

§ 3 水热、溶剂热合成

从模拟地矿生成开始
合成沸石分子筛和其他晶体材料的常用方法。

高温水蒸气压更高，其结构不同于室温水，在已升高温度和压力的水中，几乎所有的无机物质都有较大的溶解度。这对前驱体材料的转化起着重要作用

水热、溶剂热合成已成为无机合成化学的一个重要分支。

第一届水热反应和溶剂
热反应(Hydrothermal
reactions and
solvothermal reactions)
国际会议

← 1982年4月在日本横滨

第八届水热反应和溶剂
热反应国际会议

← 2006年8月在日本森岱
(Sendai)

- 无机晶体材料的溶剂热合成研究是近三十年发展起来的，主要指在有机溶剂热条件下的合成，以区别于水热合成。

§ 3.1 水热、溶剂热合成基础

一、水热、溶剂热合成的特点

▶水热、溶剂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、溶剂热合成是指在一定温度(100-1000℃)和压强(1-100 MPa)条件下利用溶液中物质化学反应所进行的合成。

水热合成化学侧重于研究水热条件下物质的反应性、合成规律及产物的结构与性质。反应需耐高温高压与化学腐蚀的设备。体系处于非平衡状态，需用非平衡热力学理论研究合成化学问题。

▶水热、溶剂热反应主要以液相反应机理为其特点，而固相反应主要以界面扩散为特点。

机理上的不同可导致不同结构的材料生成，如液相条件能生成完美晶体、固相合成能获得非整比化合物等，即材料的微结构、性能等与材料的来源密切相关。

水热、溶剂热化学侧重于水热、溶剂热条件下特殊化合物与材料的制备、合成和组装，及固相反应无法制得的物相或物种，或使反应在相对温和的水热、溶剂热条件下进行。

水热、溶剂热合成化学的特点

① 水热与溶剂热条件下反应物反应性能的改变、活性的提高，水热与溶剂热合成方法有可能代替固相反应以及难于进行的合成反应，并产生一系列新的合成方法。

② 水热与溶剂热条件下中间态、介稳态及特殊物相易于生成，因此能合成与开发一系列特种介稳结构、特种凝聚态的新合成产物。

水热、溶剂热合成化学的特点

- ③能够**使低熔点**化合物、高蒸气压且不能在融体中生成的物质、高温分解相在水热与溶剂热**低温条件下晶化**生成。
- ④水热与溶剂热的**低温、等压、溶液条件**，有利于生长极少缺陷、取向好、**完美的晶体**，且合成产物**结晶度高**以及易于控制产物晶体的粒度。
- ⑤由于易于调节水热与溶剂热条件下的环境气氛，因而有利于**低价态、中间价态与特殊价态化合物的生成**，并能均匀地进行掺杂。

二、水热、溶剂热反应的基本类型

(1) 合成反应

通过数种组分在水热或溶剂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。



(2) 热处理反应

条件处理一般晶体而得到具有特定性能晶体的反应

例如：人工氟石棉®人工氟云母

(3) 转晶反应

利用水热与溶剂热条件下物质热力学和动力学稳定性差异进行的反应

例如：良石®高岭石；橄榄石®蛇纹石；
NaA沸石®NaS沸石

(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OH⁻交换为F⁻。

(5)单晶培育

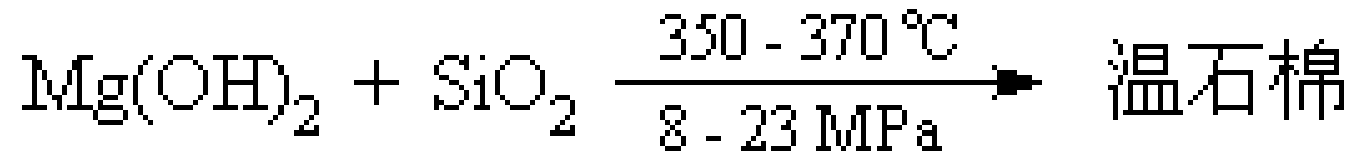
高温高压水热、溶剂热条件下，
从籽晶培养大单晶

例如SiO₂单晶的生长，反应条件为0.5mol/LNaOH、
温度梯度410~300℃、压力120MPa、生长速率
1~2mm/d；若在0.25mol/L Na₂CO₃中，则温度梯度为
400~370℃、装满度为70%、生长速率1~2.5mm/d。

(6)脱水反应

一定温度、压力下物质脱水结晶的反应

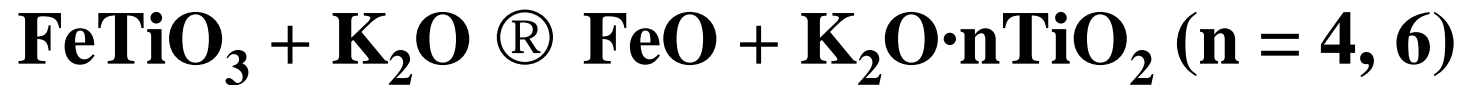
例如



(7)分解反应

分解化合物得到结晶的反应

例如



(8)提取反应

从化合物(或矿物)中提取金属的反应

例如

钾矿石中钾的水热提取
重晶石中钨的水热提取

(9)沉淀反应

生成沉淀得到新化合物的反应

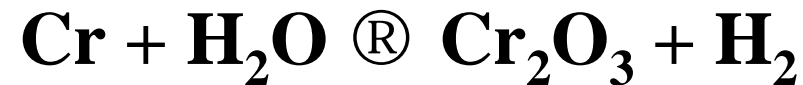
例如



(10) 氧化反应

金属和高温高压的纯水、水溶液、有机溶剂等作用得到新氧化物、配合物、金属有机化合物的反应，以及超临界有机物种的全氧化反应

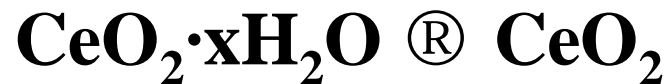
例如



(11) 晶化反应

使溶胶、凝胶(sol、gel)等非晶态物质晶化的反应

例如



(12)水解反应

例如

醇盐水解等

(13)烧结反应

水热、溶剂热条件下实现烧结的反应

例如

含OH⁻、F⁻、S²⁻等挥发性物质的陶瓷材料的制备

(14)反应烧结

化学反应和烧结反应同时进行

例如

氧化铬、单斜氧化锆、氧化铝—氧化锆复合体的制备

(15)水热热压反应

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

水热合成

按温度
分类

亚临界合成

多数沸石分子筛晶体的水热即为典型的亚临界合成反应。反应温度范围是在**100-240°C**之间，适于工业或实验室操作。

超临界合成

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。

高温高压水热合成的应用实例

▶制备无机物单晶

有的单晶是无法用其它方法得到

如

CrO_2 的水热合成

▶复杂无机物的合成

如

非线性光学材料 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 和 AlPO_4 等；声光晶体铝酸铍；激光晶体和多功能的 LiNbO_3 和 LiTaO_3 等；及 ZrO_2 、 SnO_2 、 GeO_2 、 CrO_2 等

▶制备各种铁电、磁电、光电固体材料

▶制备一些重要的装饰材料

如彩色水晶

三、反应介质的性质

高温高压下水热反应具有三个特征

使重要离子间的反应加速

使水解反应加剧

使其氧化还原电势发生明显变化

水的性质也将变化

蒸气压变高

离子积变高

密度变低

粘度变低

表面张力变低



电子理论表明，具有极性键的有机化合物，其反应也常具有某种程度的离子性

按Arrhenius方程式： $\ln k/dT = E/RT^2$ 水在密闭加压条件下加热到沸点以上时，离子反应的速率会增大，即，反应速率常数 k 随温度呈指数函数增加。因此，即使是在常温下不溶于水的矿物或其它有机物，在高温高压水热条件下，也能诱发离子反应或促进反应。

导致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

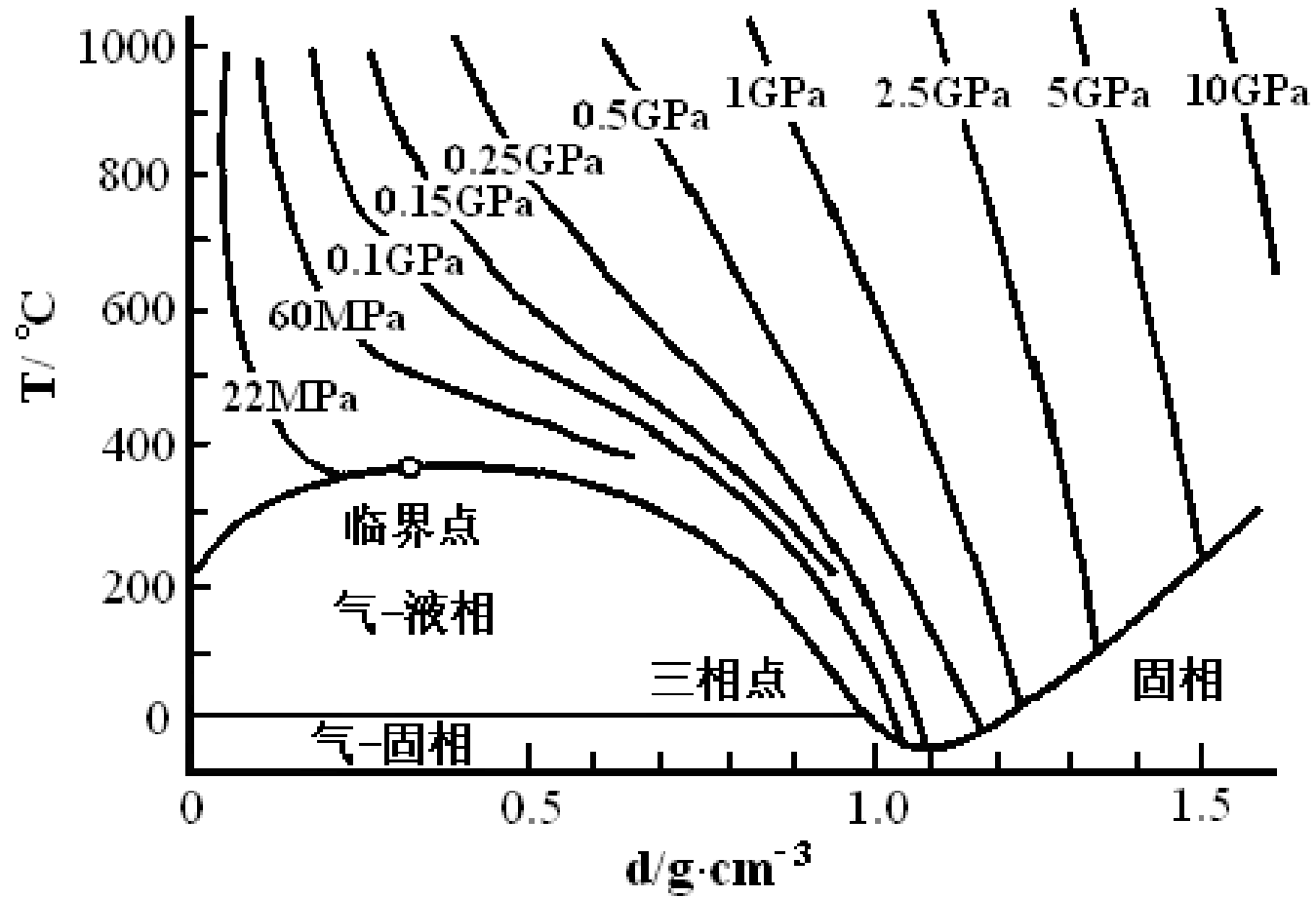


图3-1 水的温度—密度图

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。

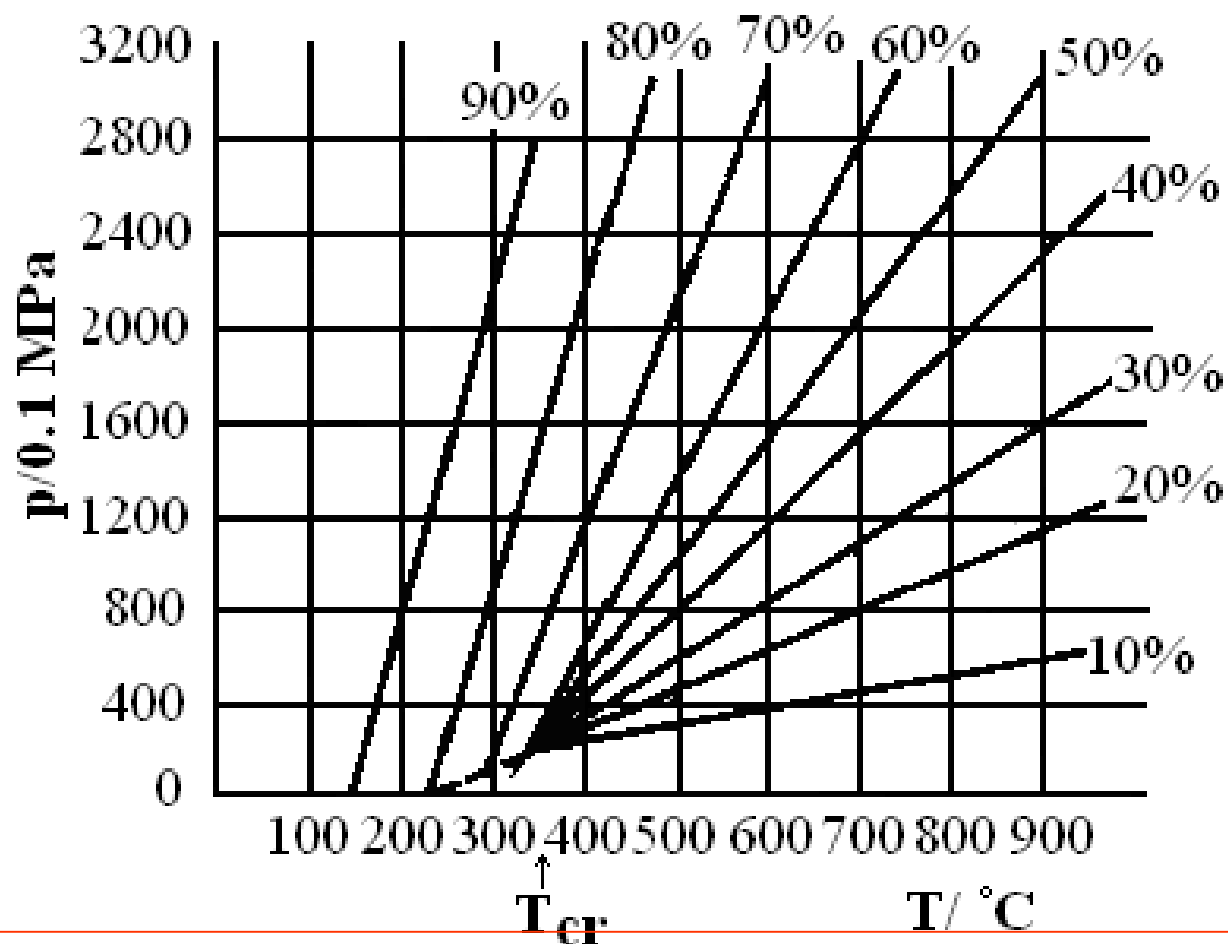


图3-4 不同填充度下水的压强—温度图(FC-p-T图)

高温高压水的作用

- ①有时作为化学组分起化学反应；
- ②促进反应和重排；
- ③传递压力的介质；
- ④溶剂；
- ⑤起低熔点物质的作用；
- ⑥提高物质的溶解度；
- ⑦有时与容器反应。

四、有机溶剂的性质标度

有机溶剂种类多，性质差异大，需进行溶剂选择。

溶剂会使反应物溶解或部分溶解，生成溶剂合物，这会影响化学反应速率。

在合成体系中，反应物在液相中的浓度、解离程度，及聚合态分布等都会影响反应过程。

§ 3.2 水热、溶剂热体系的成核与晶体生长

一、成核

水热、溶剂热体系的化学研究多针对无机晶体

形成无机晶体的步骤

在液相或液固界面上少量的反应试剂产生微小的不稳定的核，更多的物质自发地沉积在这些核上而生成微晶。

水热、溶剂热生长的不全是离子晶体

如 BaSO_4 或 AgCl 等，通过部分共价键的三维缩聚作用而形成，故水热、溶剂热生成的 BaSO_4 或 AgCl 比从过饱和溶液中沉积出来更缓慢。其晶化动力学受到许多因素影响。

成核的一般特性

成核速率随过冷程度即亚稳性增加而增加

粘性也随温度降低而快速增大。因此，过冷程度与粘性在影响成核速率方面具有相反的作用。这使速率随温度降低有一极大值

存在一个诱导期

在过饱和的籽晶溶液中也形成亚稳态区域，在此区域里仍不能检测出成核。在适当条件下，成核速率随溶液过饱和程度增加得非常快

组成的微小变化可引起诱导期显著变化

成核反应的发生与体系的早期状态有关

二、非自发成核体系晶化动力学

晶体从溶液中结晶生长需要克服一定的势垒

晶体生长具有如下一些特点

(1)在籽晶或稳定的核上的沉积速率随过饱和或过冷度而增加，搅拌会加速沉积。不易形成大的单晶，除非在非常小的过饱和或过冷条件下进行；

(2)在同样条件下，晶体的各个面常常以不同速率生长，高指数表面生长更快并倾向于消失。晶体的习性依赖这种效应并为被优先吸附在确定晶面上的杂质如染料所影响，从而减低了这些面上的生长速率

(3)晶化反应速率整体上是增加的，在各面上的不同增长速率倾向于消失；

(4)缺陷表面的生长比无缺陷的光滑平面快；

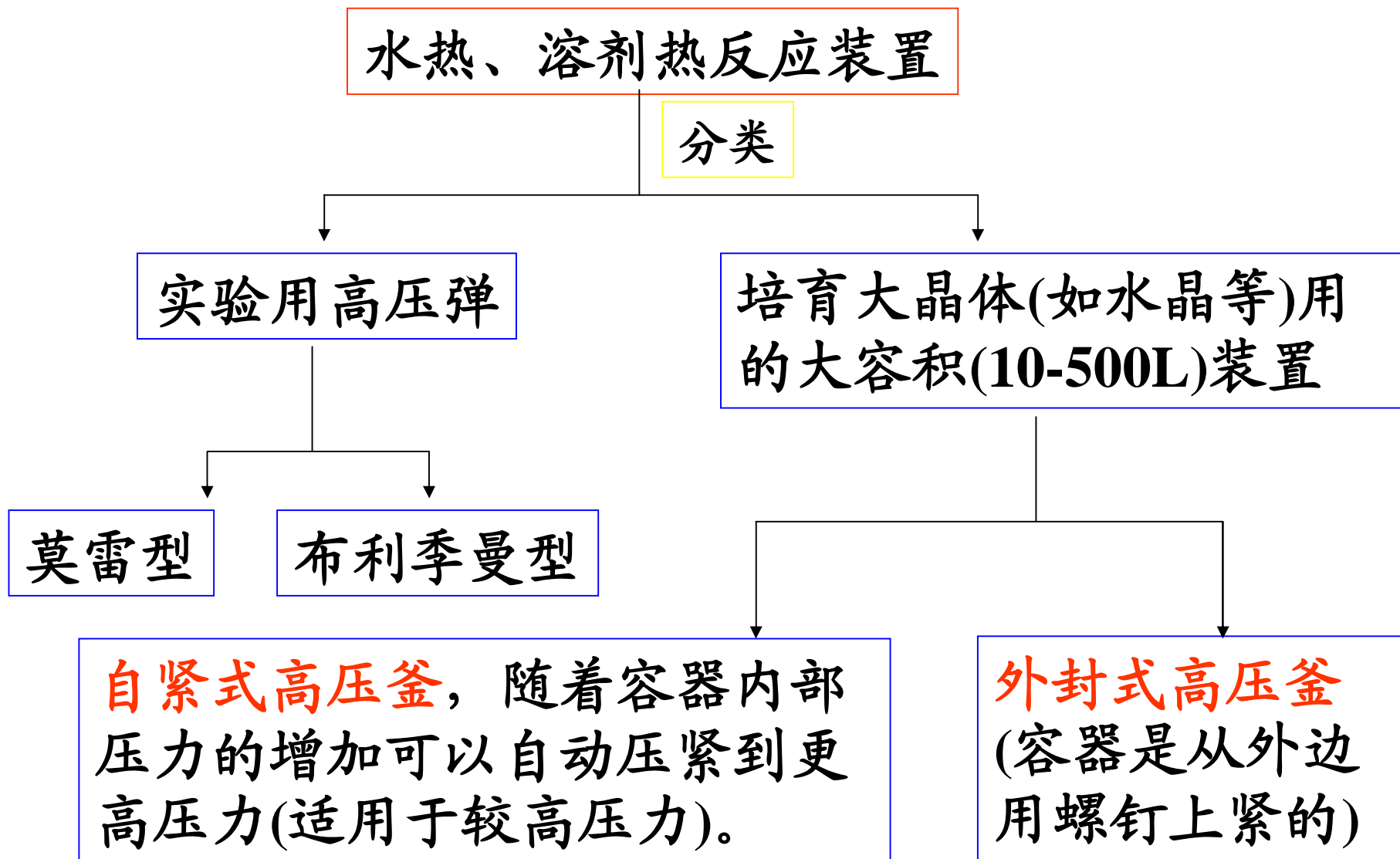
(5)在特定表面上无缺陷生长的最大速率随着表面积的增加而降低。此种性质对在适当的时间内无缺陷单晶的生长大小提出了限制。

籽晶为线性生长速率的测定提供适当的条件。在籽晶存在下，晶化过程没有诱导期，在籽晶上的沉积速率随着有效沉积表面增加而增加。因此，为了减少或消除诱导期进而缩短整个反应所需的时间，在混合液中加入籽晶是熟知的手段。

三、自发成核体系晶化动力学

若体系中没有籽晶，晶体生长必定经历成核。其中晶体生长与时间的关系曲线是典型的S形。

§ 3.3 水热、溶剂热反应装置和技术程序

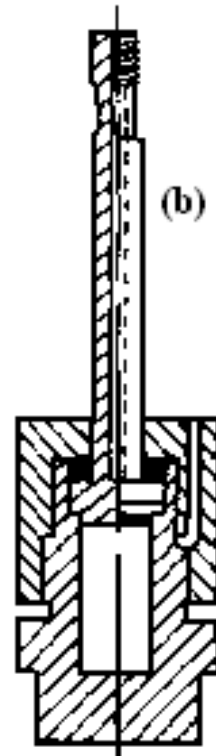
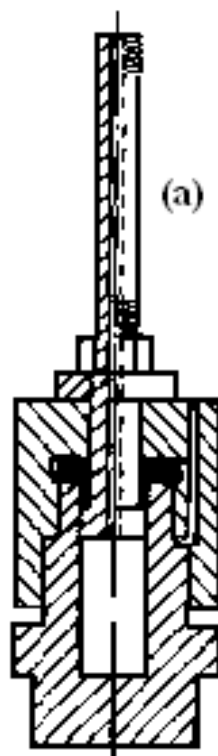


莫雷型：试样直接或间接装在铂容器中放入反应室，置于电炉内，保持需要的温度，压力可升到101MPa。

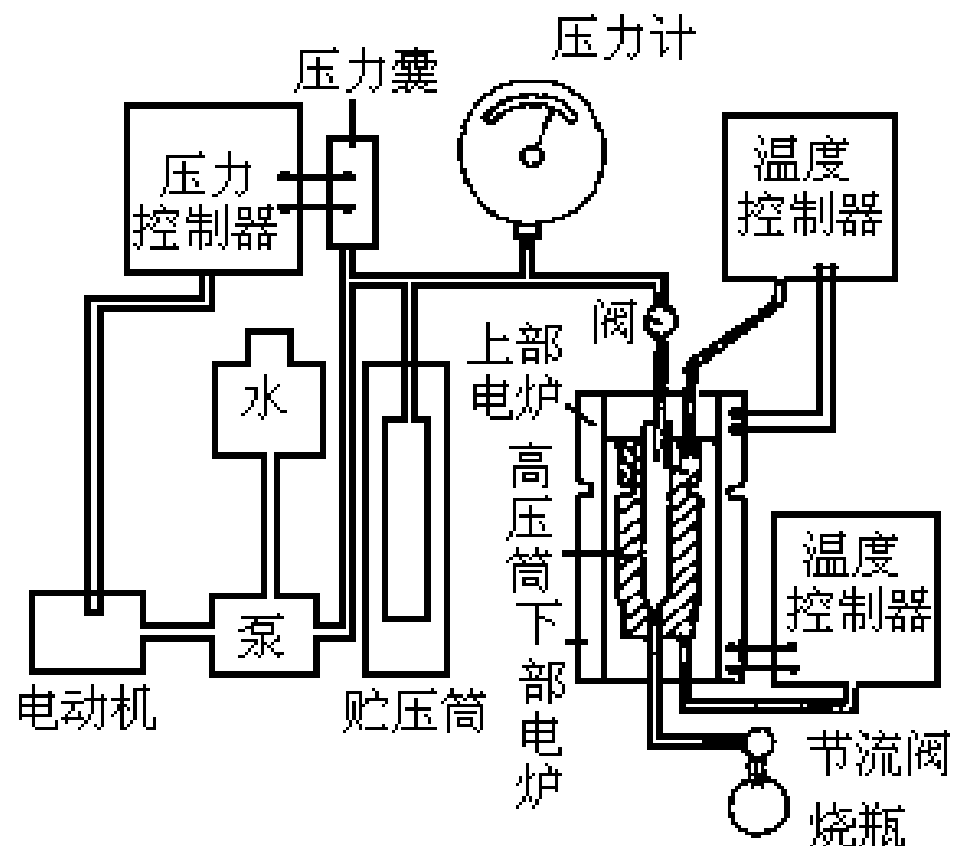
布利季曼型将莫氏装置加以改进，使其可以在500-600°C及202-303MPa下进行长时间的实验。

Tuttle等人进一步改进后，这类装置能在更高的温度和压力下工作。

莫雷型



布利季曼型



莫雷水合成实验装置

反应釜是水热、溶剂热合成装置中的核心设备，一般是由特种不锈钢制成，并在釜内衬有Pt、聚四氟乙烯或其他耐热、耐压、抗侵蚀材料。

水热反应合成晶体材料的一般程序

- (1)按设计要求选择反应物料并确定配方;
- (2)摸索配料次序,混料搅拌。
- (3)装釜,封釜,加压(至指定压力);
- (4)确定反应温度、时间、状态(静止或动态晶化);
- (5)取釜,冷却(空气冷、水冷);
- (6)开釜取样;
- (7)洗涤、干燥;
- (8)样品检测(包括进行形貌、大小、结构、比表面积和晶形检测)及化学组成分析。

▶水热、溶剂热实验中的**关键因素是装满度**

▶装满度指反应混合物占密闭反应釜的**体积百分数**

▶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。

§ 3.4 介孔材料的水热、溶剂热合成

一、几种典型沸石分子筛的合成

介孔晶体材料，具有分子尺寸、周期性排布的孔道结构。

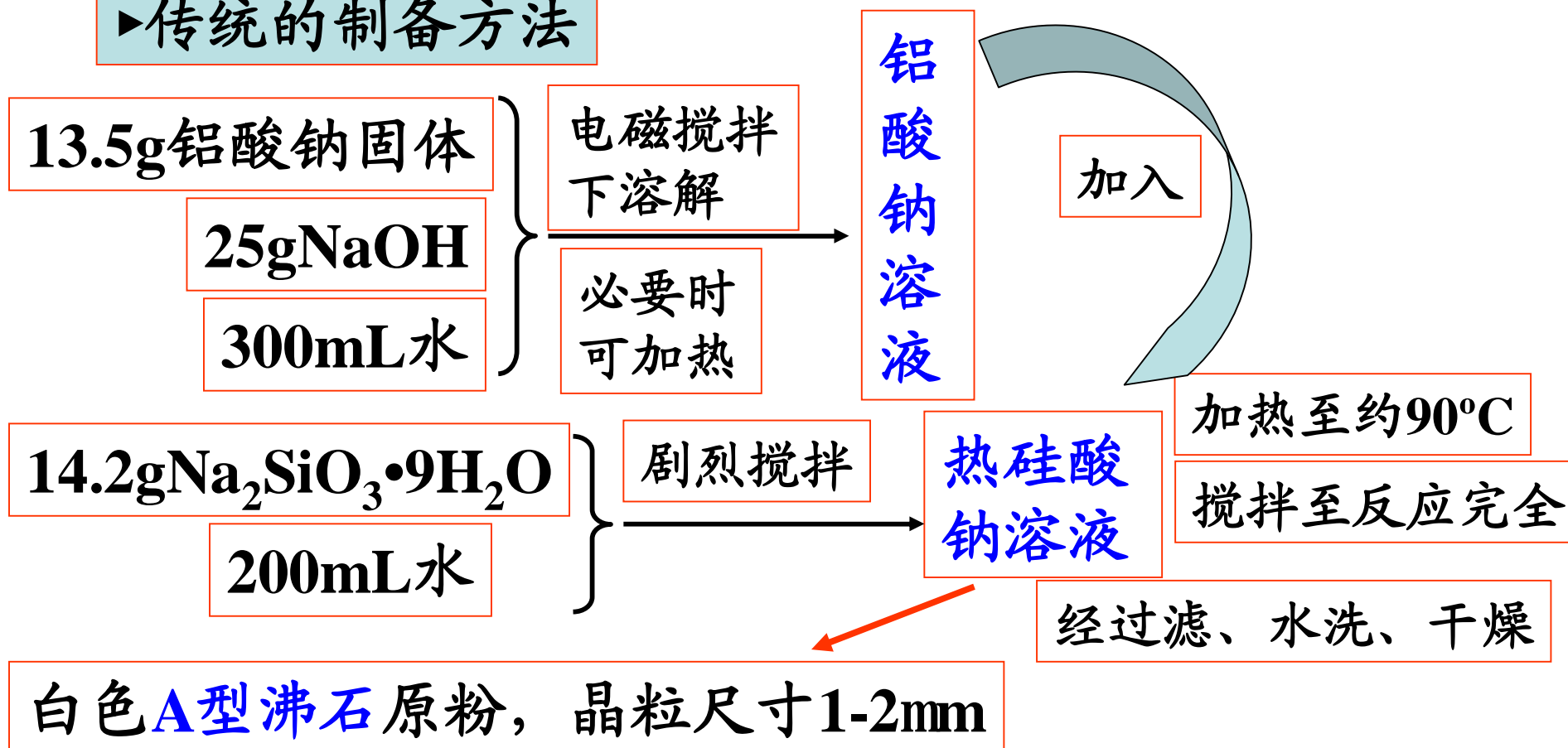
应用：催化、吸附及离子交换等，向量子电子学、非线性光学、化学选择传感、信息储存与处理、能量储存与转换、环境保护及生命科学等领域扩展。

水热技术是沸石分子筛合成的经典和适宜方法之一，而用溶剂热技术合成沸石分子筛是从1985年Bibby和Dale在乙二醇(EG)和丙醇体系中合成全硅方钠石开始的。之后，Sugimoto等在水和有机物如甲醇、丙醇和乙醇胺的混合物中合成了ISI系列高硅沸石。

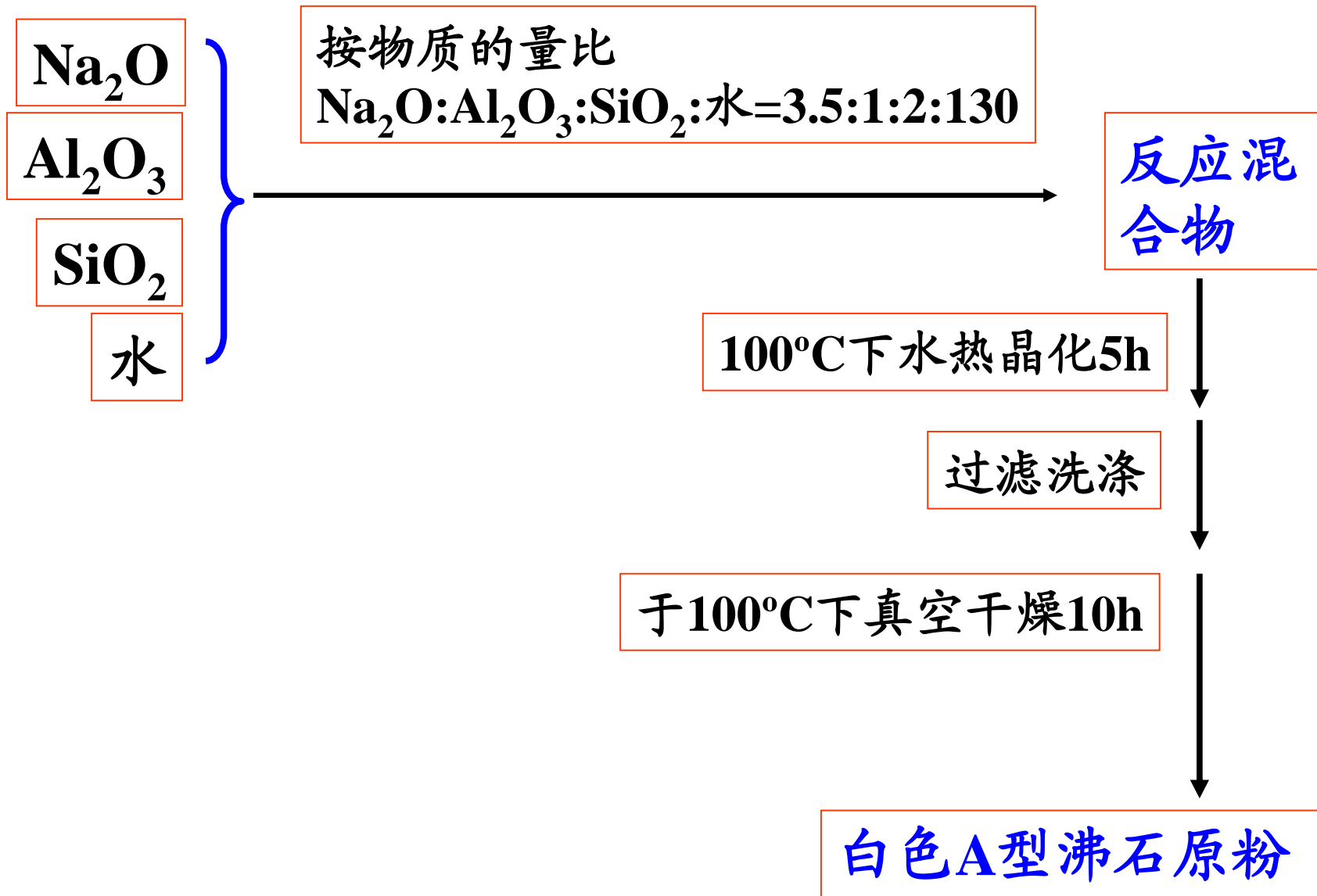
1. A型沸石(LTA) $\{Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27H_2O\}$ 的合成

孔径为0.3~0.5nm，晶穴内存在强大的电场和极性作用，对水有很大的亲和力，由其制备的分子筛膜可以渗透蒸发脱出有机物中的水分

▶传统的制备方法

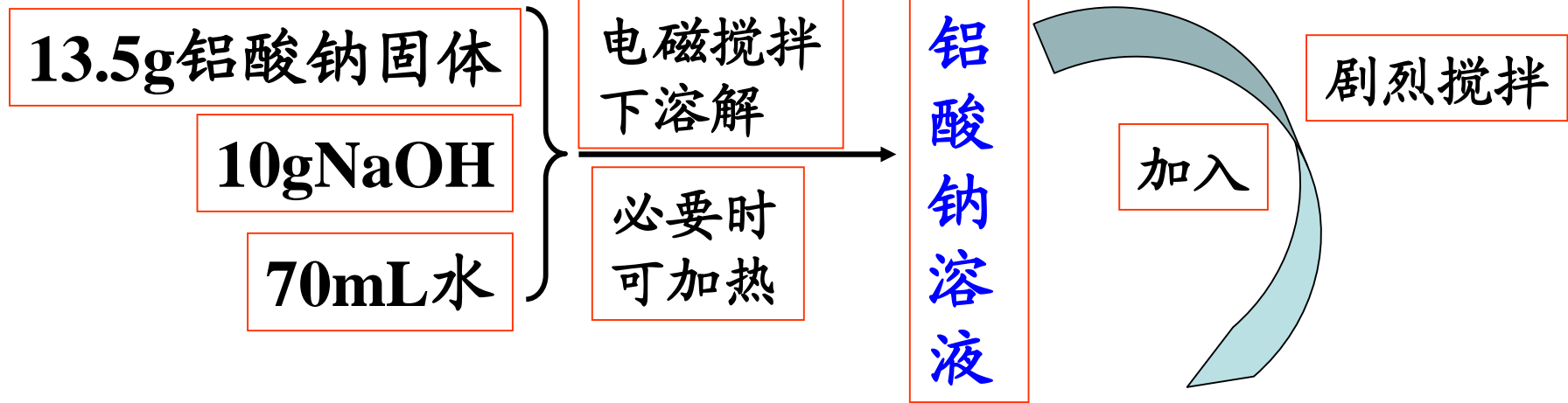


►水热晶化



2. Y型沸石(FAU)

$\{\text{Na}_{56}[(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}\}$ 的合成



盛有 100g 硅溶胶(含 30% SiO_2) 的聚丙烯塑料瓶中

反应混合物有如下摩尔比: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2=1:10$,
 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2=16$, $\text{Na}^+/\text{SiO}_2=0.8$

室温下陈化 1-2 天后加热到 95°C 晶化 2-3 天

经过滤、
洗涤、干
燥

水热晶化

95°C 下 20 小时

Y型沸石原粉

3. ZSM-5(MFI)的合成

两种相互交联的孔道体系：**b轴方向直线形孔道**，孔径尺寸0.53nm ~ 0.56nm；**a轴方向正弦形孔道**，孔径尺寸0.51nm ~ 0.55nm。其孔径与许多重要的工业原料的分子相近，在工业上有广泛应用

▶ 传统合成

0.9g铝酸钠 + 5.9gNaOH + 50g水

铝酸钠溶液

8.0g四丙基溴化铵(TPABr)

6.2g96%硫酸

模板剂溶液

100g水

有60g硅溶胶(含30%SiO₂)聚丙烯塑料瓶

经过滤、洗涤、

盖紧

剧烈摇动

95°C晶化10-14天

ZSM-5型
沸石原粉

反应物摩尔比:

Al₂O₃/SiO₂=1:85,

H₂O/SiO₂=45,

Na⁺/SiO₂=0.5, TPA⁺/SiO₂=0.1

水热合成

140-180°C下24小时

ZSM-5型沸石原粉

沸石分子筛的合成并不复杂和危险，但实验时需注意

▶聚四氟乙烯内衬和密封垫圈在高温下会变软，高于200°C则不能使用

▶在200°C以下的水热环境中，常产生高达 1.5×10^6 Pa的自生压力导致沸石晶化，若存在有机胺，自生压力更大。为避免产生过高压力，填充度一般控制在75%以内。且反应后需等高压釜完全冷却后才可打开，以防压力突然释放，热液外溅造成危险。

- ▶反应釜和其内衬经常重复使用，每次实验后**必须清洗干净**，否则会**给下一次的实验提供晶种**。
- ▶通过水热技术合成的沸石产物多数为微米级的晶体，很容易与母液分离，但非常**细小的产物需用离心分离**。
- ▶尽管多数沸石对水稳定，但**多次洗涤会改变它们的组成**。同时水解的 H^+ 会替换阳离子，导致沸石中模板剂和离子浓度降低。因此，须在合成中考虑洗涤条件。

二、水热合成沸石分子筛的基本过程

水热是合成沸石和分子筛的最好途径。水热提高了水的有效溶剂化能力，使反应物或最初生成的非均匀的凝胶混合均匀和溶解，也提高成核和晶化速度。

水热合成沸石基本过程

硅铝酸盐(或其它组成)
水合凝胶的产生

水合凝胶溶
解生成过饱
和溶液

产物的
晶化

晶化过程基本步骤

新核形成

核的生长

沸石晶体的生长及
引起的二次成核

整个晶化过程涉及太多反应和平衡，且成核和晶体生长多在非均相混合物中进行，整个过程又随时间变化，故完全理解沸石生成机理和详细过程是困难的。

三、沸石分子筛水热合成中的添加剂

1. 矿化剂

指在从一个稳相通过沉淀溶解和晶化过程中生成一个新相所需要的化合物(或离子)。

常用的矿化剂主要有 OH^- 和 F^- 。它们的主要作用是增加硅酸盐、铝酸盐等的溶解度。

2.阳离子

用金属离子或有机阳离子等平衡产物的电荷

有机阳离子的形状和大小是可以选择的。通过控制有机阳离子的空间效应和电子性质，可以为沸石合成提供一个新的自由度，这导致了合成高硅沸石比合成低硅沸石有更广泛的自由空间。然而，事实上有机阳离子不只是简单地起着平衡电荷的作用，在沸石生成过程中还起着决定最终产物结构的重要作用。

有机添加剂的作用

(1)孔道填充作用；(2)使无机结构单元有序化，即结构导向作用或模板作用；(3)起平衡骨架电荷作用，影响产物的骨架电荷密度(硅铝比)；(4)改变凝胶化学性质，在溶液中形成典型的前驱体单元；(5)使生成的骨架结构稳定。

3. 有机模板剂或结构导向剂

有机阳离子的大小和形状与产物的孔道或笼的大小和形状存在一定的关系，因此，有机阳离子起着一定的模板作用

如在方钠石 $[\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的合成中添加四甲基铵 (TMA)，结果发现 TMA 位于方钠石笼中。因为方钠石笼是个 6 元环，窗口很小，TMA 不能自由出入方钠石笼，因此 TMA 只能是在方钠石笼形成过程中被包在里面的。TMA 的大小正好适合于方钠石笼，因而普遍认为 TMA 在方钠石笼形成过程中起着模板剂作用。

在 ZSM-5 的合成过程中，模板剂四丙基铵被发现位于 ZSM-5 的两个走向不同孔道的交叉处，四个丙基链伸向四个不同的孔道。研究表明这些沸石的生成是通过硅酸盐物种围绕有机阳离子聚合并生成三维结构的。

模板剂的用量存在一个适当的范围，并不是越多越好

4.孔道填充剂

使用有机添加剂体系，能观察到孔道填充作用。孔道填充物可提高有机-无机骨架的热力学稳定性。有机客体作为孔道填充物取代水位于孔道中，降低水与生长中的分子筛之间的相互作用。在这种情况下，只要求有机物的化学性质有足够的能力与无机骨架发生作用，而分子形状不很重要。如ZSM-5的合成过程中所用的有机物主要起着孔道填充物的作用。

5.缓冲剂和修饰剂

在磷酸铝分子筛合成的低pH值条件下，四面体 AlO_4 物种稳定性比八面体物种差，若在合成时加入一定量的有机胺，则对 AlO_4 物种起到稳定作用。这可能是有机胺的存在形成了疏水的壳层，阻止了溶剂水的亲核进攻。

如VPI-5(VFI)合成中，有机胺(Pr_2NH 等)没有进入固体产物中，其主要作用可能是控制反应混合物的pH值在一定的范围之内。

6. 抑制剂

阻止特定骨架结构形成的某些有机分子

如

加入极少量的六甲基季铵($\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3$) (每千克反应物0.6g)到合成ZSM-5的体系中, 产物将是丝光沸石 $[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{AlSi}_5\text{O}_{12})_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 和石英, 而无ZSM-5生成。

而在相似的情况下十烃季铵($\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_{10}\text{NMe}_3$)是生成ZSM-5的模板剂。

计算机分子模型模拟结果表明, 六甲基季铵的作用是因为 $-(\text{CH}_2)_6-$ 链太短, 不能允许两端的三甲基铵基团同时处于孔道的交叉处, 而它们在ZSM-5快生长面的键合作用更有效地阻止了ZSM-5的生成。

7.有机胺的辅助作用

有机胺

作为碱

提高体系的pH到10-12，此范围有利于沸石的迅速成核和生长

模板作用

与强模板剂一起使用

如与四丙基铵(TPA)一起合成ZSM-5

避免引进无机阳离子

配位作用

增大某些金属离子的溶解度，使其易于进入骨架

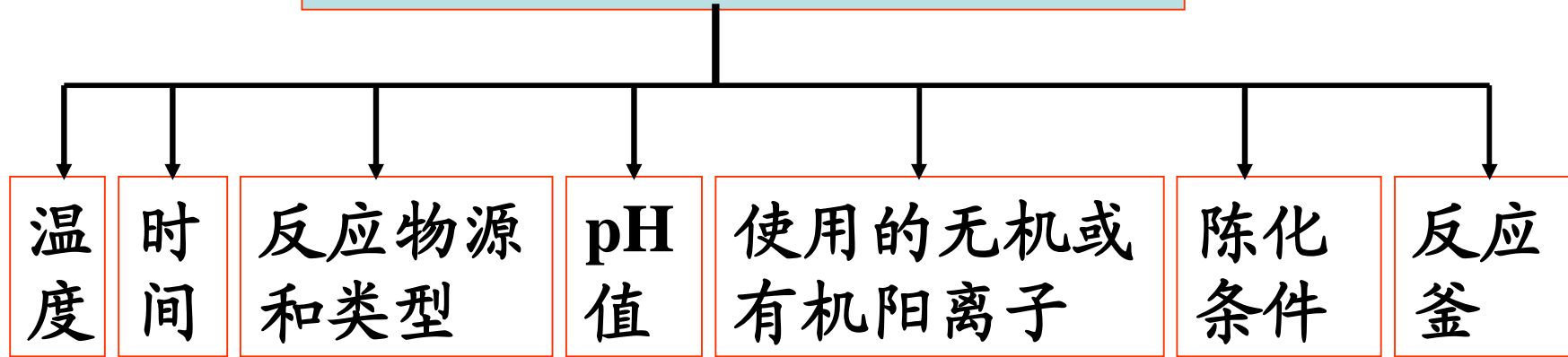
如各种杂原子分子筛的合成

8. 晶种

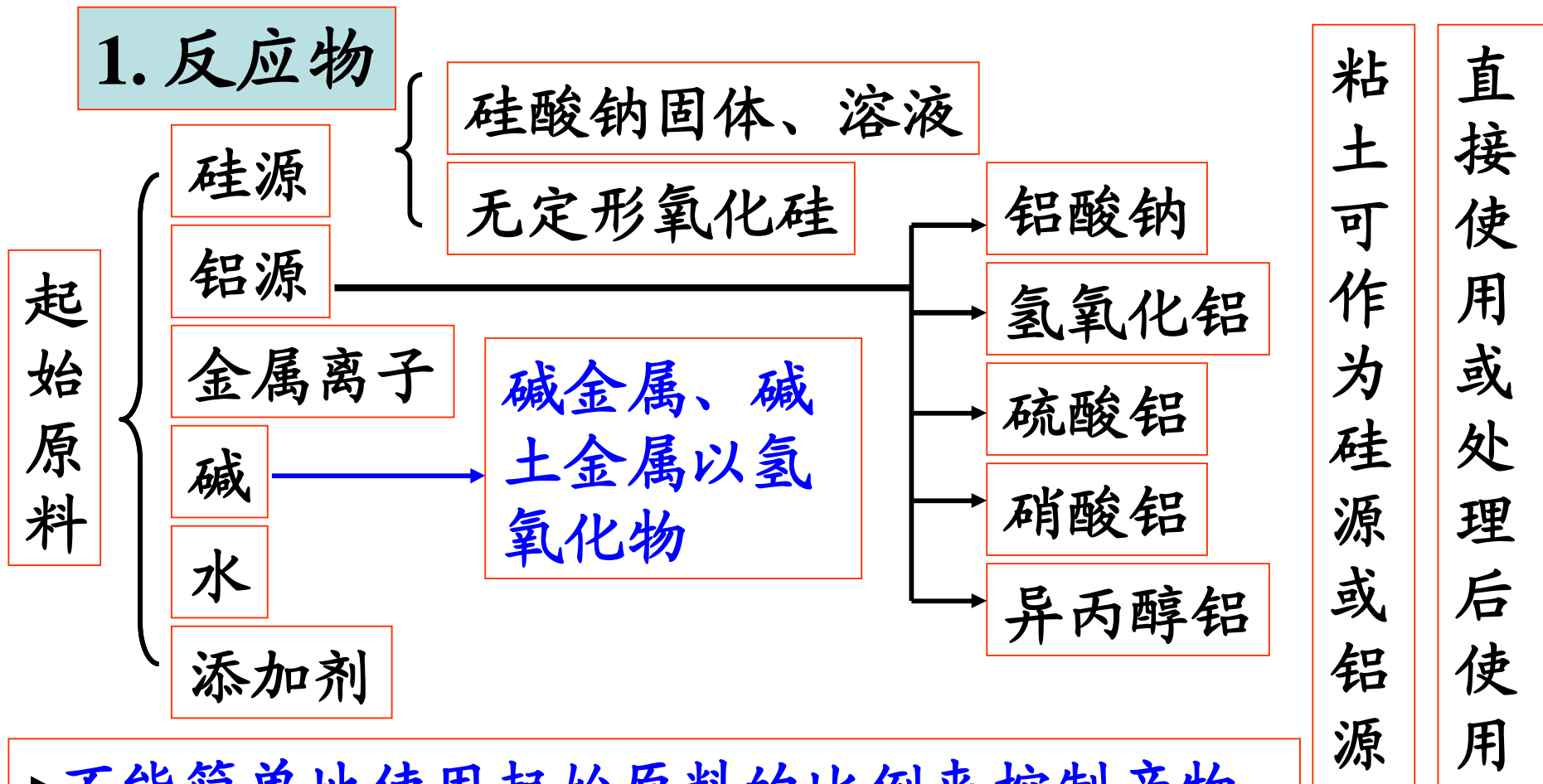
晶种对某些分子筛的生成有决定性作用，尤其是在轻微过饱和度下，直接成核不能发生，晶种提供全部生长面，也可能诱导成核。晶种的加入还会缩短晶化时间和抑制杂晶的生长。

四、沸石合成的可能规律

影响沸石水热合成的因素



各因素之间彼此常相互关联，因此单独地研究一个因素对合成的影响通常是相当困难的。



▶不能简单地使用起始原料的比例来控制产物的组成。因为沸石合成体系含有液相和凝胶组分，任何一个反应物量的变化都可以影响溶液和固相的组成的组成，固体产物的组成不能反映出整个混合物的组成。

不同的硅源或铝源具有不同的溶解度，会影响反应动力学，影响晶体尺寸大小，甚至得到不同的晶相。有时使用特定的硅源或铝源能容易避免出现杂晶。因为硅酸盐或硅铝酸盐在溶液中达到平衡需要很长时间，早在达到平衡之前成核和生长过程就开始了。

影响硅酸盐或硅铝酸盐溶解度的主要因素



溶解度大的硅源或铝源(导致大的过饱和度)有利于生成较小的晶体，而低溶解度的硅源或铝源有利于生成大晶体

2. 硅铝比

对终产物的结构和组成起着**决定性作用**

产物的硅铝比不同于反应混合物的硅铝比

不是所有沸石的低硅和高硅形式都能被合成出来。到目前为止，只有**方钠石**的硅铝比范围可以从1到无穷大。但方钠石算不上真正的沸石，应是类长石。能够在较宽的Si/Al比范围内合成的沸石有**镁碱沸石 (FER)**(Si/Al从5至无穷大)和**b沸石**(Si/Al从3至无穷大，低硅组成的骨架只存在于天然矿物，实验室合成的b沸石硅铝比一般高于10，合成后铝化能够降低硅铝比至4左右)。

晶体的成核和生长常常需要不同硅铝比的无机结构单元，因此即使在同一晶体中不同的区域可能有不同的硅铝比。

3.陈化与晶化温度及升温速度

陈化能提高成核速度。陈化可应用于低硅沸石(如A与X)、高硅分子筛(如TS-1)。

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。

高水含量的沸石一般要求低温合成,而低水含量的沸石一般要求高温合成。水的自生压力随温度升高而升高。高温高压倾向于生成较低孔隙度和较低水含量的沸石甚至致密相。例如,A型沸石和X型沸石有很高的孔隙度(可达50%),通常是在较低的温度(100℃左右)下合成,而高温(例如351℃)常常生成致密相。

4.陈化与晶化时间

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。

5.酸碱度

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⁻。

6.无机阳离子

阳离子决定产物的结构和组成。碱金属阳离子常导致富铝沸石生成。沸石合成中碱金属的作用：①作为碱源，常是碱金属氢氧化物；②有限的结构导向作用。

阳离子的空间效应和电荷效应都很重要

如在Na为阳离子的合成体系中，高Si/Al比的Y型沸石不如低Si/Al比的X型沸石容易合成，原因是Y型沸石不需要太多的钠离子来平衡骨架电荷、而沸石的内部空间(孔和笼)又需要无机或有机阳离子(模板剂)来填充。同样的原因高硅沸石和全硅分子筛只能在有机阳离子的存在下才能被合成出来，这是由于有机阳离子有较大的尺寸和较低的电荷密度，单位体积内电荷数较少，因此需要较低的骨架电荷来平衡。但是碱金属阳离子能够提高它们的晶化速度。

7.水量与稀释

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 H_2O/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。

8.阴离子与盐

阴离子对硅铝沸石的合成影响不大，它们的影响常被忽略

但少量的某些卤素和氮族元素的含氧酸阴离子能促进沸石的成核和加速晶化，如高氯酸盐、氯酸盐、磷酸盐、砷酸盐等能大大缩短ZSM—5和TS—1等MFI材料的晶化时间。

卤素离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)能加速X型沸石和方钠石的晶化。对铝有配位能力的阴离子能提高凝胶活性物种的硅铝比，从而提高低硅沸石产物的硅铝比。

电解质影响离子活度，加入盐会降低溶液的过饱和度，容易得到大晶体。盐有时也可以作为模板剂，尤其是方钠石(SOD)和钙霞石(CAN)的生成，阳离子和阴离子同时进入SOD或CAN笼中。A型沸石合成体系中，来自铝源等的过量的盐容易导致方钠石的生成。

9. 搅拌与静止

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b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。

五、沸石分子筛的非水体系合成

在水热合成沸石过程中，水作为溶剂的同时也常常作为孔道填充物来稳定多孔结构，水分子也参与了T-O-T键的水解和生成，并且水使整个反应混合物的粘度降低从而增大了反应物的活性。因此从某种意义上说，水不仅是溶剂而且也是反应物和催化剂。

非水溶剂合成体系是用有机溶剂代替水(但允许少量的水作为反应物存在)，整个体系具有非水溶液的性质。

水热合成体系中观察到的模板作用原理和生成机理也适于非水溶剂体系

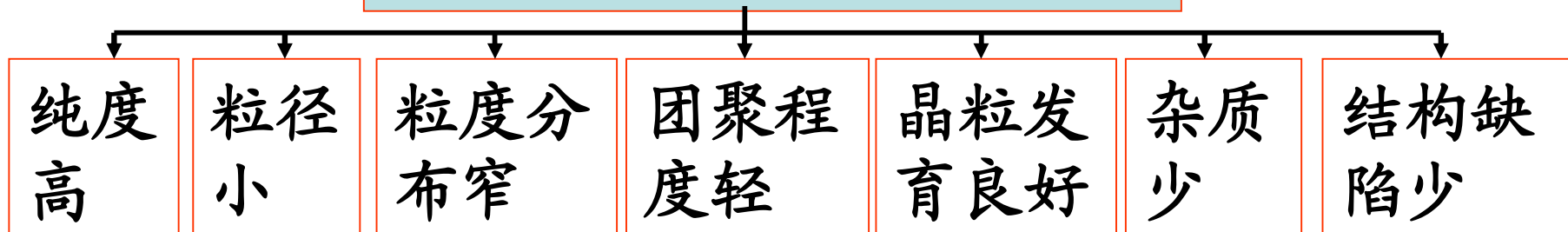
溶剂的选择是能否成功合成分子筛的关键因素之一。在选择溶剂时应充分考虑溶剂和反应物之间的相互作用，因为其相互作用的大小是决定分子筛晶化的关键；同时，溶剂与模板剂之间的相互作用不应太强，否则将妨碍模板剂与无机物种的相互作用。一般来说，中等氢键的有机溶剂对分子筛合成较合适。

溶剂热合成为多孔材料合成提供了另一个自由度：改变溶剂。通过选择不同的溶剂，人们可以更有效地控制合成。但溶剂热合成研究毕竟时间较短，因此不论新材料合成还是生成机理的研究，都还有待于进一步开发和探索。

§ 3.5 纳米材料的水热、溶剂热合成

始于1982年，方法简单，易操作，对环境友好。出现伊始就掀起了水热合成纳米材料的热潮。已成为合成纳米材料的最重要的方法之一

水热法制备纳米粒子的优点



缺陷

不能合成一些遇水分解或在水中不存在的物种

溶剂热技术正好弥补了水热合成的缺点。从本质上来说，两者原理十分相似，有机溶剂也起着传递压力、媒介和矿化剂的作用。

一、纳米棒或线的水热、溶剂热合成

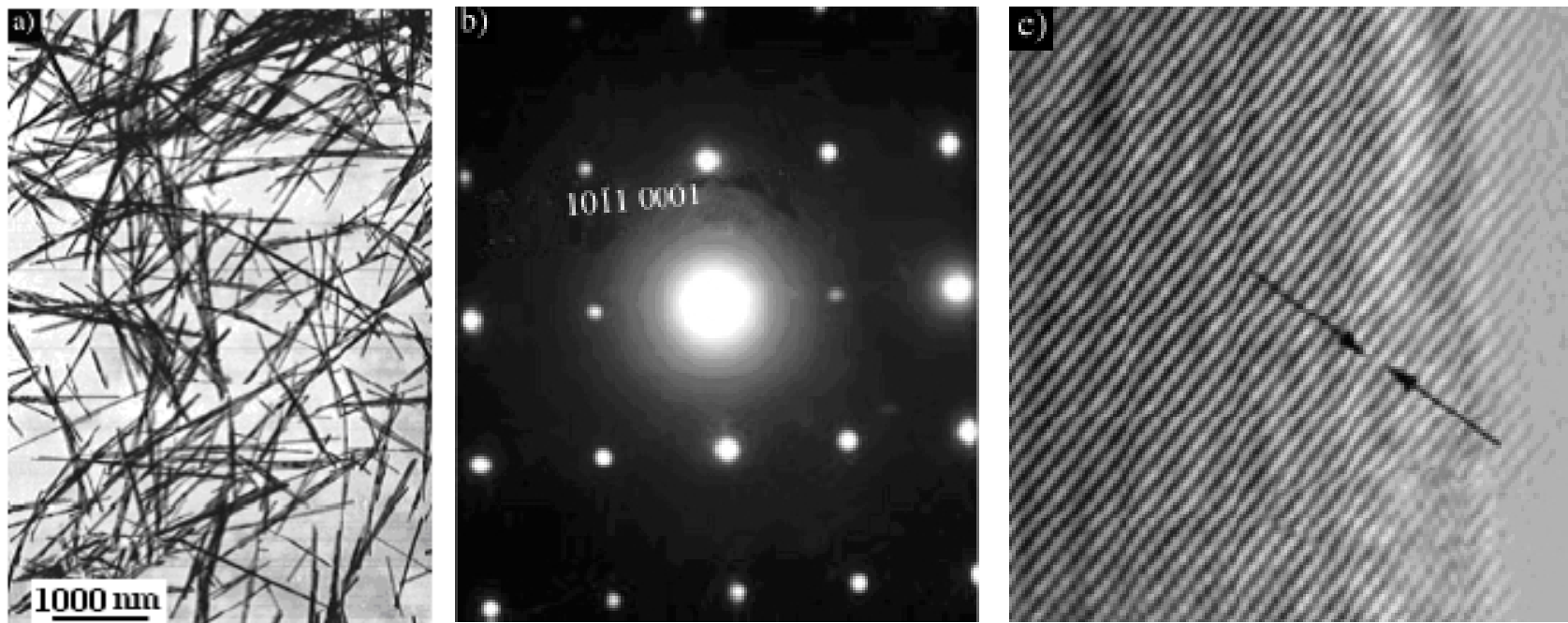


图3-6 稀土氢氧化物纳米线的(HR)TEM照片：(a)~(c) $\text{La}(\text{OH})_3$

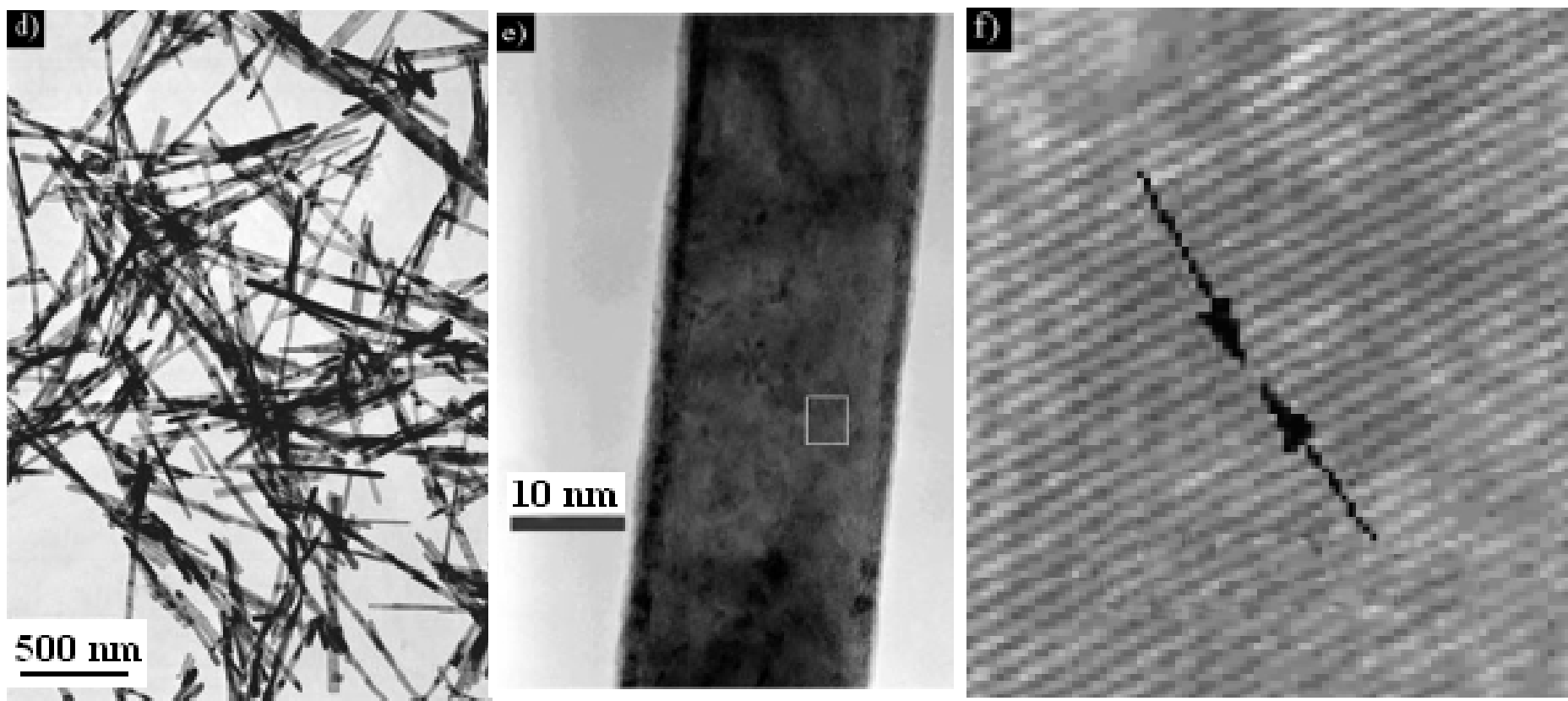


图3-6 稀土氢氧化物纳米线的(HR)TEM照片： (d®f) $\text{Pr}(\text{OH})_3$



图3-6 稀土氢氧化物纳米线的(HR)TEM照片: g) $\text{Eu}(\text{OH})_3$, h) $\text{Ho}(\text{OH})_3$

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41(24), 4790-4793.

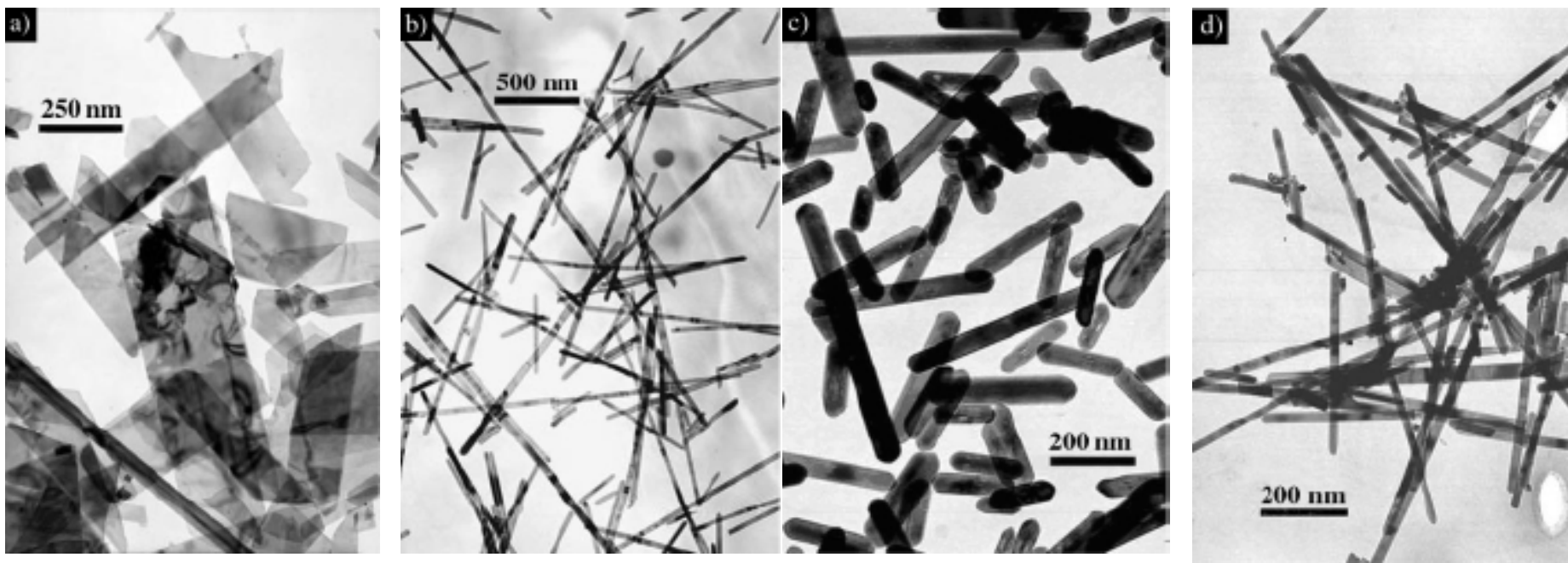


图3-7 不同碱度下所得稀土氢氧化物纳米晶的TEM照片：(a) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 纳米片 (pH = 6-7)，(b) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 纳米线 (pH = 9-10)，(c) $\text{Sc}(\text{OH})_3$ 纳米棒 (KOH, 5mol/L)；(d) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 纳米线 (pH = 7)，(e) $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 纳米棒 (KOH, 5mol/L)

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。

一般地，在乙二胺体系中，乙二胺有两种方式与金属离子形成配合物，如图3-8a和8b所示。而正丁胺分子只含有一个-NH₂，不能与金属形成螯合物，只能与金属离子按3-8c方式配位。实验结果显示，在正丁胺体系中CdS、CdSe、ZnSe、PbSe等纳米棒都能被成功获得(见图3-9)。实验还显示反应的温度在低维材料形成中，也起着相当重要的作用。

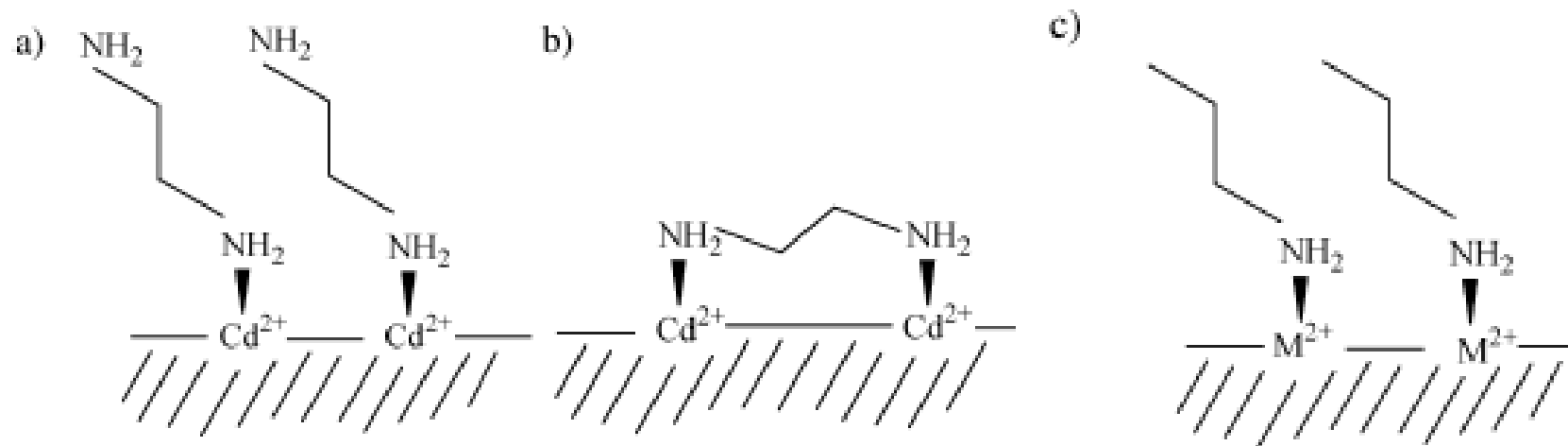


图3-8 可能的配位模式：a) 乙二胺的单齿模式；b) 乙二胺的双齿模式；c) 正丁胺的单齿模式

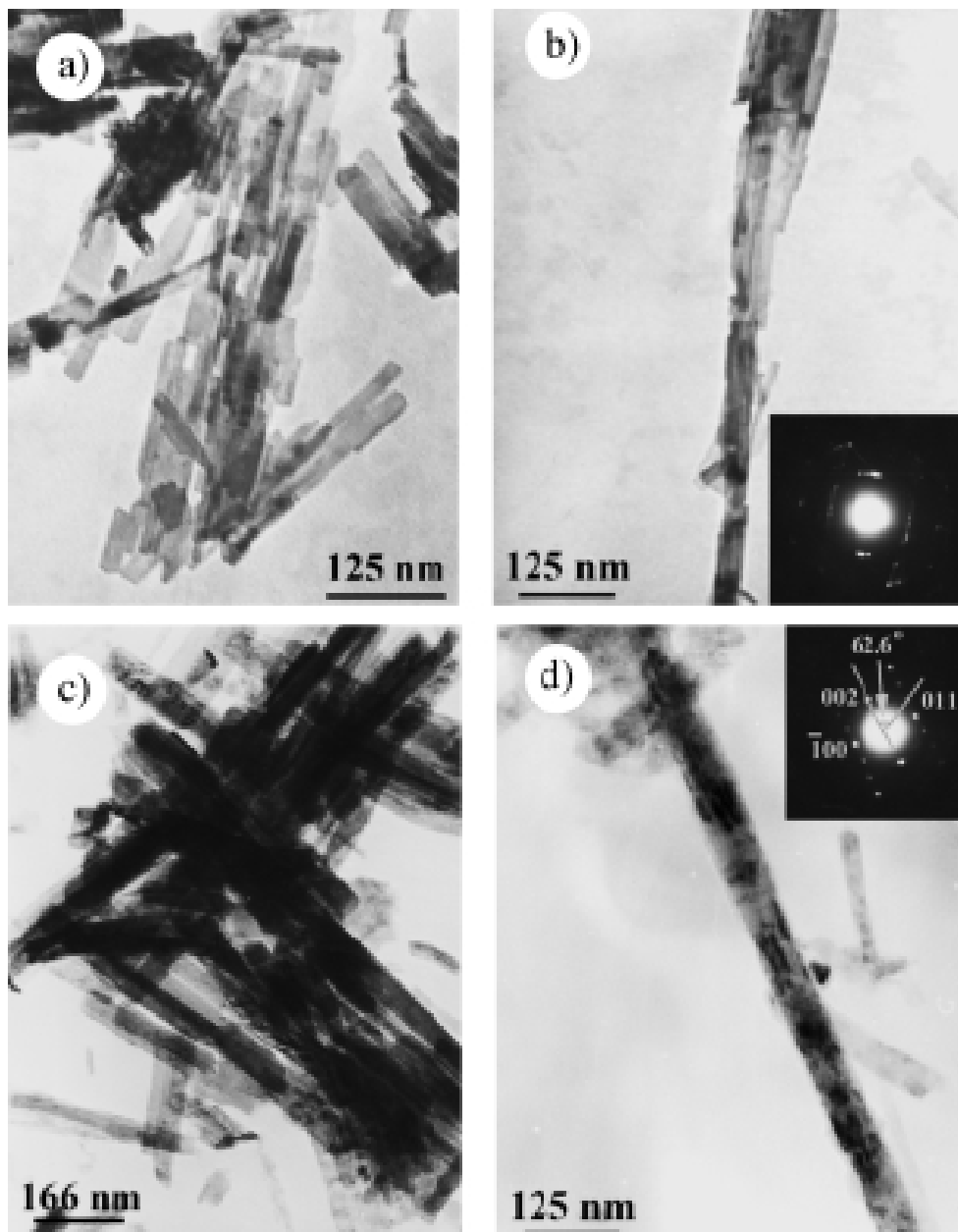


图3-9 产物的TEM照片：
(a)、(b)CdSe，(c)、
(d)ZnSe

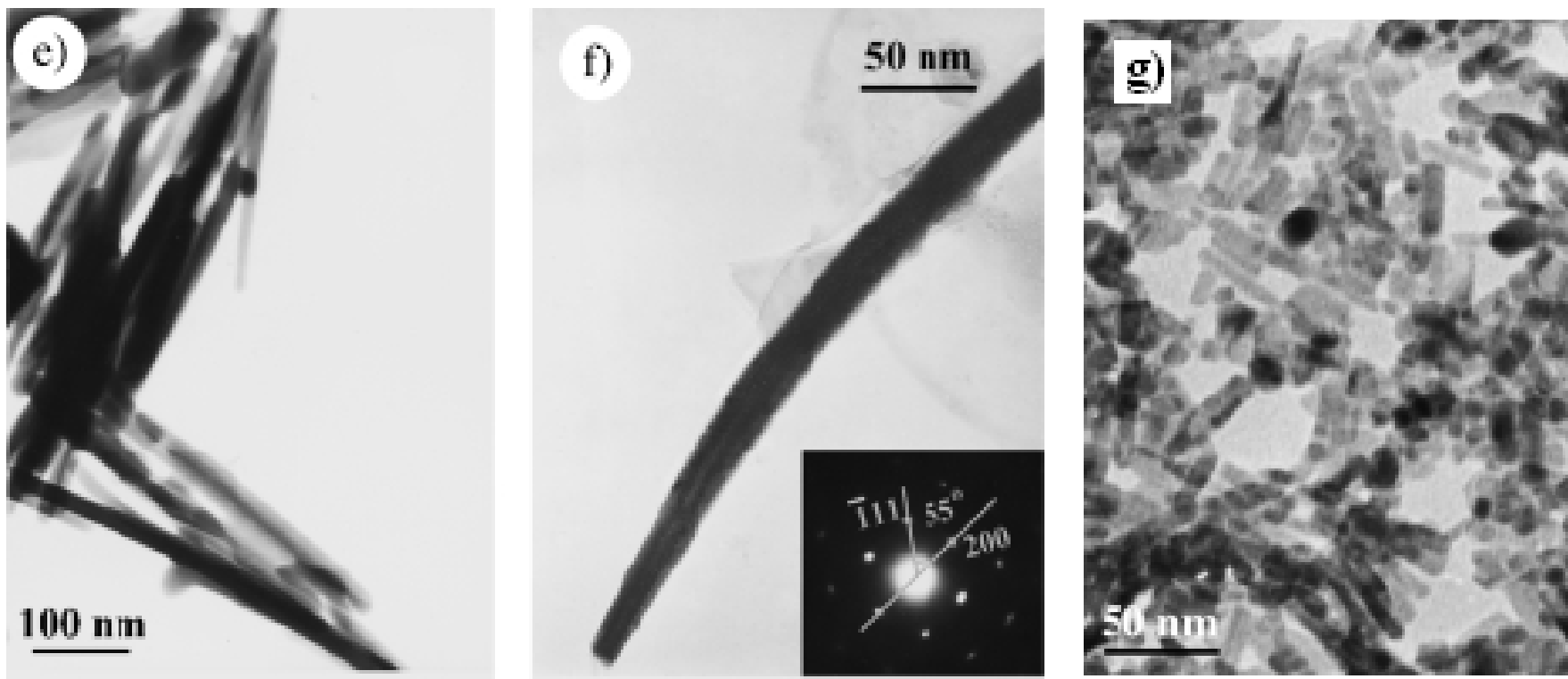


图3-9 产物的TEM照片： (e)、(f)PbSe, (g)CdS纳米棒

Angew. Chem. Int. Ed. 2002, 41(24) 4697-4700.

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，乙二胺为溶剂于 160°C 下反应40h，成功地制备了多臂CdS纳米棒。

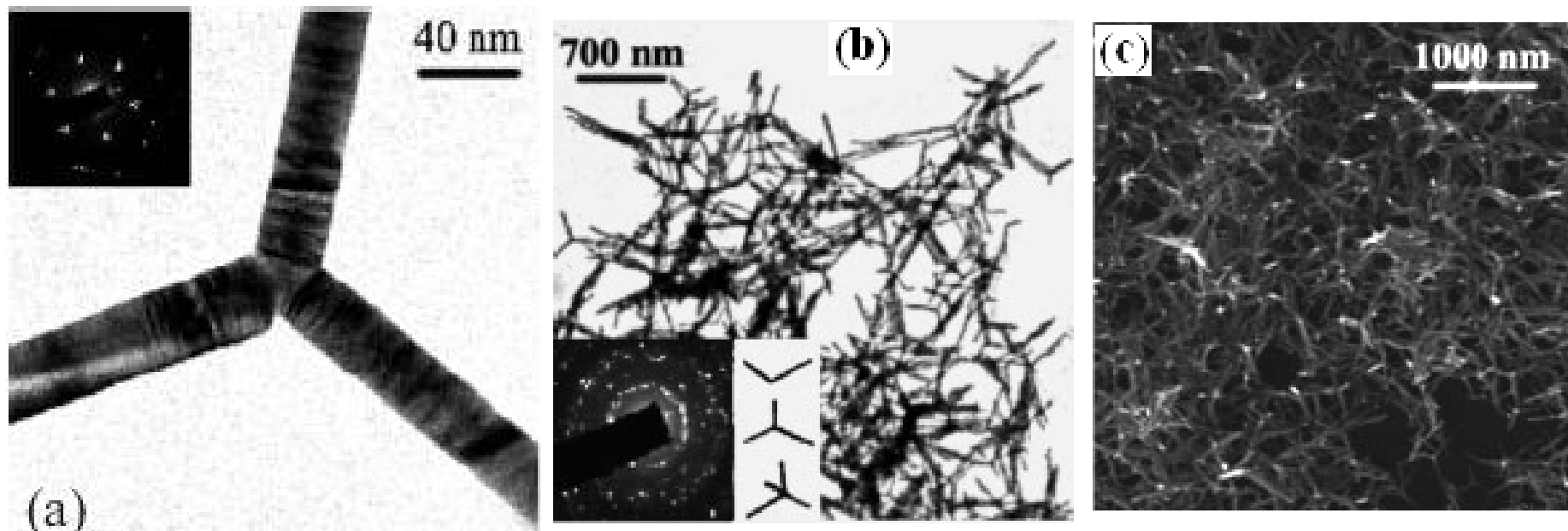
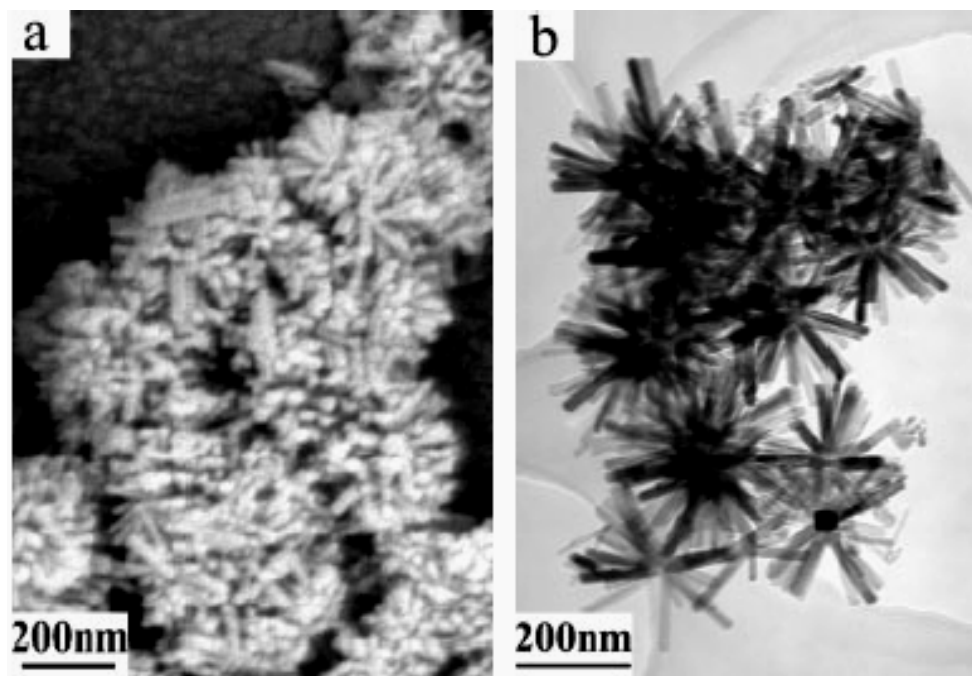


图3-10 所得产物的TEM照片：(a)三臂，(b)包括二臂、三臂、四臂等多臂和(c)SEM照片

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

C. H. Yan等用水热微乳液技术合成了 SnO_2 纳米棒。其工艺过程为：称取1.44g SDS溶于10.2mL正己烷和3.0mL正己醇的混合溶剂中，接着加入2.0mL $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ 溶液 ($\text{SnCl}_4(0.5\text{M})/\text{NaOH}(5.0\text{M}) = 1:3$ (体积比))并超声数分钟形成微乳液，将此微乳液转入高压釜 200°C 下反应18h，成功获得了单晶 SnO_2 纳米棒。研究显示，起始NaOH和 SnCl_4 的摩尔比对最终产物的形貌有较大影响



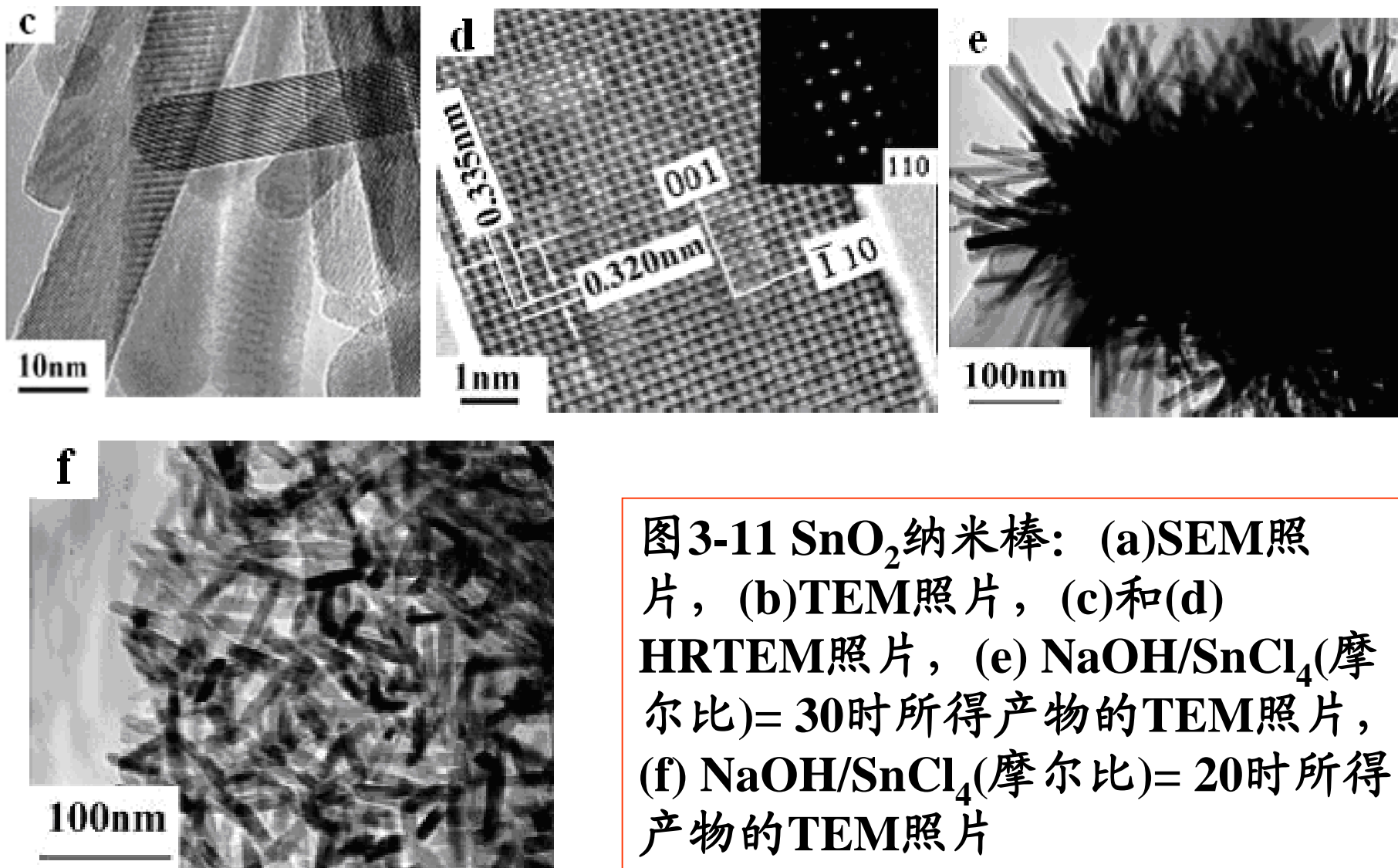
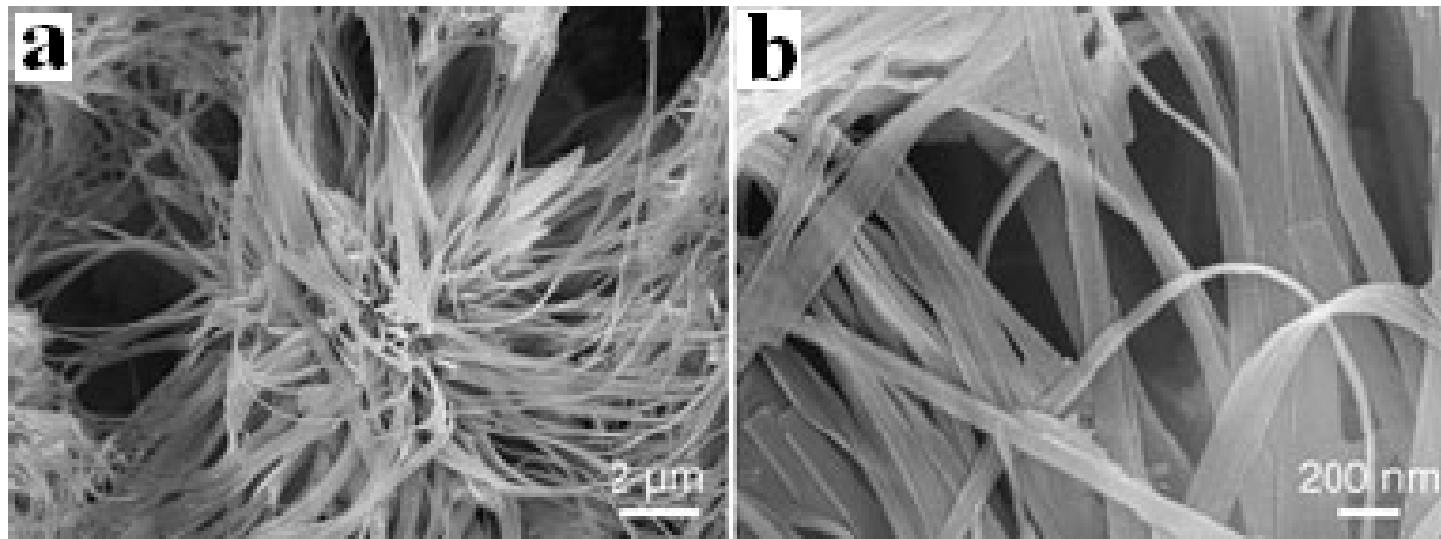


图3-11 SnO₂纳米棒: (a)SEM照片, (b)TEM照片, (c)和(d) HRTEM照片, (e) NaOH/SnCl₄(摩尔比)= 30时所得产物的TEM照片, (f) NaOH/SnCl₄(摩尔比)= 20时所得产物的TEM照片

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。



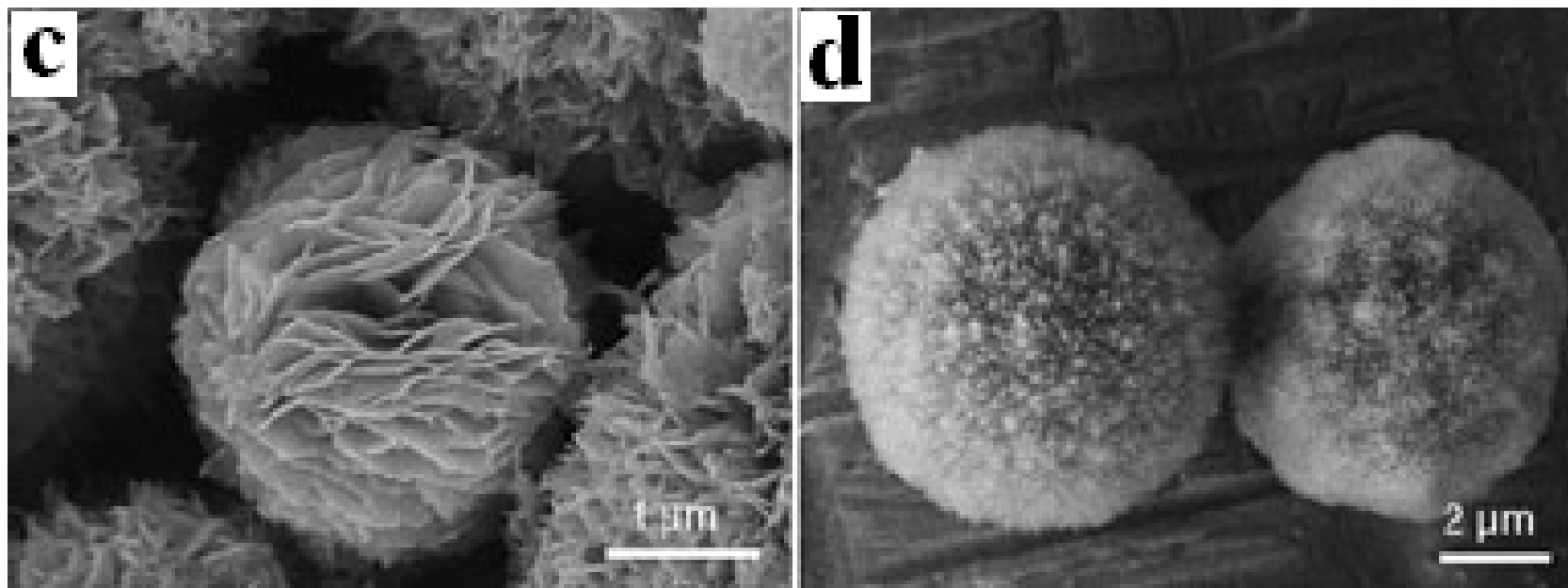
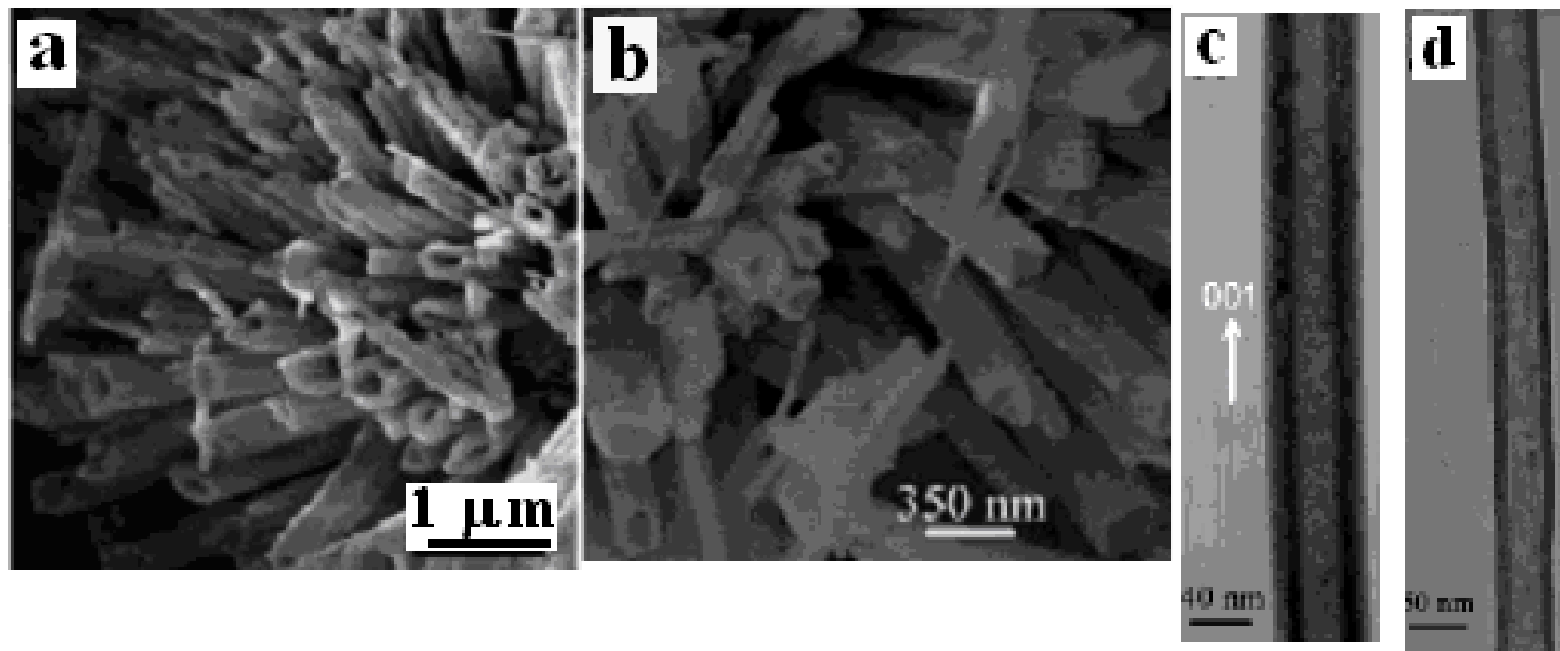


图3-12 所得ZnS产物的SEM照片：(a, b)ZnS纳米带， $V_{\text{水}}/V_{\text{二乙基三胺}}=1:2.5$ ；(c)ZnS纳米片， $V_{\text{水}}/V_{\text{二乙基三胺}}=1:1$ ；(d)ZnS纳米球， $V_{\text{水}}/V_{\text{二乙基三胺}}=4$

Small, 2005, 1(3), 320-325.

二、纳米管的水热、溶剂热合成

A. W. Xu等以 Dy_2O_3 粉末为原料，在 160°C 的高压釜中反应48h，成功地制得了 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 纳米管，并在 450°C 下灼烧6h，使 $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 纳米管成功地转变成 Dy_2O_3 纳米管。利用同样的方法，该课题组还成功地获得其他稀土氢氧化物和相应的氧化物纳米管，包括 $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 和 Tb_4O_7 、 Y_2O_3 纳米管。



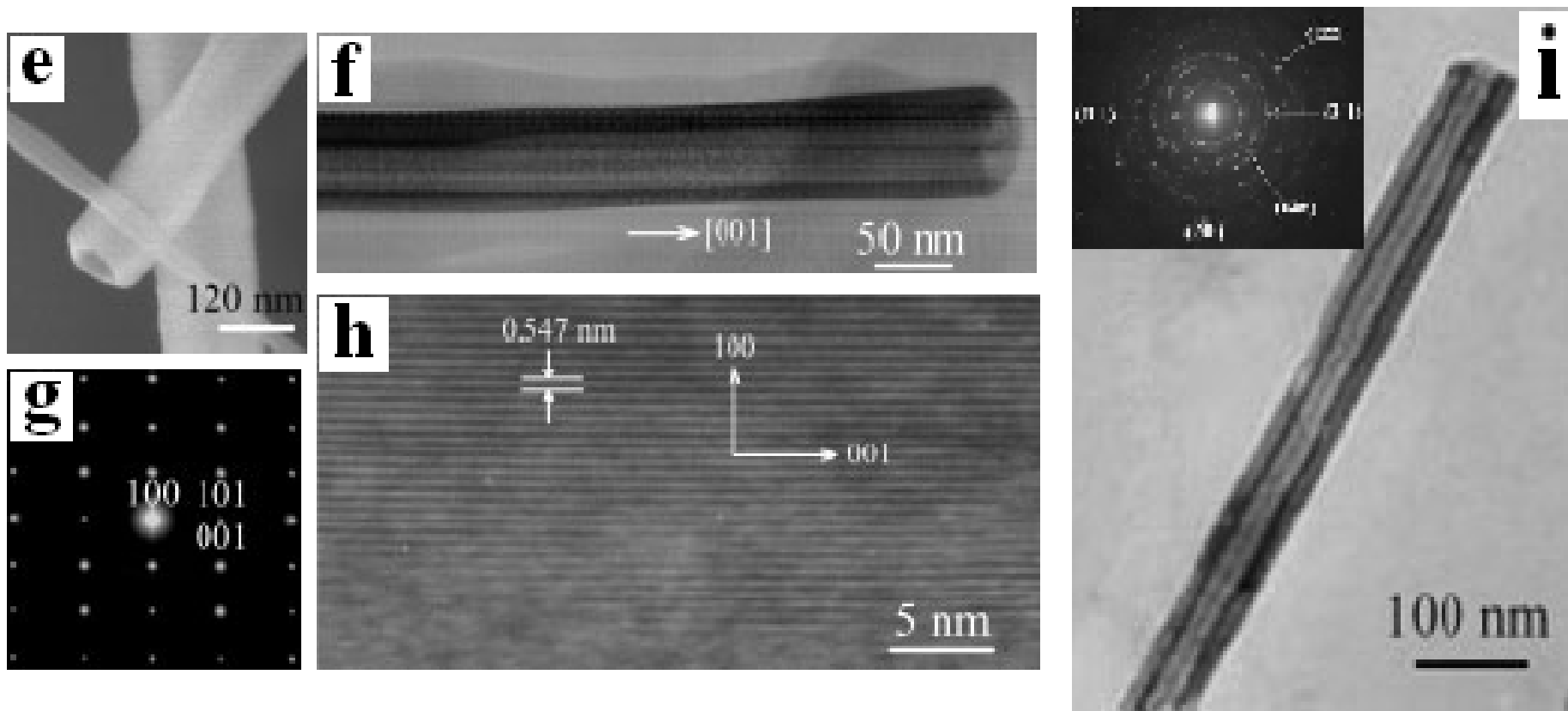
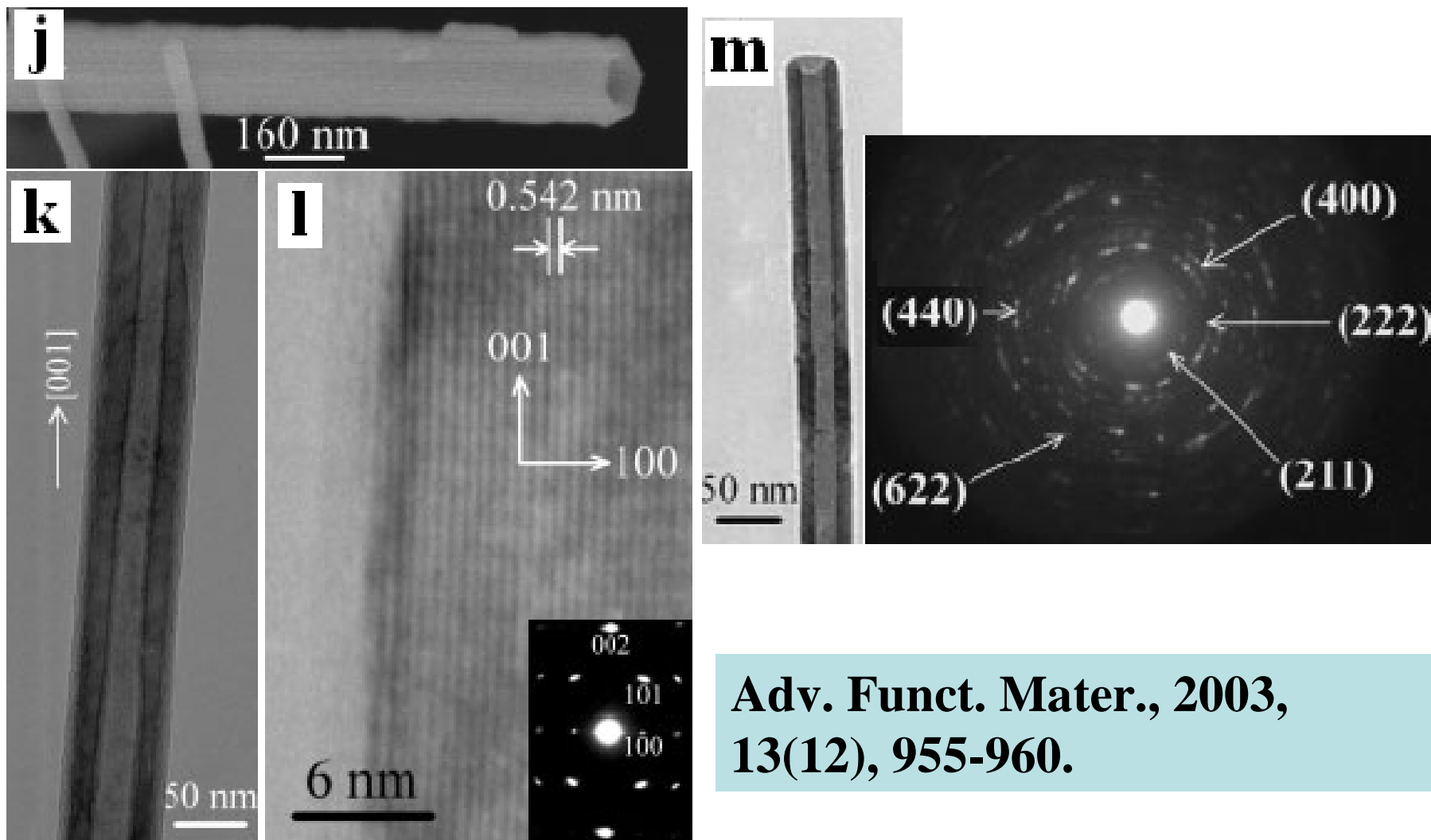


图3-13 所得稀土氢氧化物和相应的氧化物纳米管的SEM和(HR)TEM照片：(a, c) $\text{Dy}(\text{OH})_3$ 纳米管，(b, d) Dy_2O_3 纳米管，(e-h) $\text{Tb}(\text{OH})_3$ 纳米管，(i) Tb_4O_7 纳米管

J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 1494-1495.



Adv. Funct. Mater., 2003, 13(12), 955-960.

图3-13 所得稀土氢氧化物和相应的氧化物纳米管的SEM和(HR)TEM照片：(j-l) $Y(OH)_3$ 纳米管，(m) Y_2O_3 纳米管

M. S. Mo等通过 Na_2TeO_3 的原位歧化作用，在25%的氨水体系中水热 180°C 下反应36h，可控地合成了单质碲纳米管和纳米带。并根据TEM观察结果得出纳米管是由纳米带卷曲而成的结论。

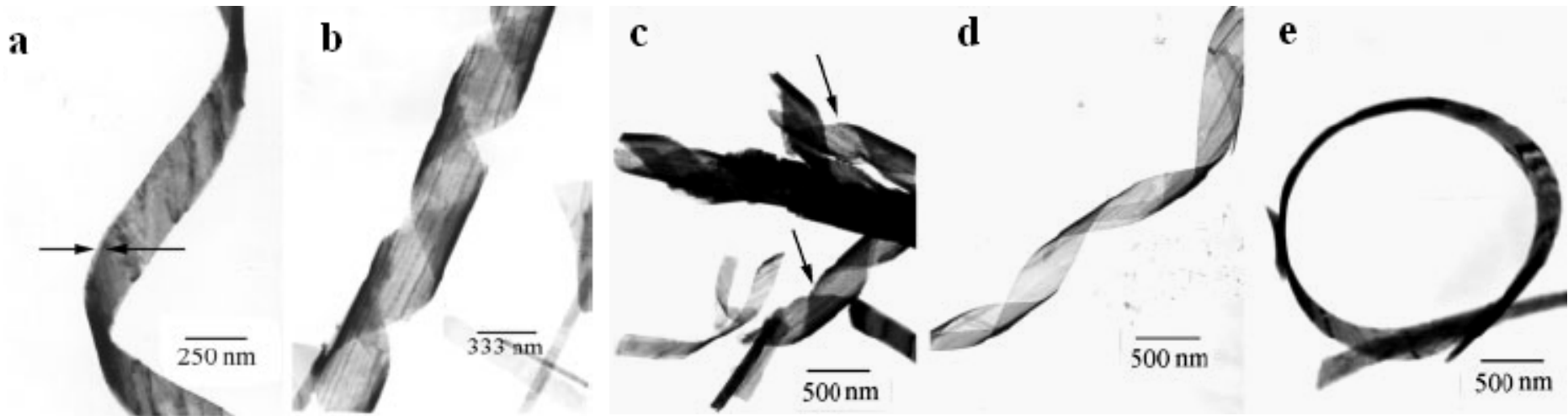


图3-14 Te纳米管(带)的TEM照片：(a, e)Te纳米带，(b-d)发生卷曲的Te纳米带

Adv. Mater., 2002, 14(22), 1658-1662.

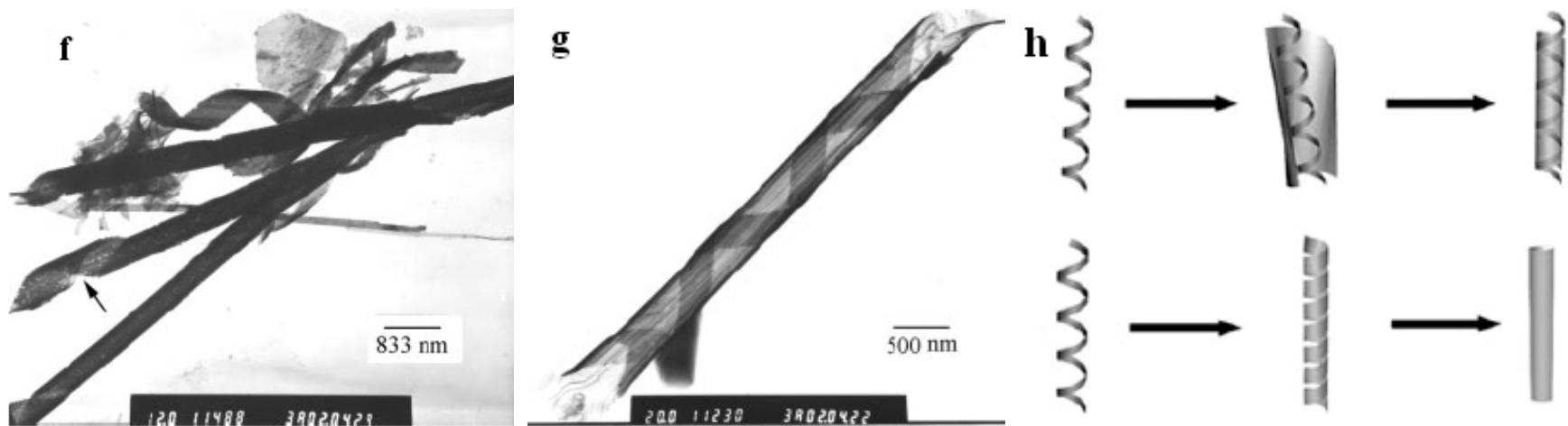


图3-14 Te纳米管(带)的TEM照片：(f-g) Te纳米管，(h) Te纳米带卷曲形成Te纳米管的过程

Adv. Mater., 2002, 14(22), 1658-1662.

Y. Xie等采用表面活性剂辅助的乙醇热路线成功地制备了 PbX(OH) ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)微管。工艺过程如下：将 $\text{PbAc}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NaX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$)、Triton X-100按摩尔比1:2:1依次加入含有乙醇的反应釜中，然后在 180°C 下分别反应72、48、12小时，即可获得产物。

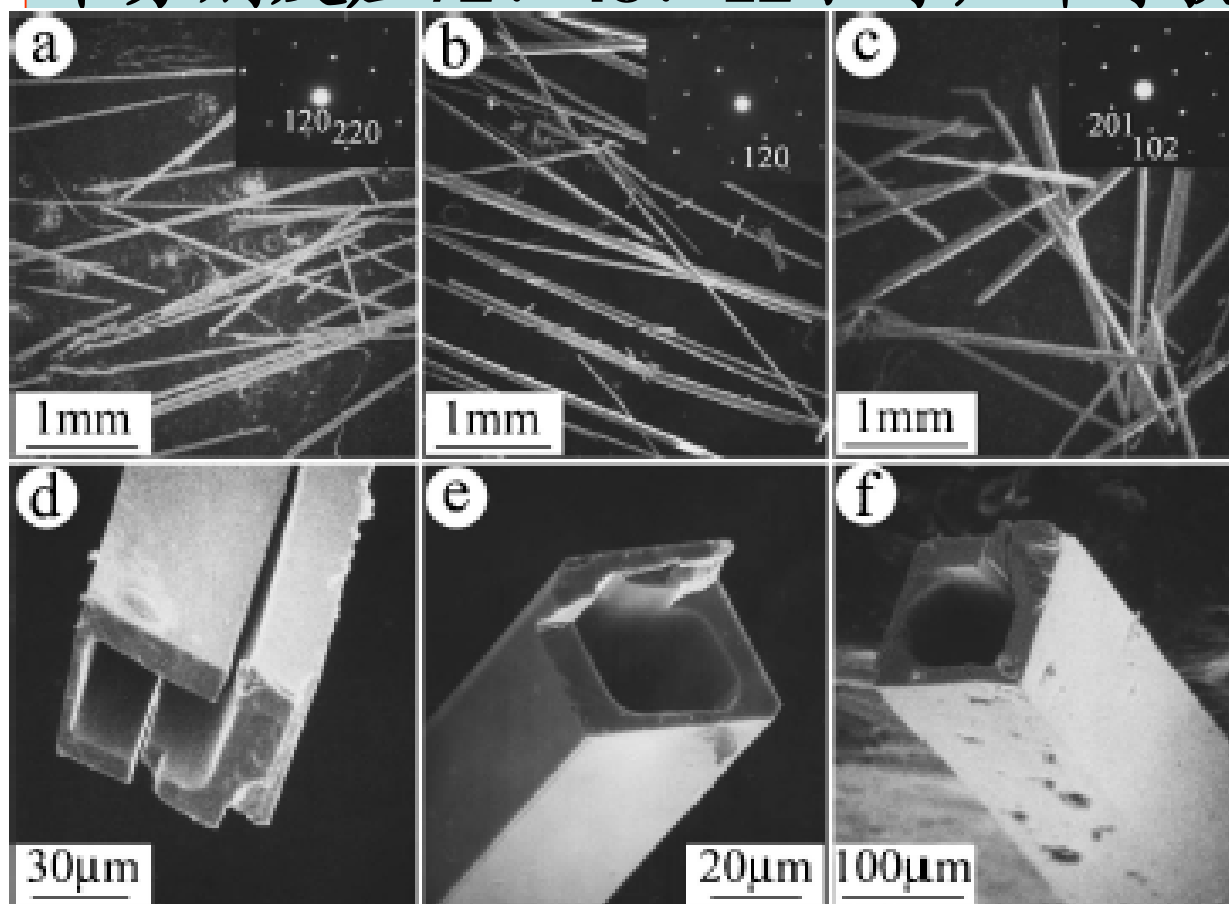


图3-15 产物的SEM照片：(a, d) PbCl(OH) , (b, e) PbBr(OH) , (c, f) PbI(OH)

Chem. Lett.,
2004, 33(2),
194-195.

利用水热、溶剂热技术也能合成一些其他形貌的低维纳米材料。Y. Cheng等以PEG-400为表面活性剂， MoO_3 、 NaOH 、醋酸铅为原料，在 160°C 下反应20h，制备了树枝状分形的 PbMoO_4 纳米晶

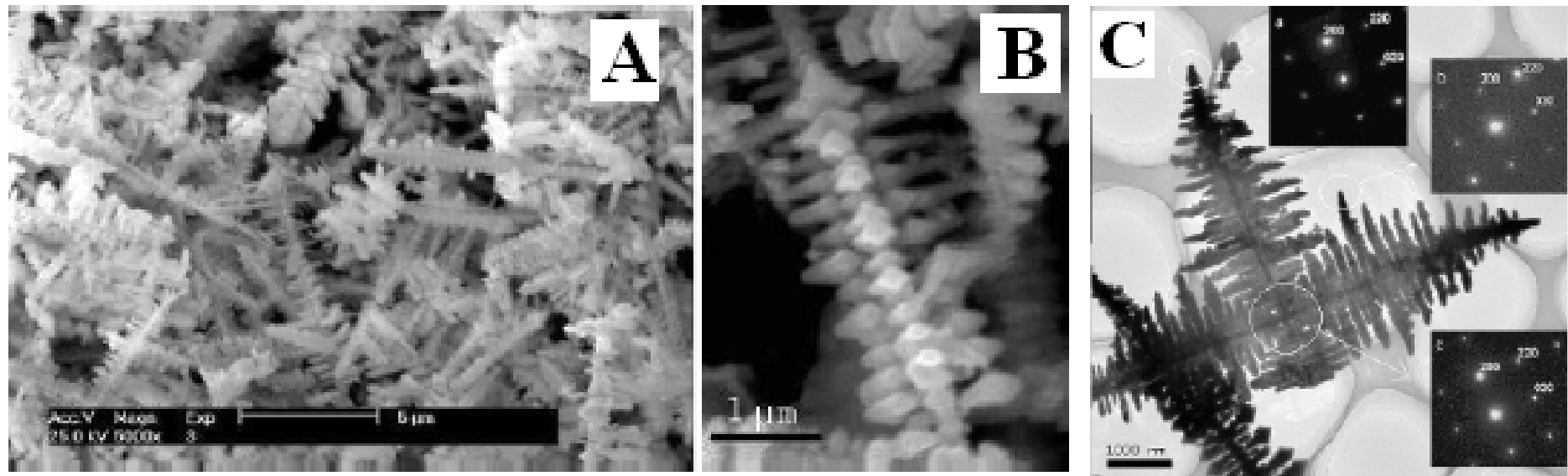


图3-16 树枝状分形的 PbMoO_4 的SEM(A, B)和TEM(C)照片

J. Phys. Chem. B 2005, 109, 794-798.

S. H. Yu等进一步发展了水热合成技术，设计了一个新颖的水热-碳化反应成功合成了Ag/C纳米同心电缆。其工艺如下：在搅拌条件下，先将5g淀粉溶解在40mL80°C二次蒸馏水中，再另取5mmolAgNO₃溶解在10mL二次蒸馏水中，将上述两溶液混合在高压釜中，在160°C下反应12h。

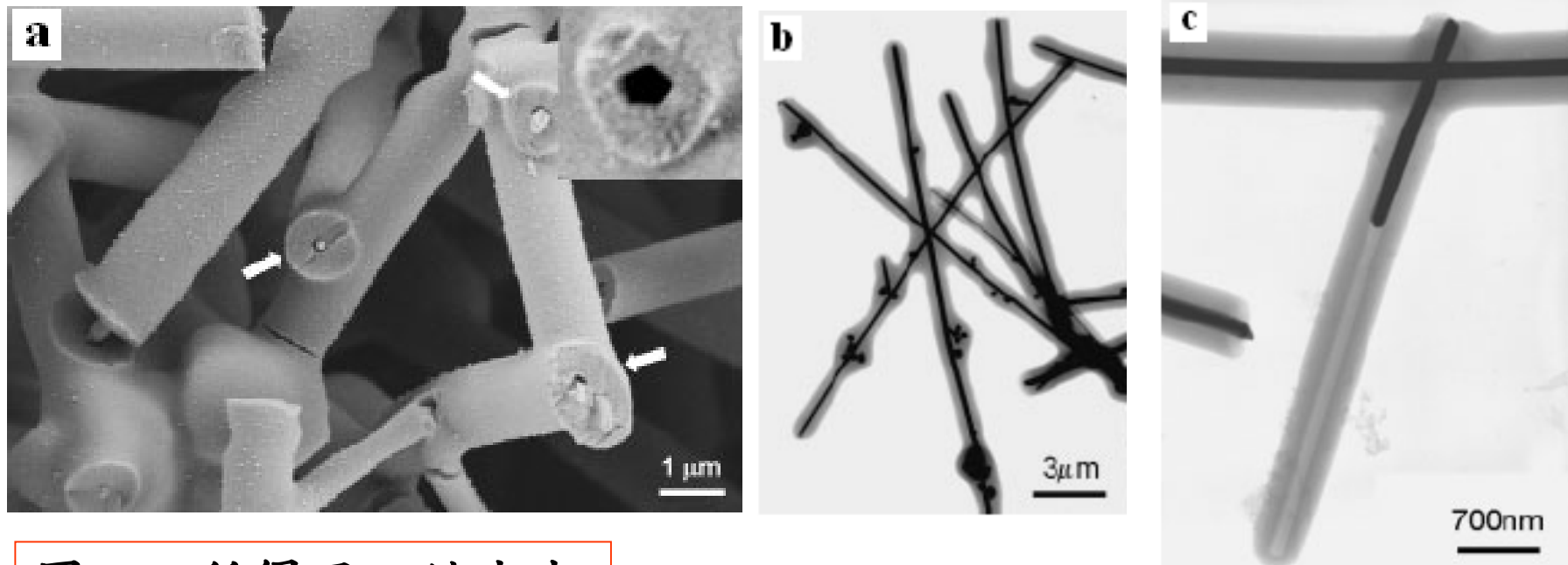


图3-17所得同心纳米电缆的SEM和TEM照片

Adv. Mater., 2004, 16(18), 1636-1640.

三、微晶或单晶材料的水热、溶剂热合成

硬硅酸钙石($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)的合成

将等摩尔的 CaO 和 SiO_2 ，置于 $150-300^\circ\text{C}$ 下反应一段时间可获得

石英晶体的制备

将一定量的 SiO_2 和 $1.0-1.2\text{mol/L}$ NaOH (矿化试剂)溶液装入高压釜中(80-85%)，控制反应釜下半部(溶解区)温度在 $360-380^\circ\text{C}$ 之间，上半部(结晶区)在 $330-350^\circ\text{C}$ 之间，釜内压力约 1500kg/cm^2 。此时，在反应釜的下半部是 SiO_2 的饱和溶液，上升到上半部时，因温度降低而使 SiO_2 呈过饱和状态，而导致 $\alpha\text{-SiO}_2$ 单晶的生成。

•水热法是目前制备适用于光学仪器和压电晶体元件的大块优质水晶的唯一方法。

•用水热法还可制备出其他高质量的单晶材料，如刚玉($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)、 Cr^{3+} 掺杂的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及在酸性溶液中生长的Au、Ag、As、Te、CuO等单晶。

Y. H. Ni课题组根据 Pb^{2+} 可与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 形成配离子的特性，设计了一个简单水热体系，以 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 为起始反应物，当 Pb^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔比为1:4时，在 100°C 下反应5h，成功地制备了具有魔方结构的PbS微晶。

研究显示，在其他条件恒定时，改变 Pb^{2+} 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的摩尔比对产物的形状有较大的影响。当

$\text{Pb}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} =$

1:1时产物的形貌为三棱柱；

1:2时则为立方体；

1:3时魔方结构开始形成；

1:4时形成完美的魔方结构状晶体

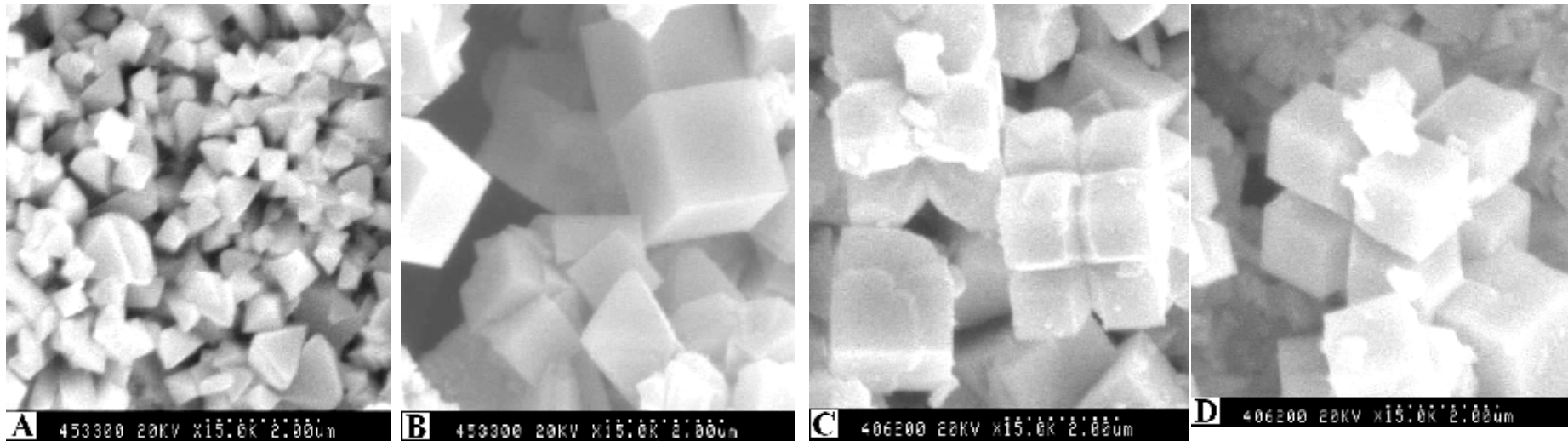


图3-18 不同摩尔比率下产物的SEM照片： $\text{Pb}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -摩尔比(A) 1:1, (B) 1:2, (C) 1:3 and (D) 1:4.

反应温度是影响产物形貌的另一个重要因素。

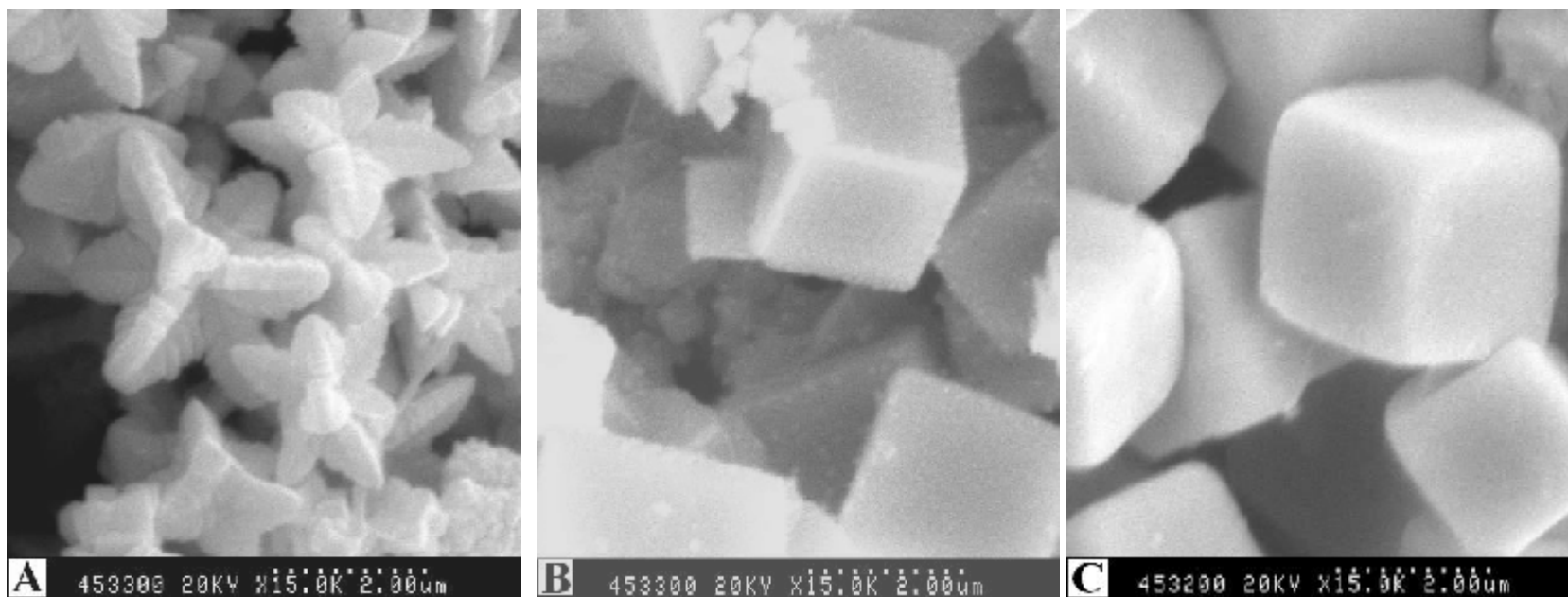


图3-19 相同摩尔比($\text{Pb}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$)和反应时间(5h), 不同温度下所得产物的SEM照片: (A) 80°C , (B) 120°C , 150°C

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。

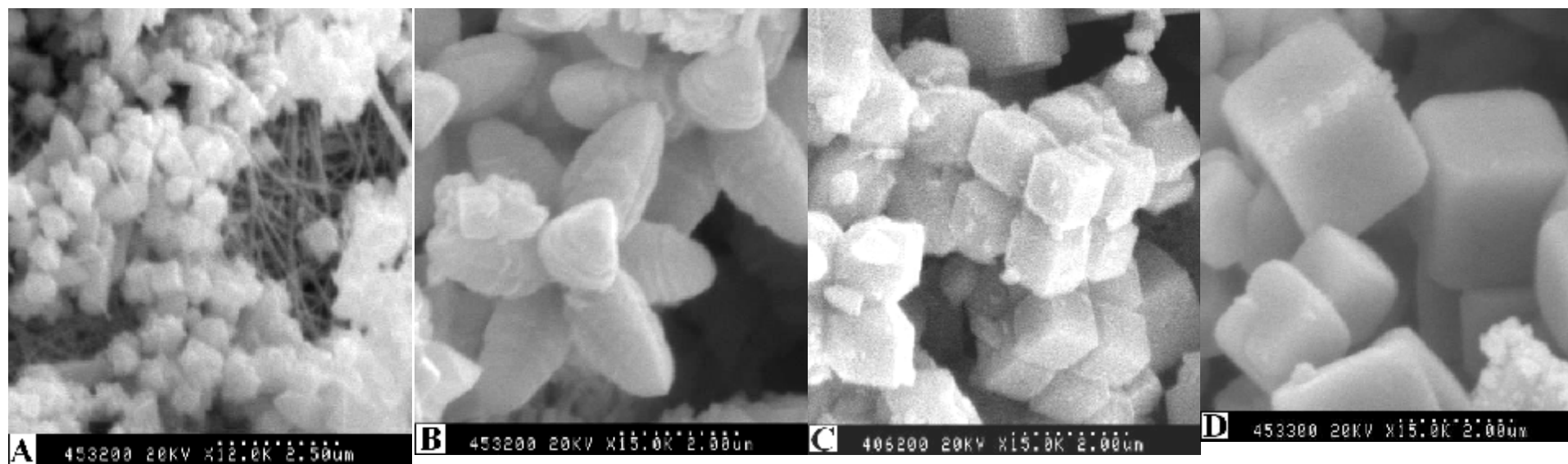


图3-20 相同摩尔比($\text{Pb}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 1:4$)和反应温度(100°C), 不同反应时间下所得产物的SEM照片: A) 1h, B) 3h, C) 5h, D) 10h

不同的起始浓度、铅离子源对产物的形貌都有影响。当起始浓度是原来的2倍时，产物为花形晶体，而起始浓度是原来的1/2时，产物为立方块状晶体(见图3-21);

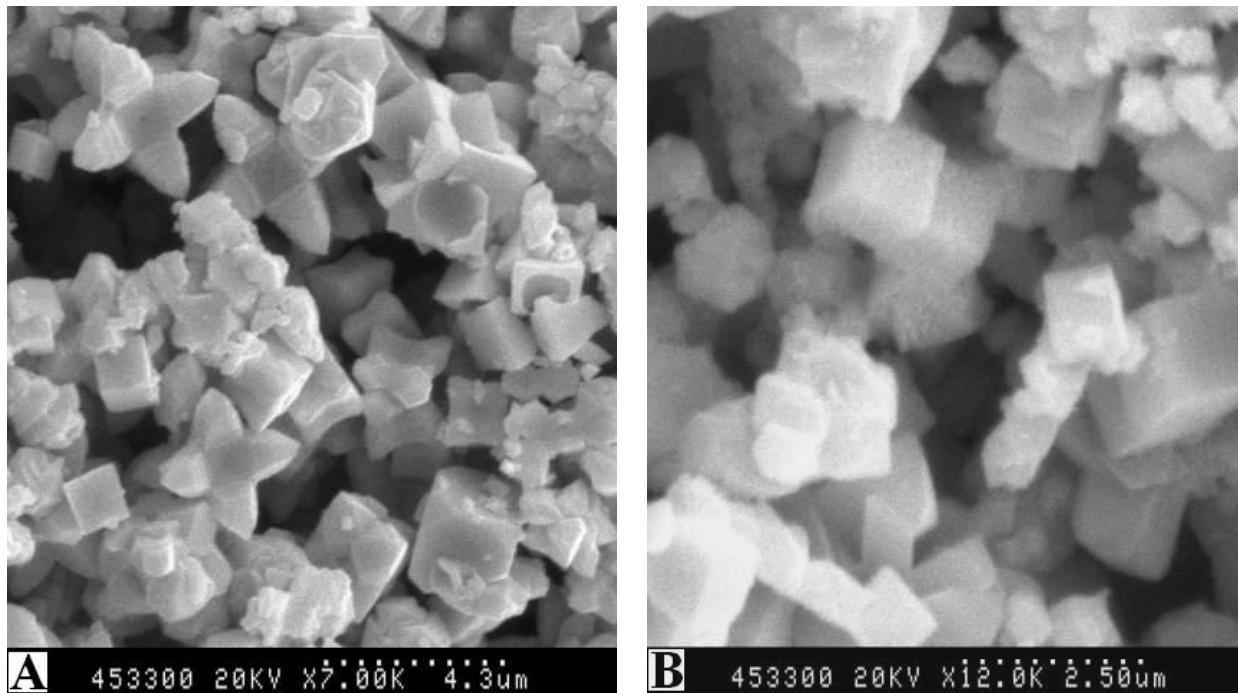


图3-21 不同起始浓度下所得产物的SEM照片：
A) $[\text{PbAc}_2]=0.002 \text{ mol/l}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.008\text{mol/l}$;
B) $[\text{PbAc}_2]=0.0005 \text{ mol/l}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=0.002\text{mol/l}$

若用硝酸铅代替醋酸铅作为铅离子源，可获得花状晶体为主的PbS，用硫酸铅代替醋酸铅作为铅离子源，则可获得PbS立方体状晶体。

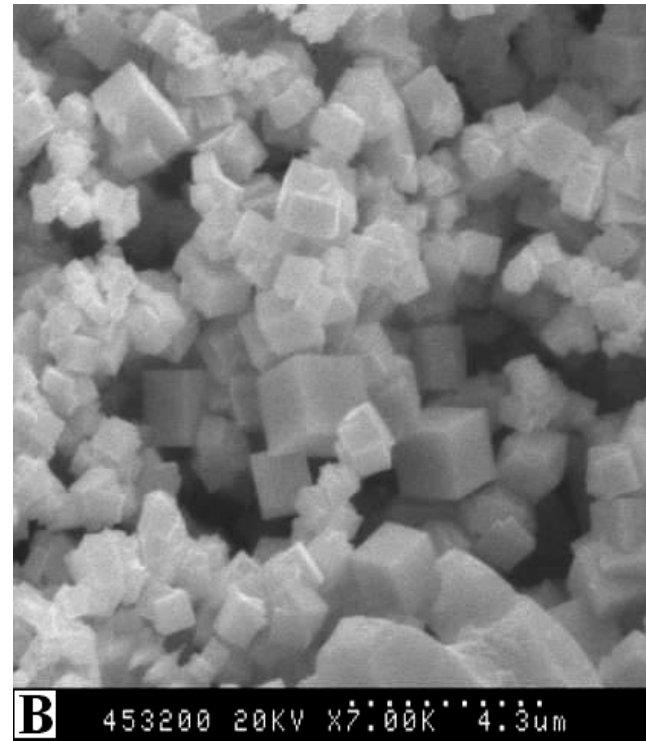
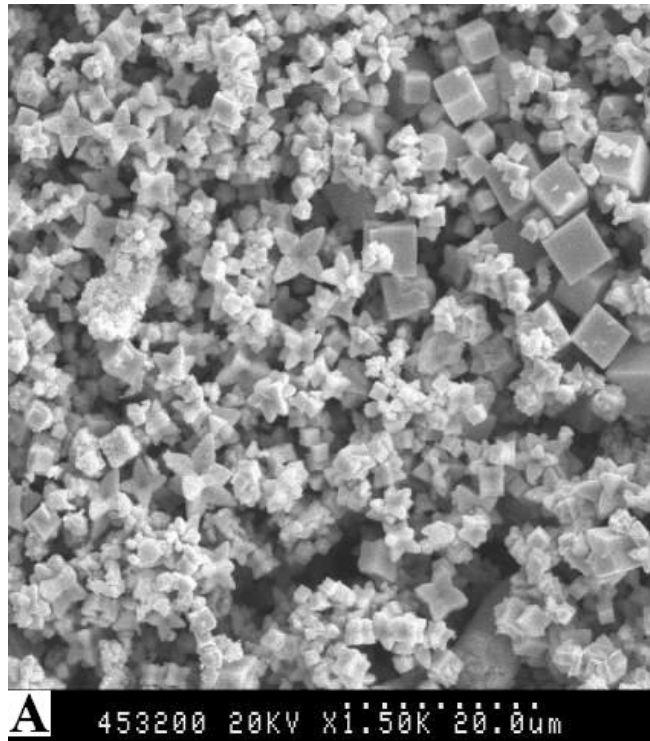


图3-22 不同铅离子源时所得产物的SEM照片：A) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，B) PbSO_4

Mater. Res. Bull., 2007, 42(1), 17-26.

四、无机材料的离子液体热合成

• 离子液体(ionic liquid)作为一种变通的溶剂介质,在合成、催化、分离和电化学等领域已吸引了广泛的研究兴趣。和传统的溶剂体系相比较,离子液体提供了一种完全不同的化学环境,从而对化学反应的过程产生独特的影响。

• 离子液体具有非常低的蒸气压、高的极性和热稳定性等特性,使它在无机材料合成领域有广阔的应用前景。

• 研究显示，离子液体不仅仅对反应前驱体是功能性的溶剂，对孔状材料的合成也是好的模板。如Cooper等以咪唑类的离子液体为溶剂，成功地合成了几种磷酸盐基的沸石分子筛。

H. G. Zhu等报道了以含锌的离子液体做前驱体和溶剂，用离子热法合成了ZnO纳米晶，并考察了各种反应条件对产物形貌的影响。

实验工艺包括两个部分

含锌离子液体的合成

ZnO超结构的制备

含锌离子液体的合成

将过量的烷基胺逐滴加入到 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中，首先会产生一种白色的沉淀，接着沉淀逐渐溶解形成澄清透明的溶液，表明形成了含锌的配离子 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-R})_4^{2+}$ 。

将此配离子与 $\text{LiTf}_2\text{N}[\text{NTf}_2^- = \text{-N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ 溶液按 $\text{Zn}^{2+}/\text{NTf}_2^- = 1:2$ 充分混合后，静置，得两相分层。下层为前驱体离子液体 $\text{Zn}(\text{NH}_2\text{-R})_4(\text{NTf}_2)_2$ 。经分离、洗涤、干燥后获得前驱体。

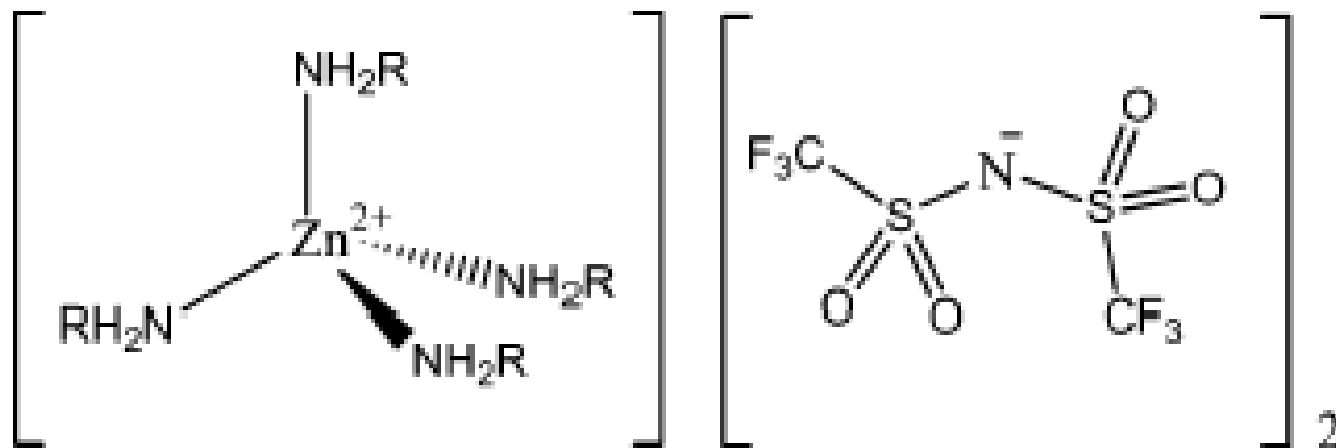


图3-23 所合成前驱体离子液体的结构图

ZnO纳米超结构的合成

搅拌下将0.1mL的氢氧化四甲基铵的甲醇溶液逐滴滴入前驱体中，继续搅拌10-30min至形成透明的溶液。然后室温真空蒸发掉甲醇，所得溶液在设定温度下反应几个小时，这获得了ZnO纳米超结构。

实验表明，当配体分别为甲胺、乙胺、丙胺、丁胺和辛胺时，所得ZnO粒子的形貌都不相同。温度对终产物的形貌也有较大的影响。当配体为甲胺时，70°C下获得的ZnO形貌为花状，这些花是由尖端细的纳米条带所组成；而160°C下所得产物的形状象香蕉，这是由微米级的双锥形棒组装而成的；110°C时所得的ZnO产物形貌是由许多纳米片形成的球。当配体为丙胺时，温度对产物形貌的影响更加微妙，随着温度的升高，“花瓣”的数目减少，对称性提高，结晶性提高(由多晶转化为单晶)。

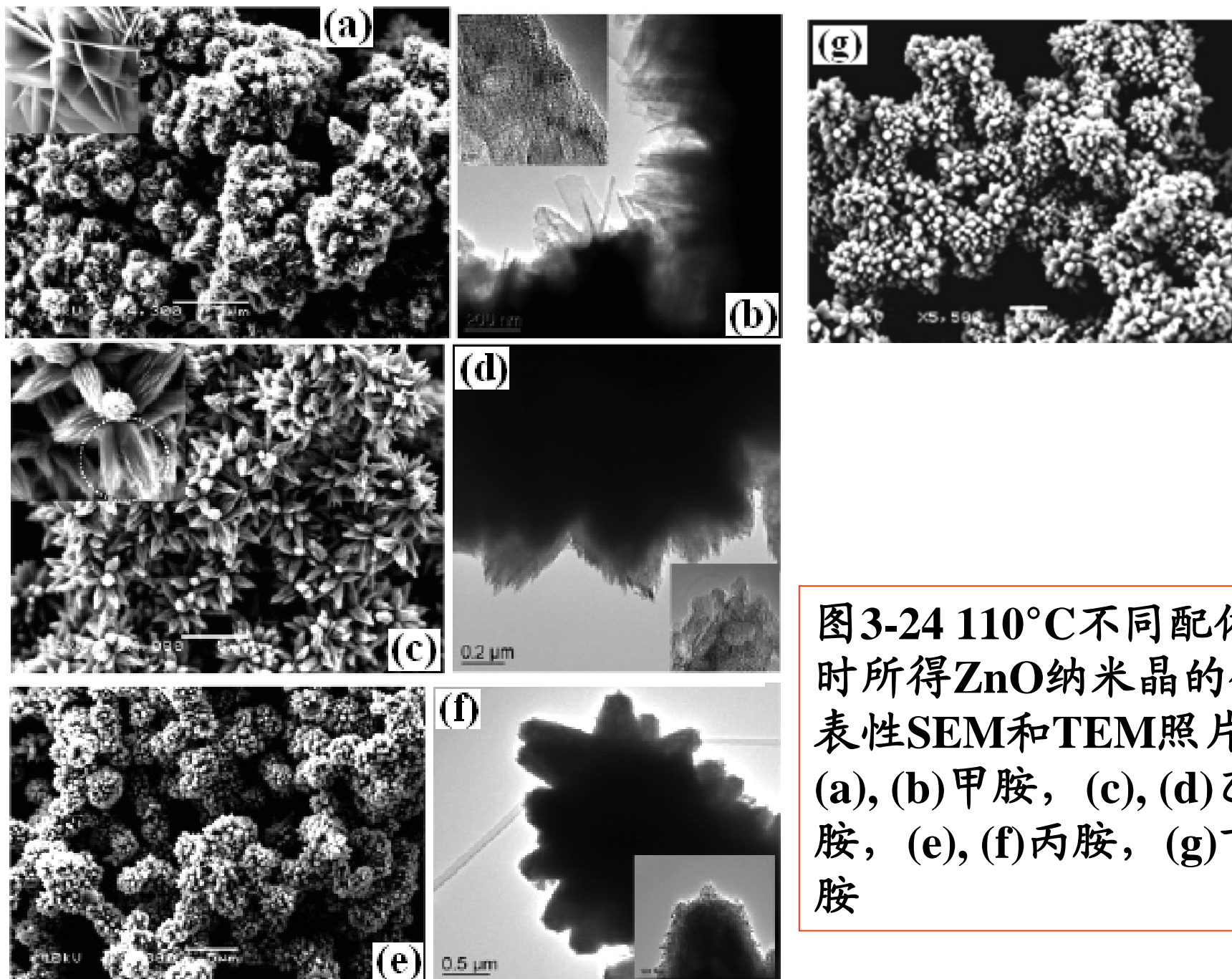


图3-24 110°C不同配体时所得ZnO纳米晶的代表性SEM和TEM照片。
 (a), (b)甲胺, (c), (d)乙胺, (e), (f)丙胺, (g)丁胺

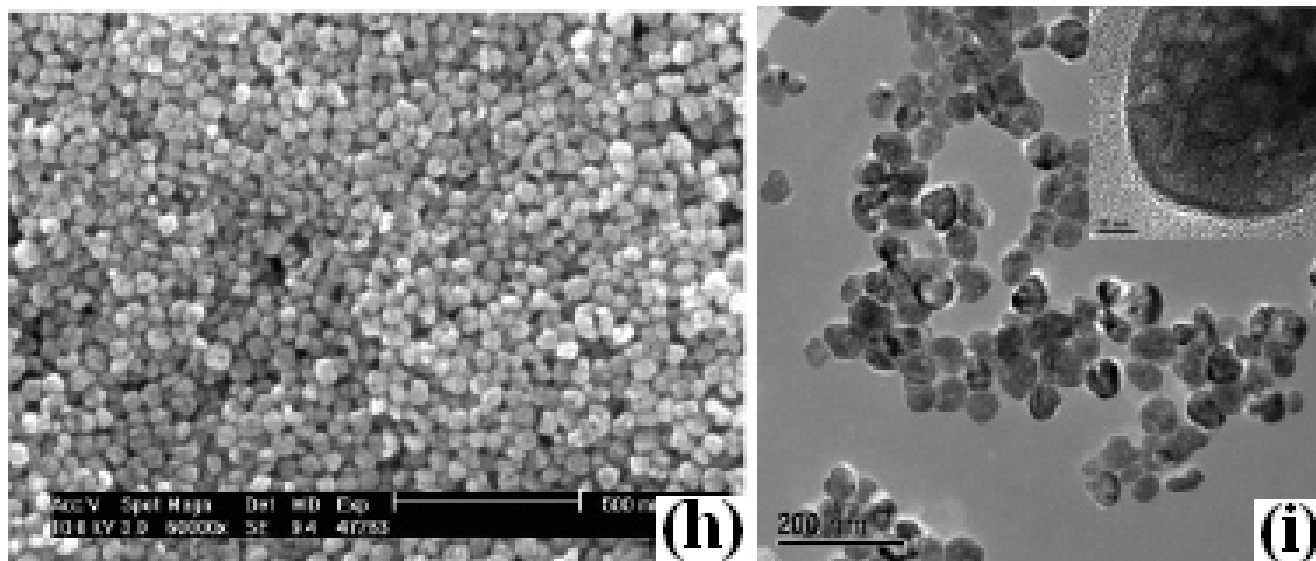


图3-24 110°C不同配体时所得ZnO纳米晶的代表性SEM和TEM照片。(h), (i)辛胺

Chem. Mater., 2006, 18, 4473-4477.

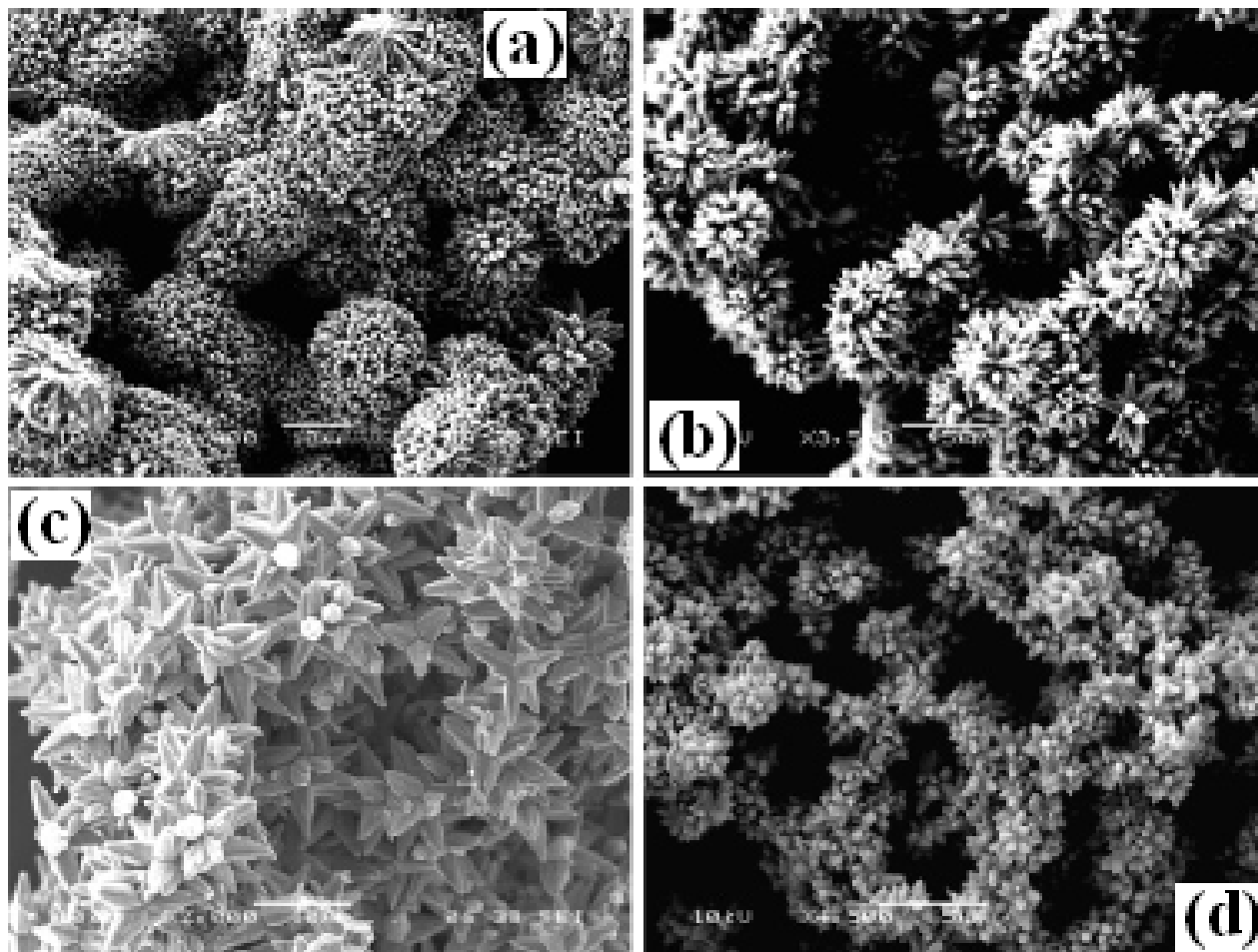


图3-25 不同温度下产物的SEM照片：(a)160°C, (b)70°C
甲胺为配体；(c) 160°C, (d) 70°C丙胺为配体

碱的浓度对最终产物的形貌也有影响。当 $[\text{OH}^-]/\text{Zn}^{2+}$ 从1/10, 经1/5变化到1/2.5时, 终产物的形貌从像花状的结构逐渐变化到像珊瑚状结构, 最后变成不规则的粒子

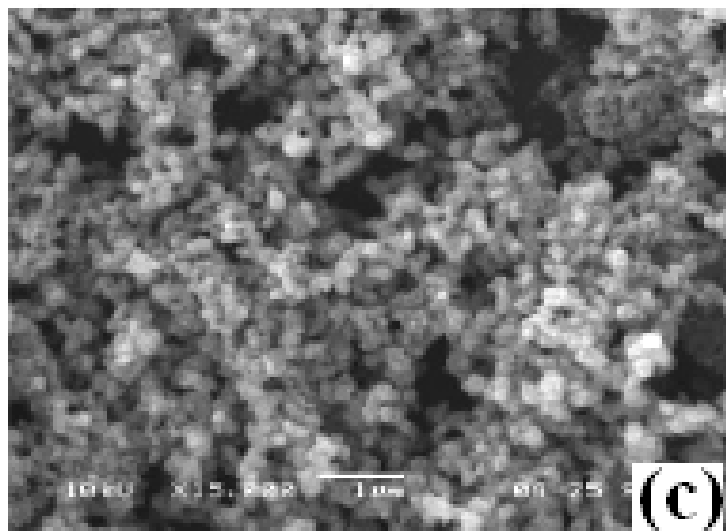
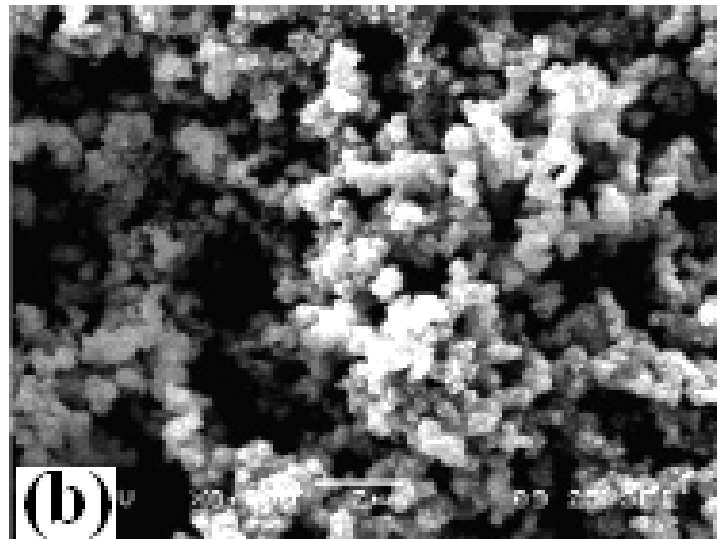
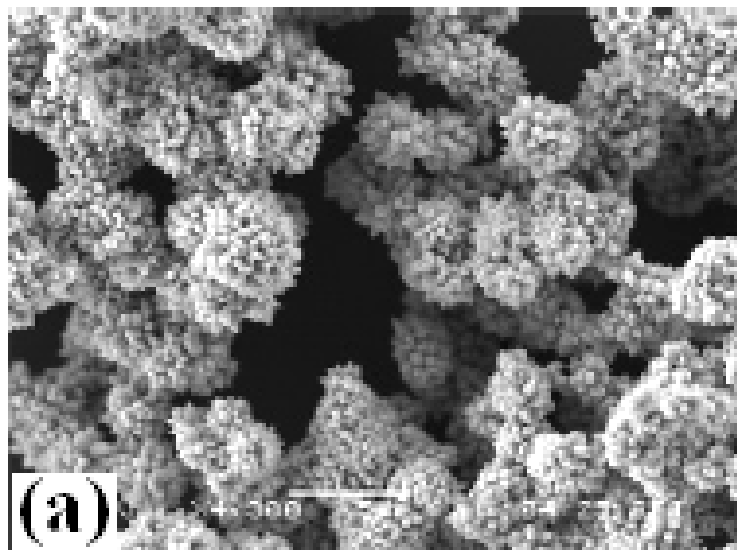
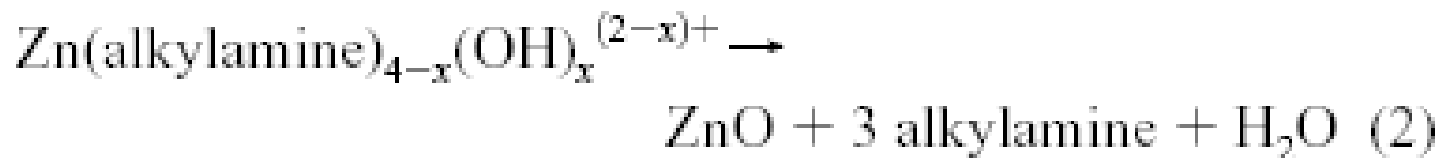
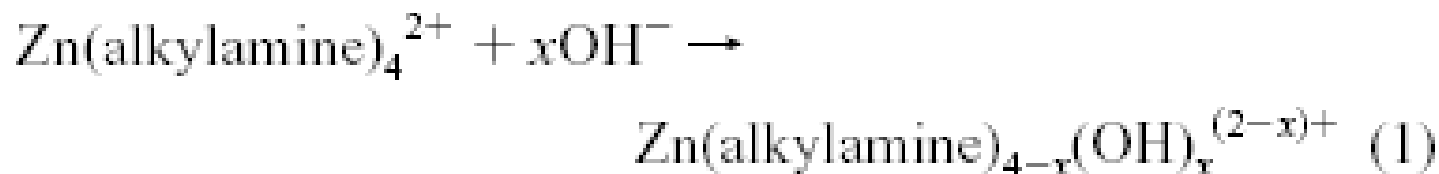


图3-26 碱的浓度对最终产物形貌的影响(配体丙胺, 温度 110°C):
(a) $[\text{OH}^-]/\text{Zn}^{2+}=1/10$, (b) $[\text{OH}^-]/\text{Zn}^{2+}=1/5$, (c) $[\text{OH}^-]/\text{Zn}^{2+}=1/2.5$

研究显示，独自改变时间对产物形貌没有较大影响

在离子液体中ZnO纳米晶的形成可能反应机理为：



首先，胺基锌和氢氧根离子作用生成带有单位电荷的氢氧化胺基锌，接着氢氧化胺基锌热分解产生了ZnO，进而生成了各种形貌的纳米晶。

用离子液体热合成无机材料还是一个全新的领域，许多理论都不成熟，尚待进一步深入研究