无机物结晶新视角: 非经典成核与生长

傅浩洋, 盛杰, 凌岚*

同济大学环境科学与工程学院, 污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092

* 联系人, E-mail: linglan@tongji.edu.cn

2021-02-22 收稿, 2021-04-02 修回, 2021-04-02 接受, 2021-05-12 网络版发表

国家自然科学基金优秀青年科学基金(21822607)、国家自然科学基金(21677107)和同济大学青年百人项目(22120200178)资助

摘要 最新研究表明粒子附着形成是无机晶体成核与生长的重要方式之一. 这些粒子包括小到离子配对体大到结晶良好的纳米颗粒等. 与仅考虑基本单体(原子、离子或分子)附着经典结晶模型相比, 粒子参与的非经典结晶过程更为复杂, 体系自由能变化和反应动力学的相互作用导致结晶途径多样化. 对无机晶体非经典结晶路径的新认识拓宽了重大地质过程和事件、生物矿化机制、环境修复和环境功能材料的研制等诸多领域研究思路. 对此, 本文综述了近年来提出的几种具有代表性的非经典成核和生长路径, 主要包括预成核团簇路径成核、颗粒团聚成核及粒子附着生长; 探讨了非经典结晶路径实验分析和理论计算的相关性, 并展望了非经典结晶路径未来的研究方向. 总之, 本文为无机晶体的结晶提供了一个新视角, 其有助于对非经典结晶路径更深的理解.

关键词 非经典结晶路径, 预成核团簇, 液-液相分离, 定向附着

晶体结晶现象在人们日常生活中无处不在. 大量仿生材料的制备、工业产品的应用及天然矿物的形成皆以结晶为基础. 例如, 纳米材料的结晶过程可决定其结构和大小. 对此, 晶种介导的生长已成为工程化合成纳米晶的通用方法; 研究水形成冰的结晶过程可更好解释物质状态和温度的关系, 为全球环境变化的研究提供理论指导; 另外, 生物体内许多自发过程如鹦鹉螺壳的形成、人体骨骼结构的构建等均均以结晶为基础. 因此, 结晶机制从科学研究初期至今一直是地球化学、生物、材料等多个领域学者广泛讨论的话题. 虽然关于晶体早期的成核和后期的演化(生长、再结晶和/或转化)过程都有较完整的理论体系, 但现有的理论, 特别是无机晶体结晶理论, 基于简单的假设导致其模型的应用具有很大的局限^[1~3]. 同时, 近年来的许多微观研究观察到的实际无机晶体结晶过程难以基于经典成核(classical nucleation theory, CNT)和生长理论

(classical growth theory, CGT)进行解释, 这挑战了教科书中关于结晶的经典观点^[4~8].

经典观点认为结晶是通过附着基本单体(原子、离子或分子)来进行的, 通过监测溶液离子浓度随时间的变化可以追踪晶体形成的不同阶段^[9~11]. 然而, 随着微观研究手段的发展, 越来越多的实验观察到无机晶体形成前存在尺寸<50 nm的前驱体. 这些前驱体可以是无定形相^[4~6]、纳米晶^[7,8]、幻数团簇^[12]等. 这类与经典理论模型不符的结晶过程被称为非经典结晶路径, 具体可细分为非经典成核和非经典生长两个阶段. 目前提出的无机物结晶非经典成核路径主要包括两类: (1) 预成核团簇(prenucleation clusters, PNCs)路径. 这种模型与CNT本质差异在于成核前会生成大量具有链状结构且热力学稳定的溶液相PNCs. 一旦系统达到平衡离子活度, PNCs内部化学势发生变化引起团簇团聚, 所形成的聚集体通过脱水固化成核^[13~15]. (2) 颗粒团聚

引用格式: 傅浩洋, 盛杰, 凌岚. 无机物结晶新视角: 非经典成核与生长. 科学通报, 2021, 66: 4256–4267

Fu H Y, Sheng J, Ling L. A new perspective of inorganic crystallization: Non-classical nucleation and growth (in Chinese). Chin Sci Bull, 2021, 66: 4256–4267, doi: [10.1360/TB-2021-0197](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0197)

成核。近年来,有研究观察到由纳米颗粒团聚而形成初始的晶核。当体系过饱和度低且成核前生成的纳米颗粒个数较多时常发生纳米颗粒团聚成核。具体过程为,起始物质首先形成细小的晶核,随后细小晶核聚集形成一个更大更稳定的晶核^[7,8,16,17]。对于晶体非经典生长,现阶段的研究主要聚焦于颗粒附着生长(crystallization by particle attachment, CPA),即晶体生长是一个小颗粒组装成较大颗粒的过程,主要包括定向附着(oriented attachment, OA)和随机附着(random attachment, RA)。非经典生长路径在经典理论上补充了初级粒子附着晶体生长的方式,将传统晶体生长构建单元的定义从原子、离子或分子扩展到团簇体和纳米颗粒。

本文简要回顾了CNT和CGT模型的基本原理及概念,并归纳总结了近年来具有代表性的非经典成核和生长模型的研究进展,以期展现一个无机物结晶新视角。同时,展望了非经典结晶路径未来的发展方向。我们相信晶体非经典成核与生长理论将会在元素地球化学循环、环境修复、功能材料研制、生物成矿等多个领域发挥更重要的作用。

1 经典成核和生长理论

CNT源自19世纪后期美国物理化学家Gibbs的工作,后经Farkas^[9], Volmer和Weber^[10]等学者进行了定量分析和提炼修正,于20世纪30年代被Becker和Döring^[11]正式提出。CNT建立的初衷是为了解释过饱和和蒸汽冷凝过程,也可以应用于过冷液体与过饱和溶液的结晶。

根据CNT描述,晶体初始颗粒形成的本质在于溶液固有的微观热力学波动。只要固相的化学势小于溶液的化学势(即溶液过饱和状态),粒子就可以生长到宏观尺寸。与此同时,相界面生成所产生的界面张力阻碍核的形成,因此仅有部分通过热力学波动形成的颗粒(亚稳定核)会成为稳定的晶核,自由能的变化见式(1),将颗粒的总自由能 ΔG 定义为表自由能 γ_p 和体自由能 ΔG_v 的总和:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_p + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v \quad (1)$$

对于一个半径为 r 的球形颗粒,相界面的产生伴随着能量的消耗,消耗能量用单位表面能 γ 与颗粒的表面积的乘积表示。相应地,施加化学势导致下降的自由能与粒子的体积成正比,其能量变化由单位体积体自由能 ΔG_v 与颗粒体积的乘积表述。 ΔG_v 取决于温度 T ,波尔兹曼常

数 k_B ,溶液的过饱和度 S 和摩尔体积 v :

$$\Delta G_v = \frac{-k_B T \ln S}{v} \quad (2)$$

当颗粒较小时,表自由能大于体自由能,当颗粒尺寸到达临界半径 $r^* = -2\gamma/\Delta G_v$,系统自由能达到最大,生成稳定晶核(即后临界核)。因此,晶体成核需要越过一个能量势垒,该能量势垒的存在抑制了反应过程中颗粒的随机生成,并在高过饱和度下诱导了短时间内爆发式成核。

CGT认为一旦后临界核形成,溶液中基本单体附着使后临界核逐层生长。其中,表面反应性和单体向表面的扩散能力是影响晶体生长的主要因素。根据Kossel台面-台阶-扭折模型,溶液的逐层生长包括以下几个步骤: (1) 基本单体向晶核扩散并吸附于表面; (2) 吸附的单体经历表面扩散,向热力学有利的位点迁移; (3) 单体稳定进入晶格结构^[18-20]。与成核过程相似,晶体生长的驱动力也是系统总自由能减少。为使系统自由能达到最小且颗粒溶解度随尺寸变化而变化,较大的晶体会通过牺牲较小晶体为代价生长。这是一种经典的Ostwald熟化,可通过式(3)的吉布斯-汤姆逊方程来描述:

$$\ln \frac{C}{C_s} = \frac{2\sigma M}{dRT r_{\text{crit}}} \quad (3)$$

其中, C 为溶液相浓度, C_s 为溶液的饱和浓度, σ 为表面张力, M 为晶体分子的摩尔质量, d 为晶体密度, R 为摩尔气体常数, T 为绝对温度, r_{crit} 为临界晶核半径。

经典理论成功地从定性角度解析结晶过程,然而由于模型设定过于简化,计算预测值和实验值差异显著。尽管已对经典结晶理论进行了多次修正,但依旧无法解决这个问题^[21]。此外,近年来观察到结晶过程中前驱体的存在也无法用经典结晶理论解释。由此,“非经典”结晶理论应运而生,这很大程度上开阔了对结晶的认识,扩展了结晶路径。图1简要概括了已有的“非经典”结晶路径。

2 非经典成核模型

2.1 聚合物诱导的液体前驱体过程与预成核团簇路径

Gower等人^[22,23]于1997~2000年间在碳酸钙结晶的研究中首次观察到了“类液态”中间相的存在,并提出了聚合物诱导的液体前驱体(polymer-induced liquid

图1 经典结晶和非经典结晶路径。根据经典成核和生长理论,无机晶体的结晶是一个单体(离子或分子)附着的过程(底部)。非经典成核路径中可能会产生“类液体”中间相(液滴)或非晶相固体。一旦低结晶度或结晶纳米颗粒形成,它们可以通过单体附着或通过颗粒团聚(OA或RA)的非经典过程继续生长^[18]

Figure 1 Classical and nonclassical crystallization pathways. According to CNT and CGT, crystallization proceeds by monomer-by-monomer addition (ions or molecules) to an inorganic crystal (bottom). Non-classical mechanisms involve nucleation of a liquid-like (droplets) or amorphous solid. Once poorly-crystalline or crystalline nanoparticles have been formed, they can continue to grow either via incorporation of monomers (CGT) or via non-classical processes involving particle coalescence (OA or RA)^[18]

precursor, PILP)过程。研究发现在碳酸钙结晶过程中,往体系添加带电聚合物如聚天冬氨酸^[23-25]、聚丙烯酸^[26,27]等可螯合和浓缩溶液中的 Ca^{2+} ,稳定非平衡中间相,形成PILP相(图2(a)~(c))。相似的PILP相介导的结晶过程在金属碳酸盐(如Sr、Ba、Mn、Cd和Pb)^[28-30]、磷酸钙^[31]等体系中也观察到。研究认为体系中生成的非平衡态中间相是由聚合物诱导形成的高度水化团簇凝聚而成。以 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系为例,Sommerdijk课题组^[32]通过高分辨冷冻透射电子显微镜(cryogenic transmission electron microscopy, Cryo-TEM)揭示了聚天冬氨酸诱导产生的PILP相微观结构。Cryo-TEM表征结果显示其由30~50 nm的聚集体组成,且聚集体内又包含了大量尺寸约为2 nm的团簇(图2(d))。这表明,PILP在微纳尺度上的液态行为实质上是源于聚合物诱导的团簇动态有序组装。此外,通过表面自扩散的定量测量、扫描电子显微镜和原位原子力显微镜等表征手段,针对PILP的流动性、形变能力和弹性等物理性质开展了大量研究^[33-36]。

研究得出了PILP在结晶过程中的特殊性质和关键作用,这在很大程度上改变了学者对结晶过程的认知,

并催生出一系列应用。首先,生成PILP的过程是一个在有限空间内大量胶状液滴融合成无固定几何形貌的非平衡中间相的过程。这个过程较好地解释了生物矿化过程中观察到的狭义空间有序填充矿物相的现象^[37]。依据PILP相的“类液态”特性,已开发出多种具有特殊结构的仿生材料。Jee等人^[25]在磷酸钙结晶过程中利用聚天冬氨酸诱导液态无定形前驱体生成。前驱体的水化程度高且具有流变性,其在毛细作用下进入胶原纤维的缝隙和沟槽中,经固化后得到沿着胶原纤维长轴排列的磷酸钙人造骨质。Burwell等人^[38]利用PILP方法成功重构了脱矿牙本质,进而恢复了其部分机械性能。其次,聚合物提高了结晶的能量势垒,降低了晶体的成核速率。所生成的晶相与非晶相前驱体竞争生长,加速了非晶相前驱体的溶解。聚合物的添加促进了非晶相前驱体的生成,并提高了其稳定性,有效减缓结晶过程中晶相与非晶相前驱体的相互竞争^[39]。

然而,进一步研究发现,在不添加聚合物的结晶过程中存在“类液态”的中间相。Faatz等人^[40]首次发现,在 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系中无定形碳酸钙(amorphous calcium carbonate, ACC)形成过程中无需添加聚合物即可出现“液-液相分离”现象,并生成“类液态”矿物相。他们通过热力学相图分析得出ACC的生成与系统温度和过饱和度紧密相关(图3(a))。当体系温度超过最低临界分离温度时,系统将沿A到F方向越过双节线,进入旋节线区域,溶液便会分离成两种液相,即低浓度碳酸钙相(BC区域)和高浓度碳酸钙相(DE区域)。随后,在高过饱和度的 CaCO_3 溶液快速淬灭实验中,Rieger等人^[41]使用X射线显微镜和Cryo-TEM在ACC形成之前观察到了“乳液状”结构相(图3(b), (c))。这为形成ACC颗粒前存在“类液态”中间相的猜想提供了初步证据。考虑到此实验存在过饱和度快速升高阶段,他们从旋节线分解的角度解释了“类液态”中间相的形成。原位偏振光显微镜表征结果也显示该类“液态”中间相表现出旋节线分解过程中的双连续相特征^[10]。此外,模拟计算结果也为实验观察的“液-液相分离”过程提供了理论支持^[42]。Wolf等人^[29,43]设计了一种基于声悬浮的无接触结晶装置,通过该装置可以在纯扩散控制的条件下研究碳酸钙的形成。研究结果进一步证实了在没有任何添加剂的情况下,ACC形成之初会出现“类液态”的矿物相。值得注意的是,他们还指出“液-液相分离”过程也可能发生在过饱和度逐渐增加的情况下。这说明“液-液相分离”更倾向于经过双节线分离,而非旋节线分解形成。

图 2 (网络版彩色)PILP过程的研究实例及相关应用. 在 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系加入聚天冬氨酸(a)、溶菌酶(b)和卵清蛋白(c)后的SEM图, 观察到大量“类液态”凝聚相的生成. (b)和(c)的插图: “类液态”相的选区电子衍射图, 表明生成的“类液态”先驱体为非晶相^[24]. (d) 在 CaCO_3 薄膜形成过程中添加聚天冬氨酸后Cryo-TEM观察到的PILP形貌^[32]

Figure 2 (Color online) The examples and related applications of PILP process. Micrographs of liquid-like condensed phases obtained with the addition of polyaspartic acid (a), lysozyme (b), and ovalbumin (c) in the $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system. Insets of (b) and (c): The selected area electron diffractograms of droplets^[24]. (d) Cryo-TEM observations of PILP phase during CaCO_3 thin film formation process with polyaspartic acid^[32]

图 3 (网络版彩色)观测到无添加剂时ACC形成过程中的“类液态”中间相. (a) ACC的热力学相图^[40]; (b, c) 0.01 mol/L CaCl_2 和 Na_2CO_3 混合100 ms(b)和2 min(c)后, CaCO_3 状态的Cryo-TEM图^[41]

Figure 3 (Color online) The observation of “liquid-like” intermediate phase during ACC formation without additives. (a) Thermodynamic phase diagram of ACC^[40]; (b, c) Cryo-TEM micrographs of the state of the CaCO_3 -precipitation about 100 ms (b) and 2 min (c) after mixing 0.01 mol/L solutions of CaCl_2 and Na_2CO_3 ^[41]

虽然双节线分离和旋节线分解都可以解释“液-液相分离”现象, 但它们对应的相分离途径具有本质区别, 目前“液-液相分离”的诱导途径依旧没有达成共识. 不过, 为更好地理解“液-液相分离”, 有学者提出了“PNCs”概念, 试图从分子尺度解释这个过程^[44-46]. 此

概念的提出源于Gebauer等人^[44]发现了ACC成核前体系内 Ca^{2+} 浓度与 CO_3^{2-} 浓度具有明显的相关性. 通过电位滴定法、电喷雾质谱(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)等表征手段证实此相关性的原因在于溶液中大量的 Ca^{2+} 在ACC成核前期会与 CO_3^{2-}

络合成稳定的PNCs^[44,47,48]. 这与CNT所描述的晶核形成是限制在亚稳态区域随机密度波动的结果相违背. 此外, 超速分析法测定的结果显示PNCs的平均尺寸明显大于CNT中所谓的离子缔合物, 这也难以用CNT框架下的理论解释^[45]. 而且根据CNT的描述, 成核前期溶液中出现团簇体热力学上是不稳定且易溶解, 在实验上认为是无法检测的. 由于PNCs不会自发生长或溶解, 可通过聚集形成富含溶质的“类液态”中间相, 这就很好地解释了ACC形成过程中所出现的“液-液相分离”过程^[44,47,49]. 此外, Wallace等人^[42]通过分子动力学模拟也为此过程提供了理论依据. 等温滴定量热法揭示了PNCs向“类液态”中间相的转变是一个吸热过程. 这说明“液态”中间相的形成是一个熵驱动过程, 与系统的焓变无关^[47]. 氢键和机械作用(如搅拌)等因素都可能是促进PNCs聚集的原因^[39,50,51].

众所周知, 若实体存在相界面, 溶液的离子浓度将由相界面上离子的溶解平衡决定. 然而, 研究人员对ACC形成过程的实验分析发现, ACC成核前不管体系是否处于过饱和状态都能检测到PNCs的存在. 这说明PNCs的形成与相界面的浓度无直接关系, 意味着PNCs不存在相界面, 无表面张力^[20]. 这是理解PNCs聚集形成“液态”中间相过程的关键. 虽然大量研究通过Cryo-TEM观测到PNCs的存在^[52-54], 这看似与PNCs所谓的溶质性质相矛盾, 但Dorvee和Veis^[55]认为Cryo-TEM中展现出的衬度实则为PNCs周围的水化层. 模拟计算结果显示, ACC成核前期生成的PNCs是水化程度高且热动力学上高度波动的低聚物(碳酸钙离子对), 具有链状或环状结构, 其可在极短的时间内(ps级)改变内部组成和聚合度^[15,42,56]. 最近的ESI-MS分析揭示了这种动态有序的液态含氧阴离子聚合物中 Ca^{2+} 与 CO_3^{2-} 的离子比为1:1^[29], 与实验结果保持一致.

随后的研究表明, PNCs并不局限于 $\text{CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 体系. 此外, 在金属纳米颗粒^[57,58]、铁(羟基)氧化物^[54,59]和二氧化硅^[53]形成前也存在PNCs. 由此实验结果推测, 成核前形成PNCs可能是普遍现象, 这个过程或许广泛参与自然界的生物矿化. 然而, PNCs成核路径依然存在许多问题尚待解决. 例如, PNCs的大小是否受溶液饱和度的控制? PNCs团聚的驱动力是什么? PNCs团聚成“液态”中间相的过程在纳米尺度上是否是均匀的? “液态”中间相转换成核的过程是简单的脱水过程, 还是一个更加复杂的化学反应? 这些开放性的问题都值得进一步的思考和研究. 总之, 尽管在许多体系都证实

了PNCs的存在, 但其微观作用机理尚待深入研究.

2.2 颗粒团聚成核

颗粒团聚成核是非经典成核的另一个途径. 与PNCs路径相比, 其更多地从动力学角度考察成核过程. 如CNT所述, 当 $r < r^*$ 时, 亚临界核是不稳定的, 因此在热力学上更倾向于溶解. 在亚临界核溶解过程中, 若溶解速度比碰撞速度慢得多, 则有可能在完全溶解前发生两个或两个以上的亚临界核融合, 进而形成一个稳定的后临界核($r > r^*$). 其在热力学上相当于一个快速“穿过”能量势垒的过程, 可在短时间内增加亚临界核的尺寸, 进而形成稳定的后临界核. 这个过程在低过饱和度且生成的亚临界核较多时较易发生^[16].

近几年, 颗粒团聚成核逐渐受到关注, 但由于常规表征方法的局限, 对此类成核方式依旧知之甚少. 目前阐明团聚成核过程主要面临的挑战在于鲜有“原位”分析技术可对此过程实现“实时”监测. 不过近期有学者在理论和实验的方面已付出了诸多努力来应对这一挑战. Baumgartner等人^[7]使用Cryo-TEM观察到在磁铁矿成核前存在尺寸约为2 nm由 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 组成的无定形颗粒团聚现象(图4). Mirabello等人^[8]的实验结果表明磁铁矿的生成是一个纳米颗粒自组装过程. 磁铁矿的晶核是由具有亚稳态的初级颗粒团聚后脱水产生. 理论计算结果显示, 初始颗粒的团聚成核相比CNT具有更低的能量势垒. 计算机断层扫描技术重建的3D结构显示金属核由多个晶畴组成, 这是由较小的纳米颗粒在成核过程中发生团聚产生的^[60]. 此外, 不断发展的原位技术已实时检测到成核前溶液中纳米颗粒的聚集. Polte等人^[61]使用原位小角X射线散射在金纳米晶体生长过程初期监测到溶液中形成大量尺寸约为0.8 nm的小颗粒. 随后伴随着纳米颗粒数量的迅速减少、颗粒的尺寸逐渐变大, 证实了金纳米晶体的成核过程是通过颗粒团聚形成的. 利用类似的原位监测技术, Polte等人^[62]在其他系统中也观察到了颗粒团聚成核的过程. 值得一提的是, 原位液体SEM/TEM为团聚成核过程的实时观测提供了可能, 这也将成为热门的研究方向, 有助于更深入地理解团聚成核机制.

3 基于颗粒团聚的非经典生长

近期的大量研究表明, 无机晶体不仅能通过经典逐层模型在溶液中生长, 还可通过纳米颗粒的团聚进行成核生长. 以类似方式, 晶体生长不仅可以通过逐个

图4 (网络版彩色)颗粒团聚成核实例. 磁铁矿成核和生长过程的Cryo-TEM图^[7]. 在2(a)、6(b)和82 min(c)时初级颗粒和磁铁矿纳米颗粒聚集体演变的时间序列图

Figure 4 (Color online) Example of nucleation by aggregation of particles. Cryo-TEM images of the nucleation and growth process of magnetite^[7]. Time series of the evolving primary-particle and magnetite-nanoparticle aggregates after 2 (a), 6 (b) and 82 min(c)

原子的附着来进行, 还可以将较小颗粒组装为较大颗粒的方式生长^[9,30-32]. 通过初级粒子组装实现晶体生长的概念是对经典理论的补充, 将构建单元的定义从原子和离子扩展到团簇和纳米颗粒. 本节将讨论CPA生长的几种常见途径及其内在机制.

3.1 定向附着生长

OA生长是一种特殊的粒子介导生长过程. 在晶体生长过程中, 为了实现将两个颗粒间的总能量降至最低, 一方面, 纳米颗粒更倾向于通过表面能最高或表面积最大的晶面进行附着, 以降低两颗粒间整体的表面能. 另一方面, 纳米颗粒在附着前会发生旋转, 然后沿着相同的晶体学方向定向排列, 使颗粒间的键能和界面能最小化^[63]. OA生长作为典型的非经典生长机制, 是一种晶体生长中相邻纳米颗粒自发OA的过程.

Penn和Banfield^[64,65]在水热合成TiO₂纳米晶的研究过程中, 利用高分辨TEM观察到较小的TiO₂纳米颗粒组装生长过程, 首次揭示了这种非经典生长机制. 随后, 大量研究发现无机晶体如Co₃O₄^[66]、CaCO₃^[67,68]、ZnS^[69]等在生长过程中普遍存在OA过程. 以针铁矿为例, Burleson和Penn^[70]提出六线水铁矿向针铁矿的转化机制包含两个步骤: 相变和OA, 且相变先于OA. Yuwono等人^[71]利用Cryo-TEM观察了液相中水铁矿向针铁矿的转化过程. 研究证明了单晶针铁矿是由大量针铁矿纳米晶聚集组成介晶针铁矿后转化而来. 在形成介晶针铁矿之前会经历水铁矿颗粒转化为针铁矿纳米晶和OA生长两个过程. 转化期间生成的介晶针铁矿可观察到(110)和(021)面的晶格条纹(图5).

近年来, 原位TEM的发展进一步观察和揭示了OA生长过程及机理. Jiang等人^[72]通过原位液体TEM实验, 为Pt纳米颗粒的OA生长提供了有力证据. 如图6(a)~(d)所示, 在Pt晶体生长过程中, 两个Pt纳米颗粒首先会相互靠近, 且体积较小的颗粒发生剧烈旋转, 当转至晶体学方向跟大颗粒相同时与大颗粒发生融合. 考虑到贵金属晶体中不存在永久偶极矩使纳米颗粒间的晶轴相互对准, 他们推测颗粒间化学键是OA生长的主要驱动力. Li等人^[73]在针铁矿生长过程中也观察到了颗粒较小的水铁矿纳米颗粒会围绕另一个更大的颗粒连续旋转和反复接触, 直到与相邻纳米晶体的晶格匹配后发生合并. 更有趣的是, 实验还观察到两个颗粒还可能出现未对齐附着的情况. 这时, 颗粒在合并过程中会自发调整晶体取向, 以此来弥补颗粒未对齐产生的晶体缺陷. 对于针铁矿OA生长驱动力的解释, 研究认为颗粒间的长程相互作用是颗粒靠近的主要驱动力, 这个相互作用主要受渗透力的影响; 颗粒靠近后发生的旋转是由对方向极为敏感的短程力控制, 这种短程力由颗粒间的库伦相互作用产生. 此外, Zhu等人^[74]发现颗粒表面配体相互作用会诱导颗粒OA生长. 研究通过观察添加有机物后Au表面的有机配体可引导颗粒旋转, 仅当两个颗粒{111}晶面完全对齐后发生融合. 第一性原理计算证实, 纳米颗粒在{111}面的优先附着是因为该晶面较低的配体结合能.

通过以上示例发现, 不同晶体展示出独特的OA生长过程. 自发排列的差异性反映了纳米颗粒间相互作用的复杂性. 与微米级颗粒不同, 纳米颗粒的相互作用更为复杂, 且不能忽略溶剂分子、自身形貌及尺寸等

图5 针铁矿OA生长研究. 水铁矿在80°C下分别老化5(a)、10(b)、和24 d(c)后, 针铁矿介晶的Cryo-TEM图; 介晶针铁矿的高分辨Cryo-TEM图中对应的(110)面(d)和(021)面(e)晶格条纹^[71]

Figure 5 Related research of OA growth for goethite. Cryo-TEM images of goethite mesocrystalline formed by aging ferrihydrite at 80°C for 5 (a), 10 (b), and 24 d (c) respectively; high resolution Cryo-TEM images of mesocrystal intermediates showing lattice fringes that correspond to (110) planes (d) and (021) planes (e) of goethite^[71]

因素的影响. OA过程中纳米颗粒之间主要存在非共价相互作用, 包括范德华作用、库仑作用和偶极作用. 这些相互作用通常比共价键的相互作用弱得多^[77]. 研究人员也正试图通过对这些相互作用的研究, 结合理论分析建立起相关的OA生长动力学模型. 分子动力学、蒙特卡罗方法和密度泛函理论模拟为晶体在分子甚至原子尺度上的OA生长提供了更深刻的理解. 通过分子能量计算, Zhang和Banfield^[75]研究了范德华力和库仑作用在OA生长中对晶体晶格取向的影响, 比较了两个直径为4 nm的颗粒在不同(*hkl*)晶面上OA连接的能量变化. 结果表明OA生长的热力学驱动力来源于附着颗粒原子间的相互作用和附着表面的表面能(图6(e)). 基于OA生长的能量与晶体取向的关系, 他们预测了最有利的OA生长晶体学取向, 与实验结果相吻合. Alimohammadi和Fichthorn^[76]利用经典的分子动力学模拟研究了OA生长过程中非对称形状的TiO₂纳米颗粒聚集. 模拟结果显示TiO₂纳米颗粒在范德华力和库仑力的作用下相互靠近并旋转(图6(f)). 其中, 纳米颗粒表面或边缘配位不足的原子产生的库仑作用是TiO₂晶体OA生长的主要驱动力. 与实验不同, 模拟研究着重于整个动

态生长过程中的晶体演化. 这加深了对纳米颗粒周围力场、碰撞模式、附着方向等的微观理解.

3.2 随机附着生长

CPA生长中另一种途径称为RA生长. 这种情况下, 具有晶体结构的纳米颗粒首先RA融合成多晶, 随后通过内部结构重组或在外力作用下形成单晶. 这种CPA生长模式在四方纤铁矿-赤铁矿体系中首次观察到. Frandsen等人^[78]提出在四方纤铁矿向赤铁矿转化过程中, 四方纤铁矿纳米晶的相变和附着是同时进行的. 在形成赤铁矿早期, 他们观察到大量纳米晶的RA. 经过长时间水热处理后, 赤铁矿最终转换为单晶. 无独有偶, Liu等人^[79]在球霏石纳米晶组装过程中同样观察到了RA生长过程. 通过HRTEM观察发现组装后的球霏石内层结构有序, 外层由错位取向纳米晶组成, 经加压后多晶球霏石快速转变为单晶. 对于这个过程, 他们认为无规则附着的纳米颗粒表面层产生的高表面应力, 驱动了球霏石内部晶体取向的演变. 关于RA生长的研究仍有许多问题尚未解决. 目前的研究主要集中在实验观测阶段, RA生长的内在机制及其与OA生长驱动力

图6 OA生长原位实验及计算模拟的实例。(a)~(d) 原位TEM观察到的铂纳米颗粒附着过程。插图: 相应的傅里叶变换图^[72]。(e) 颗粒OA过程的计算模拟, 两个4 nm颗粒在(hkl)表面附着^[75]。(f) MD模拟中大尺寸对称纳米晶团聚过程^[76]

Figure 6 Some examples of *in situ* experiments and computational simulations of OA growth. (a)~(d) Series of images of Pt nanoparticles attachment process with *in situ* TEM. Inset: The corresponding Fourier transform patterns^[72]. (e) Diagram showing an OA process in which two 4 nm particles are attached on an (hkl) surface^[75]. (f) Snapshots of the aggregation of the large symmetric nanocrystals in the MD simulation^[76]

的差异是未来需拓展的研究方向。

4 总结与展望

本文梳理了关于无机物结晶的部分难以用经典结晶理论解释的结果, 总结了近年来研究发现的一系列非经典成核的现象与基于实验和模拟计算得出的生长路径, 全面地展现了结晶学基础科学研究的最前沿, 力图启发相关学科在研究重大地质过程和事件、生物矿化机制、环境修复和纳米材料的研制时, 考虑无机晶体的非经典结晶现象和理论的应用。

随着微束微区、原位分析、计算模拟等技术的高速发展及其在结晶学研究中的应用有效地推动了非经典结晶理论研究的深入。通过原位液体TEM可实现纳米尺度结晶过程的原位监测。结合模拟计算, 学者在实验观察的基础上从分子层面解释了部分非经典结晶现象。然而, 目前关于纳米颗粒的成核, 特别是预成核期间的实验数据仍然有限, 这阻碍了完整的非经典结晶理论模型的发展。相信未来表征技术的优化发展及模拟研究的深入, 能够获得结晶动力学及预成核过程中结构变化的更加全面的信息。

另一方面, 结晶过程中各种稳定前驱体(如纳米团簇体、纳米颗粒等)的形成改变了学者对传统结晶的观点。非经典结晶不是基本单体附着的过程, 更多的是一个前驱体组装和聚集的过程, 其复杂性大大超出了经典结晶理论的预期。虽然, 目前已建立起简单的结晶模型用于解释系列特殊的实验现象和一些材料的形成。但是, 前驱体组装聚集的驱动力等一些微观机制依旧未能完全诠释, 将其应用于工业无机纳米材料的合成仍然具有挑战性。对此, 我们未来对非经典结晶的相关机制能有更深的认识, 这将会对仿生或自组装材料的研制提供有价值的启发。

现阶段关于非经典结晶的研究主要是基于均相成核进一步开展的。需要注意的是, 纳米颗粒异相成核的现象在现实生活中更为普遍。与均相成核相比, 异相成核需更多地考虑成核基底/杂质与晶核、母相间的相互作用。因此, 表面接触角、界面相互作用等因素会对成核过程有很大的影响。通过修正非经典均相成核模型开发异相成核模型将为完善结晶体系研究发挥极其重要的作用。

总而言之, 非经典结晶路径目前尚处于研究初期,

对非经典结晶路径的认知依旧十分有限。不过可以预见, 非经典结晶路径的进一步研究将促进地球科学、材料学、环境学、生物学等多个领域的发展, 将成为

未来基础研究一大热门方向。本文为非经典成核生长路径提供了研究进展, 并扩展了我们对无机晶体结晶的理解。

参考文献

- 1 Erdemir D, Lee A Y, Myerson A S. Nucleation of crystals from solution: Classical and two-step models. *Acc Chem Res*, 2009, 42: 621–629
- 2 Laaksonen A, Napari I. Breakdown of the capillarity approximation in binary nucleation: A density functional study. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 11678–11682
- 3 Banfield J F, Welch S A, Zhang H, et al. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 2000, 289: 751–754
- 4 Zhang T H, Liu X Y. How does a transient amorphous precursor template crystallization. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 13520–13526
- 5 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. *Nat Mater*, 2015, 14: 394–399
- 6 Yang J, Koo J, Kim S, et al. Amorphous-phase-mediated crystallization of Ni nanocrystals revealed by high-resolution liquid-phase electron microscopy. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 763–768
- 7 Baumgartner J, Dey A, Bomans P H H, et al. Nucleation and growth of magnetite from solution. *Nat Mater*, 2013, 12: 310–314
- 8 Mirabello G, Ianaro A, Bomans P H H, et al. Crystallization by particle attachment is a colloidal assembly process. *Nat Mater*, 2020, 19: 391–396
- 9 Farkas L. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. *Z Phys Chem*, 1927, 125: 236–242
- 10 Volmer M, Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Z Phys Chem*, 1926, 119: 277–301
- 11 Becker V R, Döring W. Kinetische behandlung der keimbildung in übersättigten dämpfen. *Ann Phys-Berlin*, 1935, 416: 719–752
- 12 Yao Q, Fung V, Sun C, et al. Revealing isoelectronic size conversion dynamics of metal nanoclusters by a noncrystallization approach. *Nat Commun*, 2018, 9: 1979
- 13 Gebauer D, Kellermeier M, Gale J D, et al. Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 2348–2371
- 14 Dey A, Bomans P H H, Müller F A, et al. The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization. *Nat Mater*, 2010, 9: 1010–1014
- 15 Demichelis R, Raiteri P, Gale J D, et al. Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers. *Nat Commun*, 2011, 2: 1–8
- 16 Lee J, Yang J, Kwon S G, et al. Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nat Rev Mater*, 2016, 1: 1–16
- 17 Wang F, Richards V N, Shields S P, et al. Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth. *Chem Mater*, 2014, 26: 5–21
- 18 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. *Science*, 2015, 349: 6760
- 19 Kühn A. Aus den Nachrichten der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen 1932. *Naturwissenschaften*, 1933, 21: 710–712
- 20 Rodríguez-Navarro C, Ruiz-Agudo E, Harris J, et al. Nonclassical crystallization *in vivo et in vitro* (II): Nanogranular features in biomimetic minerals disclose a general colloid-mediated crystal growth mechanism. *J Struct Biol*, 2016, 196: 260–287
- 21 Lothe J, Pound G M. Reconsiderations of nucleation theory. *J Chem Phys*, 1962, 36: 2080–2085
- 22 Gower L A. The influence of polyaspartate additive on the growth and morphology of calcium carbonate crystals. Doctor Dissertation. Amherst: University of Massachusetts, 1997. 970
- 23 Gower L B, Odom D J. Deposition of calcium carbonate films by a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. *J Cryst Growth*, 2000, 210: 719–734
- 24 Gower L A, Tirrell D A. Calcium carbonate films and helices grown in solutions of poly(aspartate). *J Cryst Growth*, 1998, 191: 153–160
- 25 Jee S S, Culver L, Li Y, et al. Biomimetic mineralization of collagen via an enzyme-aided PILP process. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 1249–1256
- 26 Balz M, Therese H A, Li J, et al. Crystallization of vaterite nanowires by the cooperative interaction of tailor-made nucleation surfaces and polyelectrolytes. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 683–688
- 27 Harris J, Mey I, Hajir M, et al. Pseudomorphic transformation of amorphous calcium carbonate films follows spherulitic growth mechanisms and can give rise to crystal lattice tilting. *CrystEngComm*, 2015, 17: 6831–6837
- 28 Homeijer S J, Barrett R A, Gower L B. Polymer-induced liquid-precursor (PILP) process in the non-calcium based systems of barium and strontium carbonate. *Cryst Growth Des*, 2010, 10: 1040–1052
- 29 Wolf S E, Müller L, Barrea R, et al. Carbonate-coordinated metal complexes precede the formation of liquid amorphous mineral emulsions of divalent metal carbonates. *Nanoscale*, 2011, 3: 1158–1165
- 30 Zhu J, Huang L, Cui M, et al. A cationic polyelectrolyte-controlled liquid mineral precursor process in the BaCO₃ system. *Eur J Inorg Chem*, 2015,

- 2015: 1819–1826
- 31 Olszta M J, Cheng X, Jee S S, et al. Bone structure and formation: A new perspective. *Mater Sci Eng-R-Rep*, 2007, 58: 77–116
 - 32 Xu Y, Tjissen K C H, Bomans P H H, et al. Microscopic structure of the polymer-induced liquid precursor for calcium carbonate. *Nat Commun*, 2018, 9: 2582
 - 33 Wolf S E, Leiterer J, Pipich V, et al. Strong stabilization of amorphous calcium carbonate emulsion by ovalbumin: Gaining insight into the mechanism of ‘polymer-induced liquid precursor’ processes. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 12642–12649
 - 34 Wolf S L P, Caballero L, Melo F, et al. Gel-like calcium carbonate precursors observed by *in situ* AFM. *Langmuir*, 2017, 33: 158–163
 - 35 Olszta M J, Douglas E P, Gower L B. Scanning electron microscopic analysis of the mineralization of Type I collagen via a polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. *Calcif Tissue Int*, 2003, 72: 583–591
 - 36 Jee S S, Thula T T, Gower L B. Development of bone-like composites via the polymer-induced liquid-precursor (PILP) process. Part I: Influence of polymer molecular weight. *Acta Biomater*, 2010, 6: 3676–3686
 - 37 Yang L, Killian C E, Kunz M, et al. Biomineral nanoparticles are space-filling. *Nanoscale*, 2011, 3: 603–609
 - 38 Burwell A K, Thula-Mata T, Gower L B, et al. Functional remineralization of dentin lesions using polymer-induced liquid-precursor process. *PLoS One*, 2012, 7: e38852
 - 39 Driessche V, Alexander E S, Benning L G, et al. New Perspectives on Mineral Nucleation and Growth: From Solution Precursors to Solid Materials. Cham: Springer, 2016
 - 40 Faatz M, Gröhn F, Wegner G. Amorphous calcium carbonate: Synthesis and potential intermediate in biomineralization. *Adv Mater*, 2004, 16: 996–1000
 - 41 Rieger J, Frechen T, Cox G, et al. Precursor structures in the crystallization/precipitation processes of CaCO_3 and control of particle formation by polyelectrolytes. *Faraday Discuss*, 2007, 136: 265–277
 - 42 Wallace A F, Hedges L O, Fernandez-Martinez A, et al. Microscopic evidence for liquid-liquid separation in supersaturated CaCO_3 solutions. *Science*, 2013, 341: 885–889
 - 43 Wolf S E, Leiterer J, Kappl M, et al. Early homogenous amorphous precursor stages of calcium carbonate and subsequent crystal growth in levitated droplets. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 12342–12347
 - 44 Gebauer D, Völkel A, Cölfen H. Stable prenucleation calcium carbonate clusters. *Science*, 2008, 322: 1819–1822
 - 45 Gebauer D, Cölfen H. Prenucleation clusters and non-classical nucleation. *Nano Today*, 2011, 6: 564–584
 - 46 Meldrum F C, Sear R P. Now you see them. *Science*, 2008, 322: 1802–1803
 - 47 Bewernitz M A, Gebauer D, Long J, et al. A metastable liquid precursor phase of calcium carbonate and its interactions with polyaspartate. *Faraday Discuss*, 2012, 159: 291–312
 - 48 Kellermeier M, Rosenberg R, Moise A, et al. Amino acids form prenucleation clusters: ESI-MS as a fast detection method in comparison to analytical ultracentrifugation. *Faraday Discuss*, 2012, 159: 23–45
 - 49 Sebastiani F, Wolf S L P, Born B, et al. Water dynamics from THz spectroscopy reveal the locus of a liquid-liquid binodal limit in aqueous CaCO_3 solutions. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 490–495
 - 50 Du H, Amstad E. Water: How does it influence the CaCO_3 formation? *Angew Chem Int Edit*, 2020, 59: 1798–1816
 - 51 Habraken W J E M, Tao J, Brylka L J, et al. Ion-association complexes unite classical and non-classical theories for the biomimetic nucleation of calcium phosphate. *Nat Commun*, 2013, 4: 1507
 - 52 Kellermeier M, Gebauer D, Melero-García E, et al. Colloidal stabilization of calcium carbonate prenucleation clusters with silica. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 4301–4311
 - 53 Carcouët C C M C, van de Put M W P, Mezari B, et al. Nucleation and growth of monodisperse silica nanoparticles. *Nano Lett*, 2014, 14: 1433–1438
 - 54 Sun S, Gebauer D, Cölfen H. Alignment of amorphous iron oxide clusters: A non-classical mechanism for magnetite formation. *Angew Chem Int Edit*, 2017, 56: 4042–4046
 - 55 Dorvee J R, Veis A. Water in the formation of biogenic minerals: Peeling away the hydration layers. *J Struct Biol*, 2013, 183: 278–303
 - 56 Sosso G C, Chen J, Cox S J, et al. Crystal nucleation in liquids: Open questions and future challenges in molecular dynamics simulations. *Chem Rev*, 2016, 116: 7078–7116
 - 57 Loh N D, Sen S, Bosman M, et al. Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution. *Nat Chem*, 2017, 9: 77–82
 - 58 Ruiz-Agudo E, Burgos-Cara A, Ruiz-Agudo C, et al. A non-classical view on calcium oxalate precipitation and the role of citrate. *Nat Commun*, 2017, 8: 768
 - 59 Scheck J, Wu B, Drechsler M, et al. The molecular mechanism of iron(III) oxide nucleation. *J Phys Chem Lett*, 2016, 7: 3123–3130
 - 60 Park J, Elmlund H, Ercius P, et al. 3D structure of individual nanocrystals in solution by electron microscopy. *Science*, 2015, 349: 290–295
 - 61 Polte J, Erler R, Thünemann A F, et al. Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via *in situ* small angle X-ray scattering at millisecond

- time resolution. *ACS Nano*, 2010, 4: 1076–1082
- 62 Polte J, Tuae X, Wuthschick M, et al. Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano*, 2012, 6: 5791–5802
- 63 You H, Yang S, Ding B, et al. Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 2880–2904
- 64 Penn R L, Banfield J F. Imperfect oriented attachment: Dislocation generation in defect-free nanocrystals. *Science*, 1998, 281: 969–971
- 65 Penn R L, Banfield J F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 1549–1557
- 66 Tsukiyama K, Takasaki M, Oaki Y, et al. Evolution of Co_3O_4 nanocubes through stepwise oriented attachment. *Langmuir*, 2019, 35: 8025–8030
- 67 Gehrke N, Cölfen H, Pinna N, et al. Superstructures of calcium carbonate crystals by oriented attachment. *Cryst Growth Des*, 2005, 5: 1317–1319
- 68 Xu A W, Antonietti M, Cölfen H, et al. Uniform hexagonal plates of vaterite CaCO_3 mesocrystals formed by biomimetic mineralization. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 903–908
- 69 Zhang J, Lin Z, Lan Y, et al. A multistep oriented attachment kinetics: Coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 12981–12987
- 70 Burleson D J, Penn R L. Two-step growth of goethite from ferrihydrite. *Langmuir*, 2006, 22: 402–409
- 71 Yuwono V M, Burrows N D, Soltis J A, et al. Oriented aggregation: Formation and transformation of mesocrystal intermediates revealed. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 2163–2165
- 72 Jiang Y, Wang Y, Zhang Y Y, et al. Direct observation of Pt nanocrystal coalescence induced by electron-excitation-enhanced van der Waals interactions. *Nano Res*, 2014, 7: 308–314
- 73 Li D, Nielsen M H, Lee J R I, et al. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science*, 2012, 336: 1014–1018
- 74 Zhu C, Liang S, Song E, et al. *In-situ* liquid cell transmission electron microscopy investigation on oriented attachment of gold nanoparticles. *Nat Commun*, 2018, 9: 421
- 75 Zhang H, Banfield J F. Energy calculations predict nanoparticle attachment orientations and asymmetric crystal formation. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 2882–2886
- 76 Alimohammadi M, Fichthorn K A. Molecular dynamics simulation of the aggregation of titanium dioxide nanocrystals: Preferential alignment. *Nano Lett*, 2009, 9: 4098–4203
- 77 Lü W, He W, Wang X, et al. Understanding the oriented-attachment growth of nanocrystals from an energy point of view: A review. *Nanoscale*, 2014, 6: 2531–2547
- 78 Frandsen C, Legg B A, Comolli L R, et al. Aggregation-induced growth and transformation of $\beta\text{-FeOOH}$ nanorods to micron-sized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ spindles. *CrystEngComm*, 2014, 16: 1451–1458
- 79 Liu Z, Pan H, Zhu G, et al. Realignment of nanocrystal aggregates into single crystals as a result of inherent surface stress. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 55: 12836–12840

Summary for “无机物结晶新视角：非经典成核与生长”

A new perspective of inorganic crystallization: Non-classical nucleation and growth

Haoyang Fu, Jie Sheng & Lan Ling^{*}

State Key Laboratory for Pollution Control and Resource Reuse, College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China

^{*} Corresponding author, E-mail: linglan@tongji.edu.cn

Inorganic crystals surround us and play important roles in our daily life. They form integral parts of our body (e.g., bones), make up all the ground we stand on (ours and any other rocky planet consist of crystals), as well as show significant necessity for industrial processes and technologies (from table salt over concrete to biomedical nanoparticles). Accordingly, the formation mechanisms and properties of crystals have been extensively studied over the past decades. While there are longstanding theories on both the birth of crystals (nucleation) and their subsequent evolution (growth, recrystallization, and/or transformation), a vast amount of evidence suggests that the classical view on crystallization is over-simplified. In addition to the monomer-by-monomer (i.e., atoms, ions, or molecules) addition described in the classical theories, the particle attachment has been recognized as one of the most important pathways to inorganic crystallization. These particles range from the ion pairs to well-crystallized nanoparticles, such as amorphous precursors, magic-size clusters, nanocrystals, etc. The complexity of both the free-energy landscapes and reaction kinetics leads to diverse crystallization pathways. While experimental observations clearly demonstrate the non-classical crystallization pathways, many fundamental aspects remain unknown—Particularly the interaction of solution structure, interfacial forces, and particle motion. Thus, a predictive description linking molecular details to ensemble behavior is lacking. As such description develops, long-term interpretations of inorganic crystal formation should be revisited, which is important to broaden the scope of research across various disciplines such as geological events, biomineralization mechanisms, environmental remediation, and the development of environmentally functional materials. Based on several exemplary spotlights, the current state of the art in non-classical nucleation has been firstly illustrated in our review. Specifically, two non-classical nucleation pathways (i.e., the prenucleation clusters (PNCs) and aggregation pathway) in the current crystal research field are summarized. According to the PNCs pathway, PNCs were considered as the stable solute species with chainlike structural that are precursors to nucleation. Once system reaches the equilibrium ion activity product, the change in the chemistry of linkages within PNCs causes PNCs aggregation, as a consequence of nucleus formation. Another non-classical view (aggregation pathway) pointed that the fine crystalline nuclei first form in solution and then aggregate into a larger and more stable nucleus. Besides, the non-classical oriented attachment (OA) and random attachment (RA) growth pathways are also elucidated. OA and RA growth are similar in involving the self-assembly of primary nanocrystals. However, their main difference is the orientation of the crystal lattice at the grain boundary. For RA growth pathway, there is no particular preference for the attachment whereas for the OA growth, there is a common crystallographic alignment of the attachment to occur, which is allowing for continuous crystallographic planes. Finally, the implications and perspective of non-classical crystallization research are proposed. The aim of this review is to guide the readers through the complex world of crystallizing systems, highlighting a new perspective on non-classical crystallization of inorganic materials, which drives a true renaissance in the field and provides completely new perspectives on the underlying crystallization mechanisms. Additionally, through a mechanism-based understanding, we believed that non-classical crystallization processes can be used to produce innovative structures that retain the dimensional properties of their nanoscale building blocks and create materials with enhanced or novel physical and chemical properties.

non-classical crystallization pathways, pre-nucleation clusters, liquid-liquid separation, oriented attachment

doi: [10.1360/TB-2021-0197](https://doi.org/10.1360/TB-2021-0197)