

水热与溶剂热合成技术在无机合成中的应用

刘小华, 孙荣林

(江苏工业学院图书馆, 江苏 常州 213164)

摘要: 水热反应是无机合成中的重要技术, 介绍了水热反应的基本特点和类型, 水热和溶剂热反应介质和反应装置, 总结了水热和溶剂热合成程序。对近年来水热及溶剂热合成技术在无机合成中的应用进行了评述。

关键词: 水热, 应用, 无机合成

中图分类号: O611.4

文献标识码: A

文章编号: 1008—858X(2008)02—0060—06

1 前言

水热反应最早是矿物学家在实验室中用于研究超临界条件下矿物形成过程, 化学家通过对中、低温水热合成一个世纪的研究, 已经制备很多无机化合物, 包括固体快离子导体、化学传感材料、复合氧化物电子材料、铁氧体磁性材料、非线性光学材料、发光材料、微孔晶体材料和纳米材料等。其中水热法制备水晶已工业化, 并成为单晶生长的的主要方法, 溶剂范围也从最初的水溶液扩展到非水溶液, 成为无机化合物合成的重要手段之一。

2 水热和溶剂热合成反应的基本特点和类型

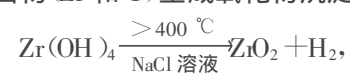
水热与溶剂热合成是指在密闭体系中, 以水或其它有机溶剂做介质, 在一定温度和压力下, 原始混合物进行反应合成新化合物的方法。在高温高压的水热条件下, 物质在溶剂中的物理性质与化学反应性能均发生很大的变化。与其它合成方法相比, 水热与溶剂热合成具有以下特点: ①反应在密闭体系中进行, 易于调节环境气氛, 有利于特殊价态化合物和均匀掺杂化

合物的合成; ②在水热和溶剂热条件下, 溶液粘度下降, 扩散和传质过程加快, 而反应温度大大低于高温反应, 水热和溶剂热合成可以代替某些高温固相反应; ③水热和溶剂热合成适于在常压常温下不溶于各种溶剂或溶解后易分解, 熔融前后易分解的化合物的合成, 也有利于合成低熔点、高蒸汽压的材料; ④由于等温、等压和溶液条件特殊, 在水热反应中, 容易出现一些中间态、介稳态和特殊物相。因此, 水热和溶剂热特别适于合成特殊结构、特种凝聚态的新化合物以及制备有平衡缺陷浓度、规则取向和晶体完美的晶体材料。

水热和溶剂热合成的反应类型主要有^[1-4]:

(1) 水热氧化反应。如: 200℃以下, Zr 与 H₂O 不发生反应, 250℃以上发生反应, 300℃反应产物, 主要是 m-ZrO₂、ZrH₄ 和未反应完的 Zr 等。400℃以上, ZrH₄ 分解, 最终得到纯单斜 ZrO₂。

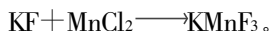
(2) 水热沉淀。在高温水溶液中电解质的强制水解可以使金属氢氧化物(如 Zr)或氢氧化物混合物(Zr 和 Y)生成氧化物沉淀。如



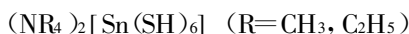
也可以通过沉淀形成新化合物, 如

收稿日期: 2007—08—30

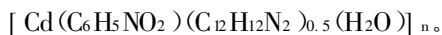
作者简介: 刘小华(1964—), 女, 图书馆员, 主要从事信息检索与文献检索的教学工作。



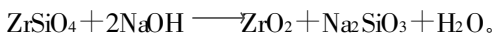
(3) 水热合成。通过多种组分在水热或溶剂热条件下直接化合形成单晶或多晶化合物。如



(原文如此, 或将上述反应改为另一个反应)



(4) 水热分解。在水热和溶剂热条件下, 水热分解化合物得到晶体产物, 如



(5) 水热单晶生长。利用水热条件培养大的单晶, 如从 SiO_2 籽晶人工培养水晶, AlPO_4 、 ZnO 单晶的培养等。

通过其它的水热反应途径, 如水热条件下的离子交换、水热脱水、水热水解、水热烧结(陶瓷)等也可以制备无机化合物。

3 水热和溶剂热反应介质

水是水热合成中最为常用和传统的反应介质, 在高温高压下, 水的物理化学性质发生了很大的改变, 其密度、粘度和表面张力大大降低, 而蒸汽压和离子积则大为上升。在 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $15 \sim 20\text{ GPa}$ 条件下, 水的密度大约为 $1.7 \sim 1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 如果离解为 H_3O^+ 和 OH^- , 则水已相当于熔融盐。 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.5 GPa 条件下, 水的粘度仅为正常条件下的 10% , 分子和离子的扩散迁移速率大大加快。在超临界区域, 水介电常数在 $10 \sim 30$ 间, 此时, 电解质在水溶液中完全解离, 反应活性大大提高。温度的提高, 可以使水的离子积急剧升高 ($5 \sim 10$ 数量级), 有利于水解反应的发生。

高温高压水作为介质在合成中的作用可归纳如下: ① 有时作为化学组分起化学反应; ② 作为反应和重排促进剂; ③ 起溶剂作用; ④ 起低熔点物质作用; ⑤ 起压力传递介质作用; ⑥ 提高物质溶解度作用。

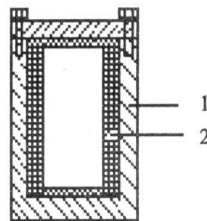
在以水做溶剂的基础上, 以有机溶剂代替水, 大大扩展了水热合成的范围。在非水体系中, 反应物处于分子或胶体分子状态, 反应活性

高, 因此可以替代某些固相反应, 形成以前常规状态下无法得到的亚稳相产物。同时, 非水溶剂本身的一些特性, 如极性非极性、配位性能, 热稳定性等都极大的影响了反应物的溶解性, 为从反应动力学、热力学的角度去认识化学反应的实质和晶体生长的特性提供了线索。近年来在非水溶剂中设计不同的反应途径合成无机化合物材料取得一系列的重大进展, 已越来越受到人们的重视。常用的溶剂热合成的溶剂有醇类、DMF、THF、乙腈和乙二胺等。

4 水热合成的技术和装置

4.1 水热合成反应釜

高压反应釜是进行水热反应的基本设备, 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。高压容器的类型可根据实验需要加以选择或特殊设计。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。

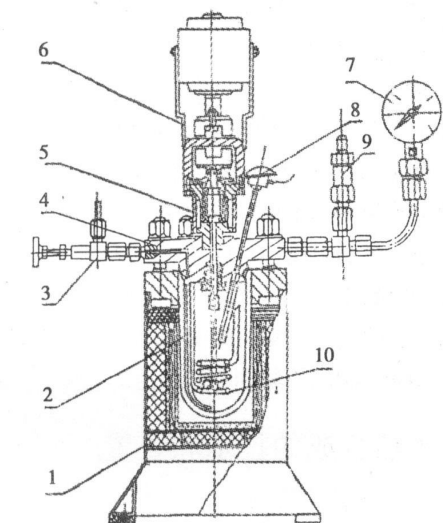


1. 不锈钢外衬; 2. 聚四氟乙烯内衬

图 1 简易高压反应釜示意图

Fig. 1 The sketch diagram of simple high pressure reactor

图 1 是国内实验室常用于无机合成的简易水热反应釜示意图, 釜体和釜盖用不锈钢制造, 釜体和釜盖用 $6 \sim 8$ 个螺栓连接。如反应釜体积较小 ($< 100\text{ mL}$) 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



1. 加热炉; 2. 釜体; 3. 进气装置; 4. 釜盖; 5. 搅拌
6. 电机; 7. 压力表; 8. 热电偶; 9. 安全阀; 10. 内冷却管

图 2 带搅拌高压反应釜装置图^[5]

Fig. 2 The equipment drawing of high pressure reactor with mixing device

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 °C)。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。

图 2 是商品化的带搅拌装置的高压高温反应釜, 釜体和釜盖用 1Cr8Ni9Ti 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。外加热炉为圆桶形, 炉体内装有桶形硅炉芯, 加热电阻丝串联其中, 用电缆线与控制仪相联。控制仪可显示釜内温度, 调节加热电压及设定保温温度等。釜腔是聚四氟乙烯 (Teflon) 内衬。有效体积是 250 mL, 加衬后有效体积是 70 mL。进气装置可通入惰性气体增加釜内压力, 设计压力 17.5 MPa。可以通入气体反应物或在非水介质除氧。

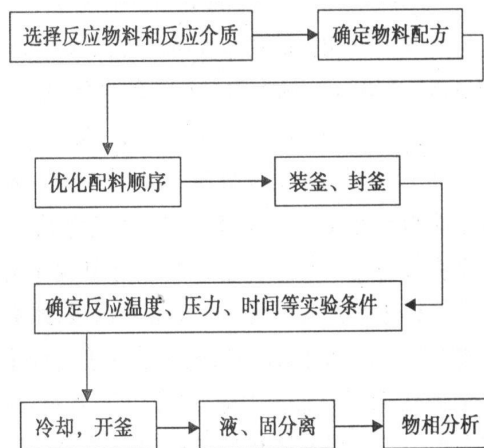
4.2 水热和溶剂热合成程序

实验室常用的水热合成大多都是在中温中压 (100~240 °C, 1~20 MPa) 下进行的。水热合

成是一类特殊的合成技术, 有诸多的因素影响实验的安全和合成的成败。其中填充度是一个重要的因素。填充度是指反应物占封闭反应釜空间的体积百分数。水的临界温度是 374 °C, 在此温度下水的密度是 0.33, 这意味着 30% 的填充度临界温度下实际上就是气体。因此, 在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填充度而导致过高的压力而引起爆炸。但是, 高压不仅可以加快分子的传质和碰撞加快反应速率, 有时还会改变热力学的化学平衡。因此, 在水热反应中, 保持一定的压力是必要的。通常填充度控制在 60%~80% 为宜。

除了选择合适的溶剂和填充度, 水热合成实验的设计原则也非常重要, 一般而言, 在水热合成实验中, 应注意以下原则: (1) 以溶液为反应物; (2) 创造非平衡条件; (3) 尽量用新鲜的沉淀; (4) 尽量避免引进外来离子; (5) 用表面积大的固体粉末; (6) 创造合适的化学反应个体或胚体; (7) 利用晶化反应的模板剂; (8) 选择合适的溶剂; (9) 优化配料顺序。

一般水热和溶剂热合成的程序如下:



5 水热合成在无机合成中的应用

5.1 微孔材料的水热溶剂热合成^[6-8]

微孔材料的合成一般采用非平衡态的水热方法合成, 把胶态的硅铝酸盐或金属磷酸盐按一定配方放入高压反应釜中, 在 100~300 °C 晶化, 反应完全后, 分离液固相, 即得需要的微孔材料。例如 ZSM-5 分子筛是 ZSM 系列分子筛

的典型代表,它具有独特三维交叉直道的孔结构和优异的催化性能。合成实例之一是将 22.9 g SiO_2 部分溶于 100 mL 2.18 mol/L 四丙基氢氧化胺溶液中,加热至 100 $^{\circ}\text{C}$ 左右,再加入 3.19 g 铝酸钠 (42 % Al_2O_3 , 30.9 % Na_2O , 27.1 % H_2O) 溶于上述溶液 538 mL 中,配制成下列混合液: 0.382 mol SiO_2 , 0.013 1 mol Al_2O_3 , 0.015 9 mol Na_2O , 0.118 mol $[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_4\text{N}]_2\text{O}$, 6.30 mol 水。将混合物加入一内衬聚四氟乙烯的高压釜中,在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下晶化 6 d, 所得晶体冷却至室温过滤、洗涤后,在 110 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥。即得 ZSM-5 分子筛。

随着水热和溶剂热技术的不断发展,目前,用水热方法除了合成传统的 TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ 或 P) 四面体为基本结构单元构成的规则孔道和笼体系的阴离子骨架硅酸盐外,还出现了 TO_3 、 TO_5 、 TO_6 等基本结构单元,孔道的尺寸也得到了极大的扩展,环数高达 20 圆环。溶剂范围也从水扩展到了非水体系,如在有机胺作为溶剂合成了 ZSM-48 等沸石,醇体系中合成了超大孔的磷酸铝单晶 JDF-20,在有机体系中合成的超大孔磷酸镓 Cloverite 单晶等。

5.2 纳米材料的水热溶剂热合成

水热法制备的纳米粉料,较之化学气相法、沉淀法和溶胶-凝胶法,由于反应直接生成氧化物,无需盐类或氢氧化物分解,生成粉体结晶度高,团聚少,烧结活性高,尺寸分布范围较窄,在制备高纯、均一、超细的多组分粉体方面显示了令人振奋的前景。

通过盐溶液的高温水热反应,可以制备一系列的纳米氧化物,如用于光催化的锐钛矿型纳米 TiO_2 , 就可以通过一定浓度的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 或 TiCl_4 溶液,用 NaOH 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 或 Na_2CO_3 调整溶液的 pH 小于 3,在 160 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 6 h, 即可得到尺寸为 10 nm 的锐钛矿型 TiO_2 ^[9]。

利用水热和溶剂热合成技术还可制备多种功能陶瓷纳米材料,压电陶瓷材料锆钛酸铅 [$\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$, PZT] 的水热制备过程是以氯化锆、硝酸铅和钛酸丁酯为原料,以一定浓度的氢氧化钠为矿化剂,200 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 2 h, 可以

得到较好晶形的 10~20 nm PZT 粉体。水热法较其它 PZT 粉体合成方法,晶化温度大大降低(固相合成法的晶化温度在 850 $^{\circ}\text{C}$ 以上,化学共沉淀法的晶化温度是 650 $^{\circ}\text{C}$, 溶胶-凝胶法的晶化温度是 450 $^{\circ}\text{C}$)^[10]。

利用配合物控制释放金属正离子制备溶胶,再进行水热反应,是制备纳米材料的一种有效方法。在 250 $^{\circ}\text{C}$ 下,利用三乙醇胺络合的 Fe^{3+} 在氢氧化钠和过氧化氢水溶液中控制释放,可以生长成圆盘状的 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。配合物在水热合成中还可以成为模板剂来控制生成物的晶体形貌。将一定比例 CdCl_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液,选择多个配合试剂为模板,在 180 $^{\circ}\text{C}$ 下水热反应 48 h, 合成结果表明,若以配合试剂乙二胺、甲胺为模板时,产品 CdS 晶体的形貌分别为 (20~30) nm $\times$ (200~600) nm 尺寸的纳米棒,而以配合试剂吡啶、氨为模板时,产品 CdS 晶体的形貌分别为平均尺寸约 30 nm 的纳米颗粒^[11]。

用有机溶剂代替水进行水热合成可以实现某些在水溶液中无法形成的易氧化或水解的纳米非氧化物的制备,如利用醇、苯、乙二胺等有机溶剂采用溶剂热技术合成了磷化物、砷化物、硒化物、碲化物和碳化物的纳米非氧化物。用有机溶剂进行水热合成,溶剂处于近临界状态,往往能实现常规条件下无法实现的反应,生成介稳态结构的材料。如利用 GaCl_3 和 Li_3N 为原料以苯做溶剂在 280 $^{\circ}\text{C}$ 进行溶剂热合成,产物除了有大量的纳米六方相的 GaN 外,还存在岩盐型的 GaN 相,而后者通常以为是只能在超高压下存在的亚稳相^[12]。

5.3 特殊结构、凝聚态材料的水热溶剂热合成

水热合成方法是合成特殊结构、凝聚态材料如超硬材料、螺旋和手性结构和特殊配位状态化合物的有效途径。前面提到的超硬材料 GaN 和金刚石 (800 $^{\circ}\text{C}$, 150 MP) 都可以用水热或溶剂热的方法合成。目前唯一人工合成的含五配位钛化合物 $\text{Na}_4\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{22}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 就是利用水热合成方法得到的。利用甲醇 110 $^{\circ}\text{C}$ 溶剂热合成 $[\text{Na-15-crown-5}]_4(\text{H}_2)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2$ 和 $[\text{K-18-crown-6}]_4(\text{H}_2)_2\text{V}_{15}\text{O}_{36}\text{Cl}$ 钒氧簇合物分别具有

零维和一维的结构。将一定比例的 CuI 和 $\alpha\text{-phen}$ 在 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热反应制备的超分子化合物 $[(\text{CuI})_2(\alpha\text{-phen})_2]$ 具有内孔道的层状结构, 而以有机胺(乙二胺, 1, 3-丙二胺)以及碱金属离子 Na^+ 做结构导向剂, 在水热条件下合成的复合磷酸草酸铟则具有三维交叉孔道结构^[13]。利用水热合成的无机化合物 $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4\text{K}_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 结构研究表明^[14], 它是相互缠绕的手性螺旋结构; 而另一个具有螺旋结构的无机化合物 $(\text{VO}_2) \cdot (\text{HPO}_4)_n$ 不仅含有螺旋无限链结构, 同时还具有左右两条螺旋无限链。而这个化合物也是通过水热合成的方法制备的, 这种结构的化合物在生理学和药理学上具有特殊的意义。

5.4 其它无机化合物的水热溶剂热合成

利用水热和溶剂热合成方法还可以进行很多无机化合物的合成, 人工水晶的合成是水热法合成单晶的成功范例。其它很多工业上重要的晶体都可以通过水热法生长。作为低功率激光器的重要材料 $\text{Nd} \cdot \text{YVO}_4$ 单晶, 采用提拉法生长的晶体中一直存在着亚晶界、包裹物、散射颗粒以及引起开裂的热应力等缺陷, 而利用水热法, 在 $300 \sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度水热并存在晶种条件下, 用碱金属化合物作为矿化剂, 大约 2~4 周即可生长出一定大小的钒酸钇完美单晶。目前水热法已合成了包括磷酸铝、磷酸镓、方解石、多种宝石(如红宝石、蓝宝石、祖母绿等)和磷酸钛钾(KTP)等近百种晶体。由于水热法中的晶体生长是在一密闭的带衬高压容器中进行的, 体系的压力高(几百至几千大气压), 温度又较提拉法、助溶剂法低得多(大约为 $300 \sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$), 能有效地防止体系成分的挥发散失, 且易于控制生长晶体的组分和防止体系遭受污染(这是一般的助溶剂法和提拉法所无法做到的), 同时由于生长是以恒温过程进行的, 再加上水溶液的粘度比熔体的粘度小得多, 因此, 用水热法生长的晶体完整性可比其它方法高很多。

很多具有光、电、磁功能的复合氧化物和氟化物也可以通过水热和溶剂热方法合成。如利

用水热法合成的具有良好超导性和铁磁性的复合氧化物高温超导体 $\text{La}(\text{Y})\text{-Ba-Cu-O}$ 系列, $\text{La}_2\text{Ti}(\text{Mn 或 Sn})\text{CuO}_6$ 系列等。具有优良电子传导性的 $\text{Na}_x\text{La}_{2\beta-x\beta}\text{TiO}_3$, $\text{Na}_x\text{Ag}_y\text{La}_{2\beta-(x+y)\beta}\text{TiO}_3$ 和 $\text{Na}_x\text{Li}_{1-x}\text{La}_{2\beta-(x+y)\beta}\text{TiO}_3$ ^[15] 化合物和良好磁阻材料 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ 都可以在 $200 \sim 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热条件下合成。在 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水热条件下合成具有上转换发光性能的稀土氟化物材料 $\text{KZnF}_3 \cdot \text{Er}$, Yb 研究表明, 水热合成的氟化物中的含氧量几乎为零。通过溶液、溶胶等方法可以在分子水平对水热合成的前驱体的化学计量进行精确的控制, 从而制备出精确掺杂的复合氧化物和氟化物, 减少了高温处理带来的组分挥发问题^[16]。

由于水热反应大多在中温进行, 因此, 可以广泛应用于无机-有机复合材料的合成, 这类化合物在对映异构体的分离、手性合成、配体交换以及选择催化有重要的用途。在水热条件下成功合成这类化合物包括 $[\text{Ni}(\text{en})_2]_{0.5}[\text{V}_3\text{O}_7]$ 、 $[\text{Ni}(\text{enMe})_2]_{0.5}[\text{V}_6\text{O}_{14}]$ 、 $[\text{Zn}(\text{en})_2]_6[(\text{VO})_{12}\text{O}_6\text{B}_{18}\text{O}_{39}(\text{OH})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cd}(\text{C}_3\text{N}_2\text{H}_{11})_2\text{V}_8\text{O}_{20} \cdot \text{M}_{0.5}(\text{VO})(\text{HPO}_4) \cdot (4, 4' - \text{bipy})$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}$) 等^[17-18]。

参考文献:

- [1] 李汶军. 纳米晶粒水热制备过程中的粒度与形态调控 [D]. 上海: 中国科学院上海硅酸盐研究所, 2001: 89.
- [2] Crawford, J. H. Chen, Y. Defect Properties and Processing of High Technology Nonmetallic Materials [M]. New York: North-Holland 1984: 287.
- [3] Yoshimura M, Somiya S. Hydrothermal synthesis of crystallized nanoparticles of rare earth-doped zirconia and hafnia [J]. Mat. Chem. and Physics., 1999(61): 1-11.
- [4] Eiji T, Masahito Y, Shigeyuki S. Gormation of ultrafine tetragonal ZrO_2 powder under hydrothermal conditions [J]. J Am. Ceram. Soc., 1982, 66(1): 11-14.
- [5] 丁常胜. 水热法制备铈掺杂 SnO_2 纳米粉体 [D]. 咸阳: 西北轻工业学院, 2002: 62.
- [6] 方道来, 朱伟长, 晋传贵, 等. 铁酸锌纳米晶体材料的制备 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(2): 138-141.
- [7] Xiao F S, Qiu S L, Pang W Q *et al*. New developments in microporous materials [J]. Advanced Material, 1999(11): 1091-1098.
- [8] Li R F, Xu W Y, Wang J Z. Nonaqueous synthesis; iron aluminosilicates with the ZSM-48 structure [J]. Zeolites, 1992

- (12); 716—19.
- [9] 古映莹, 邱小勇, 杜作娟. 不同晶型纳米 TiO_2 的水热合成及光催化性能[J]. 化工新型材料, 2004, 32(3): 14—16.
- [10] 陈若愚, 李坤. 水热法制备锆钛酸铅纳米粉体[J]. 江苏石油化工学院学, 2000(3): 20—23.
- [11] 聂秋林, 袁求理, 等. 水热合成 CdS 纳米晶体的形貌控制研究[J]. 物理化学学报, 2003, 19(12): 1138—1142.
- [12] Xie Y, Qian Y T, Wang W Z, *et al*. A benzene thermal synthetic route to nanocrystalline gan [J]. *Science*, 1996(272): 1926—1927.
- [13] 戴劲草. 水热合成与晶体工程的研究[D]. 中国科学院福建物质结构研究所, 2002: 247.
- [14] V Soghomonian, Q Chen. An inorganic double helix; hydrothermal synthesis, structure, and magnetism of chiral $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]_4[\text{V}_{10}\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{PO}_4)_7] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Science*, 1993(256): 1596—1606.
- [15] J. Sun, X. Meng, Y. Shi, R. Wang. Hydrothermal synthesis of advanced complex oxides and fluorides [C]. *Proc. 2nd int. conf. on solvothermal reactions*. Takamatsu: Org. Comm. Solvothermal Teac. Res., 1996: 101—105.
- [16] 裴晓将, 滕枫, 等. 水热合成稀土氟化物材料 $\text{KZnF}_3 \cdot \text{Er}$, Yb 的上转换发光特性[J]. 中国稀土学报, 2003(21): 13—17.
- [17] Z. Shi, Zhang G. Inorganic/organic hybrid materials; layered vanadium oxides with interlayer metal coordination complexes [J]. *Chemistry materials*, 1999(11): 3665—3670.
- [18] L. Zhang, Shi G, *et al*. Hydrothermal synthesis and X-ray crystal structure of $[\text{Zn}(\text{en})_2(\text{VO})_{12}\text{O}_6\text{B}_{18}\text{O}_{39}(\text{OH})_3] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1999(148): 450—454.

The Applications of Hydrothermal Technique in Inorganic Synthesis

LIU Xiao-hua, SUN Rong-lin

(*Library, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, 213016, China*)

Abstract: The hydrothermal reaction has important applications in inorganic synthesis. The basic characteristics, types, reaction medium and reaction equipments are introduced in detail. The applications of hydrothermal technology in inorganic synthesis are reviewed in recent years.

Key words: Hydrothermal; Application; Inorganic synthesis