

等组分(浓度)溶液晶体生长方法及其应用

陈 万 春

(中国科学院物理研究所)

摘 要

等组分(浓度)溶液晶体生长方法是研究晶体生长动力学、生物体结晶和工业结晶的有效手段,它是七十年代末期发展起来的晶体生长新技术。其理论基础是电解质溶液的热力学平衡和动力学反应原理。其方法要点是:根据生长体系的内参量和外参量,建立溶液体系各类离子的反应方程;用德拜-许克尔理论计算各类离子的活度系数;根据质量和电荷平衡原理决定在某一过饱和浓度 σ 条件下的生长驱动力;技术上保证结晶过程中驱动力不变,从而保持反应过程中组分和浓度的恒定。

晶体生长和晶体材料的跨学科性质越来越明显,这是近年来晶体生长学科发展的动向。在1986年召开的第八届国际晶体生长学术会议上,这个发展趋向表现得更为突出:工业结晶首次被列为一个会议讨论专题;晶体和空间技术、地质、生物和医药之间相互结合并互相渗透;与学科交叉相联系的生长动力学和生长形态研究课题明显增加^[1]。作为研究晶体生长动力学、生物体结晶和工业结晶有效手段的等组分(浓度)溶液晶体生长方法也首次在此会上报告^[2],引起人们的关注。本文就该方法产生的背景,实验原理,仪器设备,操作流程以及应用范围作一简要介绍。

一、等组分溶液晶体生长方法产生的背景

晶体生长作为固体物理的一个分支,经历了由工艺发展到学科的漫长岁月。本世纪五十年代初期, W. K. Burton, N. Cabrera 和 F. C. Frank 合作发表了著名的 BCF 螺旋位错生长理论以及应用统计物理处理界面平衡结构和生长动力学^[3],使晶体生长由单纯的工艺进入科学研究的新阶段。然而,由于晶体生长系统物化反应复杂,低温溶液生长周期长,生长参

量难以控制等原因,给定量研究晶体生长过程带来许多困难。近年来,虽然在晶体成核,界面结构和生长动力学,形态稳定性理论分析,流体和杂质效应以及用数学物理理论处理热量和质量传输问题等方面^[4-6]取得不少进展,但总的来说,深入到原子尺寸范围的定量研究工作不多,理论和实验符合得不够理想。就溶液晶体生长而言,对于同一晶体,即使保持初始生长条件不变,希望重复动力学实验结果还相当困难。其原因可追溯到影响生长过程的各种因素,但最重要的一点是晶体生长过程中浓度的改变。磷酸钙的结晶过程就是典型例子。

磷酸钙晶体的生长溶液可以用氢氧化钙、磷酸和硝酸钾配制。由于在 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ 溶液体系中,除稳定相 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (简称 HAP) 外,尚有 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (简称 TCP), $\text{Ca}_9\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (简称 OCP), CaHPO_4 (简称 DCPA), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (简称 DCPD) 等结晶相,其平衡关系如图 1 所示。结晶过程中 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 浓度的微小变化,将引起结晶相的相互转变。由于相转换关系复杂,文献中关于那个相是 HAP 晶体的先驱相,众说不一。问题的关键在于如何防止结晶过程中不出现第二相(即保持结晶体系组分不变),为此,必须维持生长过程中溶液的离子浓度不变。在五十年代发展半

导体晶体时,有人曾研究过熔体生长的等组分方法,由于其原理较简单,并且人们对所研制的晶体要求不迫切,故未能引起重视。美国纽约州立大学物理化学家 G. H. Nancollas 教授于七十年代末创建的等组分(浓度)溶液晶体生长方法^[7-9]解决了保持结晶过程中溶液浓度恒定的理论和技术问题。

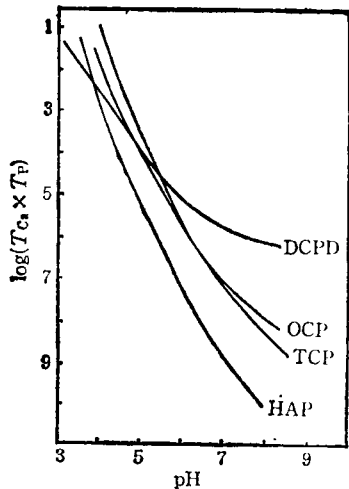


图1 $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-KNO}_3$ 体系中各结晶相的溶度积曲线

二、实验原理

晶体生长过程是热力学相变过程。电解质溶液的热力学平衡和动力学反应理论是研究等

组分晶体生长方法的理论基础^[9-10]。对于通常的溶液晶体生长,在技术上总是根据溶液体系的热力学平衡关系(溶解度温度曲线)的类型,采用等温法(即通过溶剂蒸发,改变溶剂浓度以及温差法等途径)、升温法或降温法,这些方法本身决定其结晶过程中溶液浓度不能恒定,离子浓度不可避免地会增加或减小。对于等组分晶体生长方法,为保持系统组分(或浓度)不变,要根据热力学和动力学原理作一些计算。首先是计算和设定生长实验的内参量和外参量,其次是建立溶液体系各类离子的反应过程和反应方程,测定各反应过程的平衡常数,并根据德拜-许克尔(Debye-Hückel)理论计算各类离子的活度系数,然后,计算可能存在于溶液体系中的各结晶相的热力学平衡关系,最后,根据质量平衡和电荷平衡原理,决定在某一过饱和浓度 σ 条件下的热力学驱动力。下面以磷酸钙溶液体系为例,说明溶解度曲线的计算方法。

1. 离子反应过程

磷酸是弱酸,又是三元酸,在水溶液中分级电离。考虑到钙络合物的形成,磷酸钙体系的反应方程应有八个。表1列出了这些方程以及三个温度下的平衡常数。

2. 溶度积和溶度积常数

如上所述,磷酸钙体系结晶过程中会出现 HAP, TCP, OCP, DCPD, DCPA 等结晶相,欲求各结晶相的热力学平衡关系,首先要计算

表1 磷酸钙溶液的离子反应方程及平衡常数

反 应	$K_{25^\circ\text{C}}^0$	$K_{37^\circ\text{C}}^0$	$K_{45^\circ\text{C}}^0$
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{H}_3\text{PO}_4$	164.10	170.60	178.30
$\text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{PO}_4^-$	1.58×10^7	1.46×10^7	—
$\text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-} = \text{HPO}_4^{2-}$	2.33×10^{12}	1.51×10^{12}	—
$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{CaH}_2\text{PO}_4^+$	25.60	31.90	45.80
$\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} = \text{CaHPO}_4^0$	548.10	681.10	676.40
$\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} = \text{CaPO}_4^-$	2.90×10^6	3.46×10^6	—
$\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- = \text{CaOH}^+$	23.44	25.12	—
$\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$	1.05×10^{-14}	2.57×10^{-14}	4.02×10^{-14}

表2 磷酸钙溶液体系各结晶相的溶度积及溶度积常数

晶相	溶度积的表示式	$K_{20,25}^{\circ}\text{C}$	$K_{20,37}^{\circ}\text{C}$	$K_{20,45}^{\circ}\text{C}$
HAP	$[\text{Ca}]^3[\text{PO}_4]_2[\text{OH}] Y_1 Y_2 Y_3$	4.70×10^{-39}	2.35×10^{-39}	1.79×10^{-39}
TCP	$[\text{Ca}]^3[\text{PO}_4]_2 Y_1 Y_2 Y_3$	1.20×10^{-29}	2.83×10^{-30}	6.10×10^{-31}
OCP	$[\text{Ca}]^4[\text{PO}_4]_3 Y_1 Y_2 Y_3$	8.30×10^{-48}	—	—
DCPA	$[\text{Ca}] [\text{HPO}_4] Y_1$	1.26×10^{-7}	9.20×10^{-8}	—
DCPD	$[\text{Ca}] [\text{HPO}_4] Y_1$	2.49×10^{-7}	1.87×10^{-7}	2.17×10^{-7}

和测定各相的溶度积及相应的溶度积常数。表2列出了不同温度下溶度积常数的数值。

3. 热力学溶解度的计算

采用表2中的数据,根据推广的德拜-许克尔方程和戴维斯(Davies)方程,可得

$$\log Y_z = -AZ^2 \left\{ \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{I} + 1} - 0.3I \right\}, \quad (1)$$

由此可计算出相应于各结晶相平衡时的钙浓度,如图2所示。(1)式中的A为德拜-许克尔常数,Z为离子价数,I是溶液中的离子强度。

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2, \quad (2)$$

其中 C_i 是第 i 种离子的摩尔浓度, Z_i 为第 i 种离子的价数。

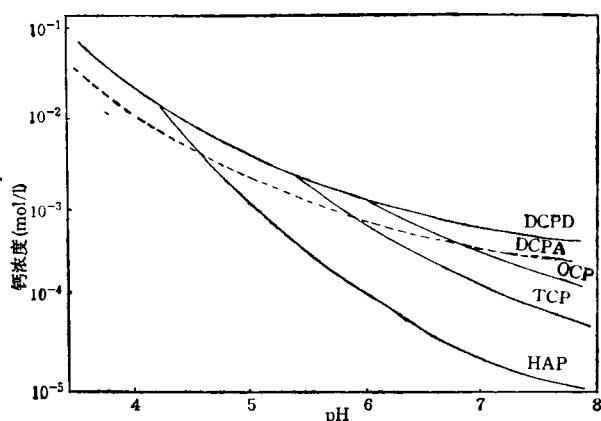


图2 磷酸钙溶液体系各结晶相的溶解度曲线

4. 溶液中钙、磷总离子浓度的计算

基于质量平衡和电中性平衡原理,可以推导出溶液中钙离子和磷离子的总浓度,以制备饱和和生长溶液。对于表1所列出的离子反应方

程,不难写出溶液中总的钙离子浓度 T_{Ca} 和磷离子浓度 T_P 的表达式:

$$T_{Ca} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] + [\text{CaHPO}_4^0] + [\text{CaPO}_4^-] + [\text{CaOH}^+], \quad (3)$$

$$T_P = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{CaH}_2\text{PO}_4^+] + [\text{CaHPO}_4^0] + [\text{CaPO}_4^-]. \quad (4)$$

三、实验设备和操作程序

等组分晶体生长方法实验框图如图3所示。

等组分溶液晶体生长实验,从方案制定到生长出晶体并进行晶相鉴定,需要经历以下过程:

- (1) 设定实验参数
- (2) 配制过饱和和生长溶液
- (3) 配制添加过饱和溶液(滴定液)
- (4) 稳定生长溶液
- (5) 生长动力学反应过程

当将晶种放入过饱和和生长溶液后,生长动力学反应即时发生,溶液中的离子浓度迅速改变,离子浓度测定系统把信号传输给伺服系统,伺服系统向等温等浓度操作系统发出指令,向结晶器中补充溶质,离子浓度重新平衡。在晶体生长的同时,动力学记录仪自动记录动态反应曲线。图3中的各系统可保证生长动力学反应过程在等温等浓度条件下进行。

- (6) 随机取样

反应过程中要不断抽取溶液,测定试样的离子浓度,鉴别在生长过程中溶液浓度是否恒定。若溶液浓度随时间变化,则应重新设定生长参量。

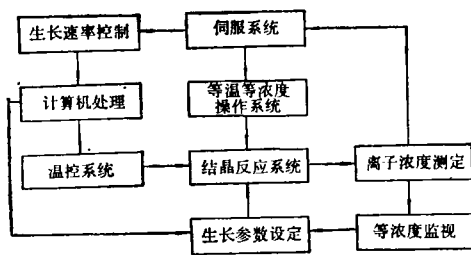


图3 等组分溶液晶体生长方法实验框图

(7) 晶相分析和形貌观察

对结晶相应作 X 光和红外光谱分析,鉴定晶相。对结晶相的形貌也应用扫描电镜等手段观察其形貌。若出现两相或多相,则应修改生长参量。

四、等组分溶液晶体生长方法的应用

该方法可用于低温溶液晶体生长的基础和应用研究。

1. 晶体生长和溶解动力学研究

核化过程诱导时间的研究可揭示晶体成核动力学图象。所谓诱导时间是指从过饱和溶液建立到晶核形成之间的等待时间^[11]。等组分法提供了研究诱导时间的有效手段。文献[12]报道了 J. C. Heughebaert 等人通过对 OCP 晶体在 β -TCP 晶体上成核的诱导时间的研究,提出 OCP 晶体的成核机制是表面反应过程,而不是扩散过程。J. Christoffersen 在对 HAP 晶体进行一系列溶解动力学研究后,提出控制 HAP 晶体溶解过程的机制同样是表面反应而不是溶质扩散^[13]。本文作者研究了牙釉结晶体的动力学过程,证明其溶解过程是表面螺旋位错机制^[14]。

2. 生物体结晶机制的研究

生物结晶体研究是目前国际上活跃的领

域,其研究内容包括:(1)有机成分在结晶过程中的作用;(2)溶液中亚稳相和热力学稳定相的转换条件及中间相的监视;(3)金属离子络合物的稳定性及过饱和浓度的控制;(4)生物结晶体(如牙齿、结石和骨骼)的形成机理^[15]。等组分方法已广泛应用于龋齿形成和再矿化结晶的机制研究^[16-17]以及尿结石和肾结石的机制研究^[18]。

3. 工业结晶研究

第九届国际工业结晶讨论会和第八届国际晶体生长会议工业结晶专题讨论会表明,近年来工业结晶研究课题主要集中在成核动力学(包括二次成核),亚稳相形成和多形相变机制问题,沉淀过程的微粒子(分子尺寸)混合效应,晶体完整性与生长机制和接触成核之间的相互关系,以及生长界面附近过饱和溶液的结构等方面^[19]。工业结晶的溶液体系主要是磷酸盐、硫酸盐和碳酸盐。磷酸盐结晶研究课题来源于废水处理和磷肥在土壤中的晶相转换。硫酸盐沉淀则与磷晶的形成机制相联系,碳酸盐结晶过程的研究在地质学、海洋学以及湖沼学等领域具有重要意义,并与人造珍珠的生长密切相关。所有上述体系均可用等组分方法开展结晶动力学过程研究。

4. 功能晶体的研究

应用等组分方法受到两个条件的限制。第一,电解质溶液必须服从德拜-许克尔方程,这意味着溶液的总离子强度不能高于德拜-许克尔方程的适用范围,亦即生长溶液的浓度不宜过大。第二,晶体生长系统的温度不能越过电极的承受能力,这决定了生长温度不能太高。目前用该方法研究的生长体系有磷酸盐、草酸盐、碳酸盐以及氟化物溶液体系,而且多半用于研究晶体生长动力学问题。能否应用于功能(应用)晶体生长?笔者认为只要恰当地选择生长体系,原则上是可行的。如若希望将该方法进一步推广到高浓度溶液系统,则需扩大戴维斯方程的适用范围,发展电解质溶液理论。

(下转第 625 页)