

3.7 水热法和溶剂热法

刘敏

材料科学与工程系

地址：合肥微尺度物质科学国家实验室（畴）#15-001

Email: liumin1106@ustc.edu.cn

Tel: 0551-63607330

一、定义

1) 水热合成方法的概念

- ▶ 水热合成化学是研究物质在高温和密闭或高压条件下溶液中的化学行为与规律的化学分支
- ▶ 水热合成是指在一定温度(100–1000℃)和压强(1–100 MPa)条件下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。

水热法有严重的局限性，最明显的一个缺点就是，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了。正是在这种背景下，溶剂热技术就应运而生。

一、定义

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。

(二) 水在高温高压下的物理化学性质

(1) 离子积

水的电离： $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$\text{C}(\text{H}^+) \cdot \text{C}(\text{OH}^-) = \text{K}(\text{W})$, 其中 $\text{K}(\text{W})$ 称作水的离子积常数。

温度 / 度	压力	Kw
25	0.1MPa	10^{-14}
100	0.1MPa	10^{-12}
1000	1GPa	$10^{-7.85}$
1000	15-20GPa	完全解离

水的离子积随**P**和**T**的增加迅速增大，当压力1000℃，15-20GPa条件下，此时水完全解离成 H_3O^+ 和 OH^- ，几乎类同于熔融盐。

导致水热反应加剧的主要原因，是在水热条件下水的电离常数随温度的提升而大幅度增加。

（二）水在高温高压下的物理化学性质

2. 粘度和表面张力

水的粘度和表面张力随温度升高而下降。

例如在300-500℃时，水热溶液的粘度约为 $9-14 \times 10^{-5} \text{Pa.s}$,较常温常压下水溶液的粘度低约两个数量级。

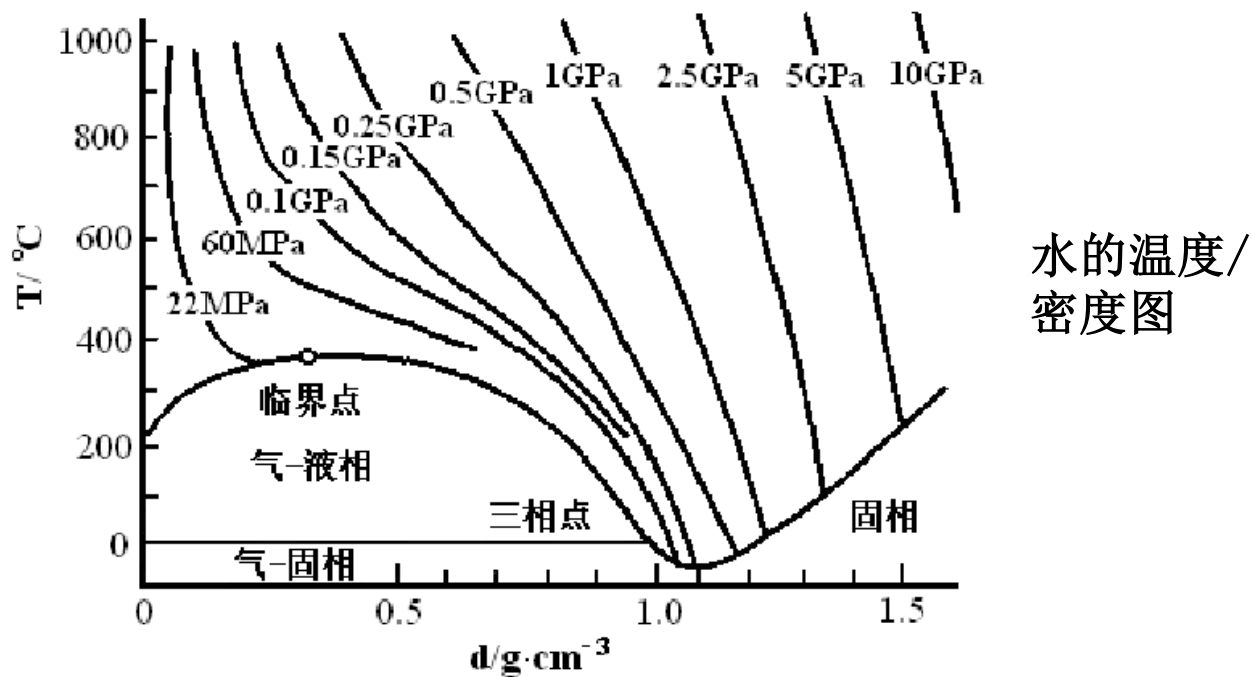
使溶液中的分子和离子的活动性大为增加，在水热溶液中存在着十分有效地扩散，从而使得水热晶体生长较其他水溶液晶体生长具有更快的生长速率。

3. 热扩散系数

水热条件下水的热扩散系数比其在常温常压下有较大的增加，这使得水热溶液比常温常压下的水溶液具有更大的对流驱动力。

(二) 水在高温高压下的物理化学性质

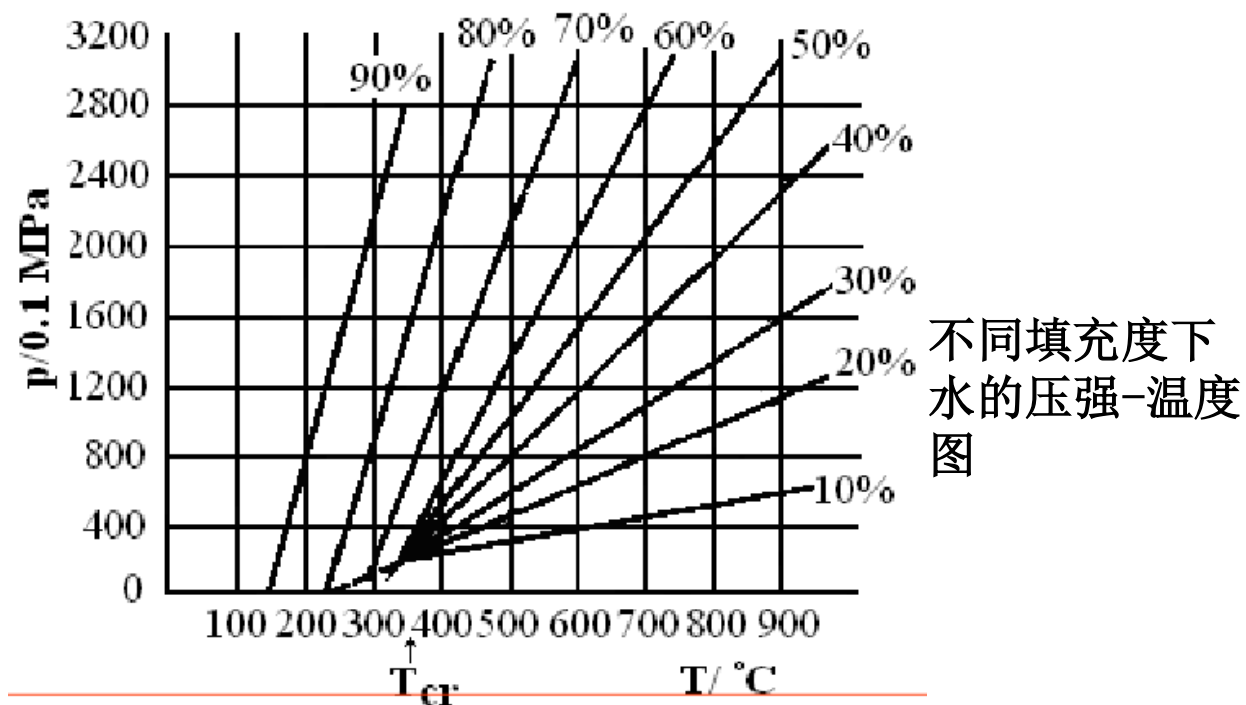
4. 密度



随温度的增加，密度逐渐降低。粘度、介电常数与各种材料的溶解度等性质都随密度的增加而增加，而扩散系数则随密度的增加而减小。

（二）水在高温高压下的物理化学性质

5. 蒸汽压



无论哪种填充度，温度升高，水热溶剂热体系内的压力都会增加。

(三) 适用范围

低温生长单晶

制备薄膜

制备超细（纳米）粉末

合成新材料、新结构和亚稳相



(三) 适用范围

水热条件下的单晶生长

材料	温度/℃	压强/Gpa	矿化剂
Al₂O₃	450	0.2	Na₂CO₃
Al₂O₃	500	0.4	K₂CO₃
ZrO₂	600~650	0.17	KF
TiO₂	600	0.2	NH₄F
GeO₂	500	0.4	
CdS	500	0.13	

四、水热法和溶剂热法优缺点

水热合成优点：

1. 水热合成纳米材料的纯度高、晶粒发育好、团聚程度轻、粒度分布窄
2. 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。
3. 可以制备单晶、薄膜和不同形貌的纳米颗粒、新材料、新结构和亚稳相

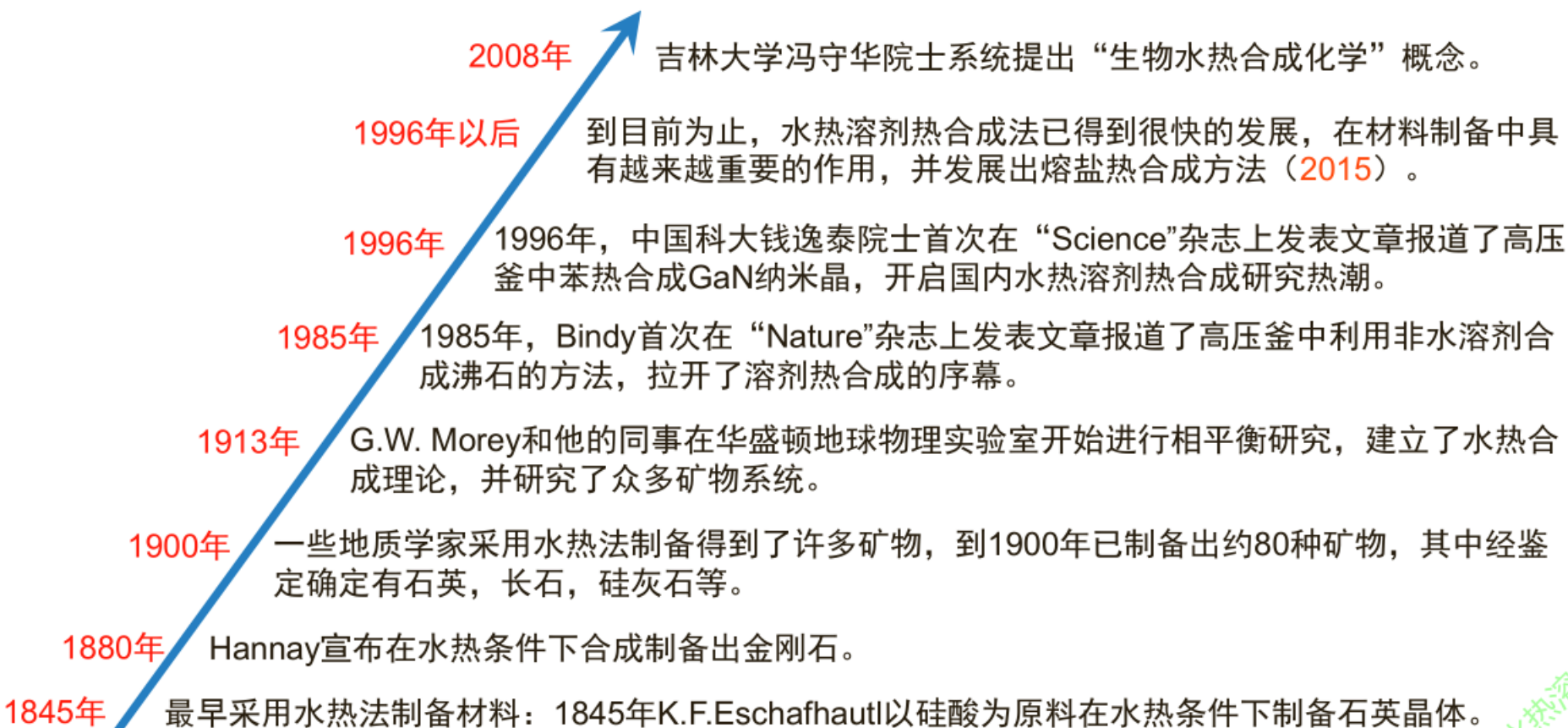
由于反应条件的特殊性，致使水热反应相比较其他反应体系而言具有如下缺点：

- a. 无法观察晶体生长和材料合成的过程，不直观。
- b. 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。
- c. 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。
- d. 不太适合批量化生产

四、水热法和溶剂热法优缺点

f.水热反应的反应机理还有待分析。目前，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。

五、水热/溶剂热法历史

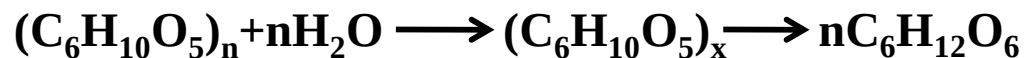


水热溶剂热



为什么高压锅煮饭、炖肉时间短、效率高？

煮饭主要发生的变化？ 淀粉加热水解



中间产物：糊精

煮饭就是淀粉水解形成短链糊精和葡萄糖等的一个反应过程。

炖肉发生的变化？

以蛋白质为例，高温下首先破坏蛋白质的二级结构，如二硫键和氢键，时间久了肽键也会断裂，经过高温后肉变得易消化和吸收。

六、 水热与溶剂热合成的原理

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

六、水热与溶剂热合成的原理

① “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。

六、 水热与溶剂热合成的原理

② “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。

六、 水热与溶剂热合成的原理

③ “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。

七、常用设备

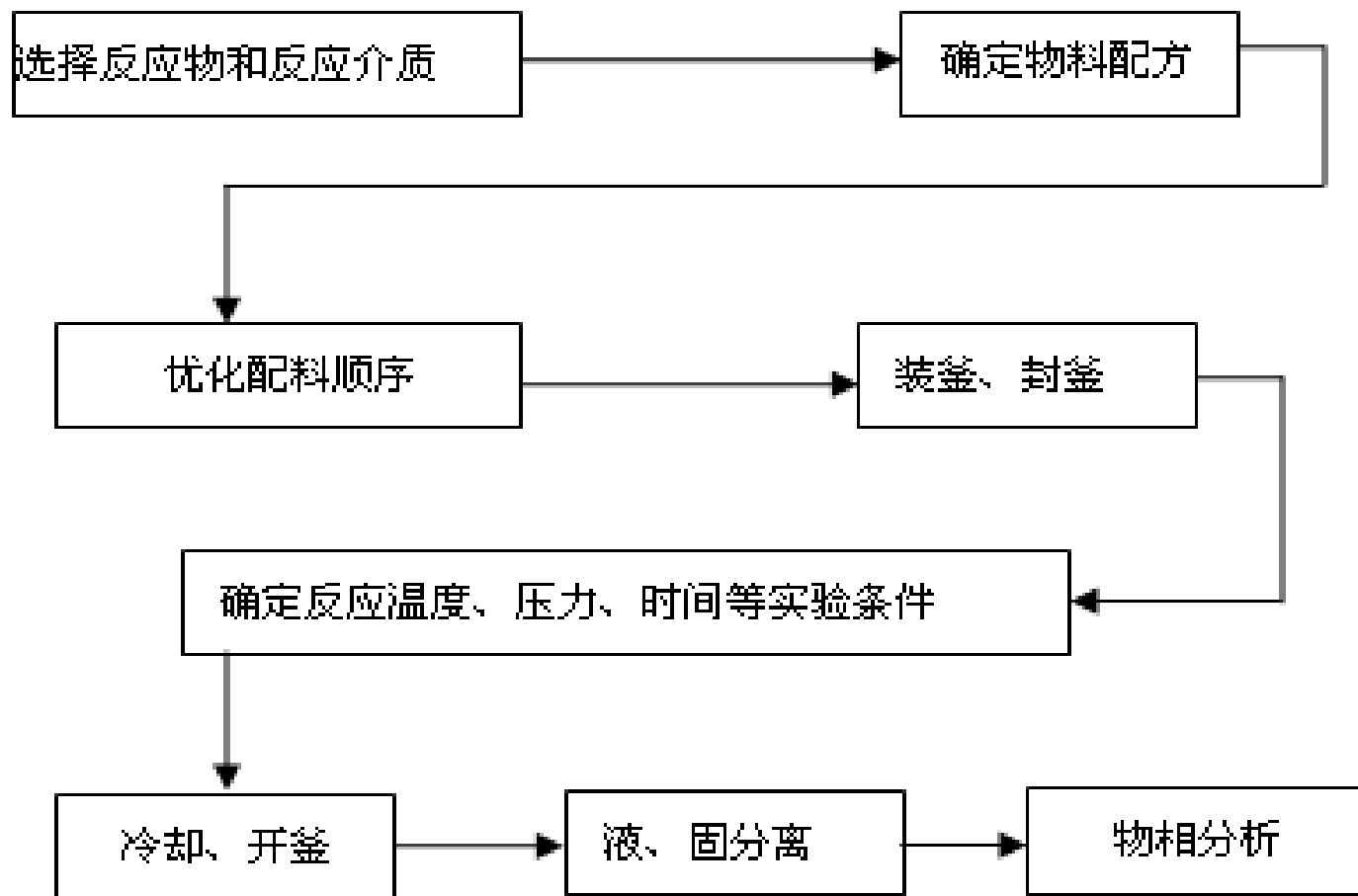


如图是国内实验室常用于无机合成的简易水热反应釜实物图，釜体和釜盖用不锈钢制造，反应釜体积较小(<100 mL)也可直接在釜体和釜盖设计丝扣,直接相连，以达到较好的密封性能。内衬材料是聚四氟乙烯。采用外加热方式,以烘箱或马弗炉为加热源。由于使用聚四氟乙烯，使用温度应低于聚四氟乙烯的软化温度(250℃)。釜内压力由加热介质产生,可通过装填度在一定范围控制，室温开釜



商品化的带搅拌高压高温反应釜装置图

八、水热与溶剂热合成的一般工艺



九、 水热与溶剂热合成反应影响因素

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。影响水热反应的因素有1)温度；2)压力；3)保温时间；及4)溶液组分和浓度；5) pH 值；6)有无矿化剂和矿化剂种类；7)反应物浓度；8)添加剂。所有这些因素都将影响最终产物的大小、形貌、物相等性质。

(a) 温度和反应物浓度

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：

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

(a) 温度和反应物浓度

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：

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

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。

(a) 温度和反应物浓度

- 通常升温引起的晶体生长速度变化要比成核速度变化大得多。因此，高温下易得到大晶体。此外**温度也会影响晶体的形貌，因为不同的生长面有不同的活化能，温度对其影响不一样。**
- 与其它影响因素相比，通常水量的变化对合成影响不大，稀释降低晶化速度，生长快于成核，**有利于大晶体生成。但对沸石合成来说， $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ 变化过大时(几十倍甚至几百倍)会影响各种物种在溶液中的聚合态和浓度，从而影响反应速度和产物结构，甚至影响晶化机理。**

(4) 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

(6) 前驱物选择

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。

(c) 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。

(c) 水热与溶剂热合成的介质选择

溶剂的选择是至关重要的，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。

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，例如要制备卤素单体，就不能用水作为溶剂，反应只能在熔融盐中顺利进行。再如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。

(c)水热与溶剂热合成的介质选择

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

表 2.2 水的温度与饱和蒸气压的关系

温度 (℃)	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

(d) 矿化剂

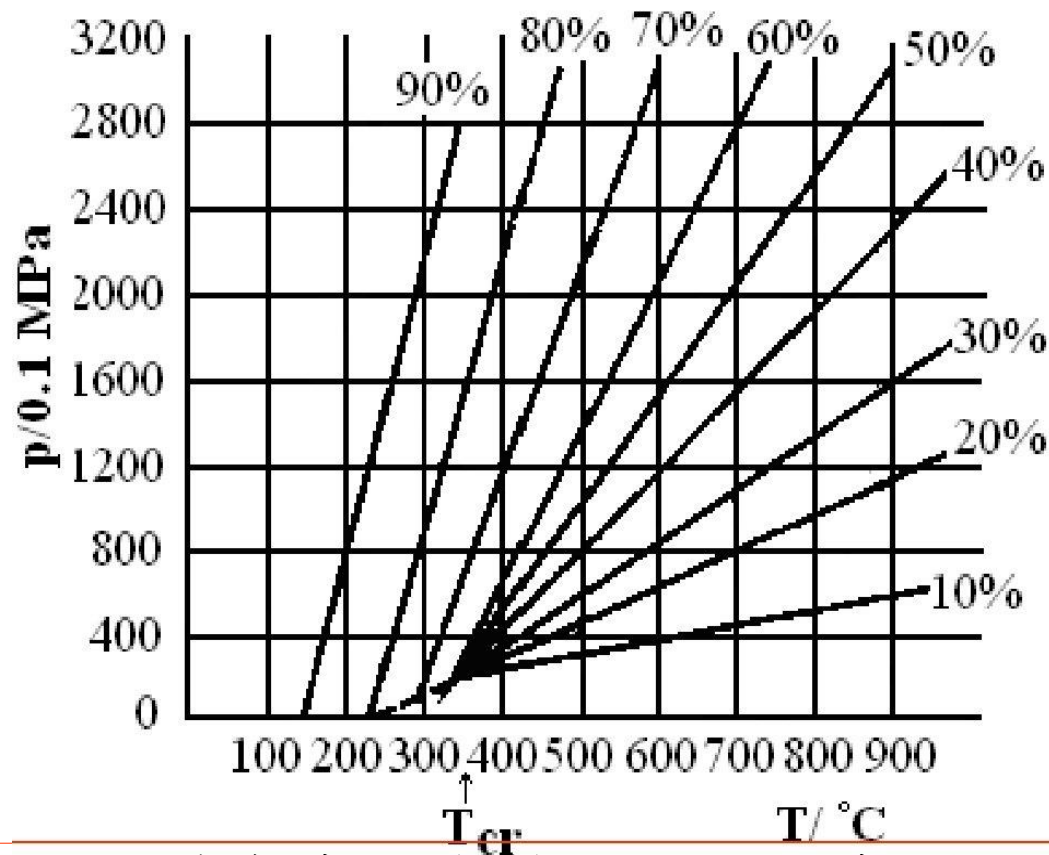
由于水热法涉及的化合物在水中的溶解度都很小，因而常常在体系中引入称之为矿化剂（Mineralizer）的物质。矿化剂通常是一类在水中的溶解度随温度的升高而持续增大的化合物，如一些低熔点的盐、酸和碱，加入矿化剂不仅可以提高溶质在水热溶液里的溶解度而且可以改变其溶解度温度系数。

例如，在100~400℃温度范围内 CaMoO_4 在纯水中的溶解度随温度的升高而减小如果在体系中加入高溶解度的盐（ NaCl 、 KCl ）其溶解度不仅提高了一个数量级而且溶解度温度系数由负值变为正值。另外，某些物质溶解度温度系数的符号改变除了与所加入的矿化剂种类有关，还与溶液里矿化剂的浓度有关。

(e) 压强---填充度

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。

在工作条件下，压强大小依赖于反应容器中原始溶剂的填充度。填充度通常在50%-80%为宜，此时压强在0.02~0.3GPa之间。



不同填充度下水的压强—温度图(FC-p-T图)

(e) 压强---填充度

►填充度直接涉及到实验的安全及成败

水的临界温度是 374°C ，此时的相对密度是0.33，即意味30%装满度的水在临界温度下实际上是气体，所以实验中既要保证反应物处于液相传质的反应状态，又要防止由于过大的装满度而导致的过高压力(否则会爆炸)。

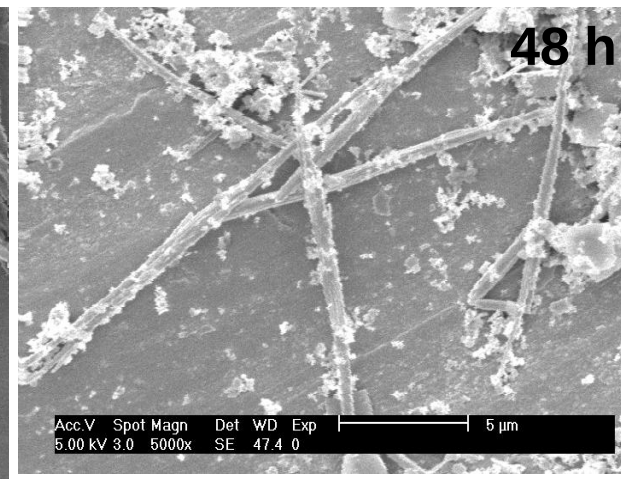
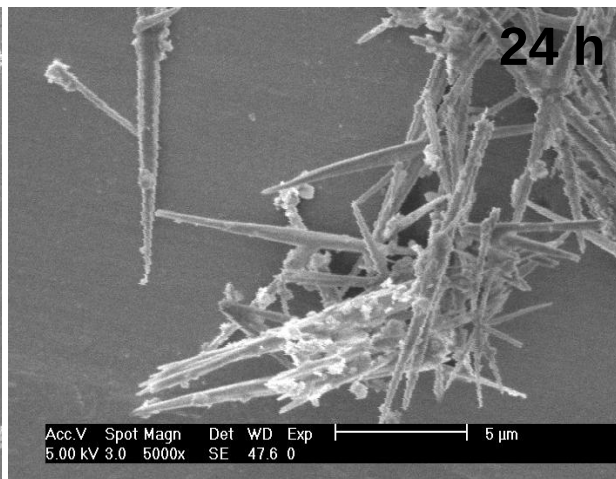
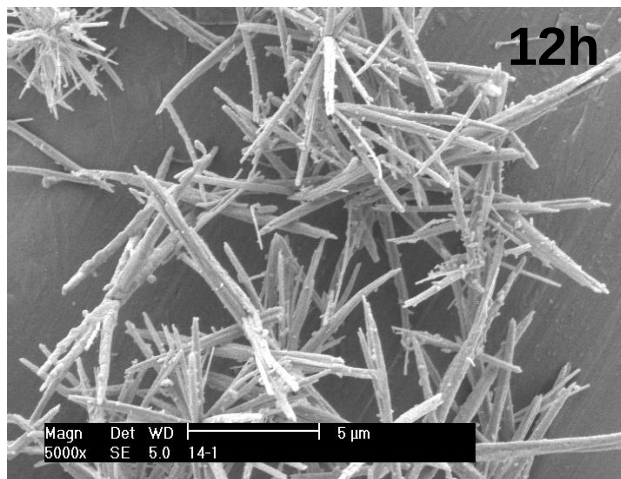
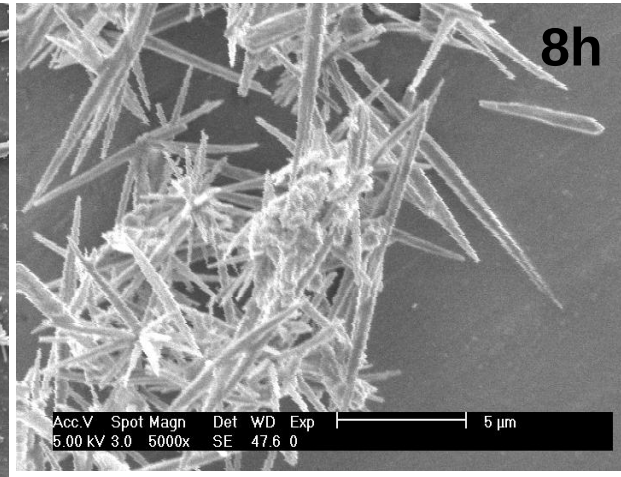
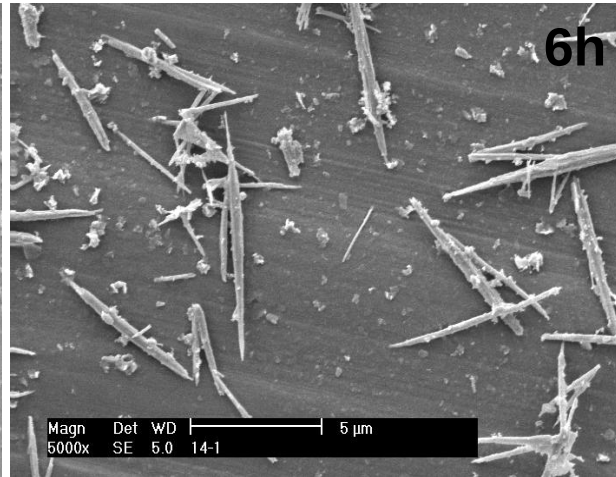
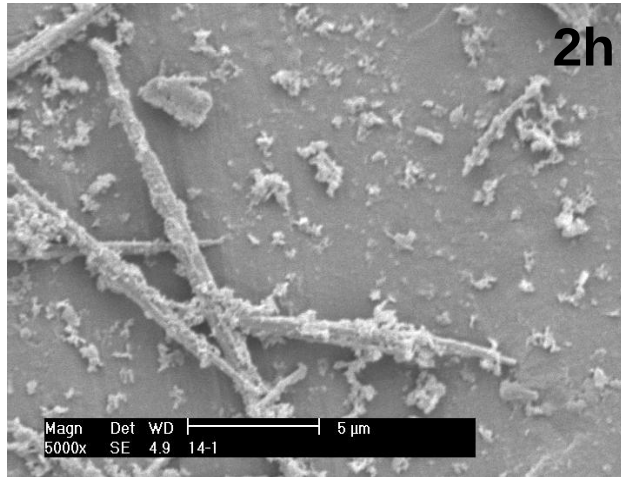
一般控制装满度在85%以下、并在一定温度范围内工作。

对于不同的合成体系，要严格控制所需要的压力。

The optimization and reaction mechanism of Y_2O_3 by hydrothermal method

(f) 反应时间

SEM pictures --- reaction time



Sheet $\rightarrow$ rod (12h) $\rightarrow$ sheet

(9) 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1) 溶质的溶解度；2) 影响晶体的生长速率；3) 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。

(9) pH值

例1沸石合成 pH影响成核和晶化过程及终产物的结构、尺寸及形貌

pH升高会缩短成核时间，加快晶化速度，但同时会降低产率。碱度强烈地影响硅铝酸盐的溶解度，并改变各种无机物种(如硅铝酸根阴离子)在溶液中的聚合态分布：硅酸根的聚合能力随着碱度升高而减弱，而铝酸根的聚合能力则基本上不随pH改变

合成富铝沸石时需要高碱度。硅酸聚合时释放出一些OH⁻，导致晶体从内向外硅铝比降低。高碱度造成硅酸根的低过饱和度，易生成稳定的较致密的物相。强碱下硅酸盐难于完全聚合，产物晶体含有SiO-M⁺缺陷。

反应物组成中OH⁻/Si比例只代表反应物的比例，并不代表溶液中的OH⁻浓度，因没考虑有机胺产生的OH⁻。

9. 陈化时间 --- 例1. 沸石合成

分子筛材料通常是介稳相，可以转化成其它的晶相，因此陈化与晶化时间在沸石合成中是一个很重要的影响因素

分子筛的转化一般是由较疏松的结构向较致密的结构转化。

沸石合成时，最终生成什么相，不能仅从热力学数据考虑，**动力学**可能起着更大的作用。一般认为，沸石合成遵循递次反应的Ostwald法则。即：初始介稳的相递次转化到一个热力学更稳定的相，最后直至生成最稳定的相。例如，增长反应时间可使A型沸石转化成更稳定的方钠石。

4. 搅拌与静止-----例1.沸石合成

搅拌能有效的改变扩散过程和晶化动力学。搅拌体系合成的沸石晶体通常较小(如 β 沸石和TS—1)。搅拌有时可有选择性地晶化，例如在搅拌下得到A型沸石而不搅拌则得到X型沸石。

在**表面活性剂**的辅助下还可以获得一些特殊的形貌。如F. Gao等采用十二硫醇辅助的溶剂热技术，以 CdCl_2 和硫脲为原料，乙二醇为溶剂于 160°C 下反应40h，成功地制备了多臂CdS纳米棒。

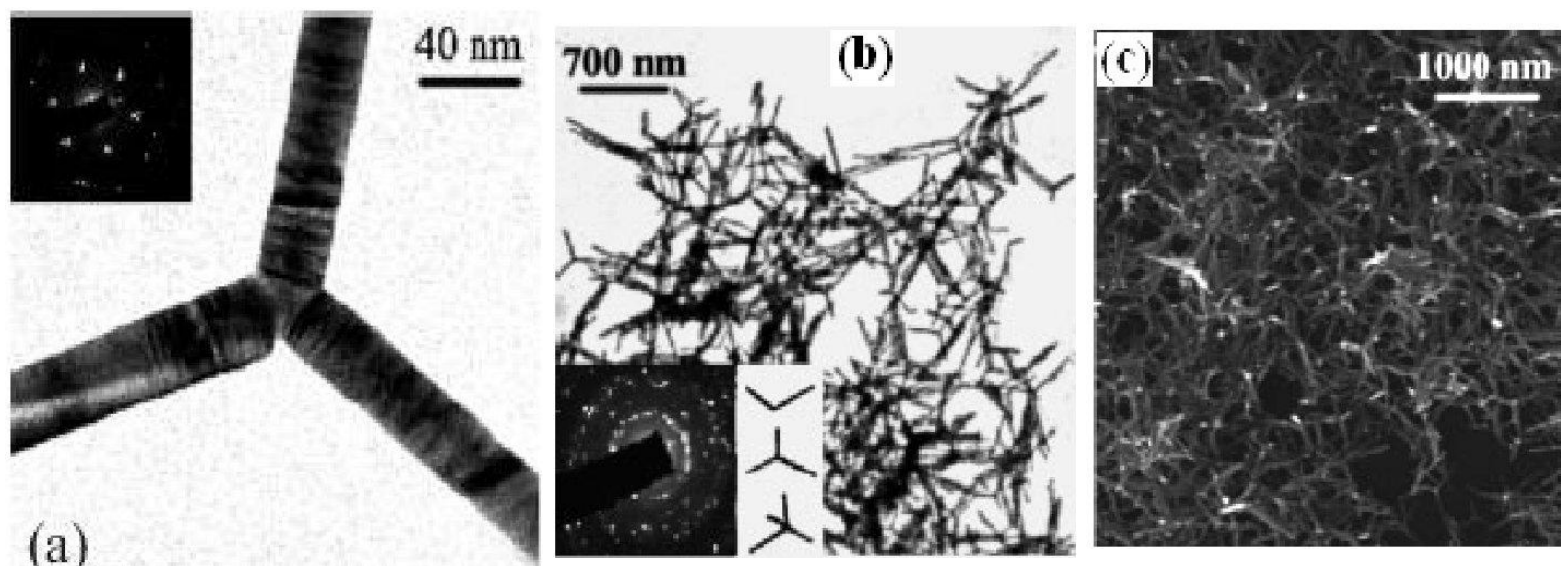


图 所得产物的TEM照片：(a)三臂，(b)包括二臂、三臂、四臂等多臂和(c)SEM照片

Adv. Mater., 2002, 14(21), 1537-1540.

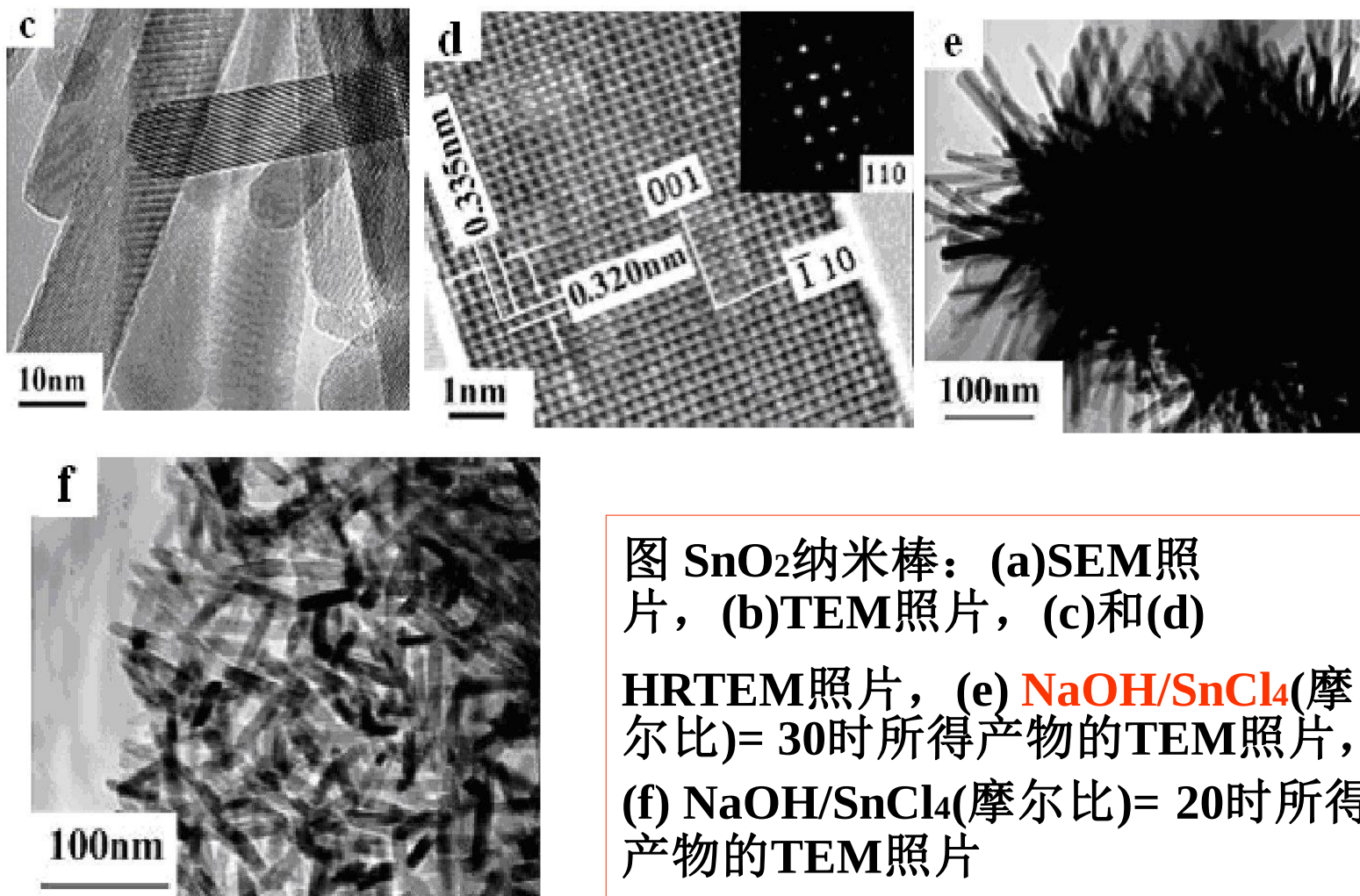
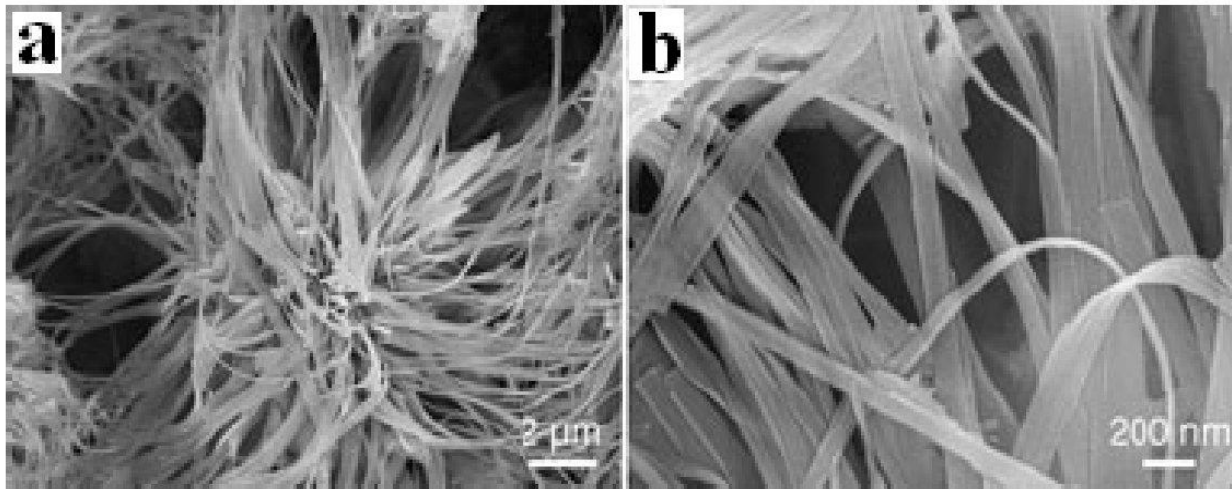


图 SnO_2 纳米棒: (a) SEM 照片, (b) TEM 照片, (c) 和 (d) HRTEM 照片, (e) $\text{NaOH}/\text{SnCl}_4$ (摩尔比) = 30 时所得产物的 TEM 照片, (f) $\text{NaOH}/\text{SnCl}_4$ (摩尔比) = 20 时所得产物的 TEM 照片

Adv. Mater., 2003, 15(12), 1022-1025.

S. H. Yu等以水和二乙基三胺(DETA)的混合溶剂为反应介质， $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_2CSNH_2 分别为锌源和硫源，于 180°C 下反应12h成功地制备了ZnS纳米带。研究显示，改变水和二乙基三胺的体积比，可以控制终产物的形貌：水/二乙基三胺为1:2.5时，产物为纳米带；体积比为1或4时，产物分别为纳米片组成的球形花或纳米球；当溶剂中二乙基三胺进一步增加时，将获得包覆ZnS/DETA复合材料的ZnS纳米带。



研究不同水热反应时间下产物的形貌，可以了解终产物的形貌演化过程。

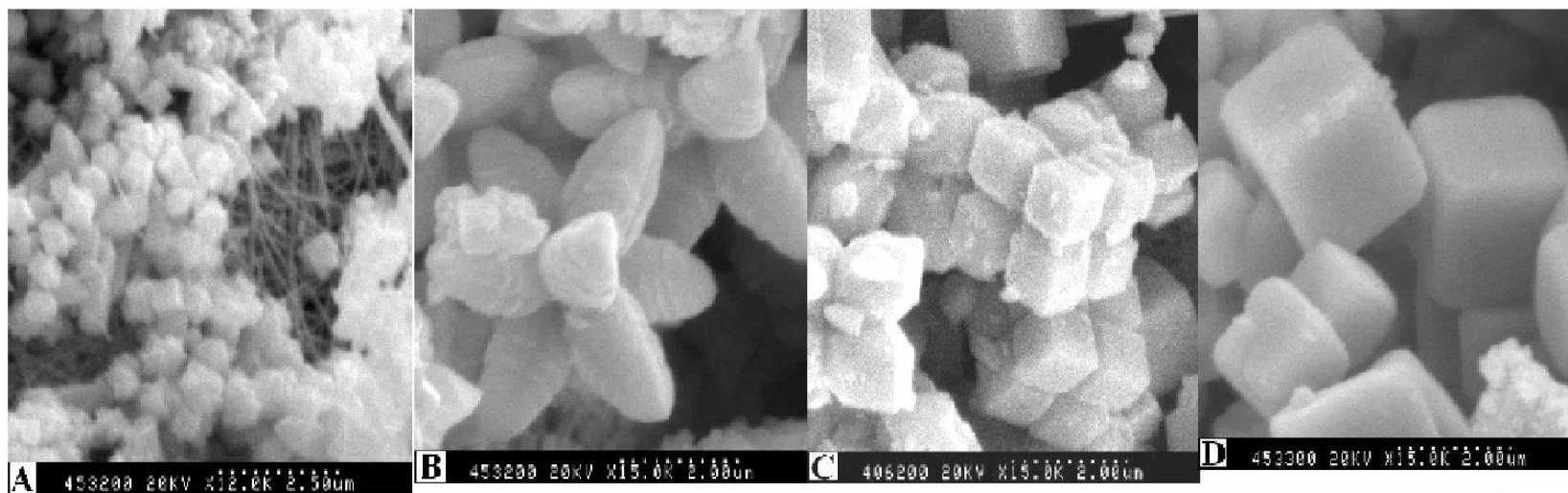


图 相同摩尔比($\text{Pb}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$)和反应温度(100°C), 不同反应时间下所得产物的SEM照片: A) 1h, B) 3h, C) 5h, D) 10h

十、 注意事项 温度控制、压力控制和封闭系统控制的安全。

(1) 尽量白天做，方便随时观察，有危险第一时间排除。

(2) 反应温度不能太高，反应时间不宜太长，切忌随便将反应釜丢到烘箱里就不管。

新反应体系，第一次尝试，务必要注意！！！！

3. 反应结束后开釜

反应完成后，需等到高压釜完全冷却后才能打开，以防压力忽然释放，热液外溅造成危险。

4. 样品取出后洗釜

务必将内衬清洗干净，否则衬壁残留的杂质很可能为下一次反应提供晶种，有可能会出出现比较难以重复的实验现象。根据产物的性质，选择性采用王水浸泡，反应釜加入蒸馏水水热方法洗涤等方法。

(5) 合适的填充度:

为安全起见, 填充度一般控制在50%-80%, 填充度在80%以上, 240度下压力会有突变, 有可能会爆炸。

(6) 尽量选择安全的有机反应溶剂。反应前仔细分析有没有可能在高温下会发生剧烈分解。

例如: 以水合肼为代表的有机胺, 王水等。

(7) 采用带有聚四氟乙烯内衬的反应釜, 务必不能在高于220度反应, 内衬变形泄露爆炸。

化合物	水热反应条件	
	反应温度/℃	反应时间/d
$\text{Na}_x\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$	240	7
$\text{Na}_x\text{Ag}_y\text{La}_{2/3-(x+y)/3}\text{TiO}_3$	240	7
$\text{Na}_x\text{Li}_y\text{La}_{2/3-x/3}\text{TiO}_3$	240	7
$\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$	240	3
$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$	240	6
$\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	240	3
$\text{NaNdTi}_2\text{O}_6$	240	3
$\text{NaCeTi}_2\text{O}_6$	240	3
CaMo(W)O_4	240	3
SrMo(W)O_4	240	3
BaMo(W)O_4	240	3
LiBaF_3	240	5
KMgF_3	140	8
LiYF_4	120	3
KYF_4	220	3
BaBeF_4	220	3
BaY_2F_8	220	3
$\text{LiYF}_4\text{:Re}^{3+}$	240	3
$\text{BaY}_2\text{F}_8\text{:Re}^{3+}$	240	3