

晶体成核新进展：经典与非经典成核在同一体系共存

贾彩云^{1,2}, 张海军^{1,2}

(1. 中国矿业大学化工学院, 江苏 徐州 221116; 2. 中国矿业大学, 国家煤加工与洁净化工程技术研究中心, 江苏 徐州 221116)

摘 要: 结晶是材料生产和加工过程中非常重要的一步, 也是自然环境中矿物生成的重要步骤。结晶演化过程中, 最基本和最重要的步骤是成核。本文综述了近年来具有代表性的非经典成核路径, 包括: 旋节线分解、预成核团簇以及无定形先驱体等, 论述了多种成核路径在同一体系共存的证据, 探讨了将非经典成核纳入经典成核的理论体系建设, 并展望了晶体成核未来的研究方向。本文为晶体成核提供了一个新视角——经典与非经典成核在同一体系共存, 有助于对晶体成核理论提供更深入的认识。

关键词: 晶体成核; 非经典成核; 旋节线分解; 预成核团簇; 无定形先驱体

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)07-1858-10

网络出版时间: 2023-05-29



Progress on Studies of Crystal Nucleation: Coexistence of Classical and Non-Classical Nucleation in Common System

JIA Caiyun^{1,2}, ZHANG Haijun^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. National Engineering Research Center of Coal Preparation and Purification, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China)

Abstract: Crystallization is an important stage in the synthesis of materials and in the formation of minerals in natural environment. This review represented some typical non-classical nucleation pathways proposed in recent years, i.e., spinodal decomposition, pre-nucleation clusters, and amorphous precursors. The multiple nucleation pathways coexisting in the same system were discussed. The theoretical system construction of incorporating non-classical nucleation into classical nucleation theoretical framework was analyzed. In addition, the future research aspects of crystal nucleation were also prospected. This review provides a perspective aspect on crystal nucleation - classical and non-classical nucleation coexisting in a common system, which is promising to further clarify the theory of crystal nucleation.

Keywords: crystal nucleation; non-classical nucleation; spinodal decomposition; pre-nucleation clusters; amorphous precursors

结晶是诸多材料, 如催化剂、药物、混凝土等生产和加工过程中非常重要的一步, 也是自然环境中矿物生成的重要步骤, 且新生成固相的许多性质被普遍认为在结晶初期, 也即纳米尺度, 已经形成。越来越多的实验表明, 结晶不是通过简单的一步法

直接从溶解的单体组分到宏观稳定的结晶相, 而是由亚稳态中间产物逐步转化为热力学稳定相^[1]。这一现象被称为 Ostwald 阶段规则, 该规则认为结构上与溶液相似的相更容易生成^[2]。

结晶演化过程中, 最基本和最重要的步骤是相

收稿日期: 2023-07-19。 修订日期: 2023-08-05。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52204290); 江苏省科技计划青年基金项目(BK20221129); 江苏省双创博士计划(140923028); 中央高校基本科研业务费(2022QN1069)。

第一作者: 贾彩云(1991—), 女, 博士, 讲师。

通信作者: 张海军(1981—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2023-07-19. Revised date: 2023-08-05.

First author: JIA Caiyun (1991—), female, Ph.D., Lecturer.

E-mail: jiacaipun2014@zju.edu.cn

Correspondent author: ZHANG Haijun (1981—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: zhjcumt@163.com

分离过程, 即成核。成核发生在纳米尺度的快速反应中, 并从母相产生一个新的热力学相^[3], 局部密度以及局部有序度均有增加。成核过程调控对于控制晶体数量、尺寸、结晶完美度以及多形性等具有至关重要的作用^[4]。对成核机理的基本认识可为材料合成、生物矿化以及地质演化等提供深入的洞察, 促进材料科学、仿生学以及地球科学的进一步发展。

为了更好地理解成核过程, 基于各种实验研究和模拟计算, 经典和非经典成核路径模型均有被提出。应用最广泛的是经典成核理论(CNT), 它是描述成核速率、自由能垒和临界晶核尺寸的合适模型。然而, 经典成核理论不能解释通过亚稳定/稳定前驱体相(包括无定形相、预成核团簇以及液相前驱体)进行的一系列成核现象。这种基于中间相的成核过程被称为非经典成核路径^[5-8]。

经典和非经典成核理论目前尚未统一, 各自能够解释部分晶体成核现象。已有研究发现, 矿物在溶液中的成核过程存在多种路径, 且经典和非经典路径可同时起作用, 这也是目前矿物结晶领域的研究热点之一^[5, 9-11]。本文概述了经典成核理论的基本原理及概念, 归纳总结了近年来具有代表性的非经典成核理论, 概述了经典与非经典成核路径在同一体系内共存的证据以及将非经典成核理论纳入经典成核理论的模型建立, 并展望了晶体成核理论未来的研究方向。

1 经典成核理论

经典成核理论起源于 19 世纪晚期 Gibb's 的研究工作^[2], 并在过去的一个世纪里成为过饱和溶液结晶中普遍接受的理论。经典成核理论提出, 成核源于溶液固有的微小热力学波动, 成核通过溶液中的单体——原子、分子络合物或胶体——加入到生长的粒子而发生^[5, 12]。不饱和电解质溶液中离子聚集体相对于自由离子不稳定, 在溶液中不能稳定存在; 饱和均相溶液中晶核的形成由体积自由能和表面积自由能之间的平衡共同决定。

晶核的表面积自由能和体积自由能与晶核半径 r 的平方和立方成比例(假设晶核是球形的), 不利的表面积自由能的贡献在小尺寸时占优势, 有利的体积自由能则在大尺寸时占优势^[7], 这导致了小尺寸晶核的正剩余自由能, 即 ΔG_{ex} 。体积自由能贡献补偿表面积自由能产生的能量消耗点称为临界尺寸 r_{crit} 。从热力学上看, 临界尺寸反映了一种亚稳态, 向更小或更大半径的任意无穷小的变化都会使系统

不稳定, 并导致晶核溶解或无限长大。即结晶初期生成的小晶核可继续生长或再次解离, 只有当晶核尺寸大于临界尺寸 r_{crit} 时才能在溶液中稳定存在。 ΔG_{ex} 是成核热力学势垒的基础^[13], 成核速率(J)可以表示为:

$$J = A \cdot \exp(-E_A / k_B T) \cdot \exp(-\Delta G_{\text{ex}} / k_B T) \quad (1)$$

其中: 参数 A 为指前因子, 取决于晶体的性质; k_B 为 Boltzmann 常数; T 为绝对温度; E_A 为总活化能的动力学势垒。第 1 个指数($-E_A/k_B T$)与 E_A 有关, 第 2 个指数($-\Delta G_{\text{ex}}/k_B T$)代表热力学势垒。

在给定的过饱和度水平下, 任何晶体的成核速率[式(1)]都可以预测。然而基于经典成核理论计算的晶体成核速率比实测成核速率高 1 个数量级, 限制了经典成核理论在实际体系中的应用。

2 非经典成核理论

随着研究手段的不断提高以及大型仪器设备, 如冷冻透射电镜、原位液体透射电镜、同步辐射等性能的不断提升, 越来越多的实验现象对经典成核理论提出了质疑。人们发现稳定相晶体并非从电解质溶液中直接成核析出, 而是在溶液中优先生成各种前驱体, 如: 无定形前驱体^[14]、液相前驱体^[15-16]、溶质前驱体^[7]以及亚稳相前驱体^[17]等。这些前驱体在欠饱和溶液中能稳定存在一段时间, 相对于自由离子具有更大的稳定性^[18], 基于前驱体生成的这一成核路径被称为非经典成核路径。

2.1 旋节线分解

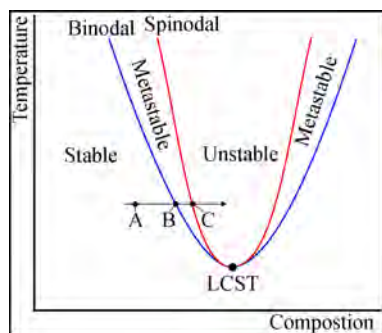
与经典成核理论所不同, 一阶相变的第 2 种机制, 旋节线分解是一个无障碍过程^[19]。旋节线分解的条件为过饱和度增加到相变的自由能势垒与 kT 相当的程度^[19]。一旦旋节线被交叉, 粒子就会大量生成, 并通过与其他粒子的直接碰撞与合并而生长。

图 1a 为旋节线分解的热力学相分离示意图^[7]。在均相区(A)溶液非常稳定, 没有相分离驱动力; 蓝色曲线为双节点曲线, 该曲线描述的是饱和溶液中液相与固相共存线, 当双节线被打破(B), 如恒温条件下改变溶液成分, 体系变为亚稳定, 相分离可以发生; 过饱和度从 B 到 C 所包含的区域即为经典成核理论所述情形, 双节线分层等价于经典成核理论所述的初期固液两相体系; C 代表体系从亚稳定变为不稳定, 相分离必须发生, 在旋节线区域, 相分离阻力消失, 相分离自发进行。

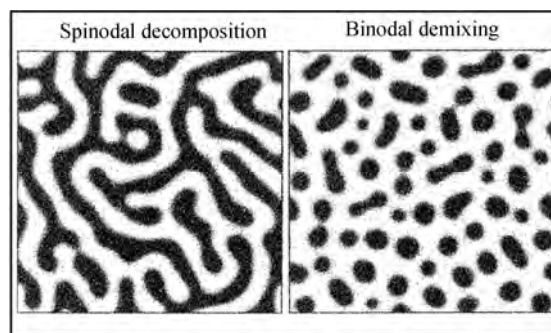
双节线成分涨落可能会越过能垒进行成核, 且成核可能性随溶液过饱和度增加而增大; 而旋节线

波动是无穷小的成分涨落即引起系统自由能下降,使这种偏离自发进行,无需任何临界形核即可导致分解,相分离在整个体系内自发均匀进行,

并在溶液中形成链状双连续液体(图 1b, 左),与双节线分层中随机形成单个晶核或均相成核明显不同(图 1b, 右)。



(a) Schematic illustration of the phase diagram of a two-phase system with a lower critical solution temperature (LCST, large black circle)



(b) Spatial patterns produced upon spinodal decomposition (left) and binodal demixing / nucleation (right)

图 1 一阶相变的第 2 种机制

Fig. 1 Second mechanism of first-order phase transition

目前,电解质溶液中关于旋节线分解的实验证据还比较有限。Wang 等^[20]记录了液态硫酸镁在高温下的形成过程,Gower 等^[21]记录了室温条件下由聚合物稳定的液态碳酸钙的持久性。Bewernitz 等^[22]使用核磁共振量化钙离子在溶液中的扩散行为,得出 pH 值为 8.5 的纯碳酸钙溶液中也存在富含碳酸氢盐的液相,这一结论主要基于以下实验结果:光散射测量显示存在 10 nm 左右的纳米颗粒(或液滴),而核磁共振未显示固体碳酸钙相的生成;量热法测量显示,当钙离子浓度达到纳米颗粒出现时的浓度时,发生一阶相变。

基于常用力场^[23],Wallace 等^[15]使用分子动力学模拟中等浓度碳酸钙溶液(15 mmol/L Ca^{2+} 和 15 mmol/L CO_3^{2-})中形成的簇,并预测了小尺寸(< 10 个离子对)聚合物的出现。这些聚合物在很少或无自由能垒的情况下生长形成致密的簇(图 2a),并呈现出液体的离子扩散率。在此基础上,Wallace 等^[15]描绘了 $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ 体系相图(图 2b),并提出在相对适中的浓度条件下,旋节线区域的可及性对矿化过程有相当大的影响。从热力学上看,稠密液相和稀离子液相之间存在 1 条液-液共存线,使 2 种液体处于亚稳态碳酸钙相在广泛溶液条件下的平衡状态。稠密液相的存在使传统的离子-离子和簇介导的结晶路径都可用已建立的分相模型来描述,而无需调用非经典模型。

系统中假定的相关关系示意图(图 2b)显示了成分和温度空间中直接和间接成核机制都可能存在的区域,更确切的关系是化学因素(如 pH 值、离子强度、

浓度、成分和温度)的复杂函数,并可根据环境条件发生很大变化。随着离子活度积增加(恒定温度下),液-液共存曲线出现,稠密液相的均匀成核成为可能。在短时间尺度上稠密液相的形成比直接结晶更有可能,这是因为溶液-液体界面的过剩自由能相对于溶液-晶体界面的过剩自由能减少得更多,进而导致较低的液-液分离热力学障碍。随着离子活度的进一步增加,旋节线发生交叉。这一交叉点标志着溶液稳定性的极限,也标志着阻碍成核的势垒与环境热能相当;溶液中离子密度无限小的波动导致团簇的形成,这些团簇在热力学上相对于生长是不稳定的,进而出现稠密液相的宏观量。上述研究从分子动力学模拟角度深入阐释了旋节线分解的溶液相分离状态,但缺乏实际实验结果的支撑,未能提供更直观的认识。

利用液体透射电镜原位可视化的特点,Loh 等^[24]清晰展示了金、银纳米颗粒在过饱和溶液中的成核步骤:旋节线分解生成稠密液相和稀离子液相、稠密液相中无定形纳米团簇成核以及无定形团簇结晶。实时成像显示,在初始均相金溶液和最终结晶固体纳米颗粒之间,出现了 2 种连续状态:从 3.0 s 至 9.2 s,过饱和 Au^0 溶液通过旋节线分解为贫金液相和富金液相(分别为浅色和深色区域);无定形金纳米团簇从富金液相出现(11.3 s),然后结晶(15.4 s)。定性分子动力学模拟证实了金纳米颗粒从 Au^0 过饱和水溶液中分 3 步成核:1) 水溶液通过旋节线分解生成贫金和富金液相;2) 无定形金纳米团簇从富金液相中生成;3) 无定形纳米团簇结晶。同

时, 研究表明这 3 步成核并不是金成核所特有的, 在银纳米晶体结晶时也会出现。过饱和 Ag^0 水溶液旋节线分解为贫银和富银液相(1.0~23.0 s), 富银液相形成无定形银纳米团簇(30.6 s), 然后结晶(40.3 s)。该研究原位可视化揭示了过饱和溶液中稠密液相的生成过程以及相分离过程, 为非经典成核的理论发展提供了可视化实验证据支持。

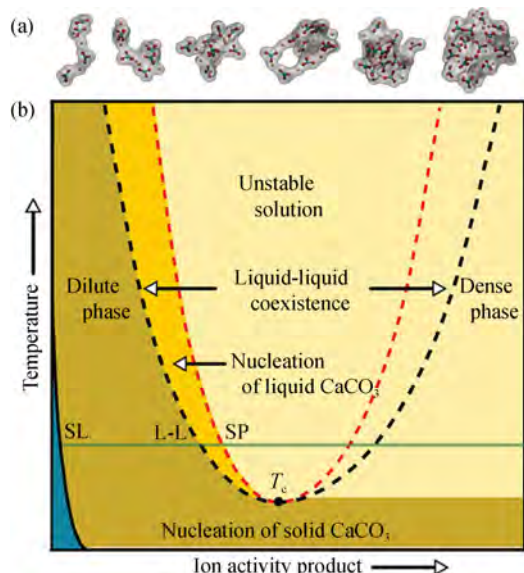


图 2 液态相分离: (a) 聚合离子簇致密结构演变过程; (b) $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ 体系相图^[15]

Fig. 2 Liquid phase separation: (a) Snapshots taken from replica-exchange molecular dynamics showing the evolution of polymeric cluster configurations toward denser structures at larger sizes; (b) Schematic representation of the phase relationships in the $\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}$ system^[15]

2.2 预成核团簇(溶质前驱体)的聚集

在液相前驱体生成之前, 越来越多的实验观察到稳定预成核团簇的生成, 这与经典成核理论提出的不稳定团簇所不同。这些预成核团簇可用于硅酸缩聚^[25], 氢氧化铝析出^[26], 以及过渡金属铁、铬、铀、钼和钨的水合离子溶液^[27]。预成核团簇的生成是一个类似聚合的过程, 生成的化学键大部分是共价键(二氧化硅)和部分离子键(过渡金属)^[27]。对于低浓度离子溶液, 即欠饱和或略过饱和离子溶液中预成核团簇的形成尚未有报道, 使用诱导时间统计分析也难以对稀体系中存在的所有亚临界离子聚集体进行精确观察^[28]。

2008 年 Gebauer 等^[18]提出无定形碳酸钙是碳酸钙矿化过程的成核后前驱体, 无定形碳酸钙形成之前溶液中还存在更早期的成核前粒子。基于恒定 pH

值条件下 Ca^{2+} 浓度的测量, 该研究实现了溶液过饱和度和缓慢演变过程中, 结晶不同阶段存在的所有物种的定量测定。单次钙离子浓度测试显示(图 3a), 钙离子选择性电极检测到的游离钙离子量比实际钙离子添加量低, 即溶液中添加的部分游离钙离子由于形成其它结合物种而消失, 这些结合物种被定义为预成核团簇; 当钙离子浓度达到临界值后开始成核, 溶液中自由钙离子浓度跳跃式下降至对应沉淀相的溶解度浓度。

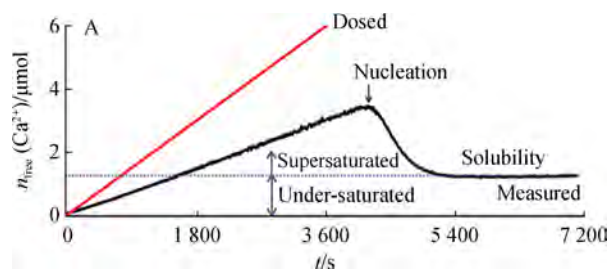
预成核阶段碳酸钙团簇在平衡热力学基础上形成, 属于热力学稳定团簇, 而非传统意义上的亚稳态, 并存在团簇形成的平衡常数, 该常数对应于 Gibb's 自由能最小值(图 3b)。在过饱和阶段和接近成核阶段溶液中检测到的动力学直径约为 2 nm 的团簇, 相当于 70 个钙离子和碳酸根离子结合形成的离子簇大小, 比经典成核理论计算的理论晶核尺寸大。基于此, Gebauer 等^[18]提出碳酸钙沉淀过程中, 从预成核阶段传递到后成核阶段的稳定预成核团簇(图 3c)。经典临界阶段的特征是随机形成临界大小的团簇, 团簇的生长源为溶液中的单体, 不同多形体的形成由热力学或动力学控制。而预成核团簇则呈现出“溶质特性”, 当达到临界阶段时表征相界面的表面张力形成, 无定形碳酸钙析出。因此, 成核被认为最可能是溶液中离子簇的聚集。

为捕捉预成核稳定团簇, Pouget 等^[29]采用低温电子断层扫描(Cryo-ET)和低剂量选区电子衍射相结合获取预成核团簇三维空间分辨率的形态和结构信息。高分辨冷冻电镜观察发现, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中有 0.6~1.1 nm 的预成核团簇生成, 同时检测到少量较大的团簇(小于 4 nm), 表明预成核团簇开始聚集成核。类似地, Dey 等^[30]在磷酸钙成核中也观察到预成核团簇的生成, 这些预成核团簇部分作为单独的实体或作为小的聚合体, 但主要以体相溶液中的松散聚合网络结构存在。尺寸分析显示预成核团簇的平均粒径为 (0.87 ± 0.2) nm, 符合先前报道的团簇大小(0.70~1.00 nm)以及波斯纳团簇的理论大小(0.95 nm)。与碳酸钙体系不同的是, 这些磷酸钙预成核团簇在 Langmuir 单分子层表面的排列是 1 个从疏松到逐渐紧密的聚集过程, 最后融合为无定形磷酸钙。

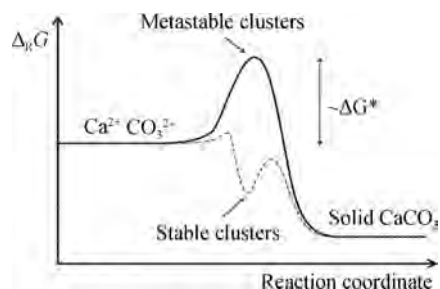
为进一步研究磷酸钙预成核团簇的结构和作用, Habraken 等^[31]研究了磷酸钙在缓冲溶液和恒定离子强度下的仿生沉淀行为, 并结合多种原位分析手段解析团簇的形态和结构信息。冷冻电子显微镜

图像分析显示, 磷酸钙生长过程经历多种不同的形态。最初几分钟内, 溶液中出现纳米级单体链, 并生长形成分支聚合物网络结构, 随后形成 150~200 nm 尺寸的结节。结构分析表明, 磷酸钙预成核团簇是三磷酸钙离子缔合物, 通过聚合形成枝状的三维聚合结构。三维聚合结构内, 三磷酸钙 $[\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_3]^{2-}$ 络合物作为基本结构单元促进无定形磷酸钙和磷酸

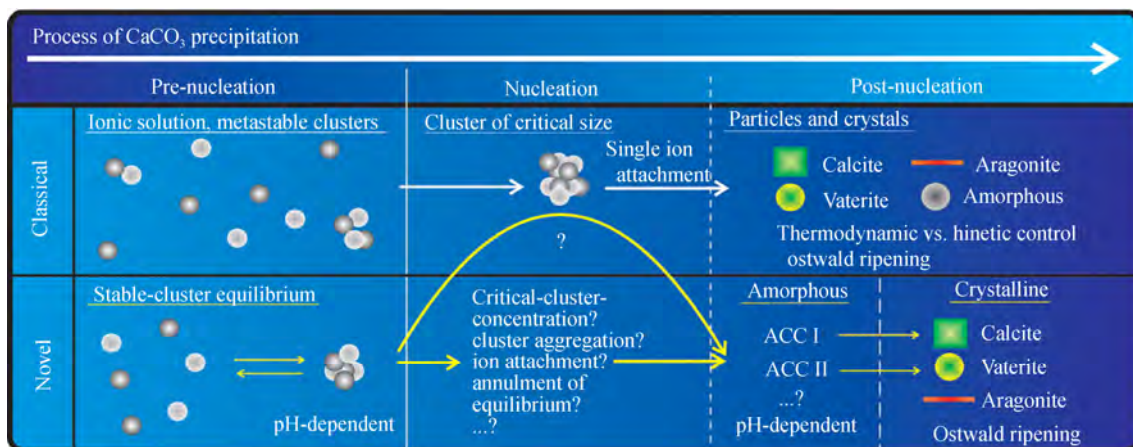
八钙的生成, 进一步计算表明三磷酸钙络合物的存在可降低热力学成核能垒。磷酸钙预成核团簇的结构演化机理为: 预成核团簇通过反应限制聚合过程形成分支聚合体, 无定形磷酸钙成核通过附加钙离子的结合以及随后形成的成核后团簇的聚集而发生; 这种成核后团簇也是磷酸八钙晶体结构的基础, 由进一步的钙离子吸收而形成。



(a) Development of the free calcium ions measured by the calcium ion selective electrode (black line) at pH = 9.25 in comparison with the dosed amount of calcium ions (red line)



(b) Schematic illustration of the free reaction enthalpy $\Delta_r G$ versus the reaction coordinate



(c) Schema of the classical and novel view on precipitation (Prenucleation-stage calcium carbonate clusters provide an early precursor species of different ACC phases giving rise to an alternative crystallization channel.)

图 3 碳酸钙成核

Fig. 3 Nucleation of calcium carbonate

以上研究表明电解质溶液相态分离前, 溶液中即形成稳定预成核团簇, 但关于预成核团簇在晶体成核中的作用的说法目前尚不统一, 还需进一步深入研究。关于预成核团簇的稳定性, Kimura 等^[32]通过原位液体电子显微镜观察氯化钠结晶过程中, 发现预成核团簇会溶解, 这说明预成核团簇在溶液中并不能稳定存在, 这似乎与经典成核理论中所述的低于理论尺寸的晶核在溶液中不稳定的现象相吻合, 但前述研究表明预成核团簇的尺寸比理论晶核尺寸大, 这一点尚无法解释。

关于预成核团簇的结构, Demichelis 等^[33]通过计算机模拟和实验数据分析得出, 碳酸钙预成核团簇由离子聚合物组成, 其中钙离子和碳酸根离子交

替组合, 具有链、支和环的动态拓扑结构。无序、柔韧和强水合碳酸钙预成核团簇前驱体的存在为解释其他液相无定形碳酸钙的形成, 以及无定形碳酸钙生长过程中的非经典行为提供了基础。

2.3 无定形前驱体的生成

旋节线分解和预成核团簇介导的成核路径都涉及晶体形成前的无定形前驱体。无定形前驱体相较于结晶相的界面能较低, 相应的成核能垒也较低, 因此优先成核, 并伴随无定形相向结晶相的转化。这一非经典成核路径在许多结晶体系中均有被报道, 例如, 在金属有机骨架^[34]、方解石^[35]和羟基磷灰石^[30]形成之前, 会优先形成无定形前驱体。经典成核理论认为, 成核主要受自由能垒控制^[36]。然而,

成核初期阶段研究表明, 成核由无定形相的形成开始, 随后无定形相转化为结晶相^[37-38]。例如, 在硅酸钙水合成核过程中, 溶液中首先形成球形无定形硅酸钙, 然后通过钠/钙离子交换和聚集, 形成水化硅酸钙型 C-S-H^[39]。关于无定形前驱体的结构演化过程, 固态相转化^[30, 40-42]和溶解-再结晶^[43-45]的机理均有被提出。

为探究无定形硫酸钙的微观结构演化过程, Jia 等^[46]在超低硫酸钙过饱和度条件下研究硫酸钙的初期结晶过程发现, 反应 1 min 溶液中生成了 20~50 nm 尺寸的链状无定形硫酸钙纳米颗粒; 无定形硫酸钙纳米颗粒在溶液中存在时间较短, 之后快速聚集生成大的无定形颗粒, 高分辨透射电镜显微图像显示, 聚集的无定形硫酸钙颗粒呈现致密的结构; 反应 20 min 后, 球形无定形硫酸钙颗粒生长至 80~150 nm, 选区电子衍射和高分辨图像分析显示无定形硫酸钙颗粒保持无定形态特征。这一结构演化表明无定形硫酸钙经历了一系列无定形状态, 随结晶反应的进行内部结构有序性不断发育, 但尚未形成长程有序^[47]。之后, 在无定形硫酸钙内有离散分布的纳米结晶域生成, 纳米结晶域的融合与定向促进结晶相的生成。无定形硫酸钙的这一结构演化过程深度揭示了无定形前驱体的固态相转化行为及其在硫酸钙结晶中的作用行为。

Liu 等^[48]使用原位液体透射电镜揭示了无定形前驱体的另一种固态相转化方式: 保形相转化。无定形碳酸钙颗粒最初表现出较低的对比度, 之后颗粒尺寸和对比度逐渐增强; 选区电子衍射分析显示, 反应 1 800 s 后, 无定形碳酸钙颗粒已转化为方解石。无定形碳酸钙的保形相转化是由于镁离子增强了碳酸根与水分子之间的氢键网络, 进而促进无定形碳酸钙颗粒内的离子重排。该研究表明添加剂在无定形前驱体介导的结晶过程中对结晶相形貌、多形性和结构变化等起着重要的调节作用^[49]。

关于无定形前驱体的溶解-再结晶行为, Nielsen 等^[9]使用原位液体透射电镜实时记录了无定形碳酸钙的生成及其相转化过程。无定形碳酸钙颗粒形成并生长至几百纳米(90 s)甚至微米尺寸(73 s), 然后快速转化为麦束状霏石(108~114 s)或球霏石(93~102 s)。霏石或球霏石快速生长并消耗原始无定形碳酸钙颗粒, 同时在整个转化过程中, 霏石或球霏石与无定形碳酸钙颗粒始终保持接触状态。这 2 个例子清晰展示了碳酸钙晶体成核过程中首先形成无定形碳酸钙前驱体, 然后通过结晶相和无定形相之间

的直接物理连接转化为结晶相, 这与结晶相从溶液中直接成核的路径形成了鲜明对比。

同时, 无定形相的稳定性由添加剂控制, 关于添加剂如何影响结晶相从无定形相成核目前尚存在许多未知。Rimer 等^[49]提出镁离子以浓度依赖的方式调节无定形碳酸钙的相转化过程: 低浓度条件下, 溶解-再结晶占据主导地位; 高浓度镁离子促进无定形碳酸钙微球脱水以及微球内方解石的直接成核。为研究添加剂在无定形相介导的成核过程中的作用, Smeets 等^[50]对聚苯乙烯磺酸盐(PSS)基质中碳酸钙成核的研究发现: 当未存在 PSS 时, 球霏石从溶液中直接成核; 在相同过饱和度条件下, PSS 的存在促进无定形碳酸钙生成。时间分辨透射电镜分析显示, PSS 存在时的无定形碳酸钙成核以及无 PSS 时的球霏石直接成核分别发生于较高和较低的局部过饱和度处, 这意味着 PSS 增加了局部过饱和度, 导致无定形碳酸钙只在 PSS 形成的浓液滴处成核。以上研究结果表明, 钙离子结合形成 Ca-PSS 小液滴并通过亚稳态无定形碳酸钙的形成驱动结晶态碳酸钙成核。特定钙离子和碳酸根离子结合在 PSS 基团上, 使得无定形碳酸钙成核发生在达到较高过饱和度的浓液滴内, 而在浓液滴外没有任何晶体成核。

3 同一体系中共存的经典与非经典成核路径

晶体成核路径并不唯一, 经典成核与液相前驱体生成、预成核团簇以及无定形前驱体聚集等非经典成核路径均有可能发生。同时经典与非经典成核并不存在绝对的对立, 非经典成核可以纳入经典成核的范畴。Habracken 等^[31]研究磷酸钙的成核过程中发现, 溶液中会形成离子缔合复合物, 并提出这种复合物能降低成核能垒, 进而将经典与非经典成核理论结合起来。Baumgartner 等^[51]研究发现, 经典离子源模型不能准确描述磁铁矿的成核过程, 磁铁矿成核通过亚稳定初级粒子聚集进行, 初级粒子尺寸约为 2 nm, 由无序氧化铁组成(图 4a)。并在保留重要的经典成核概念基础上提供了预测直接和多阶段成核途径的框架(图 4b): 在经典步进法则情景(I)中, 原子/分子合并生成无定形相; 结晶相通过溶液中的成核过程或无定形相的固态相转化过程生成; 或是结晶相组装直接发生在溶液中的原子/分子中, 没有中间无定形相(II); 类似地, 纳米初生粒子或团

簇聚集促进体相无定形相(III)的生成并可能伴随之

后的结晶, 或直接促进结晶相(IV)的生成。

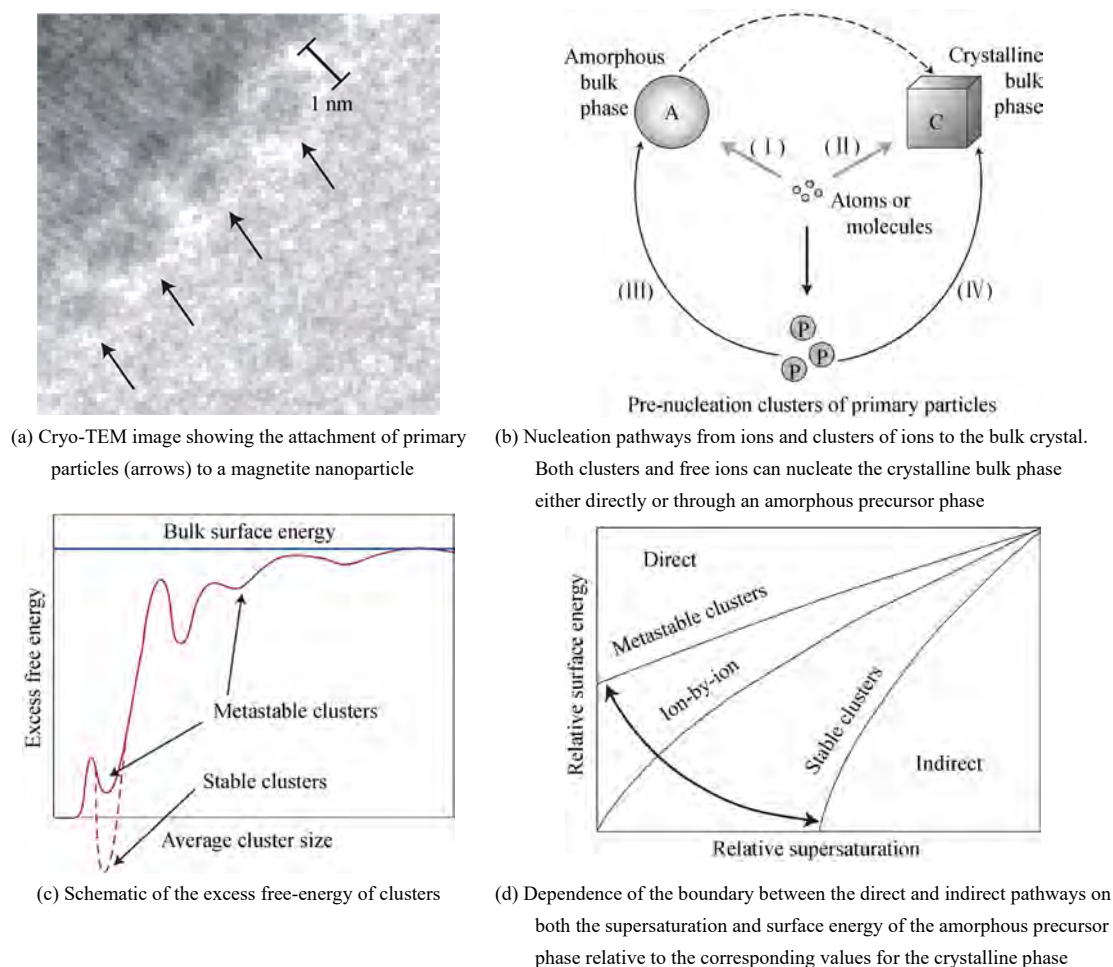


图4 经典与非经典成核路径

Fig. 4 Classical and non-classical nucleation pathways from solution

决定成核路径的是自由能对团簇大小和构型的依赖^[52]。溶液中团簇分布复杂, 有许多波峰和波谷, 分别对应更少和更有利的离子构型, 使离子配位最大化并呈现出与周围水分子笼匹配良好的曲率构型很可能处于局部自由能最小值(图 4c)。在此基础上, Baumgartner 等^[51]提出了一个理论框架, 弥合了经典成核理论和基于团簇的非经典成核理论之间的差距; 通过在经典成核理论表达式中引入初级粒子剩余自由能, 保留了表面积自由能和体积自由能竞争的经典概念。新理论框架的关键发现是, 对于给定过饱和度, 剩余自由能——初级粒子是亚稳态则为正, 初级粒子是稳态则为负(图 4c)——决定了粒子是优先聚集生成无定形相还是直接生成结晶相。稳定团簇的自由能最低, 亚稳定团簇次之, 不同成核路径的选择与剩余自由能及过饱和度的关系如下(图 4d): 当无定形相的相对过饱和度较小或相对表面能较大时, 结晶相从溶液中直

接成核析出; 随着无定形相的相对过饱和度增加或相对表面能降低, 通过间接途径形成的结晶相变得有利^[44]。当亚稳定团簇为成核源时, 边界向更高表面能和更低过饱和度方向转移, 使间接途径更有可能发生。相反, 当团簇稳定时, 边界向相反方向移动, 从而有利于直接路径。

类似地, Smeets 等^[53]结合实验及模拟分析研究碳酸钙稀溶液的结晶过程提出, 过饱和溶液中结晶通过离子和离子对缔合而发生, 在没有较大离子团簇的显著参与下, 溶液中形成致密液相(每个碳酸钙单元含有 4~7 H₂O)。这种致密液相作为形成固态碳酸钙前驱体, 根据 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ 的离子净转移方式生长。该过程的所有步骤都可用经典成核概念来解释, 并由此提出经典成核理论可以描述多步骤、多相的生长机理。分子动力学模拟显示(图 5a), 在游离离子浓度为 0.57 mol/L 的水溶液中, 40 ns 后形成 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-}

丰富的液体域, 同时直径约 3.0 nm 的球形纳米粒子与含有自由离子、离子对和偶有较大伴生物的稀溶液处于平衡状态。在更高浓度(1.1 mol/L 和 1.7 mol/L)条件下, 形成的圆柱形离子网络跨越了周期模拟单元(图 5b), 这一转变可用有限系统尺寸下球体和渗透圆柱体之间的最小表面能交叉来解释。在此基础上, 该研究提供了受控稀溶液中碳酸钙成核机理的全面重新评价(图 5c): 预成核阶段, CaCO_3^0 和 CaHCO_3^+ 离子对主要与溶液中的

游离离子共存; 当达到临界浓度(约 $0.90 t_{\sigma \max}$)时, 旋节线分解形成稠密液相和由自由离子及离子对组成的稀离子液相; 达到成核点后(约 $0.96 t_{\sigma \max}$), 在宏观释放 H^+ 状态下, 稠密液相与游离 Ca^{2+} 和 CO_3^{2-} 反应, 并在约 $1.00 t_{\sigma \max}$ 后转化为球霏石, $1.30 t_{\sigma \max}$ 后达到平衡。基于此, 该研究提出尽管成核过程依赖于许多参数, 如温度、pH 值和成分等, 但成核过程仍可以用经典成核理论的概念来描述。

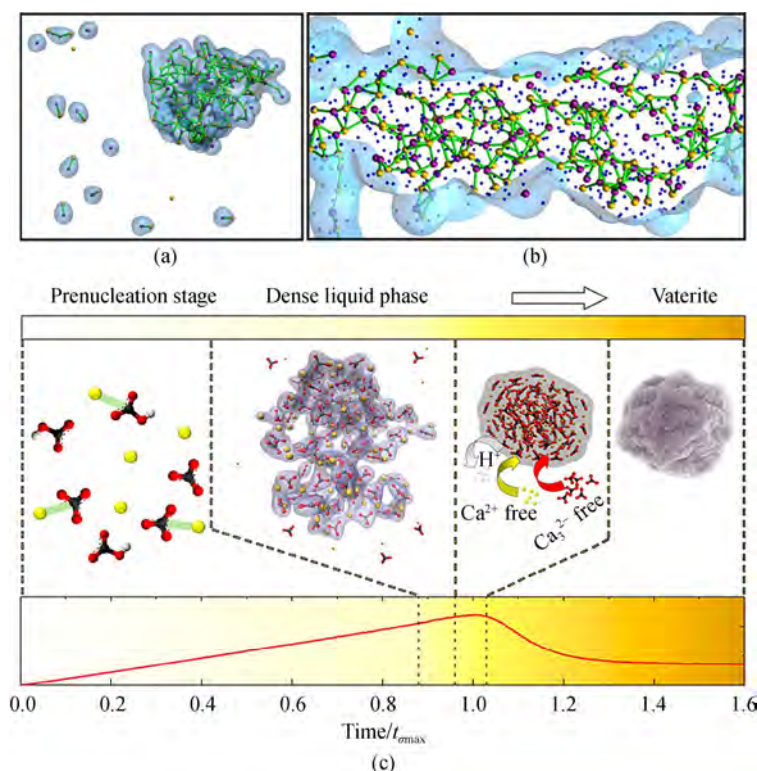


图 5 碳酸钙稀溶液的结晶过程: 初始(a) 0.57 mol/L 和(b) 1.1 mol/L CaCO_3 溶液中致密液相的模拟快照; (c) 碳酸钙结构发育示意图^[53]

Fig. 5 Crystallization process of dilute calcium carbonate solution. Snapshots taken from simulations demonstrating the existence of a dense liquid phase in CaCO_3 solutions at initial concentrations of (a) 0.57 mol/L and (b) 1.1 mol/L. Calcium and carbonate are shown as purple and yellow, respectively. Water molecules are represented by the blue circles; (c) Schematic demonstrating the development of CaCO_3 structure during the titration experiment in dilute calcium carbonate solutions^[53]

相应地, Yoreo 等^[5]提出成核的自由能垒相对于热能的大小($k_B T$), 是决定产生的粒子数量和性质的关键因素, 随着自由能势垒在形状和大小上的变化, 结晶路径从以单体为基础到以粒子为基础。结合前人研究以及提出的多种成核路径, Rieger 等^[1]以时间轴概述了从过饱和溶液中形成(纳米)粒子的各个阶段: 均相体系中, 溶解的单体阴离子和阳离子聚集生成枝状或更紧密结构; 当溶液达到一定过饱和度和时, 相分离开始进行, 并在溶液中生成浓液滴(双节线分层)、双连续液体(旋节线分解)、无定形前驱

体或结晶固相晶核; 之后, 无定形前驱体和结晶固相晶核在溶液中稳定存在、生成大的无定形态或结晶态颗粒并伴随无定形相向结晶相转化、或以随机或有序方式聚合; 中间相的进一步熟化生成最终产品, 如胶体纳米颗粒、大的无定形颗粒或晶面发育良好的单晶等。

4 总结与展望

晶体结晶过程中最重要的步骤是成核, 成核研究中目前应用最普遍的模型是经典成核理论。随着

观察手段的不断提高以及大型仪器设备性能的不断提升, 结晶相晶核生成之前, 溶液中观察到各种前驱体, 如: 浓液滴、液相前驱体、预成核团簇、无定形前驱体、亚稳相前驱体等, 且前驱体的尺寸比经典成核理论预测的尺寸大, 这些现象无法用经典成核理论去解释, 限制了经典成核理论在实际体系中的应用。因此, 基于前驱体生成的非经典成核理论相继被提出, 如: 旋节线分解、预成核团簇生成以及无定形前驱体生成等, 且在大量实验现象中均有被证实, 大大扩展了晶体成核理论的发展。

进一步研究发现, 晶体成核路径并不唯一, 同一体系中经典成核路径与非经典成核路径均有可能发生。区域成分和温度空间中经典和非经典成核机制都可能存在, 更确切的关系是化学因素(如 pH 值、离子强度、浓度、成分和温度)的复杂函数, 并可根据环境条件发生很大变化。决定成核路径的是自由能对团簇大小和构型的依赖, 通过在经典成核理论表达式中引入初级粒子剩余自由能, 可保留表面积自由能和体积自由能竞争的经典概念。对于给定过饱和度, 剩余自由能决定了粒子是优先聚集生成无定形相还是直接生成结晶相, 不同成核路径的选择与剩余自由能及过饱和度均有关系。

更为重要的是, 经典与非经典成核可以在同一体系共存, 非经典成核可以纳入经典成核理论的范畴, 但将非经典成核纳入经典成核的理论体系建设目前还不够完善, 还有诸多问题尚未解决, 如: 液相前驱体内的离子运移机理、液相前驱体致密化过程的水分子迁移路径、预成核团簇在成核过程中的作用以及无定形前驱体内部结构演化机制等。以上问题的深入研究, 将有助于晶体成核理论的进一步完善, 为材料合成、生物矿化以及地质演化研究提供基础理论支撑。

参考文献:

- RIEGER J, KELLERMEIER M, NICOLEAU L. Formation of nanoparticles and nanostructures-an industrial perspective on CaCO_3 , cement, and polymers[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2014, 53: 12380–12396.
- OSTWALD W. Studien über die bildung und umwandlung fester körper[J]. *Zeitschrift Für Physi Chem*, 1897, 22U(1): 289–330.
- KARTHIKA S, RADHAKRISHNAN T K, KALAICHELV P. A review of classical and nonclassical nucleation theories[J]. *Cryst Growth Des*, 2016, 16(11): 6663–6681.
- VEKILOV P G. Nucleation[J]. *Cryst Growth Des*, 2010, 10(12): 5007–5019.
- DE YOREO J J, GILBERT P U P A, SOMMERDIJK N A J M, et al. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments[J]. *Science*, 2015, 349(6247): aaa6760.
- GEBAUER D, CÖLFEN H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation[J]. *Nano Today*, 2011, 6(6): 564–584.
- GEBAUER D, KELLERMEIER M, GALE J D, et al. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation[J]. *Chem Soc Rev*, 2014, 43(7): 2348–71.
- GOWER L B. Biomimetic model systems for investigating the amorphous precursor pathway and its role in biomineralization[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(11): 4551–4627.
- NIELSEN M H, ALONI S, De YOREO J J. *In situ* TEM imaging of CaCO_3 nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways[J]. *Science*, 2014, 345(6201): 1158–1162.
- LUPULESCU A I, RIMER J D. *In situ* imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 729–732.
- LI D S, NIELSEN M H, LEE J R I, et al. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment[J]. *Science*, 2012, 336(6084): 1014–1018.
- KASHCHIEV D. Thermodynamically consistent description of the work to form a nucleus of any size[J]. *J Chem Phys*, 2003, 118(4): 1837–1851.
- EYRING H. The activated complex in chemical reactions[J]. *J Chem Phys*, 1935, 3(2): 107–115.
- SUN S T, CHEVRIER D M, ZHANG P, et al. Distinct short-range order is inherent to small amorphous calcium carbonate clusters (<2 nm)[J]. *Angew Chem Int Ed Eng*, 2016, 55(40): 12206–12209.
- WALLACE A F, HEDGES L O, FERNANDEZ-MARTINEZ A, et al. Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO_3 solutions[J]. *Science*, 2013, 341(6148): 885–889.
- GALKIN O, CHEN K, NAGEL R L, et al. Liquid-liquid separation in solutions of normal and sickle cell hemoglobin[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2002, 99(13): 8479–83.
- VAN DRIESCHE A E S, BENNING L G, RODRIGUEZ-BLANCO J D, et al. The role and implications of bassanite as a stable precursor phase to gypsum precipitation[J]. *Science*, 2012, 336(6077): 69–72.
- GEBAUER D, VÖLKE A, CÖLFEN H. Stable prenucleation calcium carbonate clusters[J]. *Science*, 2008, 322(5909): 1819–1822.
- SCHEIFELE B, SAIKA-VOIVOD I, BOWLES R K, et al. Heterogeneous nucleation in the low-barrier regime[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*, 2013, 87(4): 042407.
- WANG X L, CHOU I M, HU W X, et al. *In situ* observations of liquid-liquid phase separation in aqueous MgSO_4 solutions: Geological and geochemical implications[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2013, 103: 1–10.
- GOWER L B, ODOM D J. Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor(PILP) process[J]. *J Cryst Growth*, 2000, 210(4): 719–734.
- BEWERNITZ M A, GEBAUER D, LONG J, et al. A metastable liquid precursor phase of calcium carbonate and its interactions with polyaspartate[J]. *Faraday Discuss*, 2012, 159: 291–312.
- RAITERI P, GALE J D. Water is the key to nonclassical nucleation of amorphous calcium carbonate[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(49): 17623–17634.
- LOH N D, SEN S, BOSMAN M, et al. Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution[J]. *Nat Chem*, 2017, 9(1): 77–82.
- PERRY C C. Silicification: The processes by which organisms capture and mineralize silica[J]. *Rev Mineral Geochem*, 2003, 54(1): 291–327.

- [26] FURRER G, PHILLIPS B L, ULRICH K, et al. The origin of aluminum flocs in polluted streams[J]. *Science*, 2002, 297(5590): 2245–2247.
- [27] CASEY W H, SWADDLE T W. Why small? The use of small inorganic clusters to understand mineral surface and dissolution reactions in geochemistry[J]. *Rev Geophys*, 2003, 41(2): 1008.
- [28] KNEZIC D, ZACCARO J, MYERSON A S. Nucleation induction time in levitated droplets[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(30): 10672–10677.
- [29] POUGET E M, BOMANS P H H, GOOS J A C M, et al. The initial stages of template-controlled CaCO_3 formation revealed by cryo-TEM[J]. *Science*, 2009, 323(5920): 1455–1458.
- [30] DEY A, BOMANS P H H, MÜLLER F A, et al. The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization[J]. *Nat Mater*, 2010, 9(12): 1010–1014.
- [31] HABRAKEN W J E M, TAO J H, BRYLKA L J, et al. Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate[J]. *Nat Commun*, 2013, 4: 1507.
- [32] KIMURA Y, NIINOMI H, TSUKAMOTO K, et al. *In situ* live observation of nucleation and dissolution of sodium chlorate nanoparticles by transmission electron microscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(5): 1762–1765.
- [33] DEMICHELIS R, RAITERI P, GALE J D, et al. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers[J]. *Nat Commun*, 2011, 2: 590.
- [34] OGATA A F, RAKOWSKI A M, CARPENTER B P, et al. Direct observation of amorphous precursor phases in the nucleation of protein–metal–organic frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(3): 1433–1442.
- [35] ZOU Z, BERTINETTI L, POLITI Y, et al. Control of polymorph selection in amorphous calcium carbonate crystallization by poly(aspartic acid): Two different mechanisms[J]. *Small*, 2017, 13(21): 1603100.
- [36] KWON S G, HYEON T. Formation mechanisms of uniform nanocrystals *via* hot-injection and heat-up methods[J]. *Small*, 2011, 7(19): 2685–2702.
- [37] IHLLI J, WANG Y W, CANTAERT B, et al. Precipitation of amorphous calcium oxalate in aqueous solution[J]. *Chem Mater*, 2015, 27(11): 3999–4007.
- [38] FAATZ M, GRÖHN F, WEGNER G. Amorphous calcium carbonate: synthesis and potential intermediate in biomineralization[J]. *Adv Mater*, 2004, 16(12): 996–1000.
- [39] KRAUTWURST N, NICOLEAU L, DIETZSCH M, et al. Two-step nucleation process of calcium silicate hydrate, the nanobrick of cement[J]. *Chem Mater*, 2018, 30(9): 2895–2904.
- [40] PICHON B P, BOMANS P H H, FREDERIK P M, et al. A quasi-time-resolved cryoTEM study of the nucleation of CaCO_3 under Langmuir monolayers[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(12): 4034–4040.
- [41] RODRIGUEZ-BLANCO J D, SHAW S, BENNING L G. The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate(ACC) crystallization to calcite, *via* vaterite[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(1): 265–271.
- [42] SUN S T, GEBAUER D, CÖLFEN H. Alignment of amorphous iron oxide clusters: a non-classical mechanism for magnetite formation[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2017, 56(14): 4042–4046.
- [43] AIZENBERG J, MULLER D A, GRAZUL J L, et al. Direct fabrication of large micropatterned single crystals[J]. *Science*, 2003, 299(5610): 1205–1208.
- [44] De Y J. Crystal nucleation: more than one pathway[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(4): 284–285.
- [45] TONG H, MA W T, WANG L L, et al. Control over the crystal phase, shape, size and aggregation of calcium carbonate *via* a l-aspartic acid inducing process[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(17): 3923–3929.
- [46] JIA C Y, WU L C, CHEN Q S, et al. Structural evolution of amorphous calcium sulfate nanoparticles into crystalline gypsum phase[J]. *CrystEngComm*, 2020, 22(41): 6805–6810.
- [47] JIA C Y, WU L C, FULTON J L, et al. Structural characteristics of amorphous calcium sulfate: Evidence to the role of water molecules[J]. *J Phys Chem C*, 2021, 125(6): 3415–3420.
- [48] LIU Z M, ZHANG Z S, WANG Z M, et al. Shape-preserving amorphous-to-crystalline transformation of CaCO_3 revealed by *in situ* TEM[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(7): 3397–3404.
- [49] RIMER J D. Inorganic ions regulate amorphous-to-crystal shape preservation in biomineralization[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2020, 117(7): 3360–3362.
- [50] SMEETS P J M, CHO K R, KEMPEN R G E, et al. Calcium carbonate nucleation driven by ion binding in a biomimetic matrix revealed by *in situ* electron microscopy[J]. *Nat Mater*, 2015, 14(4): 394–399.
- [51] BAUMGARTNER J, DEY A, BOMANS P H H, et al. Nucleation and growth of magnetite from solution[J]. *Nat Mater*, 2013, 12(4): 310–314.
- [52] HU Q, NIELSEN M H, FREEMAN C L, et al. The thermodynamics of calcite nucleation at organic interfaces: Classical vs. non-classical pathways[J]. *Faraday Discuss*, 2012, 159: 509.
- [53] SMEETS P J M, FINNEY A R, HABRAKEN W J E M, et al. A classical view on nonclassical nucleation[J]. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2017, 114(38): E7882–E7890.