave Power Electromagn. Energy*, **2** (2), 61 (1967)
10. D.Wong. M.Sc.Thesis. University of Alberta, Canada, 1975
11. Ю.С.Архангельский. *СВЧ-Электротермия*. Саратов. гос. техн. ун-т, Саратов, 1998
12. *Microwave-Enhanced Chemistry*. (Eds H.M.Kingston, S.J.Haswell). American Chemical Society, Washington, DC, 1997
13. R.E.Newnham, S.J.Jang, M.Xu, F.Jones. *Ceram. Trans.*, **21**, 23 (1991)
14. Л.А.Вайнштейн. *Электромагнитные волны*. Советское радио, Москва, 1957
15. Ю.В.Новожилов, Ю.А.Яппа. *Электродинамика*. Наука, Москва, 1978
16. B.Debye. *Polar Molecules*. Chemical Catalog, New York, 1929
17. И.Е.Тамм. *Основы теории электричества*. Госиздат технико-теоретической литературы, Москва, 1954
18. Л.Хардман. *Электроника*, **20**, 30 (1972)
19. И.А.Рогов, С.В.Некрутман. *Сверхвысокочастотный и инфракрасный нагрев пищевых продуктов*. Пищевая промышленность, Москва, 1976
20. *СВЧ-Энергетика*. (Под ред. Э.Окресса). Мир, Москва, 1971
21. *Применение СВЧ-нагрева в общественном питании*. (Под ред. А.Н.Вышеславского, Е.Н.Козьминой). Экономика, Москва, 1964
22. K.W.Wagner. *Arch. Elektrotech.*, **2**, 371 (1914)
23. B.V.Hamom. *Aust. J. Phys.*, **6**, 304 (1953)
24. M.F.Iskander. *Electromagnetic Fields and Waves*. Prentice Hall, New Jersey, 1992
25. J.W.Walkiewicz, G.Kazonich, S.L.McGill. *Mineral Metal. Process.*, **5** (1), 39 (1988)
26. C.Kittel. *Solid State Physics*. Wiley, New York, 1959
27. Ю.И.Бохан. *Докл. АН Беларуси*, **36**, 422 (1992)
28. Ю.И.Бохан. *Письма в ЖЭТФ*, **18** (11), 6 (1992)
29. Ю.И.Бохан, И.А.Шкроб. *Письма в ЖЭТФ*, **20** (11), 24 (1994)
30. K.I.Rybakov, V.E.Semenov. *Phys. Rev. B*, **49**, 64 (1994)
31. Yu.V.Bykov, K.I.Rybakov, V.E.Semenov. *J. Phys. D*, **34**, R55 (2001)
32. J.H.Booske, R.F.Cooper, S.A.Freeman. *Mater. Res. Innovations*, **1**, 77 (1997)
33. A.J.Berteaud, J.C.Badot. *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, **11** (4), 315 (1976)
34. P.Colomban, J.C.Badot. *Mater. Res. Bull.*, **13**, 135 (1978)
35. P.Colomban, J.C.Badot. *Ind. Ceram. Verr.*, **725**, 101 (1978)
36. Z.Xie, C.Wang, X.Fan, Y.Huang. *Mater. Lett.*, **38**, 190 (1999)
37. Z.Xie, J.Yang, Y.Huang. *Mater. Lett.*, **37**, 215 (1998)
38. D.D.Upadhyaya, A.Ghosh, G.K.Dey, R.Prasad, A.K.Suri. *J. Mater. Sci.*, **36**, 4707 (2001)
39. F.T.Ciacchi, S.A.Nightingale, S.P.S.Badwal. *Solid State Ionics*, **86–88**, 1167 (1996)
40. K.-Y.Lee, E.D.Case. *J. Mater. Sci. Lett.*, **18**, 201 (1999)
41. С.А.Суворов, И.А.Туркин, Л.Н.Принцев, А.В.Смирнов. *Огнеупоры техн. керамика*, **9**, 9 (2000)
42. S.A.Suvorov, I.A.Turkin, L.N.Printsev, A.V.Smirnov. *Refract. Ind. Ceram.*, **41** (9–10), 295 (2000)
43. A.Goldstein, N.Travitzky, A.Singurindy, M.Kravchik. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 2067 (1999)
44. A.Goldstein, M.Kravchik. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **19**, 989 (1999)
45. Yu.V.Bykov, A.G.Eremeev, V.V.Holoptsev. In *Proceedings of the 1st World Congress on Microwave Processing of Materials*. American Ceramic Society Press, Walt Disney Village, 1997. P. 25
46. S.Vijayan, H.Varma. *Mater. Lett.*, **56**, 827 (2002)
47. C.Y.Tsay, K.S.Liu, T.F.Lin. *J. Magn. Magn. Mater.*, **209**, 182 (2000)
48. C.Y.Tsay, K.S.Liu, I.N.Lin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1937 (2001)
49. C.Siligardi, C.Lionelli, F.Bondoli. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20**, 177 (2000)
50. Y.Ch.Kim, Ch.H.Kim, D.K.Kim. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 1625 (1997)
51. S.-T.Oh, K.Tajima, M.Ando, T.Ohji. *Mater. Lett.*, **48**, 215 (2001)
52. M.A.Janney, H.D.Kimrey. In *Ceramic Powder Science II*. (Ed. G.L.Messing). American Ceramic Society, Westerville, Ohio, 1988. P. 919
53. M.A.Janney, H.D.Kimrey. *Ceram. Trans.*, **7**, 382 (1990)
54. M.A.Janney, C.L.Calhoun, H.D.Kimrey. *Ceram. Trans.*, **21**, 311 (1991)
55. M.A.Janney, H.D.Kimrey, J.O.Kiggans. *MRS Symp. Proc.*, **269**, 173 (1992)
56. H.D.Kimrey, J.O.Kiggans, M.A.Janney, R.L.Beatty. *MRS Symp. Proc.*, **189**, 243 (1991)
57. M.A.Janney, C.L.Calhoun, H.D.Kimrey. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 341 (1992)
58. C.E.Holcombe, N.L.Dykes. *Ceram. Trans.*, **21**, 375 (1991)

59. T.N.Tiegs, J.O.Kiggans, H.D.Kimrey Jr. *MRS Symp. Proc.*, **189**, 267 (1991)
60. J.O.Kiggans, T.N.Tiegs. *MRS Symp. Proc.*, **269**, 285 (1992)
61. A.Birnboim, D.Gershon, J.Calame. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1493 (1998)
62. I.-N.Lin, W.-Ch.Lee, K.-S.Liu, H.-F.Cheng, M.-W.Wu. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 2085 (2001)
63. D.L.Patil, B.C.Mutsuddy, J.Gavulic, M.Dahimene. *Ceram. Trans.*, **21**, 301 (1991)
64. J.Cheng, J.Qui, J.Zhou, N.Ye. *MRS Symp. Proc.*, **269**, 323 (1992)
65. L.M.Levinson, H.A.Comanzo, W.N.Schultz. *MRS Symp. Proc.*, **269**, 311 (1992)
66. J.D.Katz, R.D.Blake, V.M.Kenkre. *Ceram. Trans.*, **21**, 95 (1991)
67. W.H.Sutton. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**, 376 (1989)
68. W.H.Sutton. *Ceram. Trans.*, **36**, 3 (1993)
69. R.Wroe, A.T.Rowley. *J. Mater. Sci.*, **31**, 2019 (1996)
70. Z.Wu, M.Shao, W.Zhang, Y.Ni. *J. Cryst. Growth*, **260**, 490 (2004)
71. Y.T.Moon, D.K.Kim, C.H.Kim. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1103 (1995)
72. Y.T.Moon, H.K.Park, D.K.Kim. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2690 (1995)
73. G.Fetter, P.Bosch, T.Lopez. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **23**, 199 (2002)
74. N.T.Kalyana Sundaram, T.Vasudevan, A.Subramania. *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 264 (2007)
75. A.Srivastava, K.Jiau, Rashui, A.K.Srivastava, S.T.Lakshmikummar. *Mat. Chem. Phys.*, **97**, 85 (2006)
76. Y.Wang, J.Y.Lee. *J. Power Sources*, **144**, 220 (2005)
77. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Ю.В.Коленько, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **385**, 67 (2002)
78. J.Spatz, S.Moessmer, M.Moeller. *Adv. Mater.*, **10**, 473 (1998)
79. D.Chen, G.Shen, K.Tang. *J. Cryst. Growth*, **260**, 469 (2004)
80. Y.Ni, X.Ma, J.Hong. *Mater. Lett.*, **58**, 2754 (2004)
81. Y.Zhao, J.-M.Hong, J.-J.Zhu. *J. Cryst. Growth*, **270**, 438 (2004)
82. A.G.Saskia. *Chem. Soc. Rev.*, **26**, 233 (1997)
83. Y.Ni, F.Wang, H.Liu. *J. Cryst. Growth*, **262**, 399 (2004)
84. J.He, X.-N.Zhao, J.-J.Zhu. *J. Cryst. Growth*, **240**, 389 (2002)
85. X.-H.Liao, N.-Y.Chen, S.Xu. *J. Cryst. Growth*, **252**, 593 (2003)
86. W.-W.Wang, J.-Z.Xu, Y.-J.Zhu, H.-Y.Chen. *J. Cryst. Growth*, **244**, 88 (2002)
87. W.-W.Wang, Y.-J.Zhu, G.-F.Cheng, Y.-H.Huang. *Mater. Lett.*, **60**, 609 (2006)
88. X.Liao, J.Zhu, W.Zhong, H.-Y.Chen. *Mater. Lett.*, **50**, 341 (2001)
89. D.-S.Wu, C.-Y.Han, S.-Y.Wang, N.-L.Wu, I.A.Rusakova. *Mater. Lett.*, **53**, 155 (2002)
90. J.-J.Zhu, J.-M.Zhu, X.-H.Liao. *Mater. Lett.*, **53**, 12 (2002)
91. H.Wu, M.Shao, J.Gu, X.Wei. *Mater. Lett.*, **53**, 121 (2002)
92. R.Subasri. *Mater. Sci. Eng., B*, **112**, 73 (2004)
93. W.S.Ahn, K.K.Kang, K.Y.Kim. *Catal. Lett.*, **72** (3–4), 229 (2001)
94. W.Hang, J.-M.Zhu, X.-H.Liao. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 3794 (2002)
95. Y.-P.Fu, C.-H.Lin. *J. Alloys Compd.*, **354**, 232 (2003)
96. D.Y.Chung, E.H.Lee. *J. Alloys Compd.*, **374**, 69 (2004)
97. S.Komarneni, Q.Li, R.Roy. *Mater. Res. Bull.*, **27**, 1393 (1992)
98. S.Komarneni, Q.Li, K.M.Steffansson, R.Roy. *J. Mater. Res.*, **8** (12), 3176 (1993)
99. F.Liu, I.R.Abothu, S.Komarneni. *Mater. Lett.*, **38**, 344 (1999)
100. S.Komarneni, M.C.D'Arrigo, C.Leonelli. *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3041 (1998)
101. N.Kumada, N.Kimura, S.Komarneni. *Mater. Res. Bull.*, **9**, 1411 (1998)
102. S.Komarneni, V.C.Menon, Q.H.Li, R.Roy, F.W.Ainger. *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1409 (1996)
103. S.Komarneni, Q.H.Li, R.Roy. *J. Mater. Res.*, **11**, 1866 (1996)
104. J.Olanrewaju, B.L.Newlark, C.Mancino, S.Komarneni. *Mater. Lett.*, **45**, 307 (2000)
105. M.Park, S.Komarneni. *Microporous Mesoporous Mater.*, **20**, 39 (1998)
106. S.Komarneni, Q.H.Li, R.Roy. *J. Mater. Chem.*, **4**, 1903 (1994)
107. S.-E.Park, D.S.Kim, J.-S.Chang, W.Y.Kim. *Catal. Today*, **44**, 301 (1998)
108. S.Komarneni, Q.H.Li, R.Roy. *J. Mater. Res.*, **10**, 1687 (1995)
109. R.Chitrakar, H.Kanoh, Y.Miyai, K.Ooi. *J. Solid State Chem.*, **163**, 1 (2002)
110. J.H.Ryu, J.-W.Yoon, C.S.Lim. *Mater. Res. Bull.*, **40**, 1468 (2005)
111. J.A.Rivera, G.Fetter, P.Bosch. *Microporous Mesoporous Mater.*, **52**, 306 (2006)
112. H.Yan, X.Huang, H.Huang. *J. Power Sources*, **68**, 530 (1997)
113. H.Yan, X.Huang, L.Chen. *J. Power Sources*, **81–82**, 647 (1999)
114. M.Mohammadpour Amini, L.Torkain. *Mater. Lett.*, **57**, 639 (2002)
115. V.Fathollahi, M.Mohammadpour Amini. *Mater. Lett.*, **50**, 235 (2001)
116. I.Ganesh, B.Srinivas, R.Johnson. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24**, 201 (2004)
117. Y.Tang, H.Guo, Q.Qin. *Solid State Commun.*, **121**, 351 (2002)
118. R.Subastri, T.Mathews, O.M.Sreedharan. *Mater. Lett.*, **57**, 1792 (2003)
119. M.H.Bhat, A.Miura, P.Vinatier. *Solid State Commun.*, **125**, 557 (2003)
120. B.Vaidhyanathan, P.Raizada, K.J.Rao. *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 2022 (1997)
121. R.D.Peelmedu, R.Roy, D.Agrawal. *Mater. Res. Bull.*, **36**, 2723 (2001)
122. Л.А.Башкиров, В.В.Паньков. *Кинетика и механизм образования ферритов*. Наука и техника, Минск, 1988
123. K.Uematsu, K.Toda, M.Sato. *J. Alloys Compd.*, **389**, 209 (2005)
124. H.Liu, L.Guo, L.Zou. *Mater. Sci. Eng., B*, **113**, 161 (2004)
125. S.Freeman, J.Booske, R.Cooper. *MRS Symp. Proc.*, **347**, 479 (1994)
126. M.Iwasaki, H.Takizawa, K.Uheda. *J. Mater. Chem.*, **8**, 2765 (1998)
127. M.Iwasaki, H.Takizawa, K.Uheda. *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 2033 (2000)
128. M.Panneerselvam, K.J.Rao. *J. Mater. Chem.*, **13**, 596 (2003)
129. D.Huo, J.Zhang, Z.Xu. *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**, 510 (2002)
130. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Ю.Д.Третьяков. *Докл. АН*, **387**, 640 (2002)
131. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Хим. технол.*, **6**, 8 (2003)
132. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Mendeleev Commun.*, **14** (4), 145 (2004)
133. А.С.Ванецев, В.К.Иванов, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Вестн. ВГТУ*, **1** (12), 22 (2002)
134. Ф.А.Куликов, А.С.Ванецев, Г.П.Муравьева, А.Л.Ильинский, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. матер.*, **39**, 1244 (2003)
135. А.Е.Чеканова, Е.А.Еремينا, А.С.Ванецев, Ю.Д.Третьяков. *Неорг. матер.*, **40**, 420 (2004)
136. А.С.Ванецев, Е.В.Макшина, Н.Н.Олейников, Ю.Д.Третьяков, Б.В.Романовский. *Докл. АН*, **405**, 204 (2005)
137. А.А.Федорова, А.С.Ванецев, И.В.Морозов, А.С.Шапорев, Ю.Д.Третьяков. *Хим. технол.*, **12**, 18 (2005)
138. H.K.Park, Y.S.Han, D.K.Kim. *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 785 (1998)
139. R.Subastri, T.Mathews, K.Swaminathan. *J. Alloys Compd.*, **354**, 193 (2003)
140. T.Nissinen, T.Valo, M.Gasik. *J. Power Sources*, **106**, 109 (2002)
141. T.Nissinen, Y.Kiros, M.Gasik. *Mater. Res. Bull.*, **39**, 1195 (2004)
142. M.Nakayama, K.Watanabe, H.Ikute. *Solid State Ionics*, **164**, 35 (2003)
143. P.Kalyani, N.Kalaiselvi, N.G.Renganathan. *J. Power Sources*, **123**, 53 (2003)
144. Y.-P.Fu, C.-H.Lin, K.-Y.Pan. *J. Alloys Compd.*, **349**, 228 (2003)
145. Y.-P.Fu, C.-H.Lin, K.-Y.Pan. *J. Alloys Compd.*, **364**, 221 (2004)
146. Y.-P.Fu, Y.-H.Su, C.-H.Lin. *Solid State Ionics*, **166**, 137 (2004)
147. Y.-P.Fu, C.-S.Hsu. *J. Alloys Compd.*, **391**, 185 (2005)
148. Y.-P.Fu, C.-S.Hsu. *Solid State Commun.*, **134**, 201 (2005)
149. R.K.Satu, M.J.Rao, S.S.Manoharan. *J. Mater. Sci.*, **36**, 4099 (2001)
150. Y.-P.Fu, K.-Y.Pan, C.-H.Lin. *Mater. Lett.*, **57**, 291 (2002)
151. M.Z.B.Hussein, Z.Zainal, C.Y.Ming. *J. Mater. Sci. Lett.*, **19**, 879 (2000)
152. J.Giri, T.Srihasha, D.Bahadur. *J. Mater. Chem.*, **14**, 875 (2004)
153. O.Palchik, J.Zhu, A.Gedanken. *J. Mater. Chem.*, **10**, 1251 (2000)
154. J.Peng, J.Binner. *J. Mater. Sci. Lett.*, **21**, 247 (2002)
155. R.Harpeness, A.Gedanken. *New J. Chem.*, **27**, 1191 (2003)
156. J.R.Jokisaari, S.Bhaduri, S.B.Bhaduri. *Mater. Sci. Eng., A*, **323**, 478 (2002)

157. K.T.J.Loones, B.U.W.Maes, G.Rombouts. *Tetrahedron*, **61**, 10338 (2005)
158. A.M.L.Hoel, J.Nielsen. *Tetrahedron Lett.*, **40**, 3941 (1999)
159. H.Glas, W.R.Thiel. *Tetrahedron Lett.*, **39**, 5509 (1998)
160. A.Zlotorzynski. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **25**, 43 (1995)
161. G.M.B.Parkes, P.A.Barnes, G.Bond. *Thermochim. Acta*, **356**, 85 (2000)
162. J.Szpunar, V.O.Schmitt, O.F.X.Donard. *TrAC — Trends Anal. Chem.*, **15** (4), 181 (1996)

MICROWAVE SYNTHESIS OF INDIVIDUAL AND MULTICOMPONENT OXIDES

A.S.Vanetsev, Yu.D.Tretyakov

*N.S.Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)954–1279*

Data on the synthesis of individual and multicomponent oxides from salts under microwave initiation published over the last 15 years are analysed. The advantages and drawbacks of using microwave heating in the synthesis of oxide materials are noted. Criteria for the selection of chemical systems for microwave heating are proposed.

Bibliography — 162 references.

Received 1st June 2006