

# 5. 水热与溶剂热合成

2022.09.20



# 主要内容

**5.1 水热与溶剂热合成方法的发展**

**5.2 水热与溶剂热合成方法原理**

**5.3 水热与溶剂热合成工艺**

**5.4 水热与溶剂热合成方法应用实例**

# 水热合成方法的发展

- 最早是1845年K. F. Eschafhautl以硅酸为原料在水热条件下制备石英晶体
- 一些地质学家采用水热法制备得到了许多矿物，到1900年已制备出约80种矿物，其中经鉴定确定有石英、长石、硅灰石等
- 1900年以后，G. W. Morey和他的同事在华盛顿地球物理实验室开始进行相平衡研究，建立了水热合成理论，并研究了众多矿物系统。



□ 水热法一直主要用于地球科学研究，二战以后才逐渐用于单晶生长等材料的制备领域，此后，随着材料科学技术的发展。水热法在**制备超细颗粒、无机薄膜、微孔材料**等方面都得到了广泛应用。

➤ 1944~1960年间，化学家致力于低温水热合成，美国联合碳化物林德分公司开发了林德A型沸石。

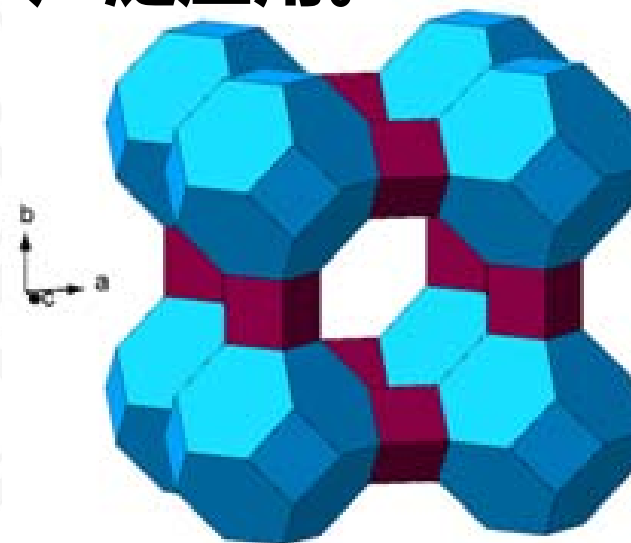


图 林德A型沸石的结构

# 水热法制备出的粉体

- 简单的氧化物： $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CrO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 等
- 混合氧化物： $\text{ZrO}_2$ - $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ - $\text{HfO}_2$ 、 $\text{UO}_2$ - $\text{ThO}_2$  等；
- 复合氧化物： $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 、 $\text{BaZrO}_3$ 、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{LaFeO}_3$ 、 $\text{LaCrO}_3$ 、 $\text{NaZrP}_3\text{O}_{12}$ 等

## □ 羟基化合物、羟基金属粉：

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ 、羟基铁、羟基镍。

✓ 复合材料粉体： $\text{ZrO}_2\text{-C}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CaSiO}_3$ 、 $\text{TiO}_2\text{-C}$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等。

✓ 某些种类的粉体的水热法制备已实现工业化生产

# 溶剂热合成方法的发展

- 1985年，Bindy首次在“Nature”杂志上发表文章报道了高压釜中利用非水溶剂合成沸石的方法，拉开了溶剂热合成的序幕。
- 到目前为止，溶剂热合成法已得到很快的发展，并在纳米材料制备中具有越来越重要的作用。在溶剂热条件下，**溶剂的物理化学性质如密度、介电常数、粘度、分散作用**等相互影响，与通常条件下相差很大。





- 它不但使反应物（通常是固体）的溶解、分散过程及化学反应活性大大增强，使得反应能够在较低的温度下发生，而且由于体系化学环境的特殊性，可能形成以前在常规条件下无法得到的亚稳相。
- 该过程相对简单、易于控制，并且在密闭体系中可以有效地防止有毒物质的挥发和制备对空气敏感的前驱体和目标产物。



- 另外，物相的形成，粒径的大小、形态也能够有效控制，而且产物的分散性好。
- 通过溶剂热合成出的纳米粉末，能够有效的避免表面羟基的存在，使得产物能稳定存在。
- 作为反应物的盐的结晶水和反应生成的水，相对于大大过量的有机溶剂，水的量小得可以忽略。

## 与水热法相比，溶剂热法具有以下优点：

- 在有机溶剂中进行的反应能够有效地抑制产物的氧化过程或水中氧的污染。
- 非水溶剂的采用使得溶剂热法可选择原料的范围大大扩大，比如氟化物，氮化物，硫化化合物等均可作为溶剂热反应的原材料。
- 同时，非水溶剂在亚临界或超临界状态下独特的物理化学性质极大地扩大了所能制备的目标产物的范围。

- 由于有机溶剂的低沸点，在同样的条件下，它们可以达到**比水热合成更高的气压**，从而有利于产物的结晶。
- 由于较低的反应温度，**反应物中结构单元可以保留到产物中，且不受破坏**，同时，有机溶剂官能团和反应物或产物作用，生成某些新型在催化和储能方面有潜在应用的材料。
- 非水溶剂的种类繁多，其本身的一些特性，如**极性、非极性、配位络合作用、热稳定性**等，为我们从反应热力学和动力学的角度去认识化学反应的实质与晶体生长的特性，提供了研究线索。

□ 尽管水热合成的技术优势很显著，国内外也取得了很多研究成果，但它的缺陷也比较明显的，其中最为突出的是**反应周期长**。近年来在水热合成技术上发展了几种新技术。

□ **超临界水热合成法**

□ **微波水热法**

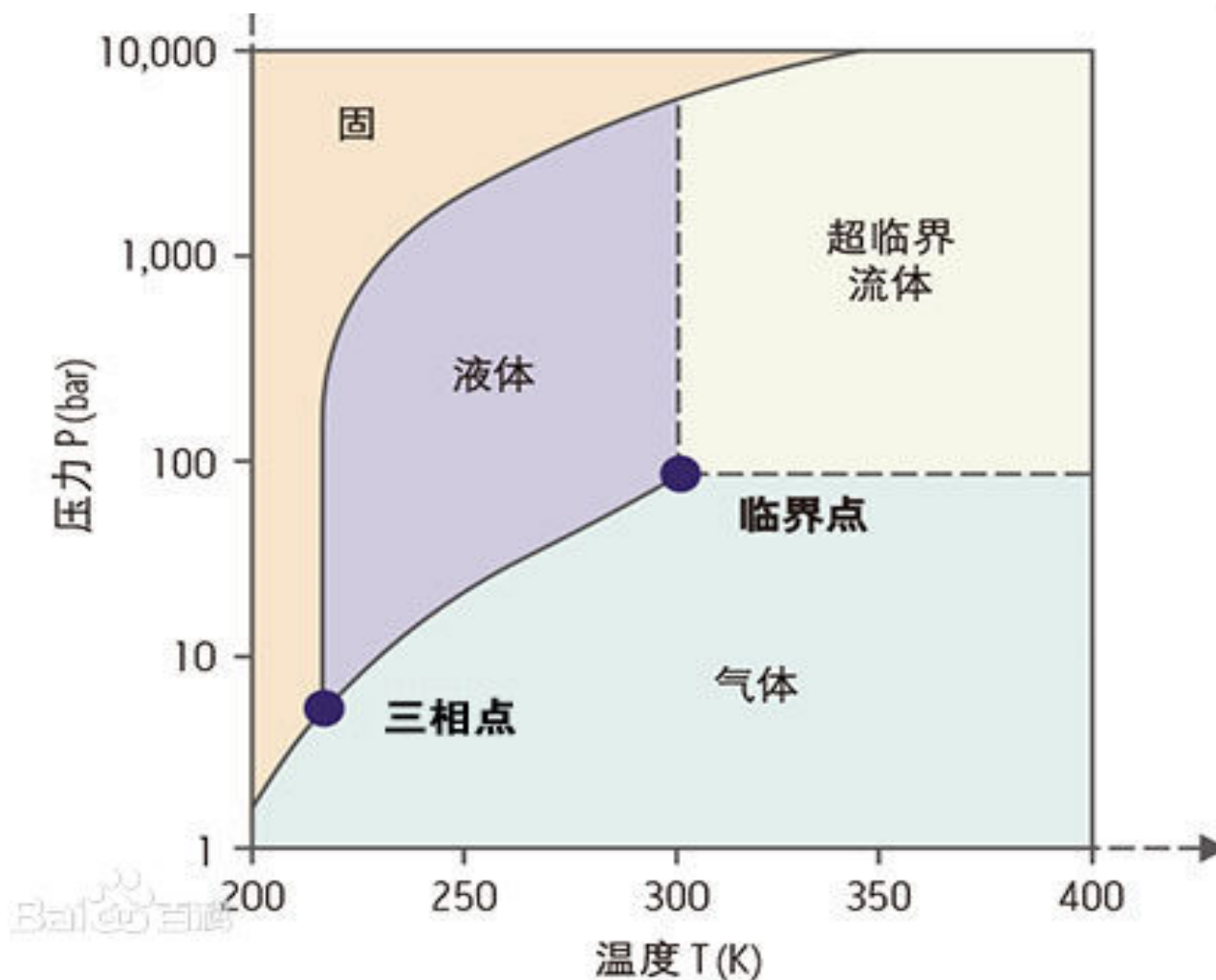
**超临界流体（SCF）是指温度及压力都处于临界温度和临界压力之上的流体。**

**在超临界状态下，物质有近于液体的溶解特性以及气体的传递特性：**

- ✓ **粘度约为普通液体的0.1 ~ 0.01**
- ✓ **扩散系数约为普通液体的10 ~ 100倍**
- ✓ **密度比常压气体大 $10^2 \sim 10^3$ 倍**

**超临界流体拥有一般溶剂所不具备的很多重要特性。**

- SCF的密度、溶剂化能力、粘度、介电常数、扩散系数等物理化学性质随温度和压力的变化十分敏感，即在不改变化学组成的情况下，其性质可由压力来连续调节。**
- 能被用作SCF溶剂的物质很多，如二氧化碳、水、一氧化氮、乙烷、庚烷、氨等。**



- 物质的压力和温度同时超过它的临界压力 ( $P_c$ ) 和临界温度 ( $T_c$ ) 的状态，或者说，物质的对比压力 ( $P/P_c$ ) 和对比温度 ( $T/T_c$ ) 同时大于1的状态称为该物质的超临界状态。





**超临界水(SCW)是指温度和压力分别高于其临界温度(647K)和临界压力(22.1MPa), 而密度高于其临界密度(0.32 g/cm<sup>3</sup>)的水。**

**在一般情况下, 水是极性溶剂, 可以很好的溶解包括盐在内的大多数电解质, 对气体和大多数有机物则微溶或不溶。**

**但是到达超临界状态时, 这些性质都发生极大的变化:**

- SCW具有**特殊的溶解度、易改变的密度、较低的粘度、较低的表面张力和较高的扩散性。**
- SCW与非极性物质如烃类、戊烷、己烷、苯和甲苯等有机物可完全互溶，氧气、氮气、CO、CO<sub>2</sub>等气体也都能以任意比例溶于超临界水中。
- 无机物尤其是无机盐类，在超临界水中的溶解度很小。
- 超临界水还具有很好的传质、传热性能。

- 通过改变温度和压力可以将SCW控制在气体和液体之间，温度或压力的微小变化就会引起超临界水的密度大大减小。
- 在常温常压下，水的密度为 $1.0 \text{ g/cm}^3$ ，当温度和压强变化不大时，水的密度变化不大。

- ❑ 水在超临界点时的密度只有 $0.32\text{g/cm}^3$ ，而且在较高的温度下，尤其是在超临界区域内，当压强发生微小变化时水的密度就可以大幅度地改变。
- ❑ 例如在 $400^\circ\text{C}$ 时，当压强在 $0.22 \sim 2.5\text{KPa}$ 内变化时，水的密度可由 $0.1\text{g/cm}^3$ 变到 $0.84\text{g/cm}^3$ ，因此可通过调节压强来控制超临界水的密度。
- SCW的溶解能力主要取决于超临界水的密度，密度增加，溶解能力增强密度减小，溶解能力减弱，甚至丧失对溶质的溶解能力。

- 一般情况下，**气体的粘度随温度的升高而增大，液体的粘度随温度的升高而减小。**
- ✓ 标准条件下水的粘度系数是 $1.05 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,
- ✓ 在超临界状态下，例如在 $450^\circ\text{C}$ 与 $27 \text{MPa}$ 时，水的粘度系数为 $2.98 \times 10^{-3} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ,
- ✓ 在 $1000^\circ\text{C}$ 时，即使水的密度为 $1.0 \text{g}/\text{cm}^3$ 时，水的粘度系数也只有约 $45 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，与普通条件下空气的粘度系数( $1.795 \times 10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s}$ )接近。

- 根据Stokes方程，水在密度较高的情况下，扩散系数与粘度存在反比关系。
- 高温、高压下水的扩散系数与水的黏度、密度有关。  
对高密度水，扩散系数随压力的增加而增加，随温度的增加而减小  
对低密度水，扩散系数随压力的增加而减小，随温度的增加而增加。并且在超临界区内，水的扩散系数出现最小值。

- **超临界水分子的扩散系数比普通水高10~100倍，使它的运动速度和分离过程的传质速率大幅度提高，因而有较好的流动性、渗透性和传递性能，利于传质和热交换。**
- **水在超临界区的行为更像一个中等极性的有机溶剂，许多在常温常压下不溶的有机物和气体在超临界水中都有较好的溶解度，有的可增加几个数量级，像氧气等甚至可与超临界水无限混溶，这就为超临界水的应用开辟了广阔的道路。**



- 利用超临界的水热合成装置，通过改变温度和压力可以调节超临界水的介电常数和溶剂密度，从而改变超临界水中的一些化学反应。
- 超临界水热合成在国外有较多的实验研究，得到一系列金属氧化物及其复合物。

- **超临界水热合成技术是将超临界流体技术引入了传统的水热合成方法中。超临界水热合成广泛用于制备金属氧化物及其复合物，形成了其特殊的技术优越性：**
- ❑ **工艺条件，制备方法，设备加工要求都简单易行，能量消耗相对较低。**
  - ❑ **产品微粒的粒径可以通过控制反应的过程参数加以有效控制，便捷易行。参数不同，可以得到不同粒径大小和分布范围的超细颗粒，并且微粒粒径分布范围较窄。**



- 该技术利用了超临界流体良好的物化性质，整个实验过程无有机溶剂的参与，环保性能良好，是可持续发展的“**绿色化学**”。
- 与一般的水热合成方法相比，物料在反应器内混合，瞬间达到反应所要求的温度和压力，反应时间很短。生成的金属氧化物在超临界水中的溶解度很低，全部以超细微粒的形式析出。

## 2. 微波水热合成

- 微波水热法是美国宾州大学的Roy教授提出,已对多种纳米粉体的合成进行研究,引起国内外广泛重视。
- 微波水热的显著特点是**可以将反应时间大大降低,反应温度也有所下降,从而在水热过程中能以更低的温度和更短的时间进行晶核的形成和生长。**
- 反应温度 and 时间的降低,限制了产物微晶粒的进一步长大,有利于制备超细粉体材料。

- 微波加热是一种**内加热**，具有**加热速度快,加热均匀无温度梯度，无滞后效应**等特点。
- 微波对化学反应作用是非常复杂的；但有一个方面是反应物分子吸收了微波能量，**提高了分子运动速度**，致使分子运动杂乱无章，导致熵的增加，降低了反应活化能。
- 凝聚液态物质在微波场中的行为与其自身的极性密切相关，也就是与物质的偶极矩在电场中的极化过程密切相关。

- 物质的介电常数越大，吸收微波的能力越强,在相同时间内的升温越大。
- 在微波场中，能量在体系内部直接转化，水和醇类都有过热的现象出现。
- 在过热区域内，局部温度过高，使得反应更加容易进行，从而提高了反应速度。
- 同时，微波对羟基的极化，使得羟基的反应活性大大增加，从而降低了反应活化能，提高了反应速度。



## 5.2 水热与溶剂热合成方法原理

- ✓ 水热与溶剂热合成方法的概念
- ✓ 水热与溶剂热合成的原理
- ✓ 水热与溶剂热合成方法的适用范围





## 5.2 水热与溶剂热合成方法的概念

**---水热法(Hydrothermal Synthesis)**，是指在特制的密闭反应器（高压釜）中，采用水溶液作为反应体系，通过对反应体系加热、加压(或自生蒸气压)，创造一个**相对高温、高压的反应环境，使得通常难溶或不溶的物质溶解，并且重结晶而进行无机合成与材料处理的一种有效方法。**

- 在水热条件下，**水既作为溶剂又作为矿化剂**，在液态或气态还是传递压力的媒介，同时由于在高压下绝大多数反应物均能部分溶解于水，从而促使反应在液相或气相中进行。
- 水热法近年来已广泛应用于纳米材料的合成，与其它粉体制备方法相比，**水热合成纳米材料的纯度高、晶粒发育好**，避免了因高温煅烧或者球磨等后处理引起的杂质和结构缺陷。

- ✓ 但是水热法也有严重的局限性：该法往往只适用于氧化物或少数对水不敏感的硫化物的制备，而对其他一些对水敏感的化合物如III-V族半导体，新型磷（或砷）酸盐分子筛骨架结构材料的制备就不适用

## 溶剂热法 (Solvothermal Synthesis)

是在水热法的基础上发展起来的一种新的材料制备方法，将水热法中的水换成有机溶剂或非水溶媒（例如：有机胺、醇、氨、四氯化碳或苯等），采用类似于水热法的原理，以制备在水溶液中无法长成，易氧化、易水解或对水敏感的材料，如III-V族半导体化合物、氮化物、硫族化合物、新型磷（砷）酸盐分子筛三维骨架结构等。

- ✓ 在溶剂热条件下，**有机溶剂也是传递压力的介质**，同时起到矿化剂的作用。
- ✓ 用有机溶剂代替水，不仅大大扩大了**水热技术的应用范围**，而且由于有机溶剂本身的特性，如极性、络合性能，有时可以起到奇特的效果。
- ✓ 从溶剂热合成的角度，去研究认识化学反应的本质与晶体生长的习性。
- ✓ 除了溶剂热反应热力学，反应动力学，反应机理和晶体生长机制等基本问题外，还有许多值得探索。

# 水热与溶剂热合成的原理

- 水热法常用氧化物或者氢氧化物或凝胶体作为前驱物，以一定的填充比进入高压釜，它们在加热过程中溶解度随温度升高而增大，最终导致溶液过饱和，并逐步形成更稳定的新相。
- **反应过程的驱动力**是最后可溶的前驱体或中间产物与最终产物之间的溶解度差，即反应向吉布斯熵减小的方向进行。

- 水热技术中几种重要的反应机理并不完全相同，即并非都可用这种“**溶解-结晶**”机理来解释；
- 水热反应的微观机理是急需解决的问题；
- 反应过程中的有关矿化剂的作用，中间产物对产物的影响等也不十分清楚。



## 水热生长体系中的晶粒形成可分为三种类型：

- “均匀溶液饱和析出” 机制
- “溶解-结晶” 机制
- “原位结晶” 机制

# “均匀溶液饱和析出” 机制

- ✓ 由于水热反应温度和体系压力的升高，**溶质在溶液中溶解度降低并达到饱和**，以某种化合物结晶态形式从溶液中析出。
- ✓ 当采用金属盐溶液为前驱物，随着水热反应温度和体系压力的增大，溶质（金属阳离子的水合物）通过水解和缩聚反应，生成相应的配位聚集体（可以是单聚体，也可以是多聚体）**当其浓度达到过饱和时就开始析出晶核，最终长大成晶粒。**

# “溶解-结晶”机制

当选用的前驱体是在常温常压下不可溶的固体粉末、凝胶或沉淀时，在水热条件下，所谓“**溶解**”是指水热反应初期，前驱物微粒之间的团聚和联接遭到破坏，从而使微粒自身在水热介质中溶解，以离子或离子团的形式进入溶液，进而成核、结晶而形成晶粒。

**“结晶”** 是指当水热介质中溶质的浓度高于晶粒的成核所需要的过饱和度时，体系内发生晶粒的成核和生长，随着结晶过程的进行，介质中用于结晶的物料浓度又变得低于前驱物的溶解度，这使得前驱物的溶解继续进行。如此反复，只要反应时间足够长，前驱物将完全溶解，生成相应的晶粒。

# “原位结晶” 机制

当选用常温常压下不可溶的固体粉末，凝胶或沉淀为前驱物时，如果前驱物和晶相的溶解度相差不是很大时，或者“**溶解-结晶**”的动力学速度过慢，则前驱物可以经过脱去羟基（或脱水），原子原位重排而转变为结晶态。

- ✓ 水热条件下纳米晶粒的形成是一个复杂过程，环境中物质的相互作用、固-液界面上物质的运动和反应、晶相结构的组成、外延与异化可看作是这一系统的三个子系统，它们之间存在物质与能量的交换，存在着强的相互作用。
- ✓ 因此，任何对某一子系统进行研究是没有意义的。这就是所谓的“**晶体结构 - 晶体生长条件 - 晶体生长形态 - 晶体缺陷**”这四者关系的研究，即晶体生长习性的研究。

# 将水热条件下纳米晶粒的形成过程可分为

## 三个阶段：

- 生长基元与晶核的形成
- 生长基元在固-液生长界面上的吸附与运动
- 生长基元在界面上的结晶或脱附



- ✓ **生长基元与晶核的形成：**环境相中由于物质的相互作用，动态地形成不同结构形式的生长基元，它们不停的运动，相互转化，随时产生或消灭。当满足线度和几何构型要求时，**晶核即生成。**
- ✓ **生长基元在固-液生长界面上的吸附与运动：**在由于对流、热力学无规则运动或者原子吸引力，生长基元运动到固-液生长界面并被吸附，在界面上迁移运动。

- ✓ **生长基元在界面上的结晶或脱附：**在界面上吸附的生长基元，经过一定距离的运动，可能在界面某一适当位置结晶并长入晶相，使得晶相不断向环境相推移，或者脱附而重新回到环境相中。

**晶体内部结构，环境相状态及生长条件的变化都将直接影响晶体生长过程。**

- ✓ **环境相及生长条件的影响**集中体现在生长基元的形成过程中，对于同种晶体，不同的生长条件可能产生不同形式的生长基元，最终形成具有不同生长形态的晶体。
- ✓ **不同结构的生长基元**在不同界面族上的吸附、运动、结晶或脱附过程主要与结晶相结构相关联。

# 水热与溶剂热合成方法的适用范围

- 制备超细（纳米）粉末
- 合成新材料、新结构和亚稳相
- 制备薄膜
- 低温生长单晶



# 1. 制备超细（纳米）粉末

- 随着宇航、高温发动机、高温热交换器及现代电子工业的发展，要求陶瓷元器件精度高、可靠性好、多功能、小型化。
- 高性能陶瓷的微观结构以及力学、电学、磁学等宏观性能，在很大程度上取决于粉体原料的特性，如**粒度大小、形貌、化学组成及其均匀性等。其关键之一就是要实现粉体原料的超纯、超细和均匀性。**

**水热法在合成超细（纳米）粉体材料方面发展很快，每年都有大量新的纳米粉体材料由水热法合成出来。**

**（1）粉体颗粒形貌的控制随着材料科学和技术的发展，人们认识到材料的性质与组成材料的粉末颗粒形貌有很大关系。**

**水热法合成的粉体产物往往具有一定的形状如多面体、球形等，通常是在反应体系中加入**形貌控制剂**来合成具有特定形状的纳米颗粒。**

## **(2) 粉末颗粒度及分散度的控制粉体材料的颗粒粒度分布越窄越好。**

- ✓ 在众多的合成方法中，胶体化学法得到的产物颗粒分布最窄，但是该法所得产物颗粒形状基本上全部为球形，对于其它形貌的产物颗粒合成则具有一定难度另外，产物的分离也有一定难度。
- ✓ 水热法却可以通过调节反应条件或加入合适的添加剂将产物颗粒的粒度分布在较窄的范围内。



- ✓ 大量的研究表明粉体的晶粒粒度与粉体形成时的成核速度有关。成核速度越快，由此制得的粉体的晶粒粒度就越小，这是因为水热法制备粉体是在物料恒定的条件下进行的。
- ✓ 对于溶液体系，如果采取一定的措施，加快成核速度，即在相对较短的时间内形成相对较多的晶核，由于在成核过程中溶质被大量消耗，在生长过程所提供的溶质就会相对减少，则可以使产物的晶粒粒度减少。

- ✓ 因此要想制得纳米粉体，**必须增大粉体形成时的成核速度。**
- ✓ 对于水热合成体系，在不改变其它反应条件的情况下，如果在一相当短的时间内**使反应物浓度有极大的增加，就可以大大加快成核速率，从而达到减小产物晶粒粒度的目的。**

### (3) 温和条件下粉体材料的水热合成

水热反应的一大特点是在一定压力和温度下进行的。从反应控制和应用来看，**温度越低，反应越易控制**，未来工业化生产的设备投资越低。因此，人们最近在低温水热合成方面做了较多的研究。

## **(4) 避免水热合成中杂质对产物的污染**

**利用水热合成钙钛矿型复合氧化物时，通常用强碱NaOH、KOH等作矿化剂实验证明，碱金属离子极易污染产物，从而对产物性质造成影响。**

**为避免碱金属离子的污染，人们试图在中性溶液中合成钙钛矿型复合氧化物，但成功的例子不多而利用非水溶剂热合成却是一个有效的途径。**

国内外研究者发展了溶剂热合成技术，设计和选择了多种新的化学反应，在较低的温度下实现了**多种氮化物、磷化物、砷化物、硒化物、碲化物和碳化物等非氧化物纳米材料的制备**。溶剂热法合成的材料分以下几类：

- ✓ **Ⅲ-V 族纳米材料的溶剂热合成**
- ✓ **金刚石及碳化物、氮化物的中温溶剂热合成**
- ✓ **金属硫属化合物纳米材料的溶剂热合成**
- ✓ **一维纳米材料的溶剂热合成**

## (1) III-V 族纳米材料的溶剂热合成

- ✓ 随着高速集成电路、微波和毫米波器件、量子阱器件及光电集成电路向微型化方向发展，对材料的纳米化提出了要求。
- ✓ 半导体纳米粒子随着粒径减小，量子尺寸效应逐渐增大，其光学性质也随之改变。
- ✓ III-V 族化合物半导体纳米材料的量子尺寸效应比 II-VI 族化合物更为显著。但由于制备上的困难，III-V 族化合物半导体的物性研究受到很大的局限。



## 2. 金刚石及碳化物、氮化物的中温溶剂热合成

- ✓ 提到金刚石的人工合成人们首先会想到石墨高温高压相变合成金刚石的方法。
- ✓ 1988年，美国和苏联报道了一种新的用炸药爆炸制备金刚石粉的方法；该法利用炸药爆炸产生的游离碳转变为金刚石粉，但粉的质量有待提高。
- ✓ 自20世纪80年代以来，如何在各种化学气相沉积条件下低压生长出人造金刚石成为世界范围的研究热点。



**Y.D.Li 等以廉价的四氯化碳和金属钠为原料，在700℃下利用金属溶剂还原—热解—催化法制备金刚石，X射线衍射和 Raman光谱验证了金刚石的生成。类金刚石型氮化物陶瓷材料具有高熔点、高硬度、高化学稳定性和抗热震性，是颇有前途的高温结构材料。**

**稻草变黄金**

### 3. 金属硫属化合物纳米材料的溶剂热合成

- ✓ 金属硫属化合物是重要的光电半导体材料，其中多元硫属化合物在许多领域如光发射二极管、光电池、非线性光学材料等领域都有潜在的应用前景。
- ✓ 在溶剂热合成条件下，Y. T. Qian等设计了多种反应路线，用以制备各种金属硫属化合物，特别是在相对低的温度下将溶剂热合成拓展到实现多元化合物的制备，成功地制得了一系列多元金属硫属化合物。

- ✓ Y. T. Qian等还考察了溶剂热合成技术本身以及所选择的溶剂对于产物粒子晶型、粒径的影响。
- ✓ 溶剂与金属离子间的配合可能有两个作用，既通过配合物的形成促进了反应物的溶解，又由于配合物受热分解速率以及配合物的空间位阻可能影响溶液的浓度及粒子的成核生长，从而可控制产物粒子的粒径及分布。

- ✓ **选择低临界温度的溶剂**，在密闭体系中促进了反应物的溶解，进一步加速了反应物离子的扩散及向产物的转变，通过控制实验条件(如改变反应剂含量、反应温度及反应时间)来控制粒子生长过程，最终达到对产物粒子尺寸及分布的控制。
- ✓ 他们发现**不同介电常数的有机溶剂影响粒子的尺寸**，在制备  $\text{In}_2\text{S}_3$ 、CdS纳米微粒的过程中，低介电常数的有机溶剂(如苯、甲苯)较高介电常数的溶剂(如水、乙醇、乙二醇二甲醚)得到的粒子尺寸小。

## 4. 一维纳米材料的溶剂热合成

一维半导体纳米材料如纳米棒（或纳米线）、纳米管等具有特殊的机械、电学、光学及磁学性能，而且理论上这些性能可由它们长径比的变化来调节，在介观研究和纳米器件等方面显示了很强的潜力。

- ✓ S.Yu等利用溶剂热反应，通过溶剂和络合剂的选择，控制所生成的纳米材料的尺寸和形貌，成功地获得多种一维、准一维的非氧化物纳米材料，其中用溶剂液相分子模板自组装取向生长技术，制成CdE (E=S、Se、Te) 纳米线。
- ✓ Y.T.Qian等还设计了一种新的化学合成路线“化学剪刀法”，通过溶剂的选择“剪去”单分子前驱物中“无用的”基团，并利用溶剂分子模板实现取向生长，成功地获得了具有量子尺寸效应的CdS纳米线。他们在400°C的高压釜中用金属钠还原SiCl<sub>4</sub>和CCl<sub>4</sub>制成了一维SiC 纳米棒。



- ✓ 采用水热和溶剂热合成粉体时，**晶粒粒度**是衡量粉体性能的一项重要指标，其大小的改变直接影响粉体的特性。尤其是粉体的晶粒度减小到纳米级时，粉体的特性产生较大的变化。
- ✓ 因此降低粉体的晶粒粒度对制备纳米粉体和纳米陶瓷具有十分重要的意义。

---影响水热反应的因素有温度、压力、保温时间及溶液组分、pH 值、有无矿化剂和矿化剂种类。所有这些因素都将影响最终产物的大小、形貌、物相等性质。



- ✓ **水热反应温度**是化学反应和晶体生长的重要影响因素，它决定反应速率常数的大小。
- ✓ 高压釜内反应物的离解、粒子的扩散等过程始终缓慢的进行，使得晶体得以不断扩大。
- ✓ 温度的提高将有利于生长基元在晶体表面的脱溶剂化，表面扩散等，促进晶体的生长和晶型转化。
- ✓ **水热反应的时间**是水热反应的动力学因素，它反映了水热反应的速度。在其它条件不变的情况下，溶液循环时间越长，产物粒径越大，有利于晶型的转换，温度提高，也有利于晶体的长大。



□ 在水热体系中， $\text{OH}^-$ 在水热合成中具有重要的作用，一方面从热力学角度来说，只有引进 $\text{OH}^-$ ，反应才能进行。另一方面从动力学角度来说， $\text{OH}^-$ 犹如催化剂，加速了产物的晶型转变过程。

例如，碱浓度较高的情况下， $\text{OH}^-$ 夺取 $\text{H}^+$ 的能力增大， $\text{Ti}(\text{OH})_6^{2-}$ 脱 $\text{H}^+$ 较为彻底， $\text{TiOH}_6$ 八面体端基残留的O-H基团少。

对于水热溶液体系，通过改变水热工艺参数，加快成核速率，即在很短的时间内爆发成核，由于溶质大量被消耗，晶核生长过程缩短，这就使产物的晶粒度减小。

根据**经典均匀成核理论**，体系中生成一个半径为r的球形聚集体引起的自由能变化为：

$$\Delta G(r) = \frac{-4\pi r^3 \cdot \Delta g_v}{2v} + 4\pi r^2 \gamma_{sf}$$

将上式求导数，可得到临界球形晶核的半径 $r_c$ 为：

$$r_c = \frac{2\gamma_{sf}}{\Delta g_v}$$

因此形成临界晶核需要克服的能垒为：

$$\Delta G(r_c) = \frac{16\pi\gamma_{sf}^3}{3\Delta g_v^2} = \frac{4\pi r_c^2 \gamma_{sf}}{3}$$

对于溶液晶粒生长，成核速率为：

$$J = \pi r_c^2 n^2 \alpha v \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right)$$

- 从上式可以看出，水热体系中的成核速率与温度和浓度有关，加快成核速率有以下两条途径：升高温度和增加成核反应物浓度。

对溶液体系，在不改变其它水热条件下，如果在某一相当短的时间内使反应物浓度快速增加，就可加快成核速率，从而达到降低水热产物的颗粒度的目的。当以胶体沉淀物为前驱物，采用水热反应制备陶瓷粉体时， $n$ 、 $r_c$ 、 $\alpha$ 和 $v$ 为定值，因此成核速率可表示为：

$$J = \xi \exp\left(\frac{-\Delta E}{KT}\right) \exp\left(\frac{-\Delta G}{KT}\right)$$

- 其中， $\xi$ 为常数。由此可知，随着温度  $T$  的升高，成核速率随之加快。因为温度的升高会加速溶质分子的运动。因此，改变反应温度可以调控成核速率，从而控制水热产物的晶粒度。

## 2. 合成新材料、新结构和亚稳相

- 水热与溶剂热法可以用来制备许多在自然界并不存在的新材料和新结构。例如，1996 年Roberts等人成功地在水热体系中合成了特种五配位的钛催化剂 JDF-L1 ( $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22.4}\text{H}_2\text{O}$ )。
- JDF-L1是目前唯一人工合成的含五配位的钛化合物，研究发现该化合物具有良好的氧化催化性能，可望成为新一代催化材料。



水热法与溶剂热法还可以用来制备具有有趣的光学、磁学和电学性能的所谓“**低温相**”和“**亚稳相**”。

- 例如，低温相 $\gamma$ -CuI(m.p.605°C)具有重要的电学性能，但由于其在390°C会发生相变，所以不能在390°C以上制备；
- W. J. Li等在200°C下，以 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OO})_2$ 和KI为先驱物，利用水热法成功地合成出 $\gamma$ -CuI晶体，并考察了乙醇的添加对晶体形貌的影响，亚稳态化合物如 $\text{Te}_2\text{Cl}$ 、 $\text{Te}_2\text{I}$ 和 $\beta$ -TeI也已用水热法制得。



### 3. 制备薄膜

水热法可以被用来制备薄膜

- 例如，W.D.Yang等人采用水热法在钛基片上生长了结晶性良好的 $\text{SrTiO}_3$ 多晶薄膜，系统地考察了 $\text{Sr}^{2+}$ 离子浓度pH反应温度及反应时间，基片表面处理等实验参数对所得薄膜性质的影响。
- S.W.Song等将金属钴片在  $\text{LiOH}$  水溶液中进行水热处理同时获得了  $\text{LiCoO}_2$ 薄膜和粉末。

## 4. 低温生长单晶

### 水热法最初被用于生长大单晶

如第一个工业化的 $\alpha$ -石英。在过去的几十年里，由于单晶材料在光学和电子学领域的应用日益增加，人们已经利用水热与溶剂热法成功地制备出各种组成的大单晶，如氧化锌、硫化锌、氧化铝等。

目前，大的三维块状晶体已远远不能满足高新技术对材料的要求，人工晶体不断向纤维化、纳米化发展。

## 5.3 水热与溶剂热合成工艺

- ❑ 水热与溶剂热合成的生产设备
- ❑ 水热与溶剂热反应的基本类型
- ❑ 水热与溶剂热合成的工艺参数及过程控制
- ❑ 水热与溶剂热合成存在的问题

# 水热与溶剂热合成的生产设备

- ✓ 高压釜是进行高温高压水热与溶剂热合成的基本设备，高压容器一般用特种不锈钢制成,釜内衬有化学惰性材料，如Pt、Au等贵金属和聚四氟乙烯等耐酸碱材料。
- ✓ 高压容器的类型根据实验需要来选择或特殊设计。
- ✓ 常见的有自紧式高压反应釜、外紧式高压反应釜、内压式高压反应釜等。
- ✓ 加热方式可采用釜外加热或釜内加热。

**如果温度压力不太高，方便实验过程的观察，也可部分采用或全部采用玻璃或石英设备。**

**根据不同实验的要求，也可设计外加压方式的外压釜，能在反应过程中提取液、固相研究反应过程的流动反应釜等。**

- ✓ 实验室常用于无机合成的简易水热反应釜实物图，釜体和釜盖用不锈钢制造，反应釜体积较小(<100 mL)也可直接在釜体和釜盖设计丝扣直接相连，以达到较好的密封性能。
- ✓ 内衬材料是聚四氟乙烯。
- ✓ 采用外加热方式，以烘箱或马弗炉为加热源。
- ✓ 由于使用聚四氟乙烯，使用温度应低于聚四氟乙烯的软化温度(250℃)。釜内压力由加热介质产生,可通过装添度在一定范围控制，室温开釜。





**水热反应釜**

**内衬：聚四氟乙烯**

**外衬：不锈钢**







- 商品化的带搅拌装置的高压高温反应釜，釜体和釜盖用Cr<sub>8</sub>Ni<sub>9</sub>Ti不锈钢制造。
- 6个合金钢螺栓连接釜体和釜盖，釜体和釜盖的密封采用无垫片与锥面线接触密封。
- 依靠较高的加工精度和光洁度，达到良好的密封效果。釜盖上设有压力表及爆破片等装置，可保证高压釜正常操作和安全运转。
- 测温用的铂电阻伸入釜腔内测温，另一端接反应釜控制仪，以数字显示釜内温度。

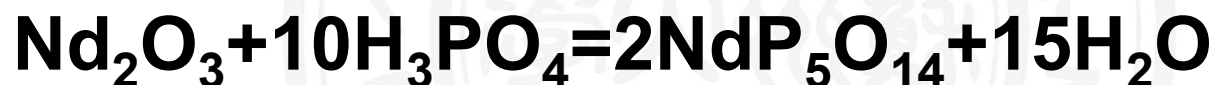


- **按密封方式分类：**自紧式高压釜、外紧式高压釜；
- **按密封的机械结构分类：**法兰盘式、内螺塞式、大螺帽式、杠杆压机式；
- **按压强产生方式分类：**内压釜（靠釜内介质加温形成压强、根据介质填充度可计算其压强）、外压釜（压强由釜外加入并控制）
- **按设计人名分类：**如Morey釜，Smith釜，Tuttle釜（也叫冷封试管高压釜），Barnes摇动反应器等；

- **按加热方式分类：**外热高压釜（在釜体外部加热），内热高压釜（在釜体内部安装加热电炉）；
- **按实验体系分类：**高压釜（用于封闭体系的实验），流动反应器和扩散反应器（用于开放系统的实验，能在高温高压下使溶液缓慢地连续通过反应器，可随时提取反应液）。

# 水热与溶剂热反应的基本类型

(1) **合成反应** 通过数种组分在水热条件下直接化合或经中间态发生化合反应。利用此类反应可合成各种多晶或单晶材料。例如：



(2) **热处理反应** 利用水热条件处理一般晶体而得到具有特定性晶体的反应。

(3) **转晶反应** 利用水热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的反应。

(4) **离子交换反应** 沸石阳离子交换；硬水的软化、长石中的离子交换；高岭石、白云母、温石棉的 $\text{OH}^-$ 交换为 $\text{F}^-$ 。

(5) **单晶培育** 在高温高压水热条件下，从籽晶培养大单晶。

(6) **脱水反应** 在一定温度和压力下脱水结晶的反应。

(7) **分解反应** 在水热条件下分解化合物得到结晶的反应。



(8) **提取反应** 在水热条件下从化合物（或矿物）中提取金属的反应。

(9) **氧化反应** 金属和高温高压的纯水、水溶液得到新氧化物、配合物、金属有机化合物的反应。超临界有机物种的全氧化反应。

(10) **沉淀反应** 水热条件下生成沉淀得到新化合物的反应。

(11) **晶化反应** 在水热条件下，使溶胶、凝胶等非晶态物质晶化的反应。

(12) **水解反应** 在水热条件下，进行加水分解的反应。例如：醇盐水解等。

- (13) **烧结反应** 在水热条件下，实现烧结的反应。例如：制备含有 $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等挥发性物质的陶瓷材料
- (14) **反应烧结** 在水热条件下同时进行化学反应和烧结反应。
- (15) **水热热压反应** 在水热热压条件下，材料固化与复合材料的生成反应。例如放射性废料处理、特殊材料的固化成型、特种复合材料的制备。





- ✓ 水热反应按反应温度进行分类，则可分为**亚临界和超临界合成反应**。
- ✓ 如多数沸石分子筛晶体的水热合成即为典型的亚临界合成反应。这类亚临界反应温度范围是在100 ~ 240°C之间适于工业或实验室操作。
- ✓ 高温高压水热合成实验温度已高达1000°C，压强高达0.3GPa。它利用作为反应介质的**水在超临界状态下的性质和反应物质在高温高压水热条件下的特殊性质进行合成反应**。

- ✓ 高温高压水热合成，开始是制备无机物的单晶，通过这种方法得到了许多无机物的单晶。
- ✓ 值得指出的是，有的单晶是无法用其它晶体制备方法得到的。例如， $\text{CrO}_2$ 的水热合成是一明显的实例。
- ✓ 随着研究工作的深入，水热合成方法也开始用于广泛的非线性光学材料；此外，声光晶体铝酸锌锂，激光晶体和多功能的 $\text{LiNbO}_3$ 和 $\text{LiTaO}_3$ 等都能通过这种方法来制备。

# 水热与溶剂热合成的工艺参数及过程控制

## ➤ 合成程序

### ➤ 选择反应物料

### ➤ 确定合成物料的配方

### ➤ 配料序摸索及混料搅拌

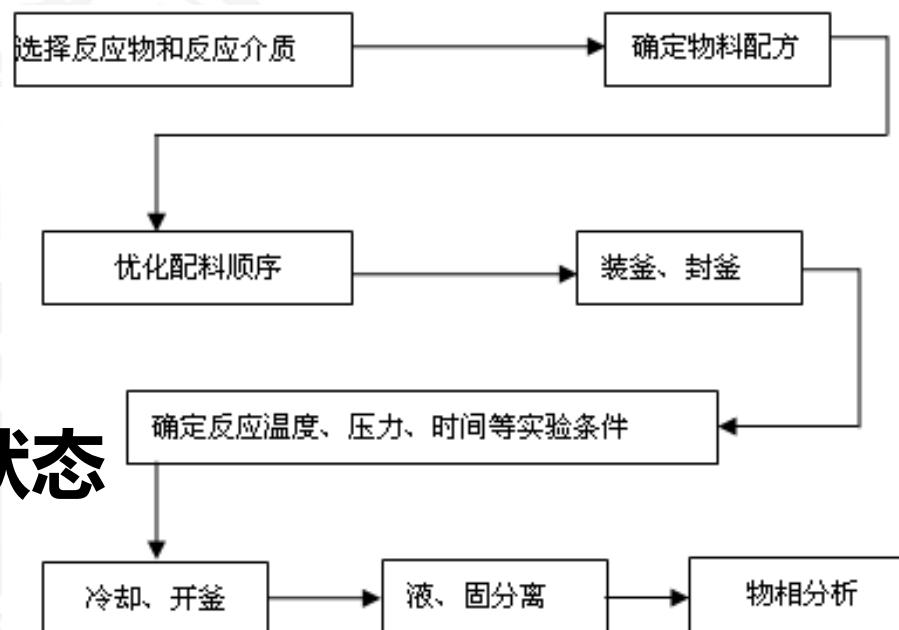
### ➤ 装釜封釜

### ➤ 确定反应温度、时间与状态

### ➤ 取釜冷却

### ➤ 开釜取样

### ➤ 过滤干燥



# 1. 前驱物选择

水热反应所用前驱物必须满足**有利于水热合成、尽量减少杂质的污染和保证化学计量比等要求**。水热法制备陶瓷粉体时所选用的前驱物主要有：

- 可溶性金属盐溶液
- 固体粉末，即制备多元氧化物粉体时，可直接选用相应的金属氧化物和氢氧化物固体粉末作为前驱物
- 胶体，即制备金属氧化物粉体时，在相应的金属可溶性盐溶液中加入过量的碱得到氢氧化物胶体，经反复洗涤除去阴离子后作为前驱物
- 胶体和固体粉末混合物

- ❑ 前驱物的选择关系到最终粉体的质量以及制备工艺的复杂程度，影响到粉体晶粒的合成机制。
- ❑ 水热法制备粉体所选的前驱物与最终产物在水热溶液中应有一定的溶解度差，以推动反应向粉体生成的方向进行；
- ❑ 前驱物不与衬底反应，且前驱物所引入的其它元素及杂质，不参与反应或仍停留在水热溶液中，而不进入粉体成分，以保证粉体的纯度，
- ❑ 另外，还应考虑制备工艺因素。



## 2. 水热与溶剂热合成的介质选择

- 溶剂不仅为反应提供一个反应场所，而且使反应物溶解或部分溶解，生成溶剂化物（溶解了的溶质受某一数目溶剂分子包围，由溶质与溶剂之间的相互作用形成一个基团），这个溶剂化过程会影响反应速率。
- 在合成体系中影响反应物活性物种在液相中的浓度，解离程度，以及聚合态分布等，从而改变反应过程。



- 溶剂的选择更是至关重要的，溶剂种类繁多，反应溶剂的溶剂化性质的最主要参数为溶剂极性，其定义为所有与溶剂-溶质相互作用有关的分子性质的总和（如：库仑力、诱导力、色散力、氢键、和电荷迁移力等）。
- 同时溶剂的一些物理性质，在很大的程度上决定它的适合范围。这些性质主要有熔点、沸点、熔化热、汽化热，介电常数和粘度等。
- 溶剂的作用应使反应物充分接触，这就要求参加反应的物质必须充分溶解在溶剂里而形成一个均相的溶液，但是本课题研究的是物质在中温，密闭高压条件下溶液中的化学反应行为与规律，所以对反应物的溶解性放宽要求，部分溶解即可。

怎样选择溶剂，遵循以下原理：

**(1) 相似相容原理**

**(2) 溶剂化能和Born方程式**

# (1) 相似相容原理

**“溶质分子若与溶剂分子的组成结构、物理性质及化学性质相近则其溶解度大”。**

- **对于两种液体来说具有相似结构，因而分子间力的类型和大小也差不多，相同的液体可按任何比例彼此相溶。**
- **对于固体溶于液体来说，在指定的温度下低熔点的固体将比具有类似结构的高熔点固体更易溶解。**

## (2) 溶剂化能和Born方程式

- 当溶解于溶剂的溶质以离子状态存在时，即对于离子晶体来说，**必须克服离子晶格中的正负离子间的作用力，对于共价化合物来说，则必须使共价键发生异裂作用。**
- 这两种作用都必须消耗很大的能量，因此溶质和溶剂的作用必须很大才能使溶质溶解于溶剂，这种溶质和溶剂的相互作用就是溶剂化能。

Born方程式:

$$\Delta G = \frac{-Z^2 e^2}{Zr_1 \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)}$$

其中 $\Delta G$ 表示一个离子从真空迁移到溶剂中自由能的改变，即溶剂化能。方程中假定 $r_1$ 为离子结晶学半径，带 $Ze$ 电荷的离子刚性小球，溶剂的相对介电常数 $\epsilon_r$ 不因离子电场而改变。

- 由Born可知，离子半径越小，溶剂化能越大。因此，具有小半径阳离子盐（特别当阴离子半径较大时），可溶于介电常数较小的溶剂。
- 一般介电常数大的溶剂，对于离子化合物说是较好的溶剂。然而，某些介电常数较小的溶剂，也能溶解离子化合物，这说明不能把介电常数看成是估计溶解度的唯一因素。



- **Born仅从溶质离子与溶剂静电作用来考虑溶质与溶剂的作用是不够的，还必须考虑一些其他的作用。**
- **主要有以下几个方面：离子与溶剂分子偶极的相互作用，溶剂分子的偶极越大，相互作用越强。**
- **碱金属离子的这一作用尤为显著，所以碱金属盐易溶于极性较强的溶剂；**
- **键合作用，溶剂分子具有强极性氢原子（如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HF}$ 等）时，这一作用更明显，主要是与溶质阴离子发生氢键合作用，配位作用。**

- 一种溶剂分子与金属离子，尤其是过渡金属离子发生的配位作用，如采用乙二胺作溶剂时，即和金属 $\text{Cd}^{2+}$ 发生配位作用，形成配位化合物。
- 另一种是溶质阴离子向溶剂分子提供电子对而发生配位作用。
- 综合，形成离子溶液溶剂，除了要求介电常数大，分子极性  
强之外，最好还要求既能与阳离子或能与阴离子发生以上所  
述的任何一种作用。

**如果一个反应在某种溶剂中是一个猛烈反应，改变溶剂，只要选择得合适就可以使此反应的速度得到控制。**

- **要制备卤素单体，就不能用水作为溶剂，反应只能在熔融盐中顺利进行。**
- **一些反应将涉及到反应物的水解问题同样也不能用水作为溶剂。**

# 在高温高压水热体系中，水的性质将产生 下列变化：

- ✓ 蒸气压变高
- ✓ 密度变低
- ✓ 表面张力变低
- ✓ 粘度变低
- ✓ 离子积变高
- ✓ 热扩散系数变高

- 因此以水为介质，在密闭加压条件下加热到沸点以上时，离子反应的速率自然会增大，即按Arrhenius方程式：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

- 反应速率常数k随温度的增加呈指数函数。因此，在加压高温水热反应条件下，即使是在常温下不溶于水的物质，也能诱发离子反应或促进反应。**水热反应加剧的主要原因是水的电离常数随水热反应温度的上升而增加。**

# 水在100 ~ 374.15℃温度范围内，温度与压强的关系

表 2.2 水的温度与饱和蒸气压的关系

温度 (°C)	100	150	200	250	300	350	374.15
压强 (Mpa)	0.101	0.476	1.555	3.977	8.593	16.535	22.120



## 在高温高压下水的作用可归纳如下：

- 有时作为化学组分起化学反应；
- 反应和重排的促进剂；
- 起压力传递介质的作用；
- 起溶剂作用；
- 起低熔点物质的作用；
- 提高物质的溶解度；
- 有时与容器反应。

- ✓ 根据溶剂性质对溶剂进行分类有许多方式，如根据**宏观和微观分子常数以及经验溶剂极性参数**（如相对分子质量，密度，冰点，沸点，分子体积，蒸发热，介电常数，偶极矩，溶剂极性等）分。
- ✓ 反应溶剂的溶剂化性质的最主要参数为**溶剂极性**，其定义为所有与溶剂—溶质相互作用有关的分子性质的总和如库仑力，诱导力，色散力，氢键和电荷迁移力。
- ✓ 有机溶剂的物理和化学性质对非氧化物单晶的形成、形貌及尺寸有重要影响。

### 3. 水热与溶剂热合成反应影响因素

水热反应在密闭容器中进行，其最终反应结果受到如下主要因素的影响：

**(1) 温度** 水热反应温度能够影响化学反应过程中的物质活性，影响生成物的种类。反应温度还影响生成物的晶粒粒度，实验结果表明当反应时间一定时，**水热反应温度越高，晶粒平均粒度越大，粒度分布范围越宽**。在温差和其他物理、化学条件恒定的情况下，晶体生长速率一般随着温度的提高而加快。

**(2) 压强** 在水热实验中，压强不仅是选择反应设备的标准，而且还会影响反应物的溶解度和溶液的值，从而影响反应速率以及产物的形貌和粒径。在一定温度和溶剂浓度条件下，高压釜内的压强高低取决于填充度的大小。**填充度越大，压强就越大。**人们往往通过调节填充度的大小来控制压强。

**(3) pH值酸碱度在晶体生长、材料合成与制备以及工业处理等过程中扮演极为重要的角色，它会影响过饱和度、动力学、形态、颗粒大小等。改变溶液的值，不但可以影响溶质的溶解度，影响晶体的生长速率，更重要的是改变了溶液中生长基元的结构，并最终决定晶体的结构、形状、大小和开始结晶的温度。**

**(4) 反应时间 晶粒粒度会随着水热反应时间的延长而逐渐增大。**

**(5) 杂质水热反应中，杂质可改善物质的性能。在生长晶体时以适当比例掺入特定的杂质可以改变生成晶体的结构和颜色，以获得具有某种特殊性能的晶体材料。杂质不仅能改变晶体的结构和颜色，还会影响晶体的形貌。**



# 水热与溶剂热合成存在的问题

## □ 反应存在安全性问题及机理问题

□ 水热条件下的晶体生长或材料合成需要能够在高压下容纳高腐蚀性溶剂的反应器，需要能被规范操作以及在极端温度压强条件下可靠的设备。

**□ 由于反应条件的特殊性，致使水热反应相比较其他反应体系而言具有如下缺点：**

- 无法观察晶体生长和材料合成的过程，不直观。**
- 设备要求高耐高温高压的钢材，耐腐蚀的内衬、技术难度大温压控制严格、成本高。**
- 安全性差，加热时密闭反应釜中流体体积膨胀，能够产生极大的压强，存在极大的安全隐患。**

## (2) 水热反应的反应机理还有待分析

- 晶体生长机理的理论体系在某些晶体生长实践中得到了应用，起到了一定的指导作用。
- 但是，迄今为止，几乎所有的理论或模型都没有完整给出晶体结构、缺陷、生长形态与生长条件四者之间的关系，因此与制备晶体技术研究有较大的距离，在实际应用中存在很大的局限性。

- 要弄清**晶体结构、缺陷、生长形态与生长条件**四者之间关系，
- 水热反应在介质中进行，那么介质的状况就一定会对晶体的生长有着重要的影响，介质的离子浓度直接影响前驱物的溶解度，从而影响反应速率，引起晶体形貌的改变另一方面由于溶液的离子浓度变化使得值发生改变，而反应时的值难以测定。

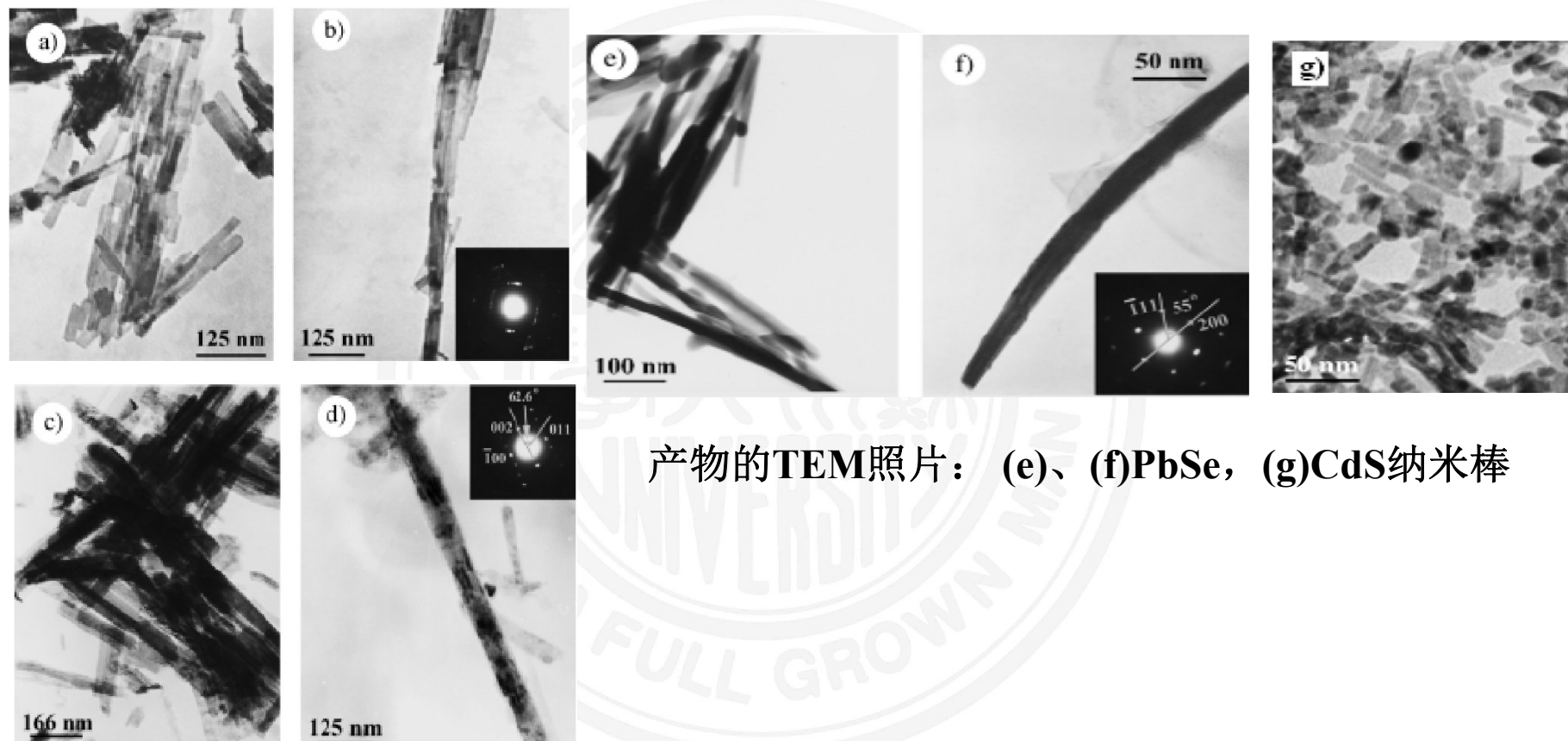
- **水热合成研究特点之一是由于研究体系一般处于非理想非平衡状态，因此应用非平衡热力学研究合成化学问题。**
- **在高温高压下，水处于临界或超临界状态，反应活性提高。物质在水中的物性和化学反应性能均有很大的变化，因此水热反应大大异于常态。**
- **一系列中、高温高压水热反应的开拓及其在此基础上开发出来的溶剂热合成，已成为目前无机功能材料、特种组成与结构的无机化合物以及凝聚态材料**

# 溶剂热法合成应用

## CdSe、ZnSe合成

FUNSOM

功能纳米与软物质研究院  
Institute of Functional Nano & Soft Materials



产物的TEM照片:

(a)、(b)CdSe, (c)、(d)ZnSe

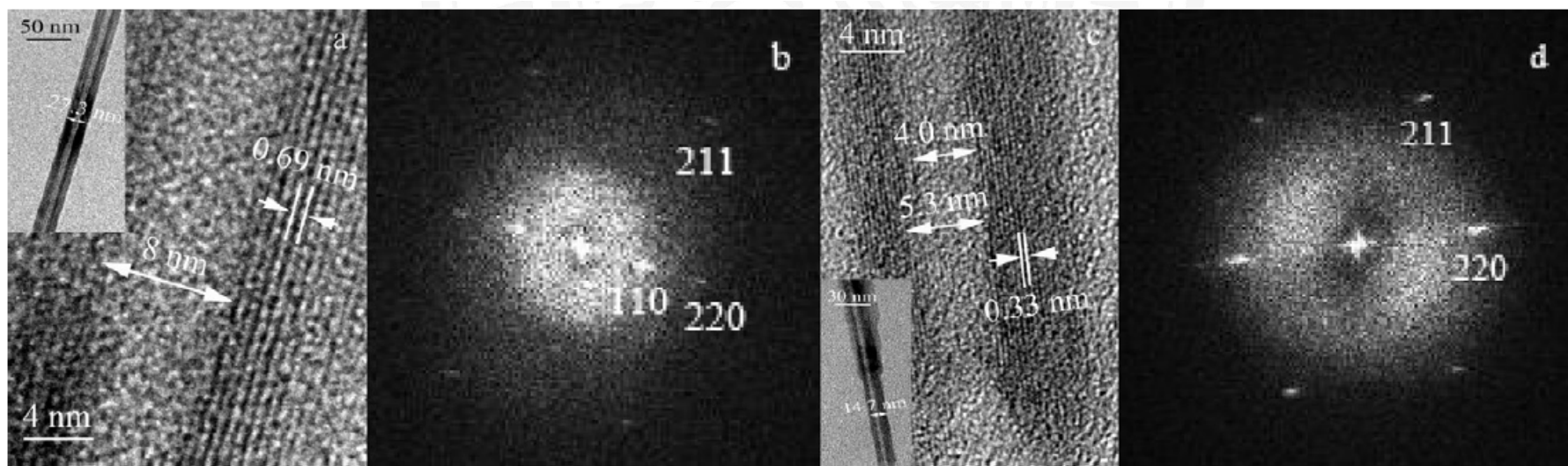
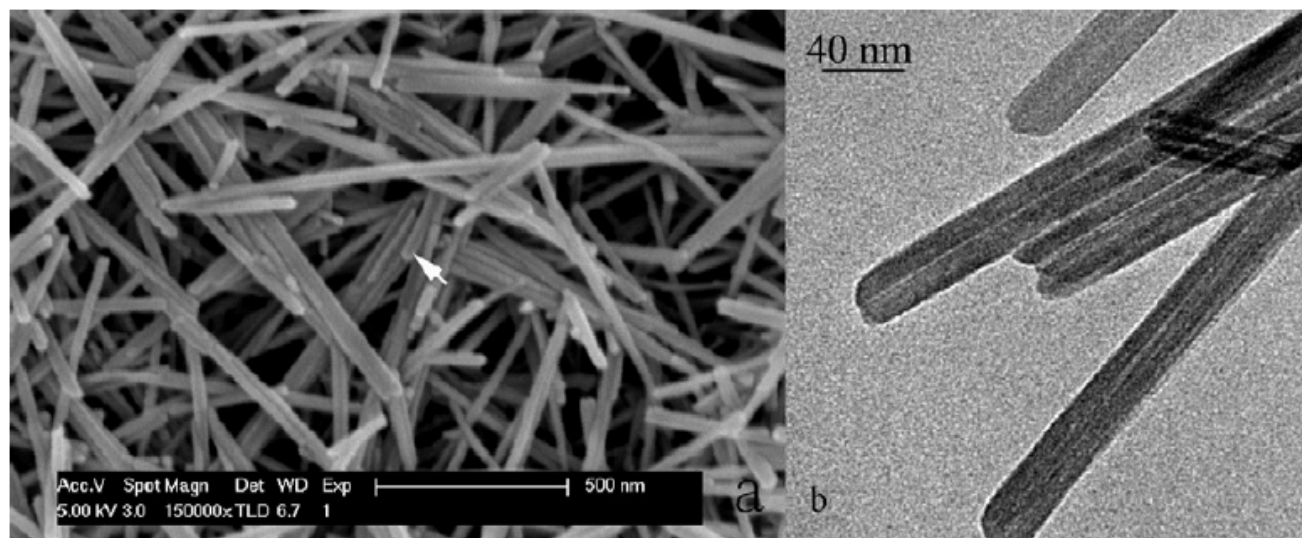
Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41, 4697-4700.



# 水热合成 $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>纳米管

FUNSOM

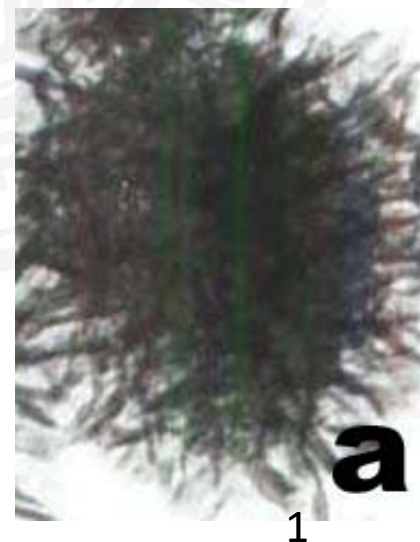
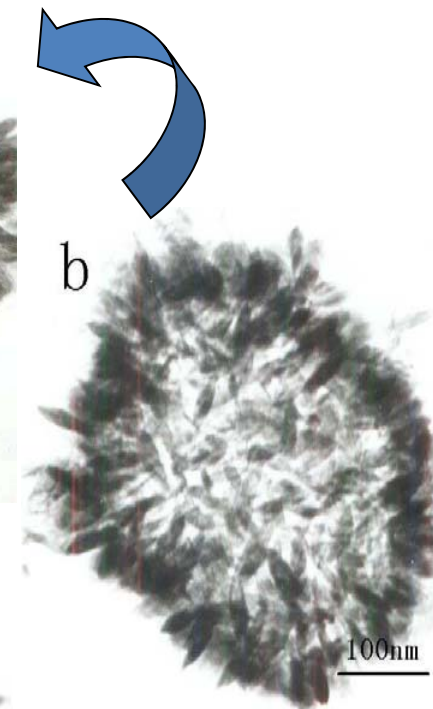
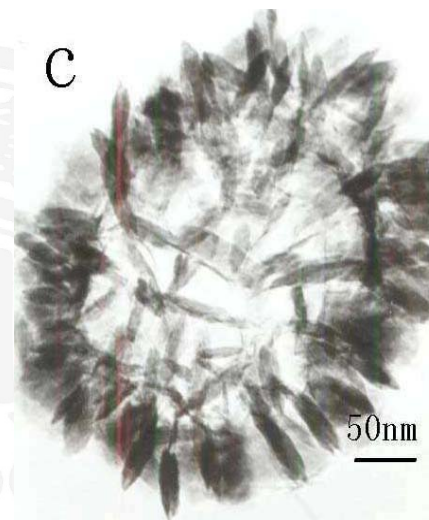
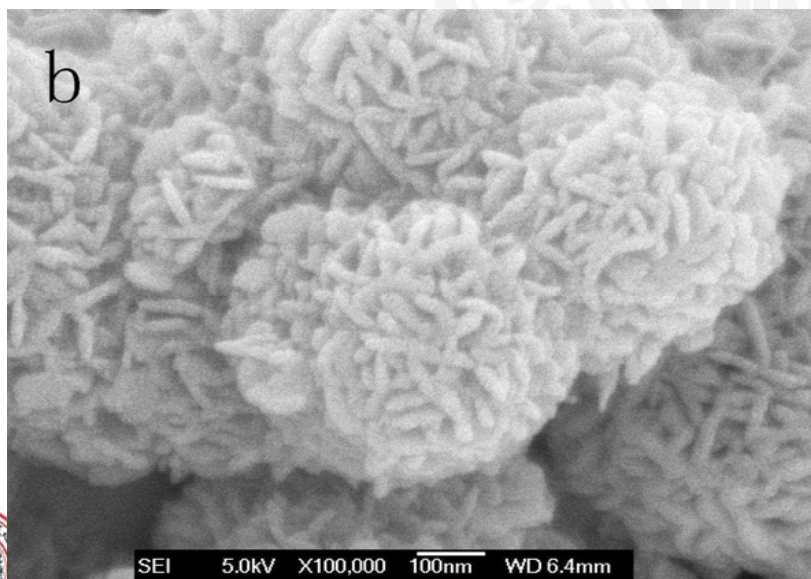
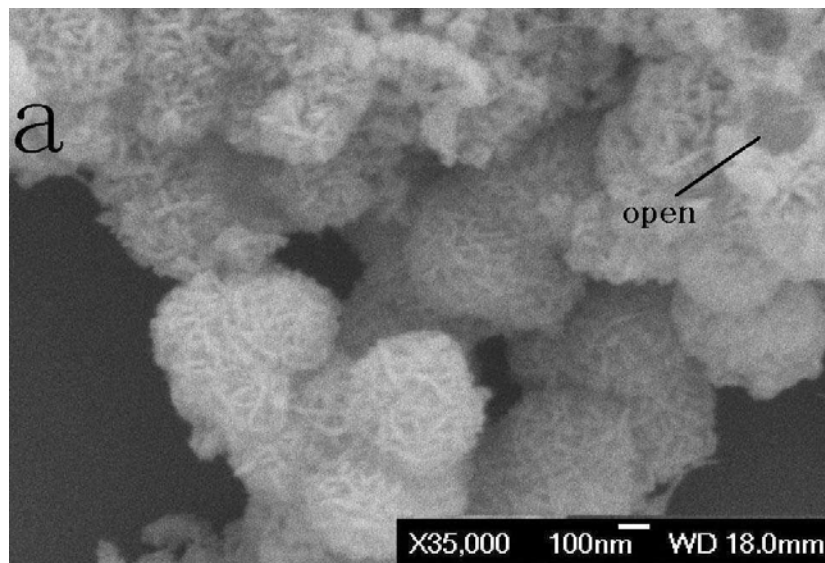
功能纳米与软物质研究院  
Institute of Functional Nano & Soft Materials



# 水热合成空心球结构 $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>

FUNSOM

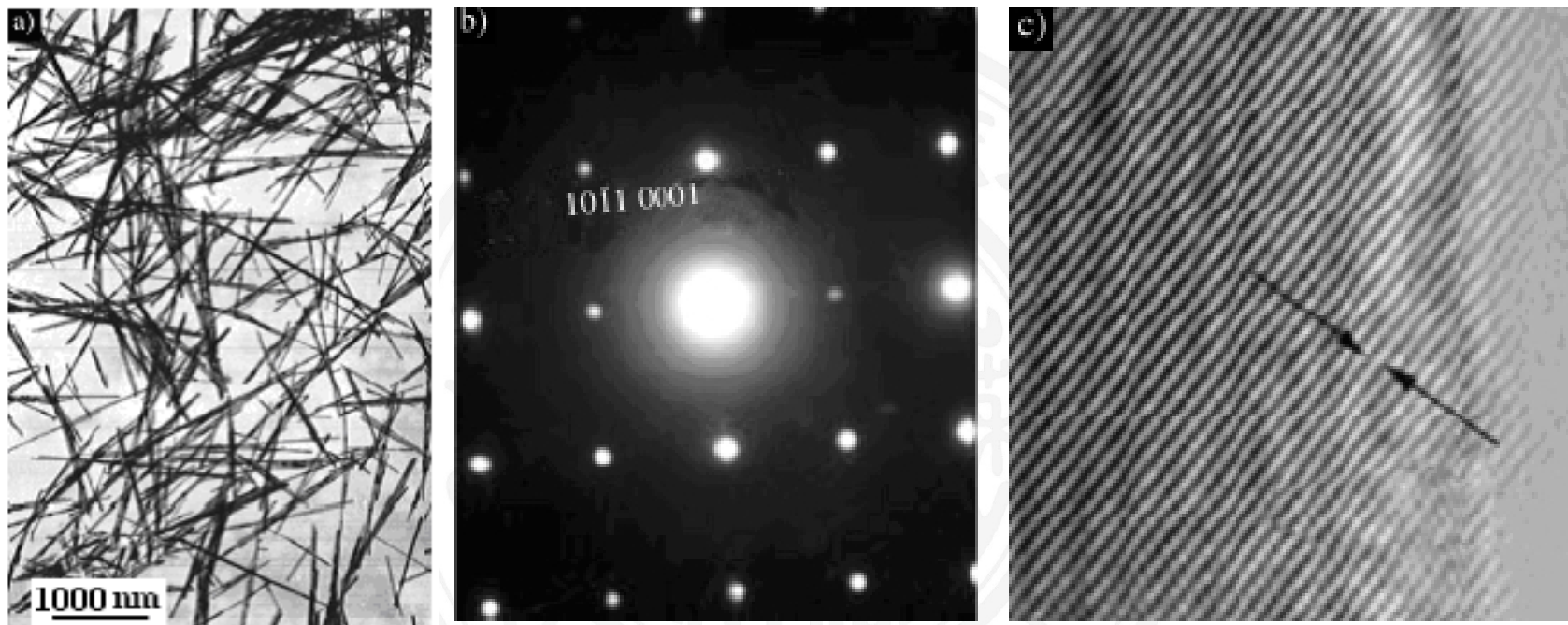
功能纳米与软物质研究院  
Institute of Functional Nano & Soft Materials



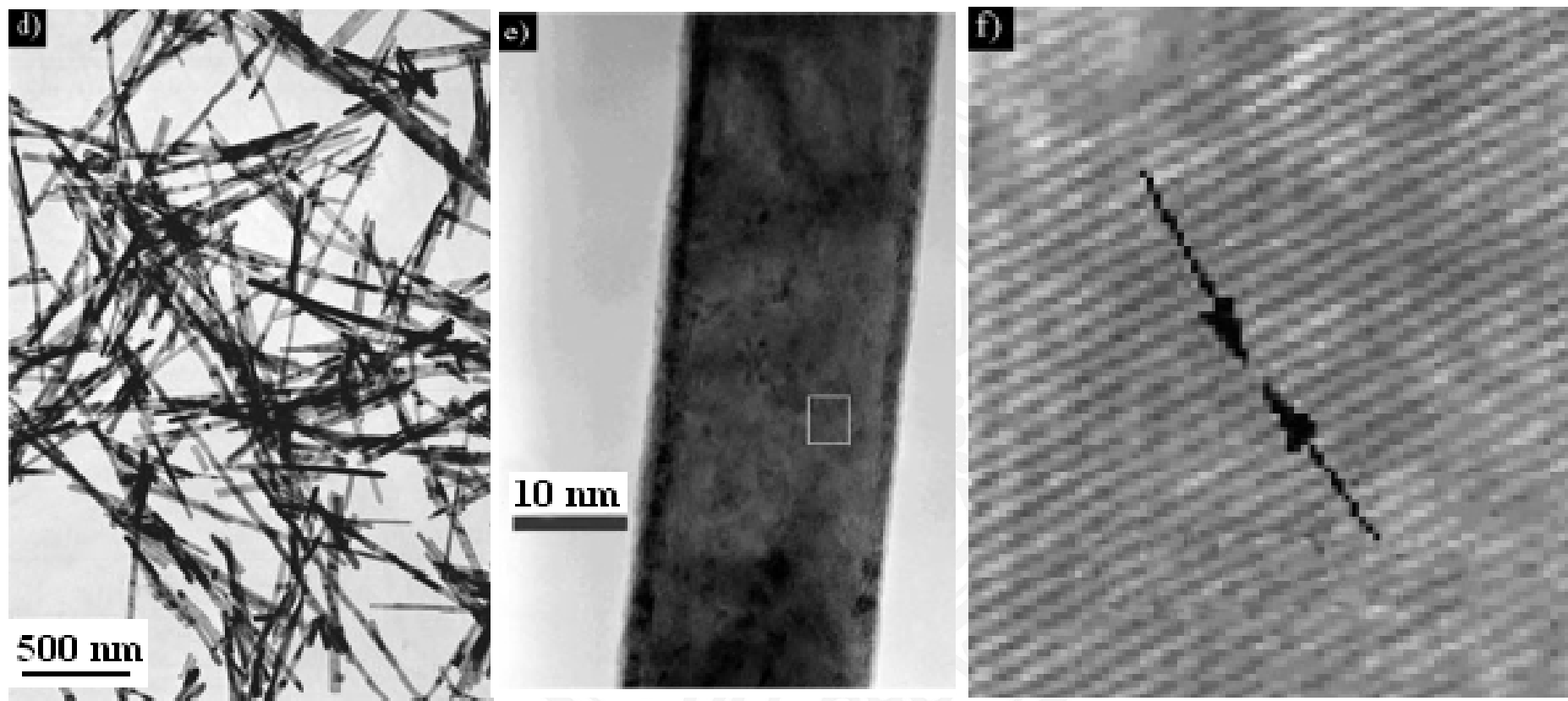
Soochow  
University



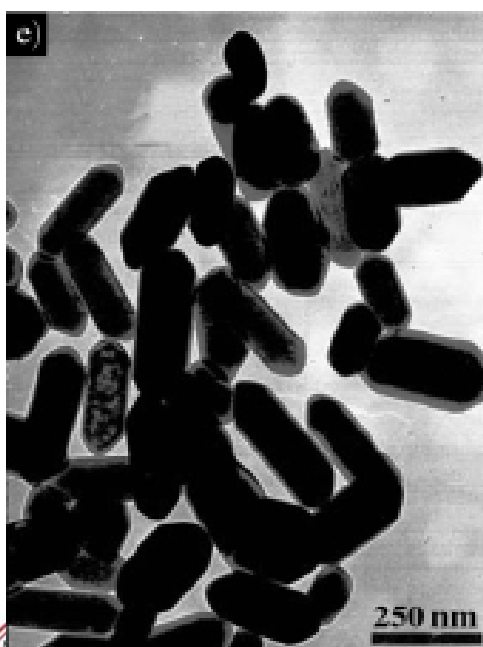
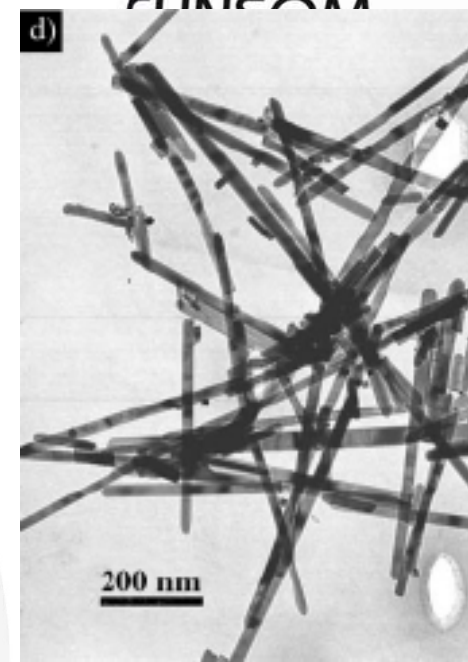
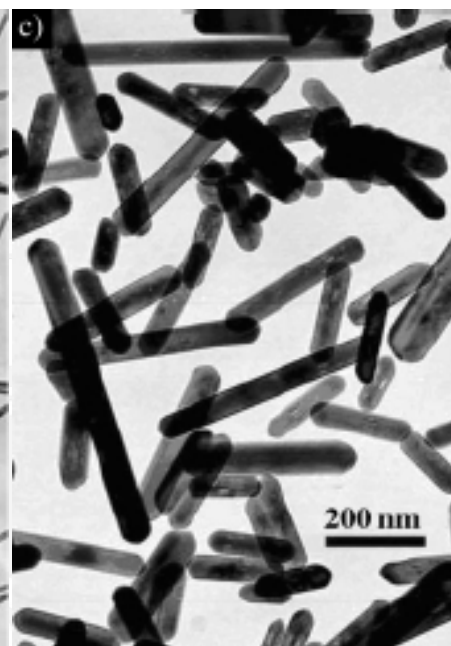
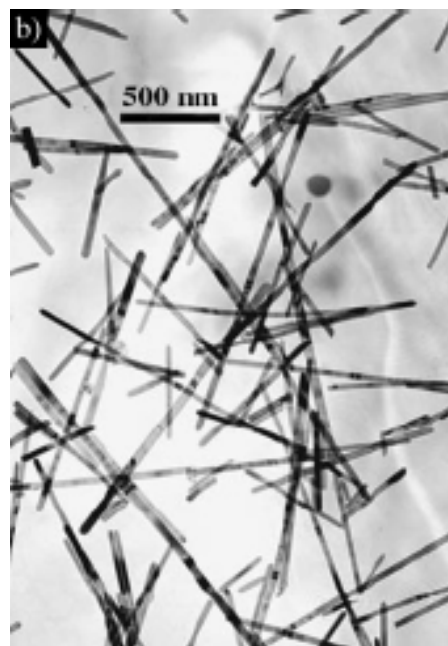
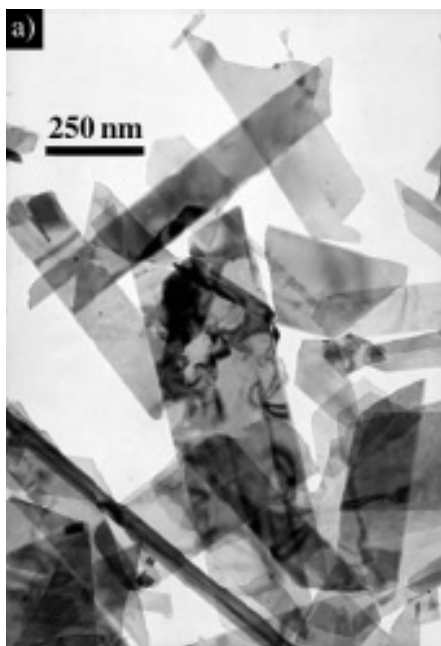
# 纳米棒或线的水热、溶剂热合成



稀土氢氧化物纳米线的(HR)TEM照片：(a→c)  $\text{La}(\text{OH})_3$



稀土氢氧化物纳米线的(HR)TEM照片： (d→f)  $\text{Pr(OH)}_3$



不同碱度下所得稀土氢氧化物纳米晶的TEM照片：(a)  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  纳米片 ( $\text{pH} = 6-7$ ), (b)  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  纳米线 ( $\text{pH} = 9-10$ ), (c)  $\text{Sc}(\text{OH})_3$  纳米棒 ( $\text{KOH}$ ,  $5\text{mol/L}$ ); (d)  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  纳米线 ( $\text{pH} = 7$ ), (e)  $\text{Gd}(\text{OH})_3$  纳米棒 ( $\text{KOH}$ ,  $5\text{mol/L}$ )

Chem. Eur. J. 2005, 11, 2183-2195.



在溶剂热合成制备低维纳米材料时，常用的有机溶剂是乙二胺。因为乙二胺是一个二齿配体，它能与金属离子形成稳定的螯合配离子，在纳米材料的合成中除起溶剂作用外，还起着控制产物形貌的模板剂作用，而螯合配离子的形成被认为是获得低维纳米材料的重要原因。但上述观点并没有得到实验的证实。

为了探究乙二胺在低维纳米材料合成中的作用，J. Yang等采用正丁胺为溶剂，从一个侧面证明了形成稳定的螯合配离子并不是获得低维纳米材料的唯一原因。



# 谢谢大家

