

**Использование  
микроволнового воздействия  
при синтезе и спекании  
неорганических материалов**

*Александр Сергеевич Ванецев*

**Институт общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова РАН, Москва**

## Взаимодействие микроволнового поля с веществом

1. Перемещение свободных зарядов
2. Перемещение связанных зарядов
3. Рассеяние энергии на межфазных границах

**Диапазон частот**  
**300 МГц до 30 ГГц**  
(длины волн приблизительно от 1 м до 1 см)

### Выделяющаяся теплота

$$q = \frac{1}{2} \omega \varepsilon_0 \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \cdot |E_\omega|^2 + \frac{1}{2} \omega \mu_0 \mu'' \cdot |H_\omega|^2$$

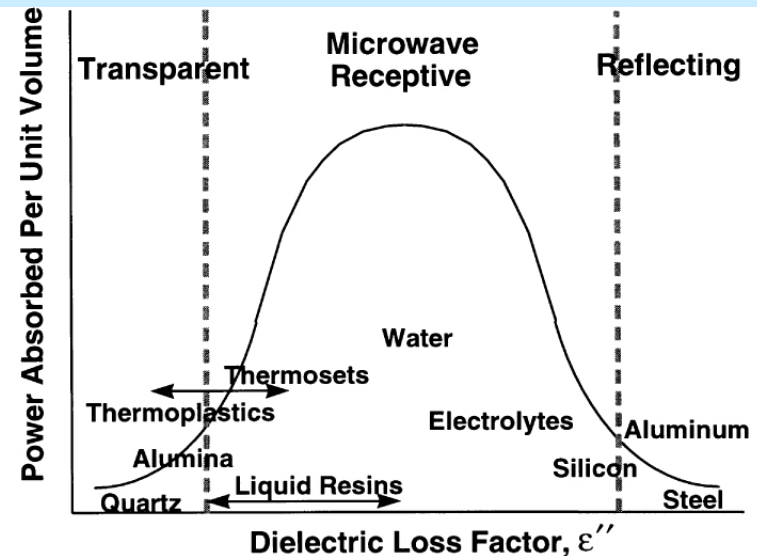
### Глубина проникновения

$$L = \frac{\lambda}{\pi \sqrt{\varepsilon' \operatorname{tg} \delta}}$$

Пример: BaTiO<sub>3</sub>

L(2,45 GHz) = 0,15 см

L(81,36 MHz) = 5,5 см



**ВАЖНО:  $\operatorname{tg} \delta$  зависит от температуры**

## Основные достоинства и недостатки микроволнового воздействия

<b>Особенности микроволнового воздействия</b>	<b>Достоинства</b>	<b>Недостатки</b>
<b>Проникновение излучения в объем вещества.</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Возможность равномерного прогрева образца больших размеров.</li><li>2. Устранение скин-эффекта при дегидратации.</li><li>3. Реализация процессов объемного газовыделения (дегидратация, удаление продуктов выжигания связки и т.п.) без растрескивания образца.</li></ol>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Невозможность непосредственного нагревания веществ, прозрачных для микроволнового излучения.</li><li>2. Образование «горячих точек» (микрообъемов образца с существенно более высокой температурой), растрескивание образца и формирование больших градиентов температур в веществах с низкой теплопроводностью.</li><li>3. Сложность точного определения температуры в объеме обрабатываемого вещества.</li></ol>

## Основные достоинства и недостатки микроволнового воздействия (продолжение)

<b>Особенности микроволнового воздействия</b>	<b>Достоинства</b>	<b>Недостатки</b>
<b>Контролируемое распределение электромагн. поля.</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Возможность направленного нагревания отдельных частей образца (рост волокон, сварка и т.д.).</li> <li>2. Снижение энергетических и временных затрат.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования.</li> </ol>
<b>Резкое возрастание доли энергии, поглощаемой веществом, при достижении критической температуры.</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Увеличение скорости процесса на несколько порядков по сравнению с традиционными методами нагревания.</li> <li>2. Возможность нагревания до высоких (&gt;2000°C) температур.</li> </ol>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Формирование неоднородностей температурного поля в объеме обрабатываемого вещества.</li> <li>2. Образование «горячих точек».</li> <li>3. Возможность неконтролируемого роста температуры.</li> </ol>

## Основные достоинства и недостатки микроволнового воздействия (продолжение)

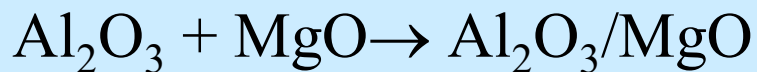
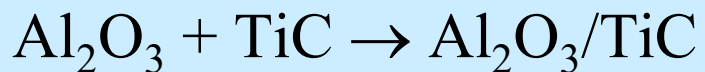
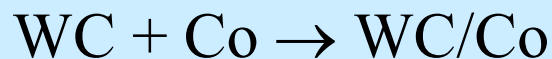
<b>Особенности микроволнового воздействия</b>	<b>Достоинства</b>	<b>Недостатки</b>
<b>Различная эффективность взаимодействия микроволнового поля с разными веществами.</b>	<p>1. Возможность нагревания прозрачных для микроволнового излучения веществ с использованием хорошо поглощающих добавок или в хорошо поглощающем контейнере.</p> <p>2. Повышение эффективности процессов дегидратации, разложения солевых и гидроксидных прекурсоров, внедрения наполнителя в матрицу и залечивания макродефектов керамики и т.д.</p>	<p>1. Высокая чувствительность процесса к наличию в обрабатываемом веществе примесей.</p> <p>2. Необходимость изготовления контейнеров из специальных материалов.</p>

## Основные достоинства и недостатки микроволнового воздействия (окончание)

<b>Особенности микроволнового воздействия</b>	<b>Достоинства</b>	<b>Недостатки</b>
<b>Самоограничение микроволнового нагрева.</b>	1. При правильно подобранных условиях после окончания процесса (фазовый переход, дегидратация, залечивание трещин) нагревание обрабатываемого вещества самопроизвольно прекращается.	1. Может происходить незапланированное самопроизвольное прекращение нагрева обрабатываемого вещества. 2. Сложность поддержания температуры обрабатываемого вещества на постоянном уровне.

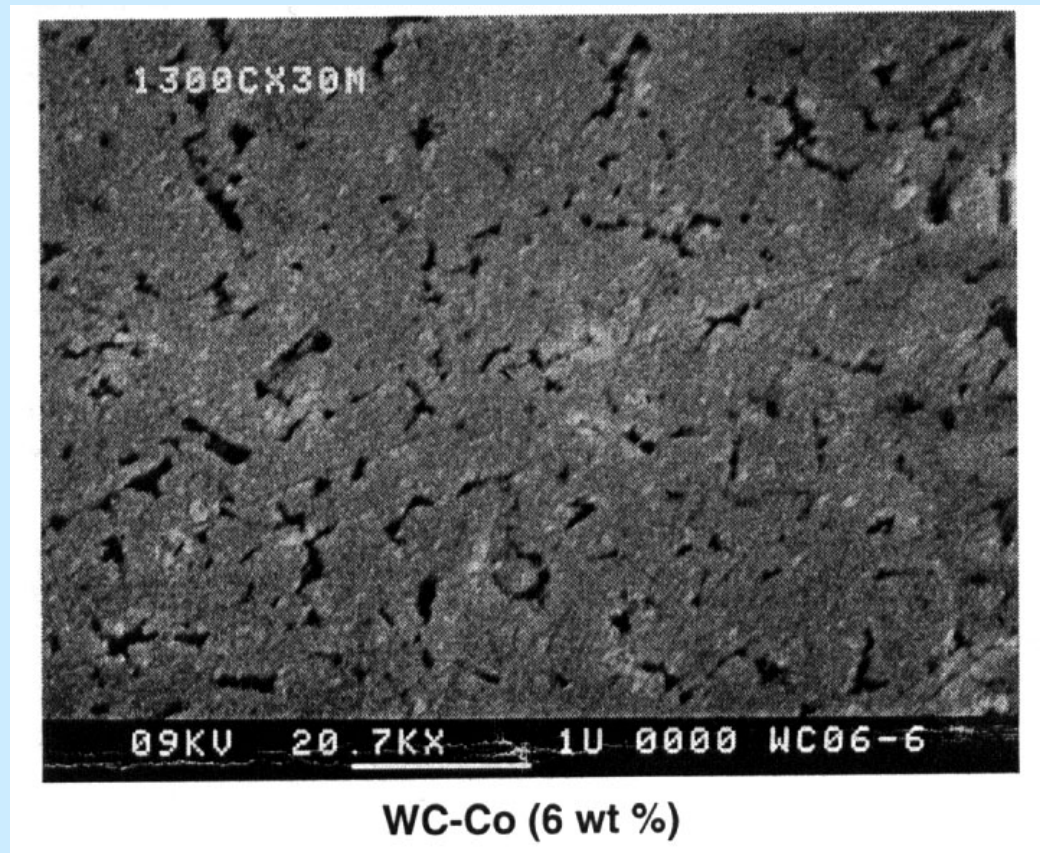
# Создание керамических материалов

## 1. Создание композитных материалов



Мощность – 1500-3000 Вт

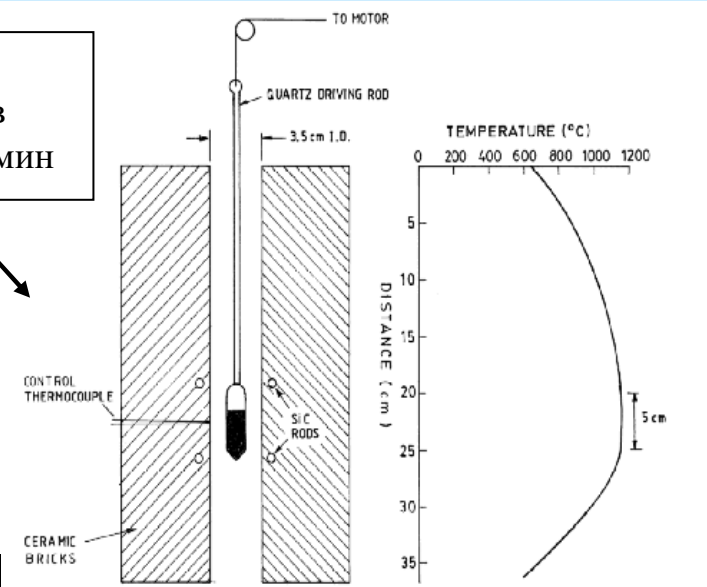
Продолжительность  
синтеза - 10-30 минут



## 2. Рост монокристаллов

Преимущества: высокая скорость, плавный градиент температур, равномерный нагрев

Рост кристаллов ZnTe – 30 мин



## 3. Синтез порошкообразных материалов

Преимущества: высокая скорость реакции, полнота протекания процесса

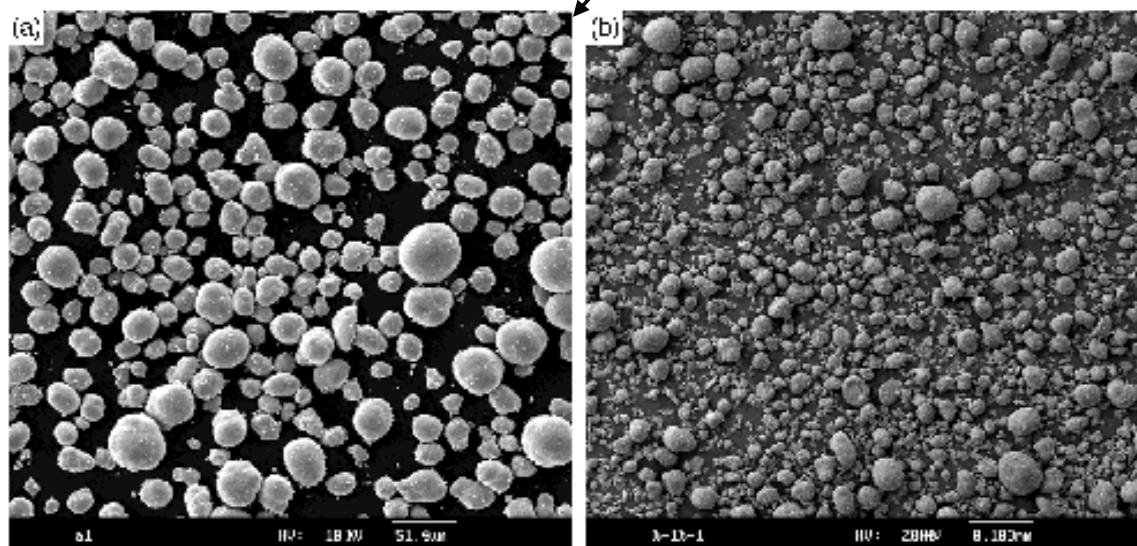
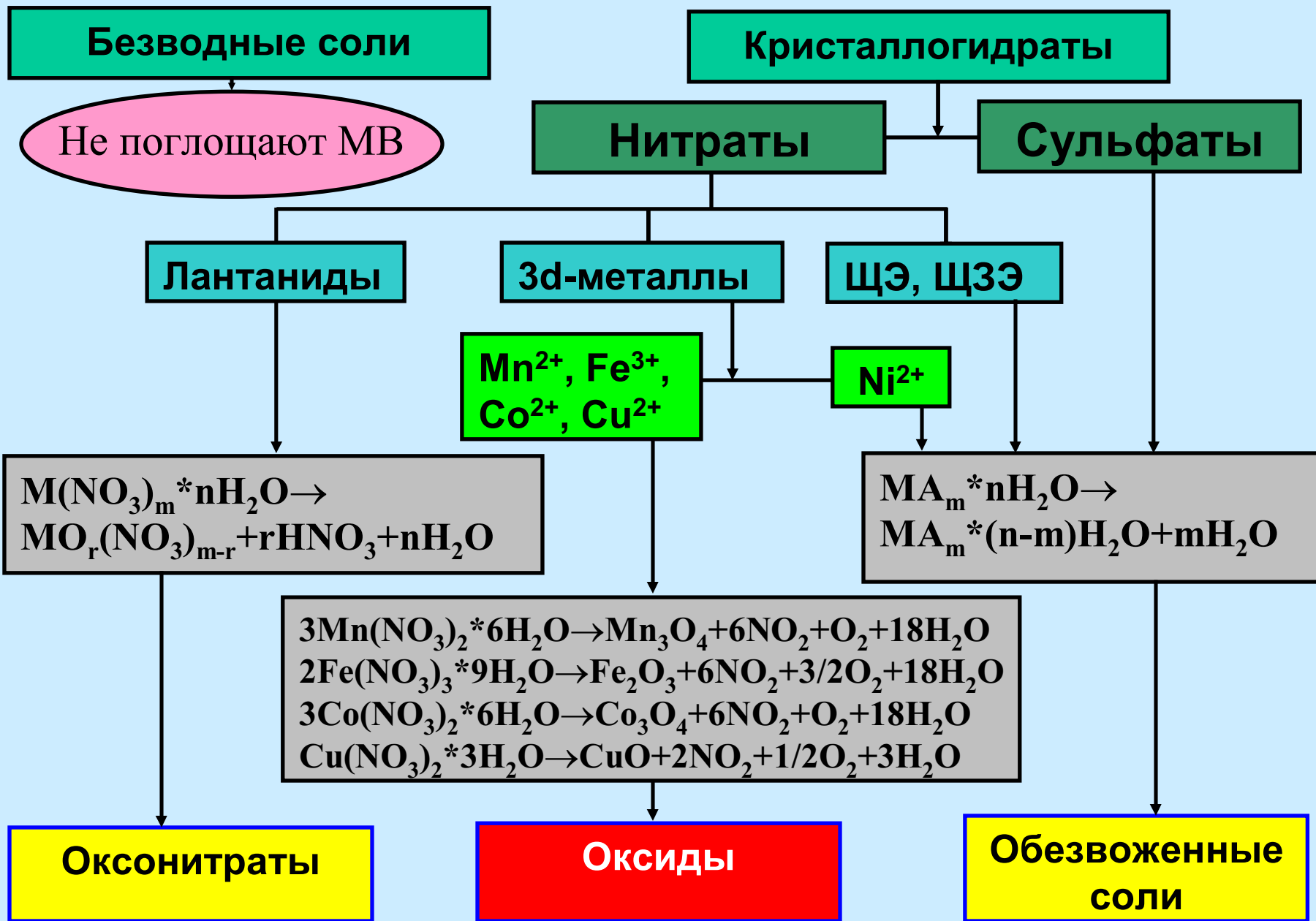


Fig. 2. Morphology of starting material CMD and microwave-synthesized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . (a) CMD; (b) microwave-synthesized  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  at  $700^\circ\text{C}$  for 10 min.

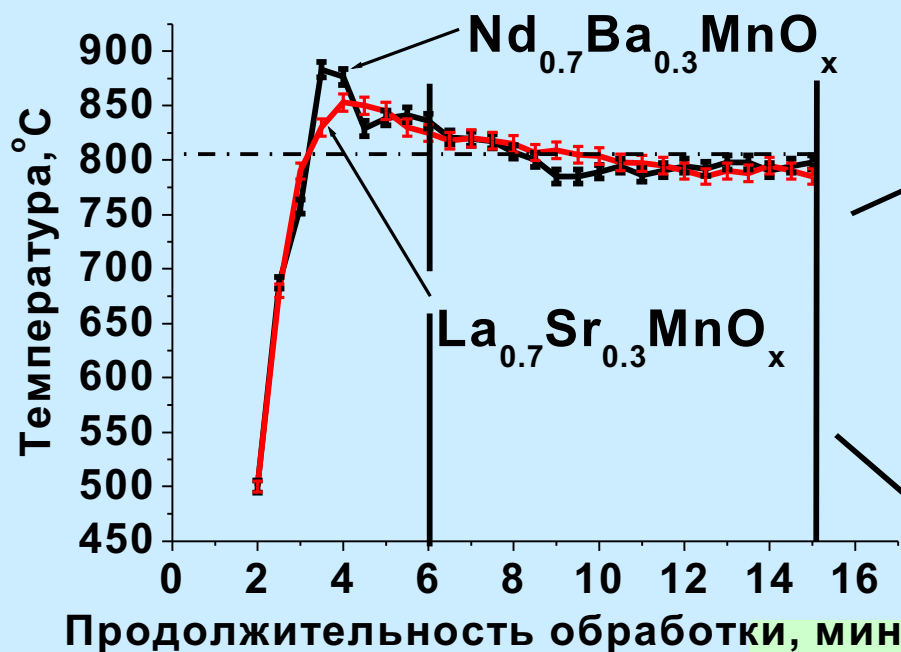


## Поглощающая способность в зависимости от проводимости вещества

Вещество	Удельное сопротивление, Ом*м	Температура, °С/ Продолжительность нагрева, мин.
<b>Порошки металлов</b> Al, Co, Cu, Fe, Mg	$10^{-8}$ – $10^{-6}$	577/6, 697/3, 228/7, 768/7, 120/7
<b>Полупроводники</b> FeS <sub>2</sub> , PbS, CuFeS <sub>2</sub>	$10^{-5}$ – $10^{-3}$	1019/7, 956/7, 920/1
<b>Оксиды с электронной проводимостью</b> Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , NiO <sub>x</sub>	$10^{-4}$ – $10^{-2}$	1258/3, 1290/4, 1305/6
<b>Графит</b>	~10	1300/4
<b>Галогениды ЩЭ</b> KCl, KBr, NaCl, NaBr, LiCl	$10^4$ – $10^5$	31/3, 46/1, 83/7, 40/4, 35/1
<b>Оксиды</b> SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	$10^4$ – $10^{14}$	79/7, 78/4, 67/7

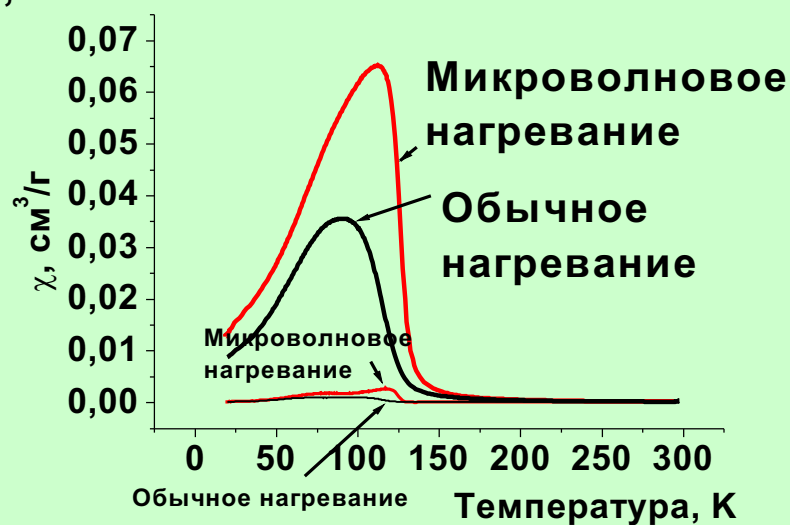


# Микроволновой синтез манганитов с гигантским магнетосопротивлением

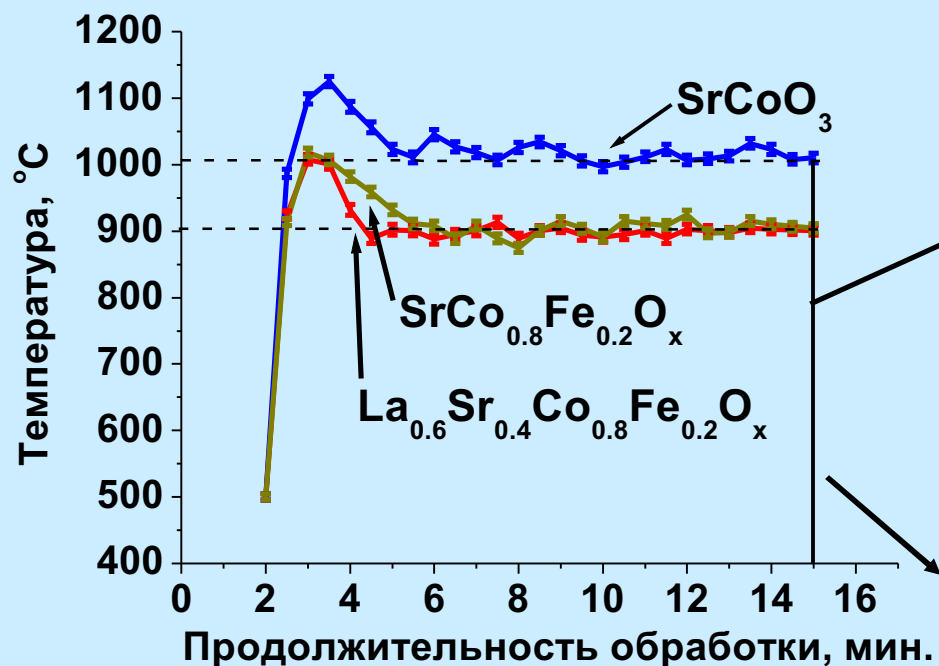


Синтез однофазного контрольного образца удалось осуществить только при температуре 1050°C в течение 15 ч.

Магнитная восприимчивость образцов  $\text{Nd}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$



# Микроволновой синтез кобальтитов



**Синтез однофазных контрольных образцов удалось осуществить только при температуре 1100°С в течение 10 ч.**

**Каталитическая активность образцов кобальтитов**

Образец	Общая конверсия MeOH, %	Селективность, %	
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> O
SrCoO <sub>3</sub>	15.94	89.45	10,55
SrCo <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	5.60	100	0
La <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.4</sub> Co <sub>0.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	90.71	100	0
LaCoO <sub>3</sub> *	99.48	100	0

\* Образец сравнения, синтезированный по цитратной методике.

# Синтез осаждением из жидкой фазы:

1. Синтез *тодорокита* (слоистый  $MnO_2$  с включенными в слои катионами щелочных металлов)  
 $KMnO_4 + MnCl_2 + KOH = \{K_{2x}MnO_{2+x}\}$

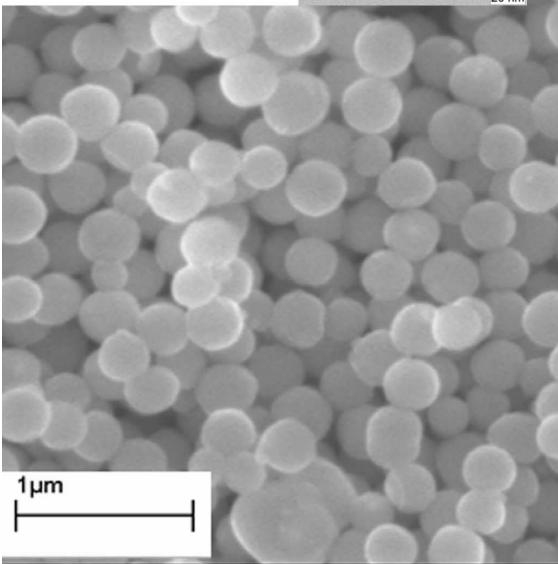
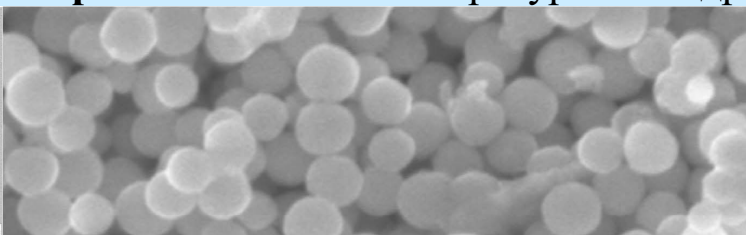
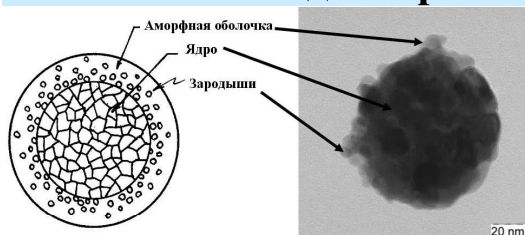
Нагрев:	Микроволновой	Термический
Время синтеза	20 часов	3-7 дней
Фазовый состав	Тодорокит, Бирнесит, Бузерит	<u>Тодорокит</u>
Состояние	Кристаллический	Полуаморфный

## Преимущества:

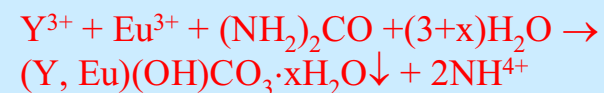
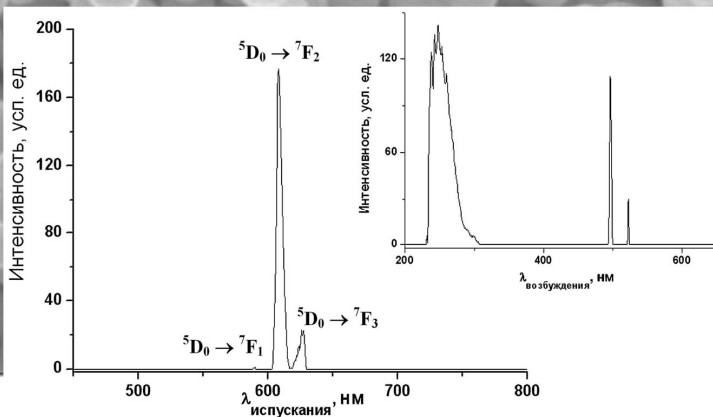
быстрая кристаллизация осадка,  
возможность получения новых фаз

2. Синтез **монодисперсных порошков** высокотемпературным гидролизом в присутствии мочевины

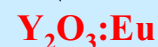
и ГМТА



**$Y_2O_3:Eu$**



↓ отжиг



Аналогичным образом были синтезированы порошки  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $NiO$ ,  $Co_3O_4$  и т.д.

## Преимущества:

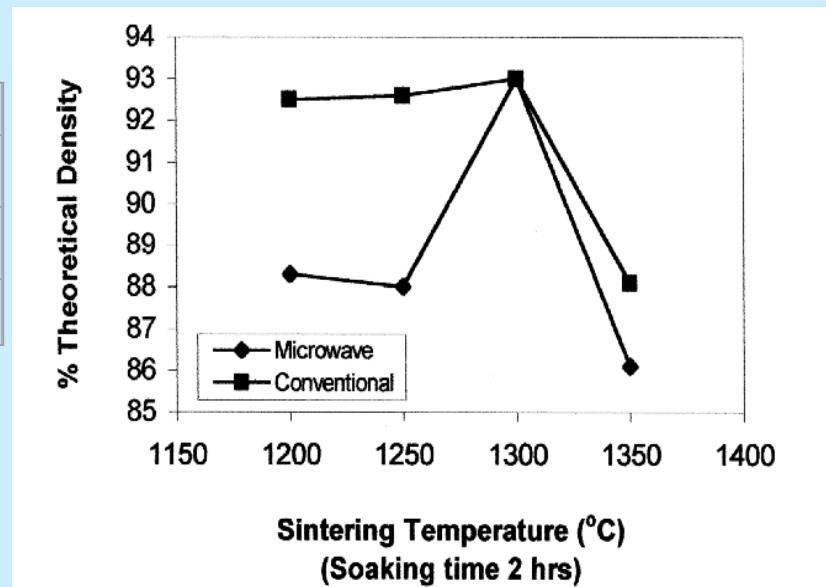
контроль микроморфологии,  
однородность состава получаемых порошков

## 4. Гидротермальный микроволновой синтез

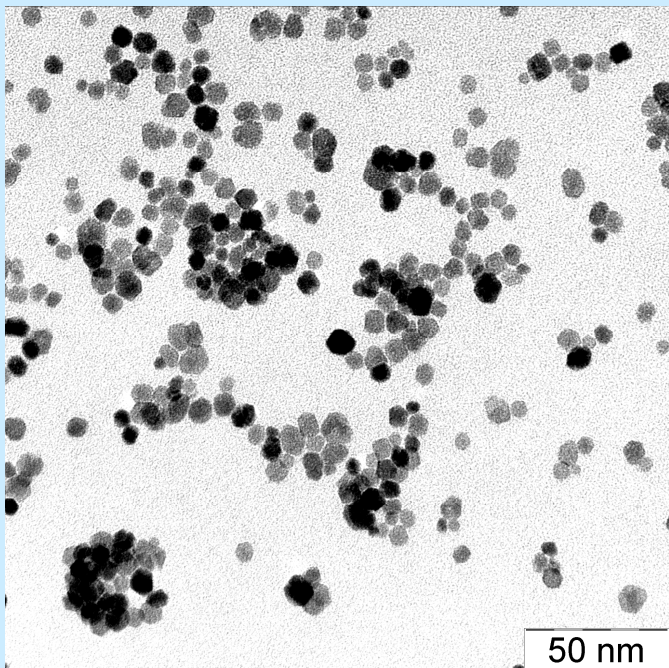
Преимущества: быстрота процесса, активность полученных порошков, контроль микроморфологии порошков



Нагрев:	MW	Термич.
Время синтеза	0.2 ч.	2.5 ч.
Температура	138°C	138°C
$\epsilon'$ (после спекания)	2000	1850



### Изотропные наночастицы диоксида церия



### Синтез цеолитов

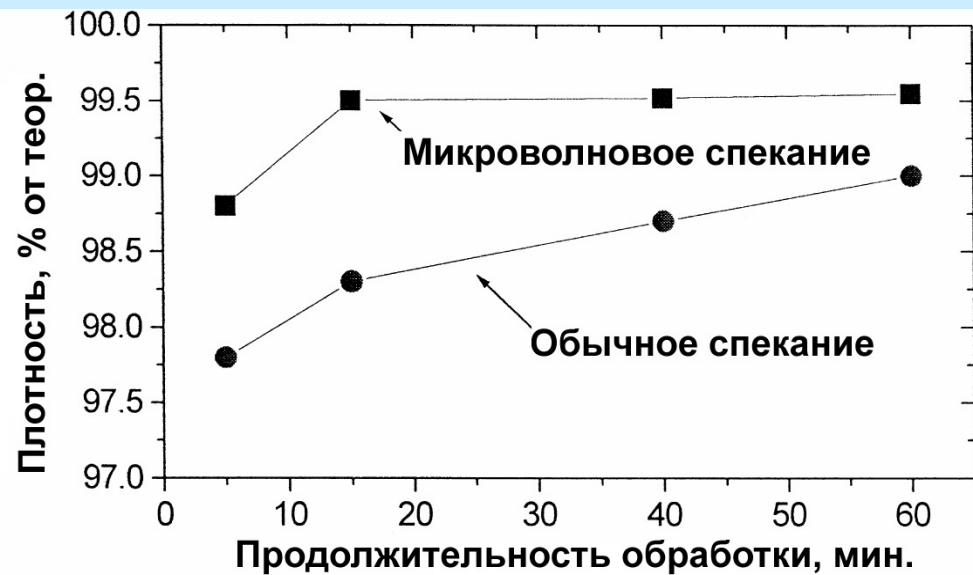
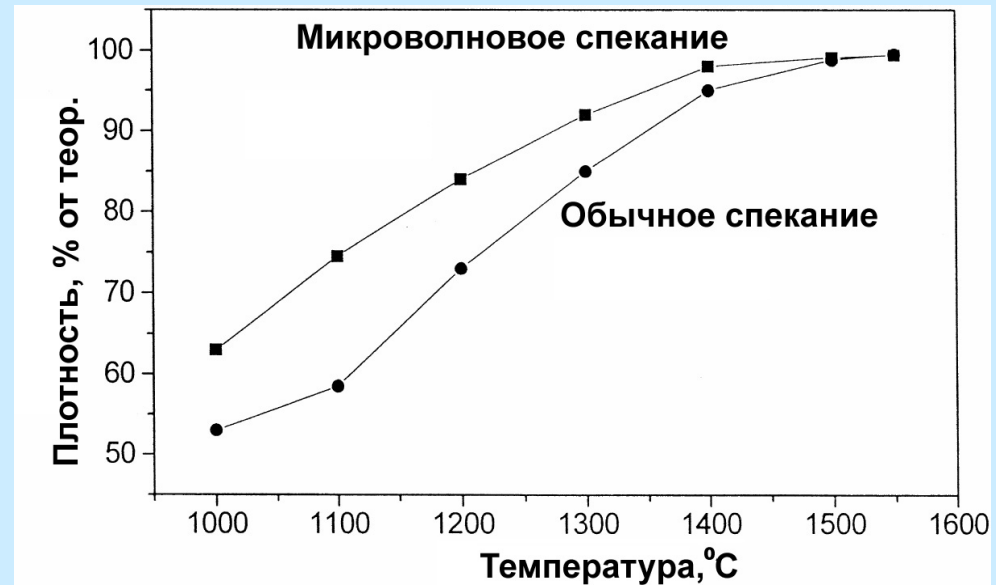
Нагрев:	MW	Термич.
$\text{AlPO}_4-11$	$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AlPO}_4-11$	
Температура	120°C	120°C
Продолжит.	2.5 ч.	> 24 ч.

## Спекание порошков

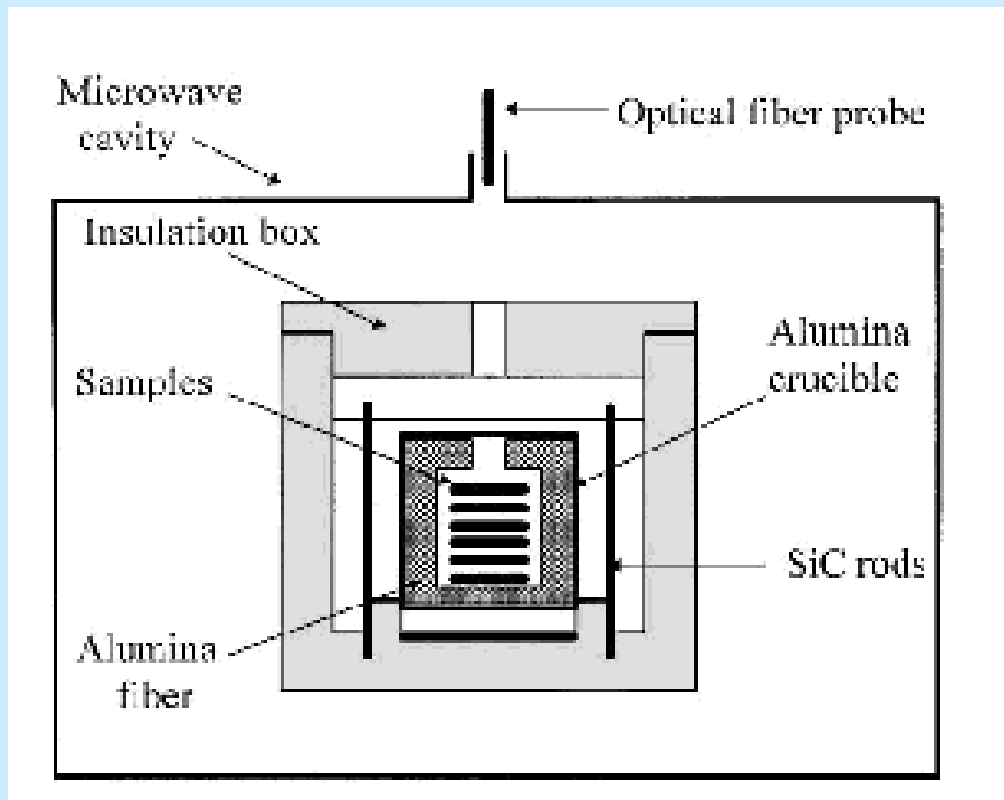
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , PZT  
и PMNT, цирконаты,  
титанаты, ферриты,  
 $\text{SiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ,  $\text{B}_4\text{C}$  и тд.

Мощность – 600-3000 Вт

Продолжительность  
синтеза - 10-300 минут



# «Гибридное» спекание



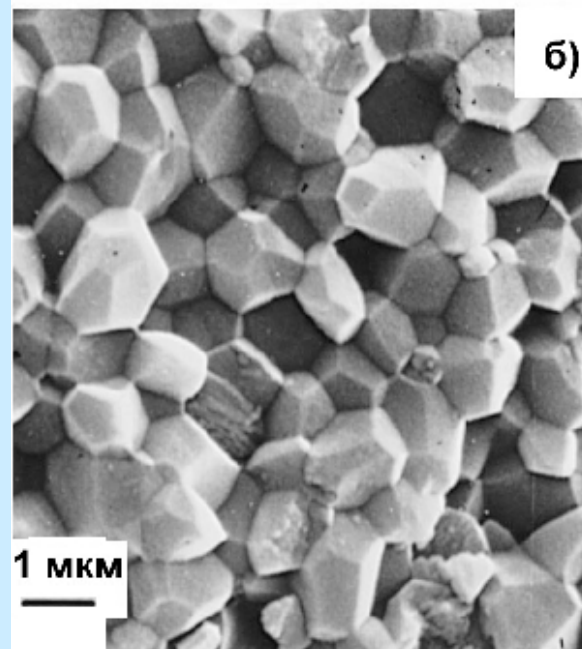
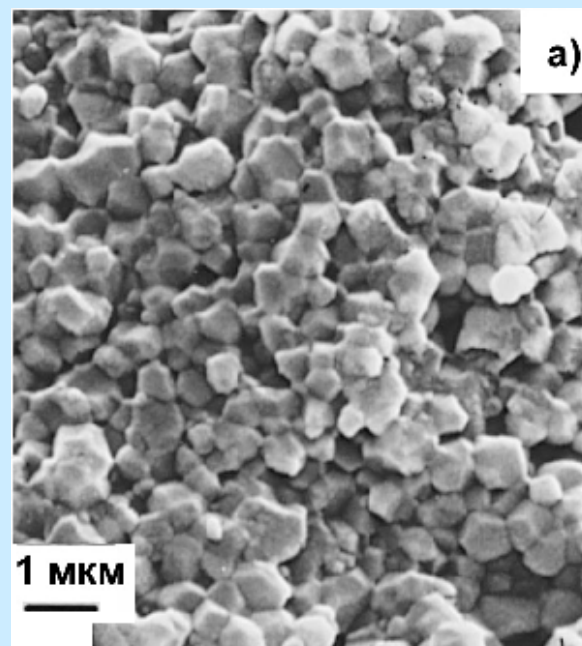
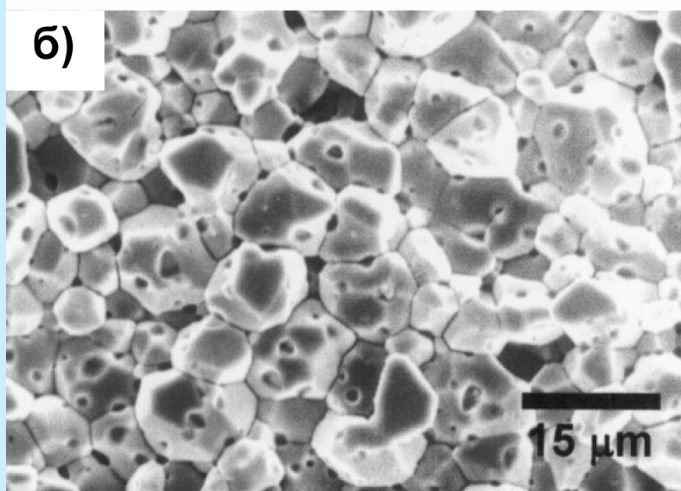
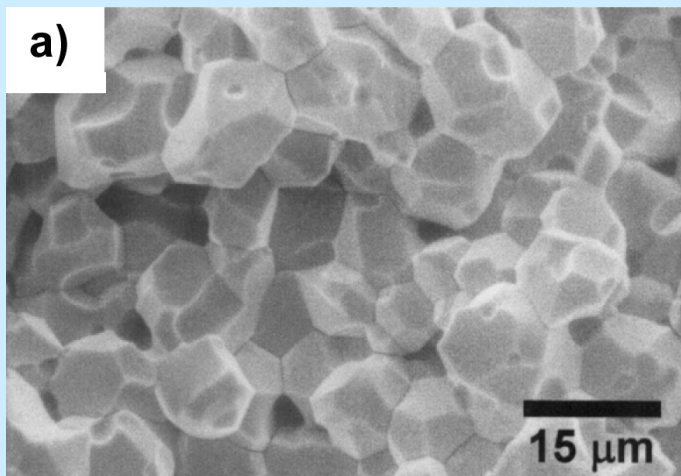
## Способ введения:

1. Тигель или обкладка.
2. Засыпка.
3. Смешение

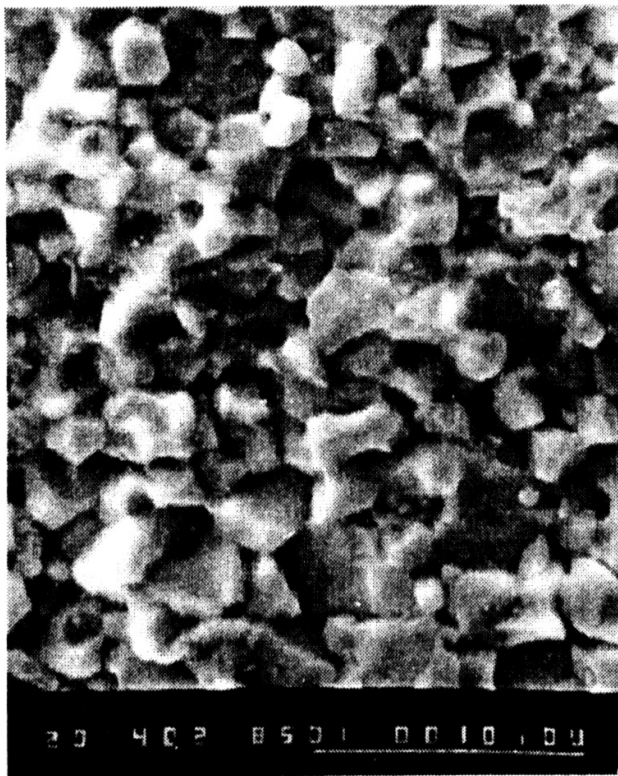
SiC, C, CuO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  
порошки металлов и т.д.



# Влияние «геометрии»?

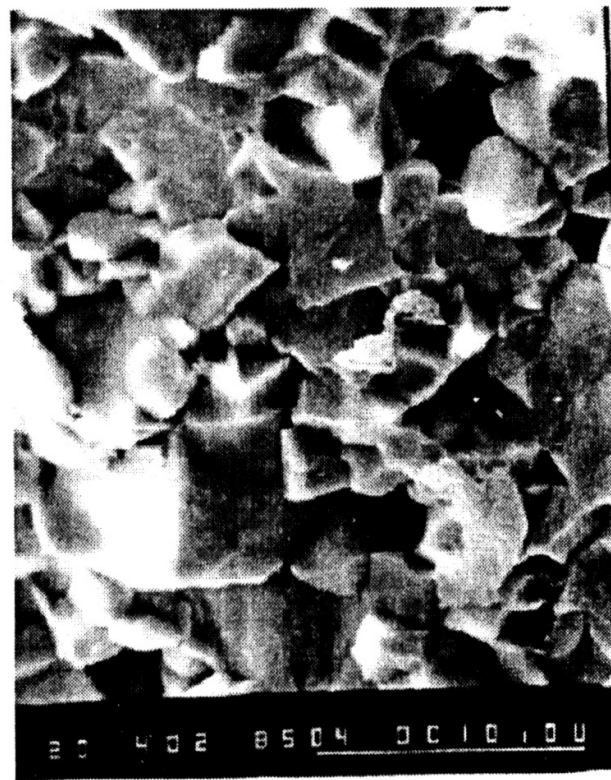


# Спекание в гиротронной установке (30 ГГц, 5-15 кВт)



а)

Микроволновое

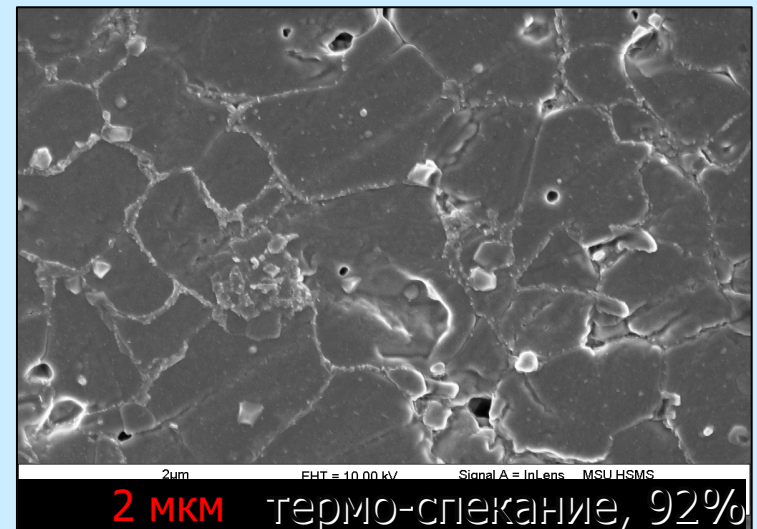
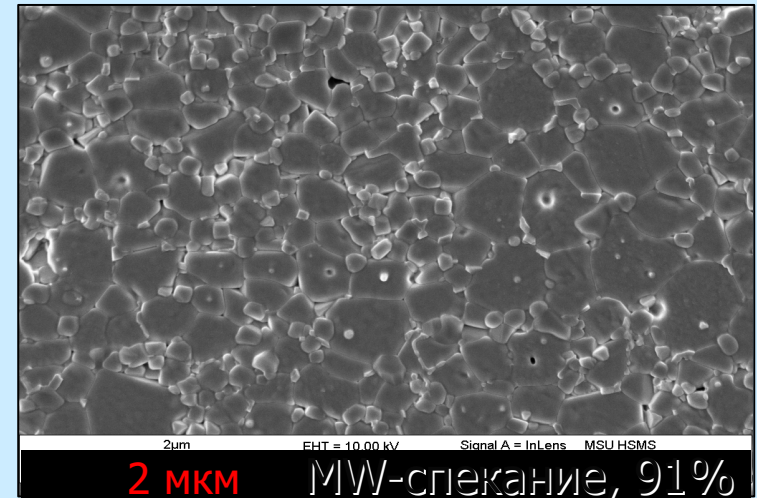
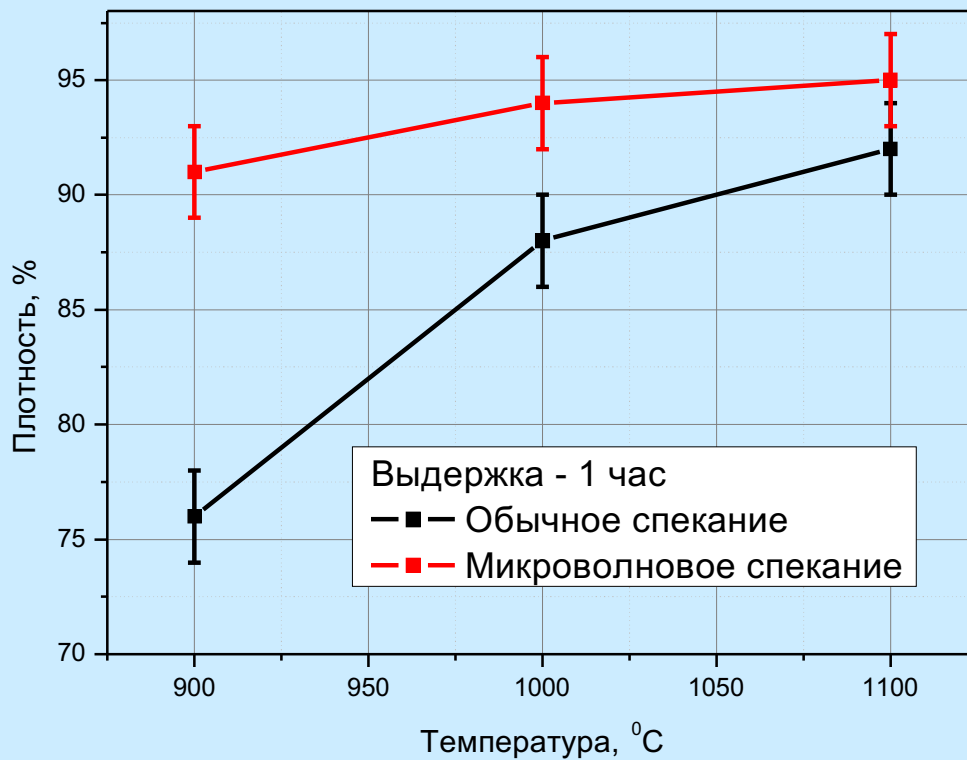


б)

Термическое

# Спекание с использованием легкоплавкой добавки

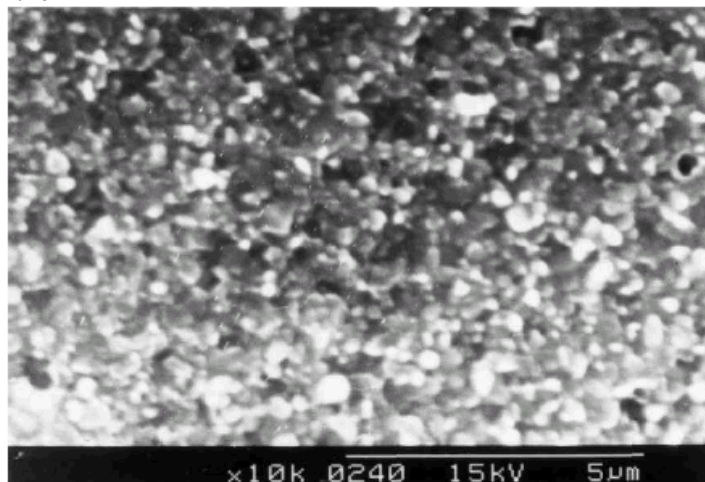
**BaCeO<sub>3</sub> + CuO**



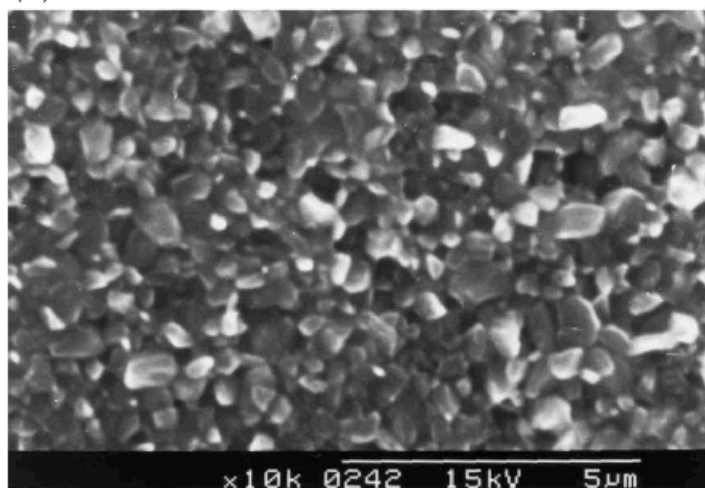
# Спекание высокодисперсных порошков

Керамика гидроксилapatита

(a)



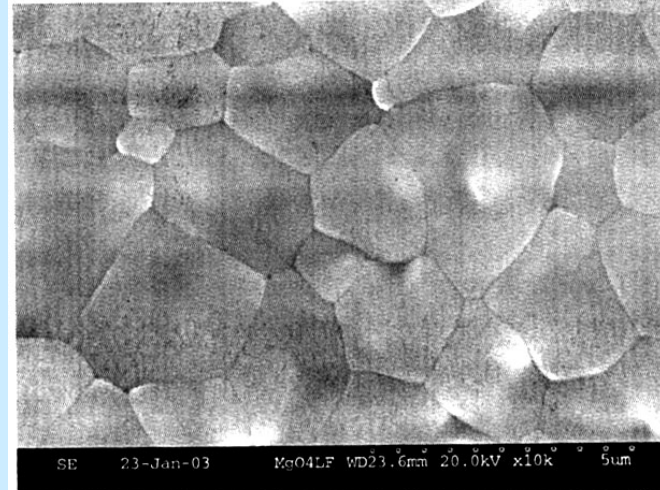
(b)



**MW**

Спекание порошков MgO

(a)



(b)



**Conv.**

# Сочетание микроволнового и лазерного воздействий

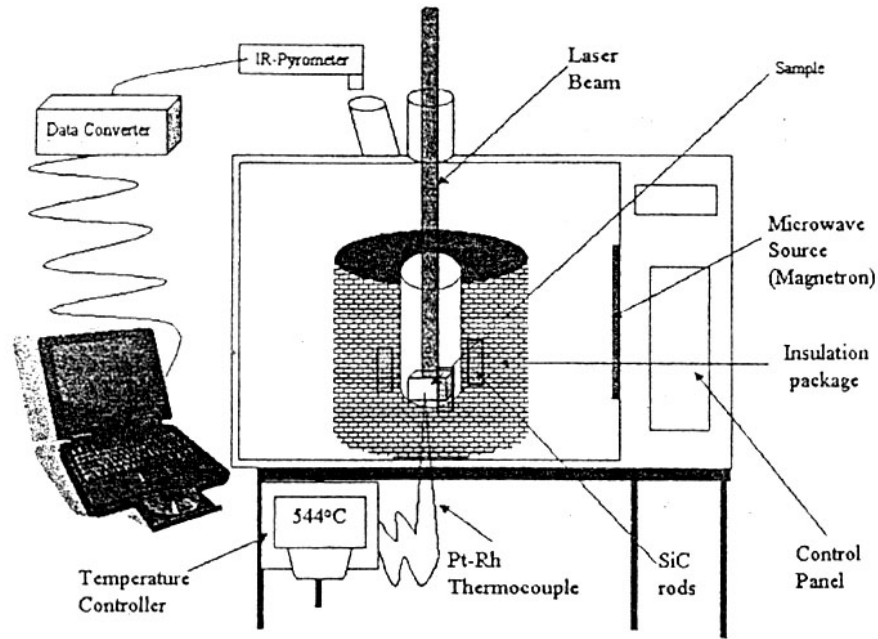
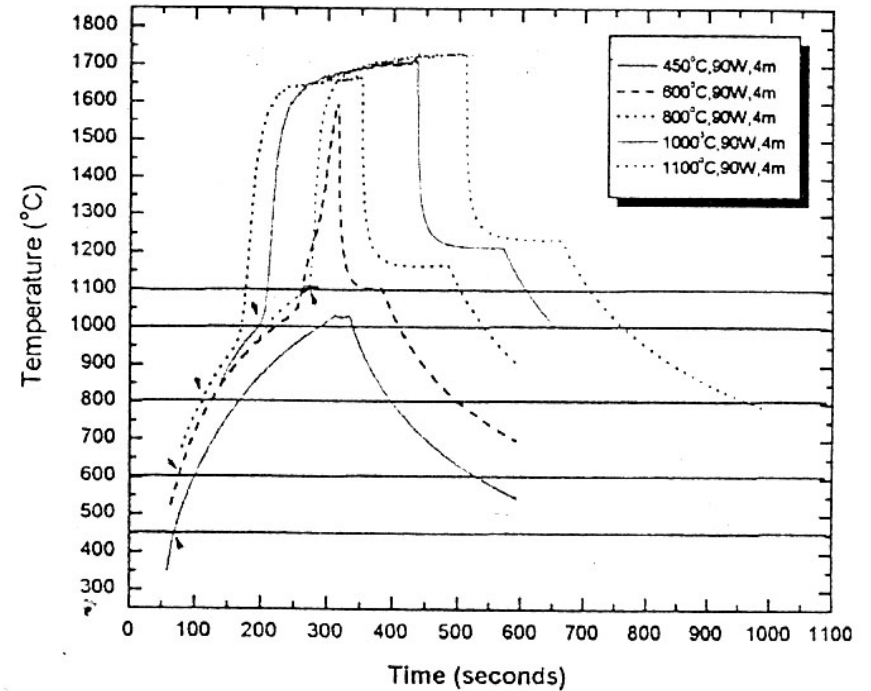
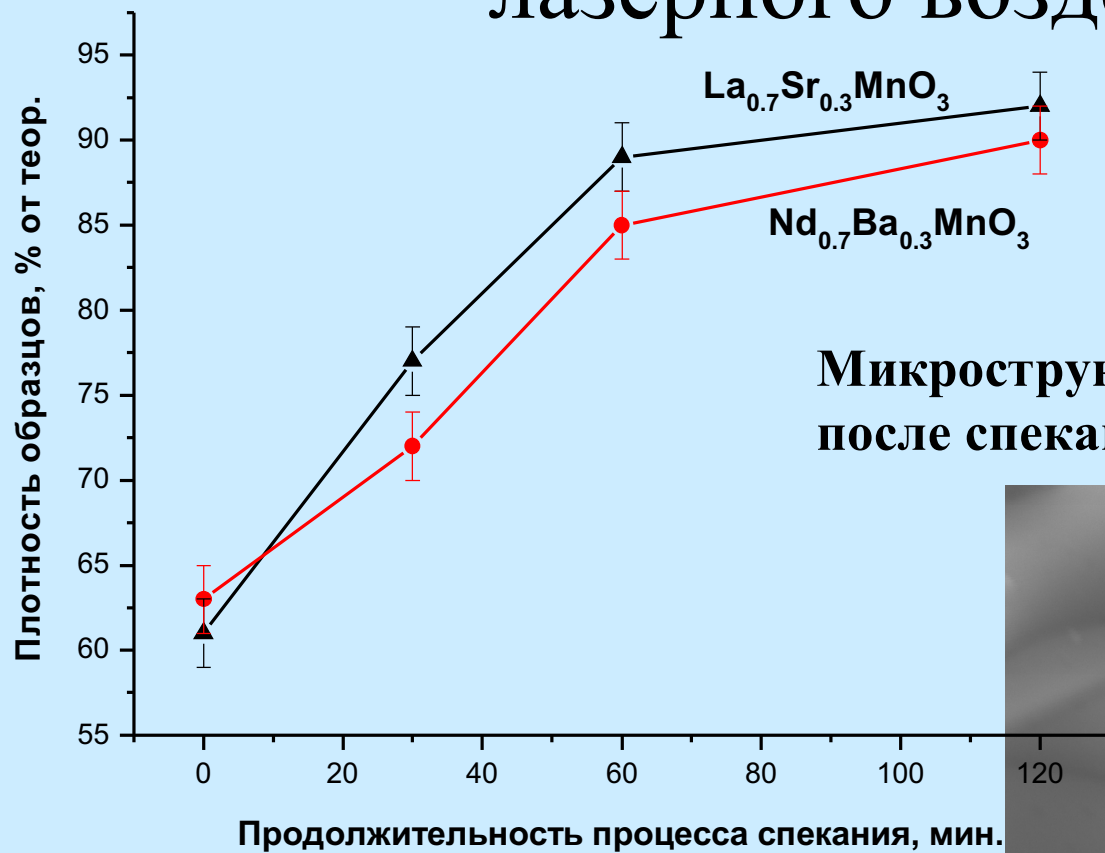


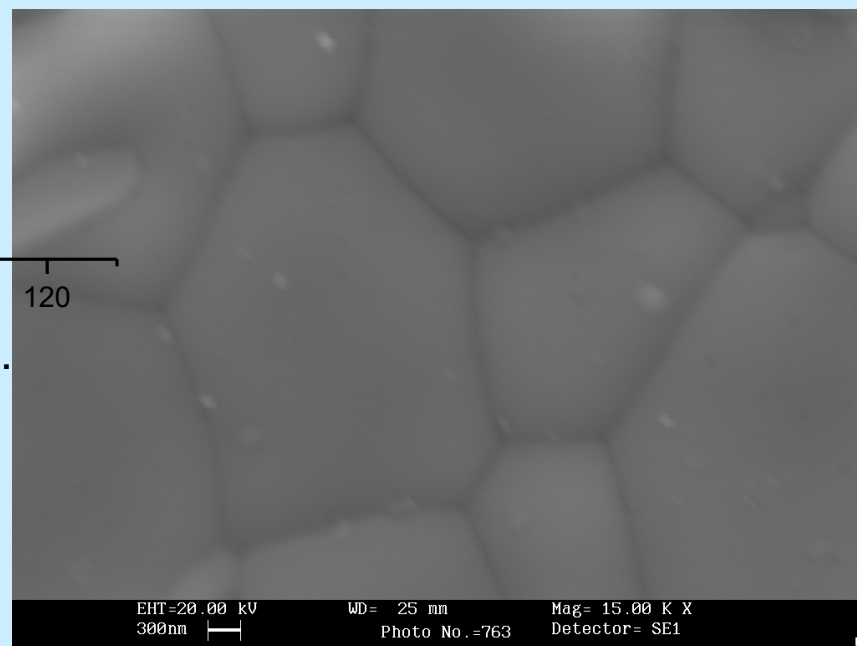
Fig. 1. Schematic diagram of the microwave-laser-hybrid heating setup.



# Сочетание микроволнового и лазерного воздействий



Микроструктура образца  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  после спекания 120 минут при  $1100^\circ\text{C}$ .



## Возможные направления развития

1. Спекание порошков с различной химической предысторией (соосаждение, криохимия, золь-гель процесс и т.д.), в первую очередь *нанопорошков*.
2. «Скрещивание» микроволновой обработки с другими методами воздействия – предварительная термообработка, лазер, УФ и т.д.
3. Использование поглощающих добавок ( $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) для проведения процессов синтеза и спекания порошков, плохо поглощающих микроволновое излучение.
4. Реакции синтеза в матрицах. Пары «инертная матрица – поглощающий прекурсор» и «поглощающая матрица – инертный прекурсор».
5. Сольвотермально-микроволновой синтез. Синтез соединений высокой химической сложности. Использование неполярных сред.