

第十一屆旺宏科學獎

成果報告書

參賽編號：SA11-167

作品名稱：氯化鈉美麗攀晶的動態研究

姓名：唐禎璣

關鍵字：氯化鈉、攀晶、XRD

氯化鈉美麗攀晶的動態研究

一、 摘要

樣本瓶裝氯化鈉水溶液搖晃，或是放入消毒鍋內加熱，將使「液面以上」出現氯化鈉的結晶，稱為「攀晶現象」。我們發現氯化鈉水溶液在「液面以上」與「液面以下」結晶的晶面不同，所以，攀晶現象是動態，結合「微米尺度的毛細現象」與「奈米顆粒的表面現象」。

用偏光顯微鏡觀察氯化鈉水溶液，在室溫液面以下結晶的動態過程，證實：數個小時才能形成極細的氯化鈉顆粒，以「十字方形」逐漸長大出現層狀結構，當表面溶液逐漸蒸發，濃度突然增加，原本像「板塊飄移」在溶液零散堆積，幾分鐘內邊緣出現不規則層狀結晶，溶液在層狀結構內流動。

加熱氯化鈉水溶液有助於液面以下結晶，因為氯化鈉離子溶於水蒸氣，於液面以上析出結晶，晶面為(2 0 0)；即使搖晃氯化鈉水溶液一次，器壁附著奈米級氯化鈉顆粒做為晶種，溶液從層狀結構流動，於液面以上出現氯化鈉結晶，晶面為(2 2 0)、(4 2 0)，明顯與液面以下結晶晶面(2 0 0)不同。

我們證實「磁場影響鹽類的攀晶現象」是有選擇性的，因為銅離子含有未成對的電子，結晶過程會受磁場影響，液面以上出現硫酸銅結晶；鈉離子沒有未成對的電子，氯化鈉結晶過程不受磁場影響，液面以上沒有氯化鈉結晶。用 SEM 觀察液面下的硫酸銅有明顯結晶面，液面上的硫酸銅結晶零散堆積，無明顯結晶面。

能夠控制礦物鹽類晶體晶面成長，就能夠控制其光學性質，我們發現「氯化鈉水溶液加熱冷卻，於蒸汽壓環境，液面以上可長出多量、特定晶面的結晶」的好方法。

二、 研究目的

幾乎所有的鹽類結晶研究都是搖晃溶液，討論「液面以下」結晶，很少論文提到「液面以上」結晶有何不同？結晶的動力機制為何？加熱溶液對結晶有何影響？於室溫搖晃溶液後靜置，對結晶有何影響？

固體的玫瑰晶鹽於消毒鍋內隔水加熱，發現有鹽顆粒附著於加熱板，間接證實：加熱的玫瑰鹽燈會吸收空氣的水蒸氣，微量的離子會脫離晶鹽表面，所以「用蒸餾法可分離水與氯化鈉」是錯的。

我們用氯化鈉說明：「攀晶現象」是結合「微米尺度的毛細現象」與「奈米顆粒的表面現象」。


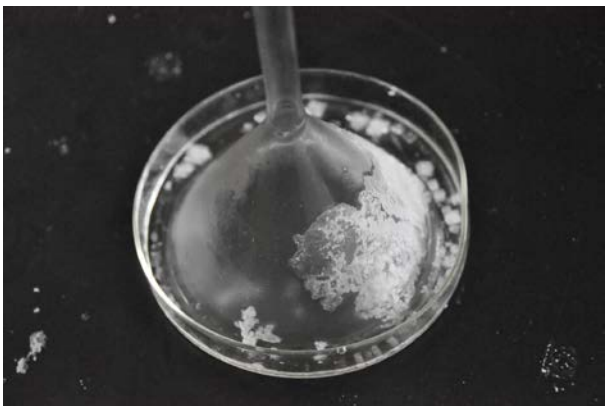
三、 研究動機

2010 年諾貝爾物理獎^[1]得主用膠帶將石墨反覆沾黏、撕起，最後可以得到「極薄」的石墨烯，我們想：容器裝氯化鈉水溶液只搖晃一次，器壁表面附著『極細』的氯化鈉顆粒如何影響結晶？第 113 期中文版科學人雜誌^[2]曾提到「晶體理論的困難之處在於，晶體會自行穩定，當一個晶體熔化成液態時，這些原子彷彿具備某種智能，會集體同時往同一個方向移動」。另外，文獻^[3]提到「硫酸銅水溶液於磁場中，結晶附著於玻璃稱為『攀晶』現象，是因為接觸角變化」。我們懷疑「銅離子有未成對電子，會受磁場影響而造成結晶附著，與接觸角無關」。因此我們選用隨手可見、沒有環境汙染、正立方晶格、沒有結晶水、沒有未成對電子的氯化鈉，觀察「外加磁場是否有利於液面以上結晶附著」，並使用 XRD 與偏光顯微鏡觀察結晶過程。

四、 研究過程

[實驗 1] 結晶速率與蒸發速率有關

實驗方法：培養皿內裝氯化鈉未飽和水溶液，用漏斗蓋住，靜置數天。

圖一：漏斗放在氯化鈉水溶液中，內壁液面明顯比外壁液面高。	圖二：數天後，漏斗內壁有少量氯化鈉結晶附著，漏斗外壁有多量氯化鈉結晶附著。
	



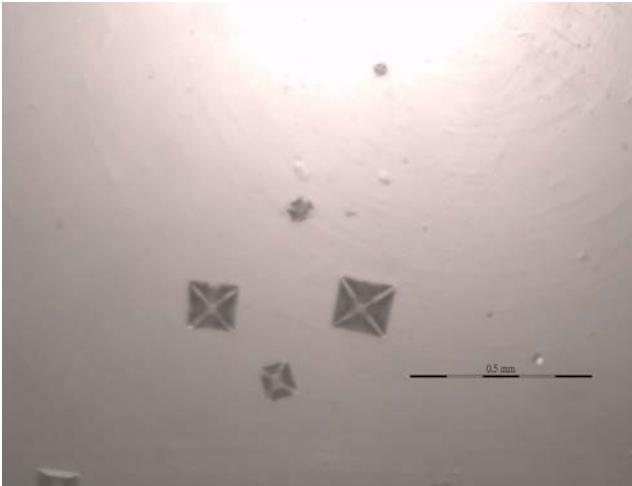
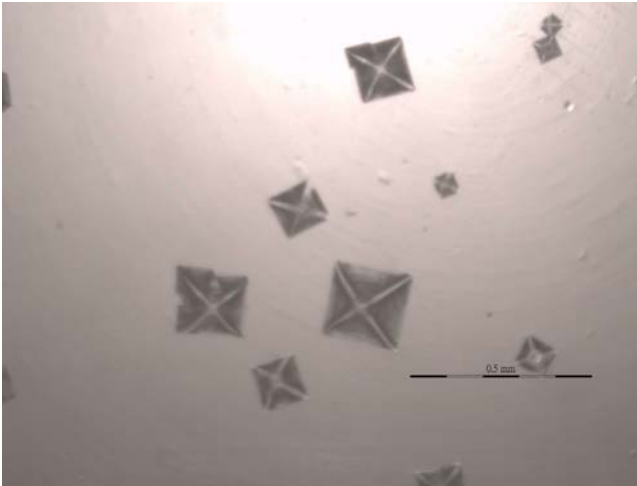
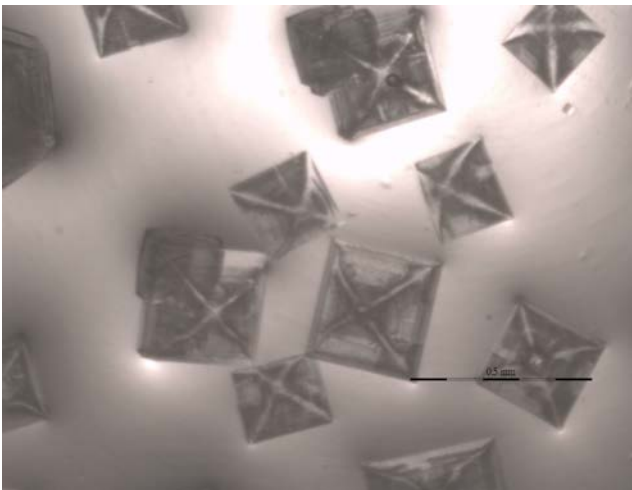
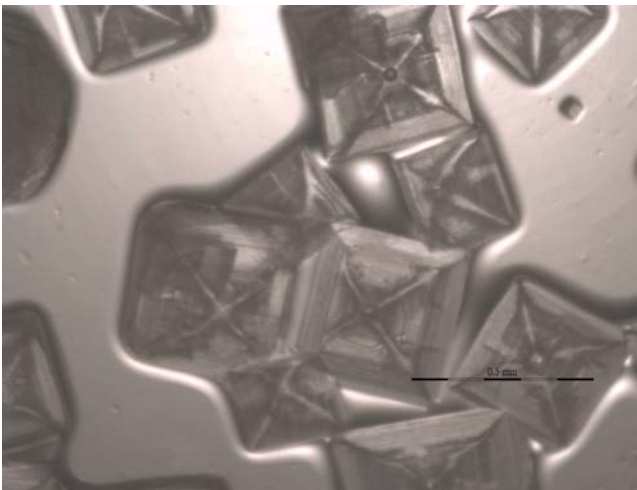
記錄：

結晶位置	液面	系統	結晶	推論
漏斗內壁	高	半密閉系，水蒸氣較多	少量	溶液蒸發速率慢，濃度幾乎不變，結晶速率慢。
漏斗外壁	低	開放系，水蒸氣較少	多量	溶液蒸發速率快，濃度迅速增加，有利於結晶。

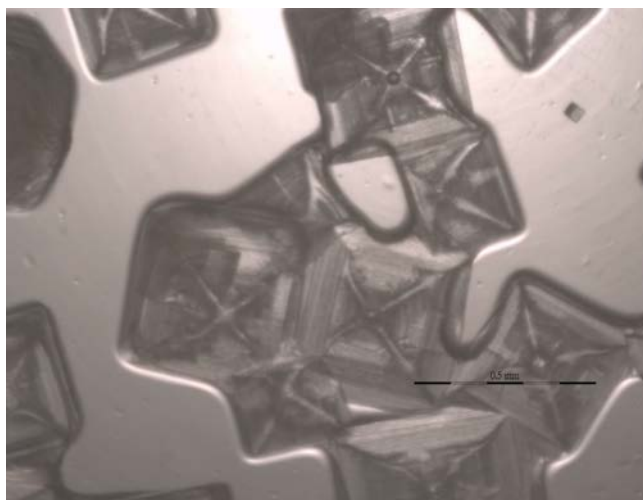
推論：漏斗內壁液面高，結晶量卻較少，顯然液面以上結晶與蒸發速率有關，與溶液的接觸角無關。

[實驗 2] 拍攝氯化鈉未飽和溶液結晶過程

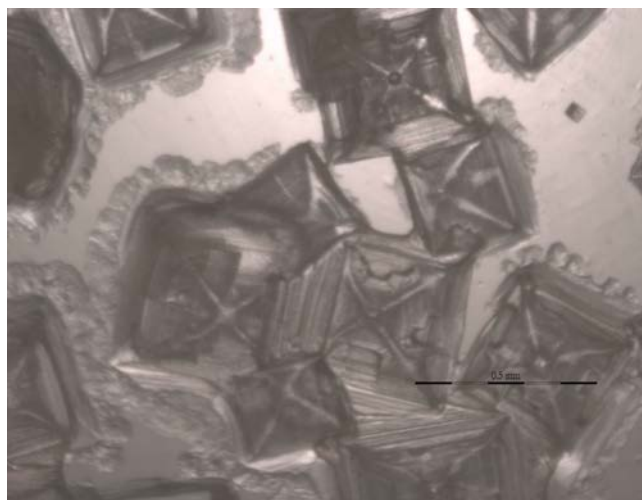
實驗過程：偏光顯微鏡連接攝影機，拍攝氯化鈉未飽和溶液結晶過程，() 內數字表示時刻。

圖三：極小的氯化鈉顆粒在溶液凝聚，逐漸變大(22:25)	圖四：形成「十字方形」氯化鈉結晶（一次結晶）在溶液飄移(22:27)
	
圖五：十字方形結晶零散分布，逐漸長大(22:35)	圖六：十字方形層狀結晶，有的重疊、傾斜(22:43)
	
圖七：多量十字方形層狀結晶，零散傾斜堆積(0:12)	圖八：十字方形層狀結晶開始在液面飄移、凝聚，此時溶液密度最大(0:59)。
	

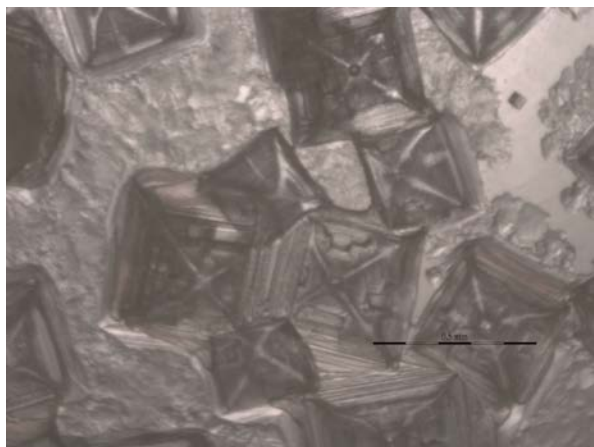
圖九：十字方形層狀結晶並非實心，內有溶液流動
(1:03)。



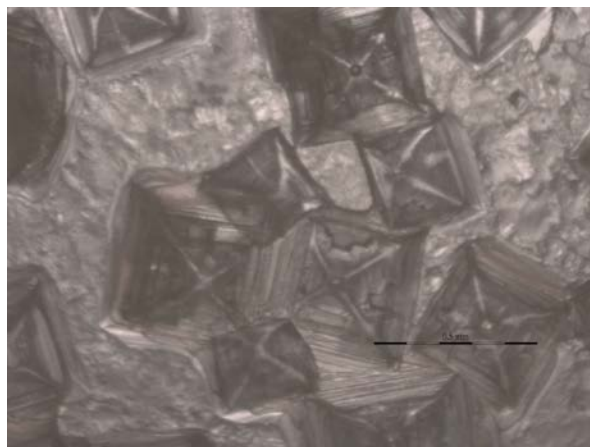
圖十：液面下降，方形結晶邊緣出現細小顆粒，此為二次結晶，看不出方形結構(1:15)



圖十一：表面溶液迅速消失，層狀結構內有溶液流動
(1:23)



圖十二：表面溶液消失，十字方形層狀結晶幾乎沒有成長
(1:31)



[實驗 3]並不是所有鹽類，外加磁場都會造成「攀晶現象」

實驗方法：滴管分別吸取未飽和氯化鈉、硫酸銅水溶液，分別注入(一次性)樣本瓶內，並在液面畫藍線，上方放置強力磁鐵靜置 1 個月。

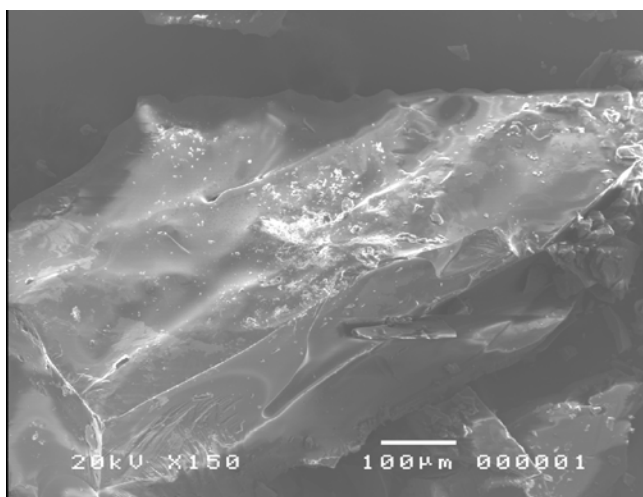
圖十三：即使溶液上方放置強力磁鐵，液面(藍線)以上沒有氯化鈉結晶。



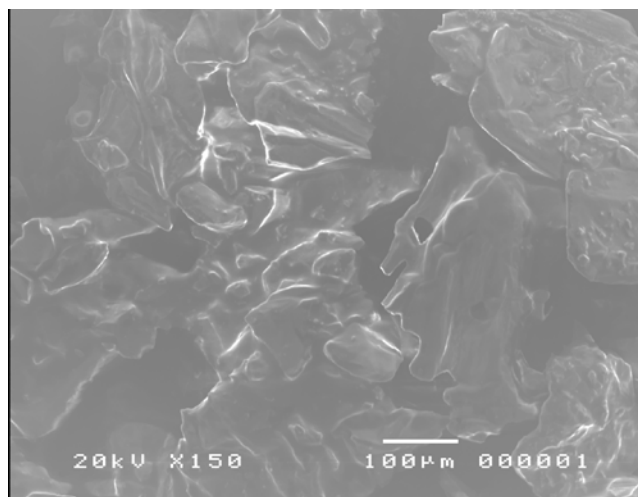
圖十四：(左瓶)溶液上方放置強力磁鐵，液面(藍線)以上少量白色硫酸銅結晶。(右瓶)沒有放強力磁鐵，液面以上沒有硫酸銅結晶。



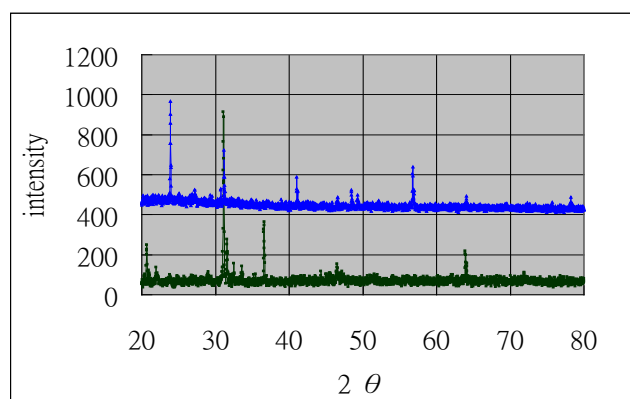
圖十五：(液面以下)硫酸銅結晶放大 150 倍的 SEM 圖，有明顯結晶面。



圖十六：(液面以上)硫酸銅結晶放大 150 倍的 SEM 圖，沒有明顯結晶面，結晶零散堆積。



數據一：(上圖：液面以上，下圖：液面以下) 硫酸銅結晶XRD在 31° 、 46.5° 、 64° 有一致繞射峰，其餘強度、繞射角有明顯差異^[14]。



[實驗 4] 搖晃溶液、飽和水蒸汽會造成「攀晶現象」，XRD 發現結晶的晶面有顯著差異。
實驗方法：

1. 氯化鈉未飽和水溶液約 10 ml 裝入 3 個樣本瓶，於液面畫藍線，於不同條件靜置數天觀察氯化鈉結晶。
2. 刮取不同位置（左瓶容器外、左瓶容器內、右瓶容器底）的氯化鈉結晶取樣 3 次，用 XRD 分析氯化鈉結晶具有一致性。

	溫度	條件	觀察結晶
右瓶	室溫	一次性容器 無振動搖晃溶液	液面上無結晶。
			液面下大型正方形層狀結晶。
中瓶	消毒鍋加熱冷卻	飽和水蒸汽	液面上少量很細結晶
			液面下結晶較小
左瓶	室溫	搖晃溶液	容器內、外都有很細的結晶

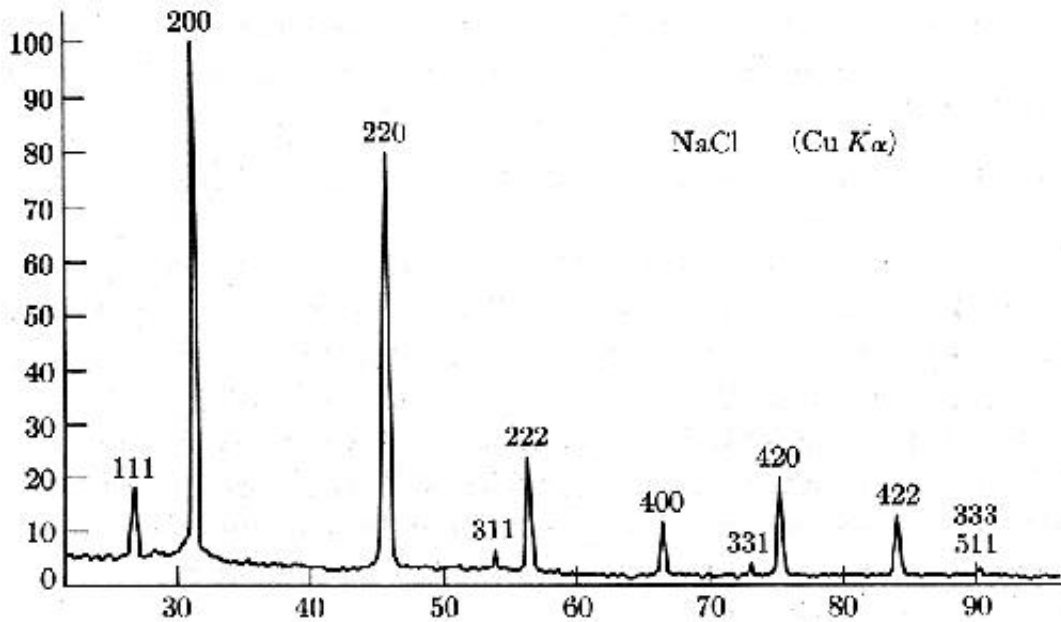
圖十七：樣本瓶內氯化鈉結晶的側面圖。



圖十八：樣本瓶內氯化鈉結晶的上視圖。



數據二：文獻^[5]中NaCl的XRD繞射峰與對應的晶面^[6]。

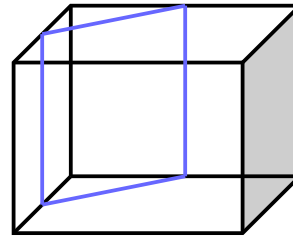


【說明】NaCl為簡單立方，單位晶格 $a=b=c=a_0$ ，X-ray波長 $\lambda=1.54\text{\AA}$ ，於 $2\theta=45.5^\circ$ 出現繞射峰，對應晶面 $(h\ k\ l)=(2\ 2\ 0)$ ，由第一級布拉格繞射公式 $2d \sin \theta = \lambda$ ，

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$d = \frac{1.54}{2 \cdot \sin 22.8^\circ} = 1.99 \text{\AA} = \frac{a_0}{\sqrt{2^2 + 2^2 + 0^2}}$$

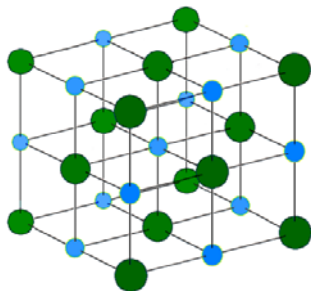
$$\therefore a_0 = 5.63 \text{\AA}$$



整理如下表

晶面	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)	(400)	(420)
繞射角 2θ	27.4°	31.8°	45.5°	53.8°	56.5°	66.5°	75.2°
d (Å)	3.25	2.81	1.99	1.70	1.63	1.40	1.26
a_0 (Å)	5.63	5.62	5.63	5.64	5.64	5.62	5.64

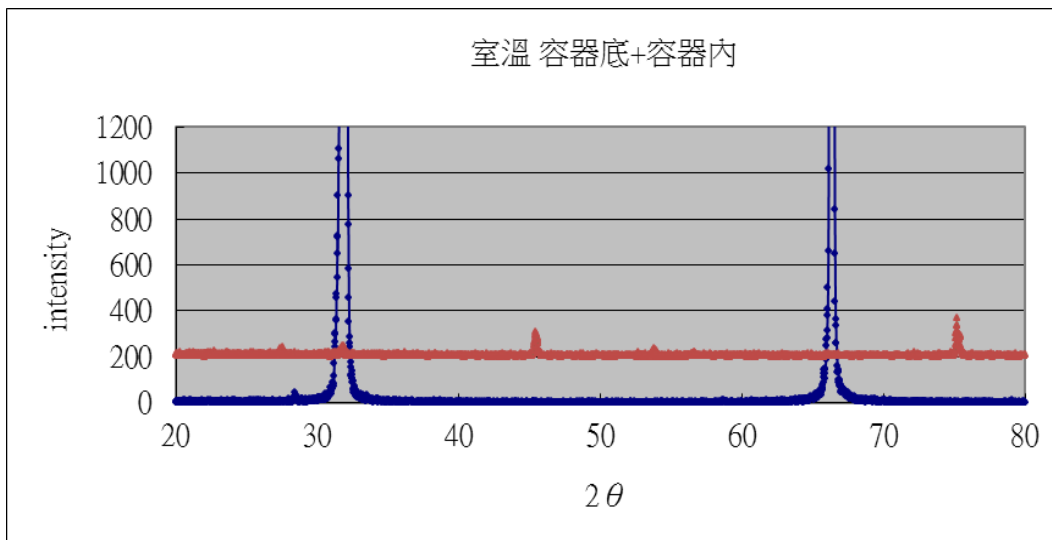
從晶面 $(1\ 0\ 0)$ 觀察氯化鈉的晶格是「正立方體」如下圖，雖然有各種晶面 $(2\ 0\ 0)$ ， $(2\ 2\ 0)$ ， $(4\ 2\ 0)$ ，都是面心立方 FCC 最密堆積。



數據三：於室溫下，不同位置氯化鈉結晶的 XRD 圖：

下圖：未搖晃溶液，液面下容器底，晶面： (200) 強， (400) 強有一致性。

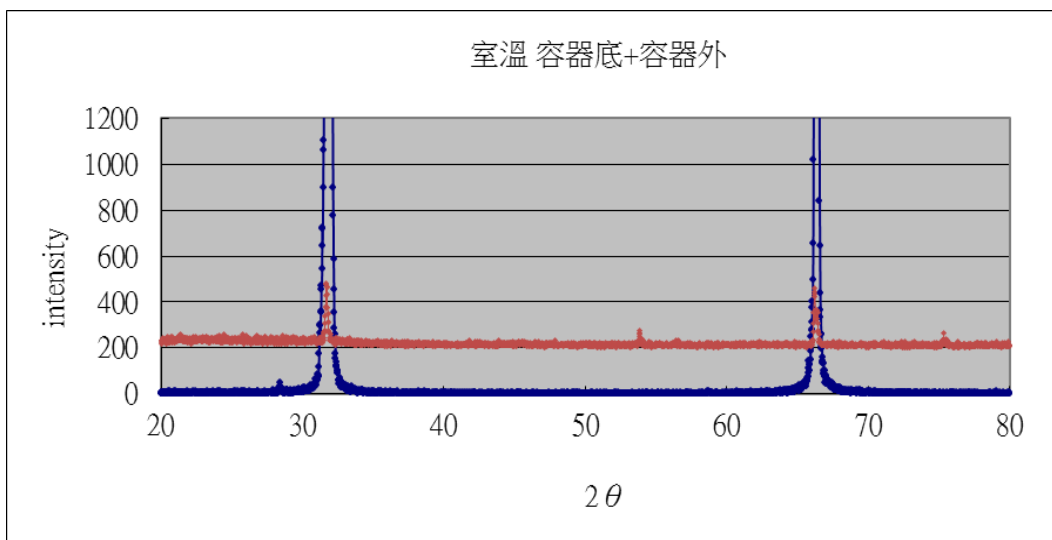
上圖：搖晃溶液，液面上容器內，晶面： (111) ， (200) ， (220) 強， (311) ， (420) 強。



數據四：於室溫下，不同位置氯化鈉結晶的 XRD 圖：

下圖：未搖晃溶液，液面下容器底，晶面： (200) 強， (400) 有一致性。

上圖：搖晃溶液，液面上容器外，晶面： (200) 強， (311) ， (400) 強， (420)



圖十九：偏光顯微鏡觀察左瓶(室溫搖晃溶液)瓶口的氯化鈉結晶，發現毛細管的層狀結晶內有溶液流動，顯然攀晶現象是動態，結合「微米尺度的毛細現象」與「奈米顆粒的表面現象」。



[實驗 5]加熱溶液會影響氯化鈉結晶。

實驗方法：幾滴氯化鈉水溶液，於不同溫度(室溫、消毒鍋加熱冷卻) 的 XRD 分析

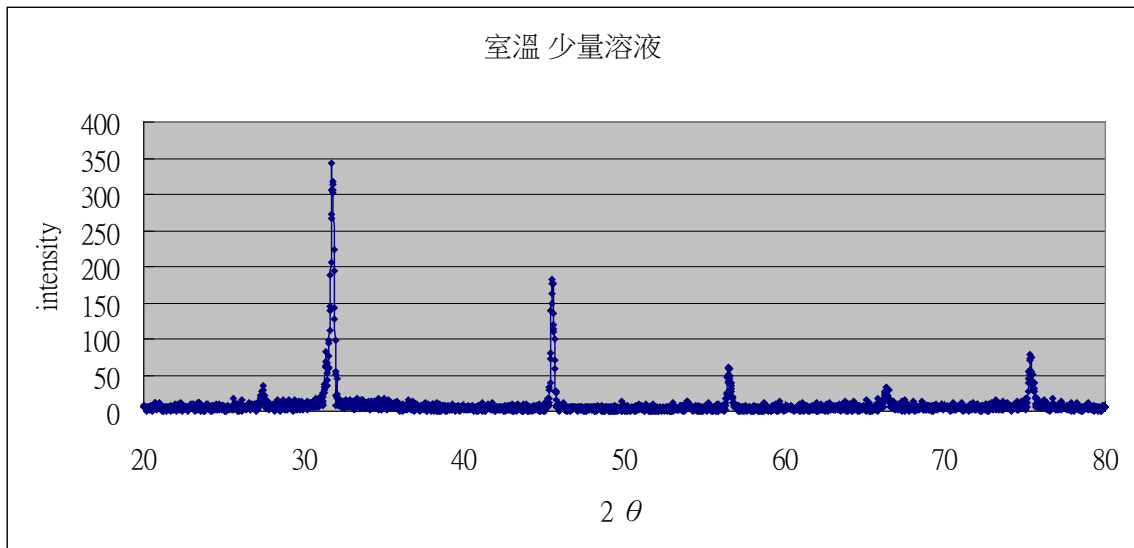
圖二十：氯化鈉水溶液於消毒鍋加熱冷卻



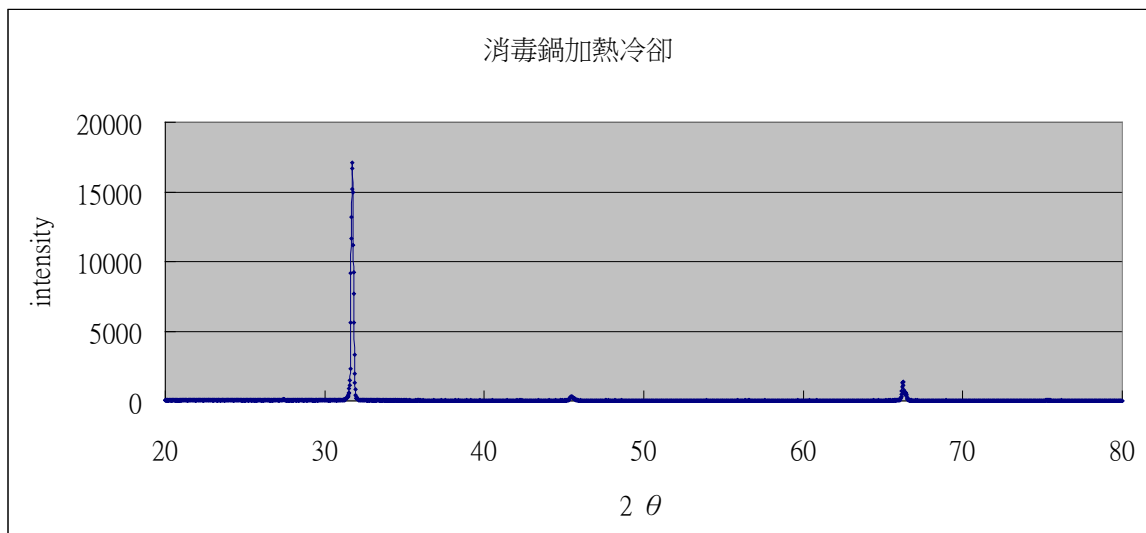
圖二十一：氯化鈉水溶液於載玻片室溫結晶



數據五：於室溫氯化鈉結晶的晶面： $(1\ 1\ 1)$ ， $(2\ 0\ 0)$ 強， $(2\ 2\ 0)$ ， $(2\ 2\ 2)$ ， $(4\ 0\ 0)$ ， $(4\ 2\ 0)$ 有多樣性



數據六：加熱氯化鈉水溶液，緩慢冷卻其結晶的晶面： $(2\ 0\ 0)$ 強， $(4\ 0\ 0)$ 有一致性。



[實驗 6] 隔水加熱固體玫瑰晶鹽，表面鹽類溶於水蒸氣。

實驗過程：燒杯內放玫瑰晶鹽，於密閉消毒鍋內隔水加熱，發現不鏽鋼加熱板有鹽顆粒。

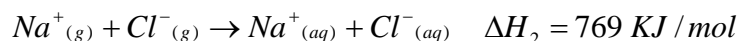
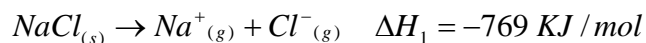


五、 討論及應用：

1. 由文獻：晶體之結構與性質^[7]、化工結晶過程原理及應用^[8]，沒有「攀晶」這個名詞，許多論文與實驗把「結晶形成時附著於表面的現象」認為「攀晶現象」，於製備鹽類水溶液時，攪拌、搖晃溶液後靜置，觀察各種鹽類的「攀晶現象」，卻沒有討論動力機制。
2. 我們證實「攀晶現象」是結合「微米尺度的毛細現象」與「奈米顆粒的表面現象」，條件如下：

有，攀晶現象	原因	無，攀晶現象	原因
(1)密閉系、加熱溶液、(隔水加熱固體鹽類)	鹽類溶於水蒸汽	開放系、室溫	蒸發速率大於凝結速率
(2)硫酸銅溶液外加磁場	Cu^{2+} 有未成對電子	氯化鈉溶液外加磁場	Na^+ 沒有未成對電子
(3)搖晃溶液	器壁附著奈米顆粒	(沒有搖晃) 注入溶液	器壁沒有晶種

3. 硫酸銅結晶過程外加磁場會影響銅離子與結晶水鍵結^[13]，結晶的應力作用使晶格距離改變，產生「攀晶現象」，所以液面下與液面上的XRD圖差異甚大，由SEM觀察液面以上沒有明顯結晶面，結晶零散堆積。
4. 氯化鈉的溶解度在 0°C 與 100°C 幾乎一樣，100 公克的水約可溶化 37 公克^[9]，溶於水能量包含「格子能 ΔH_1 」，「水合能 ΔH_2 」，兩者相加就是氯化鈉溶於水的「溶解熱」幾乎為零，因此不用考慮結晶過程溶液吸熱或放熱。



5. 飽和溶液很容易因為溶液震動、灰塵掉落而突然結晶，很難掌握結晶從無到有的過程，所以我們使用未飽和溶液觀察結晶過程，推測溶液濃度變化。

6. 藉由 3 個氯化鈉結晶的動力機制，可作為後續研究的應用：

氯化鈉結晶的動力機制	應用於後續研究
(1)液面以上（水很少，匆促結晶）與液面以下(水很多，緩慢結晶)，結晶形狀不同，晶面也不同。	溶膠-凝膠法(sol-gel)為金屬離子溶於含矽的有機溶液 TEOS，經縮合形成溶膠 solution，於凝膠過程 gelation，液面上與液面下形成特殊鍵結或結晶應該不同。
(2)固體的氯化鈉可以溶解在水蒸氣，在液面以上的器壁結晶。	燈泡加熱固體的玫瑰晶鹽(鹽燈)，會吸收空氣的水蒸氣，溶解後釋放離子。
(3) 液面與器壁（不同相）接觸的長度越長，於蒸汽壓環境加熱冷卻，可短時間產生大量結晶。	如果能將奈米碳溶於有機溶液，經由溶膠-凝膠法與熱處理，或許能在液面上，製造大量、均質的「奈米碳管」。

7. 加熱氯化鈉水溶液可增加離子動能，增加結晶的有效碰撞機率，也能去除溶解的氣體增加成核的機率，使結晶晶面具有一致性，品質優於室溫下緩慢結晶。

六、 結論：

1. 用漏斗蓋住氯化鈉水溶液，為多相(溶液、水蒸氣、玻璃)的結晶析出，說明如下：

液面位置	結晶	動力機制	推論
漏斗內 (液面高)	少量	溶液蒸發速率慢，濃度幾乎不變，結晶速率慢。	密閉洞穴內，幾千萬年才能形成鐘乳石或喀斯特 karst 地形。
漏斗外 (液面低)	多量	溶液蒸發速率快，濃度迅速增加，有利於結晶。	液面以上結晶(攀晶)與溶液的接觸角無關。

2. 氯化鈉未飽和溶液的結晶過程為「均相溶液的結晶析出」，與溶液濃度、氯化鈉顆粒動能、格子能、水合能有關。漫長的 3 小時「成核過程」，可看見氯化鈉顆粒有交互作用，目的是互相填入方形層狀結構，使動能減小、亂度減少、位能降低，溶液溫度增加有利於蒸發，使溶液濃度增加，結晶越長越大，表面積增加，結晶越長越快，16 分鐘內完成「二次結晶」。

時刻	17:00	22:25	22:43	0:59	1:15	1:31~
溶液變化	開始	成核	層狀結構	十字方形層狀結晶飄移	方形結晶邊緣出現細小顆粒	外觀幾乎沒有變化
結晶變化	325 分鐘成核，能量變化最大		「十字方形層狀」為一次結晶，形成約 136 分鐘，內有液體流動		16 分鐘內表面溶液消失，開始二次結晶	
動力機制	光照射，溶液對流		溶液減少，結晶速率大於溶解速率		表面溶液濃度急速增加，溶液在層狀結構內流動。	

3. 氯化鈉未飽和水溶液，於不同條件，靜置數天觀察結晶，因為氯化鈉結晶會吸收空氣水汽而潮解，肉眼觀察「液面以上氯化鈉結晶」，沒有十字方形結構，用偏光顯微鏡看到溶液在層狀結構內流動，所以結晶成長是「動態的微米尺度的毛細現象」，XRD 印證結晶沿「特定的晶面」成長，說明如下表：

氯化鈉水溶液	條件	動力機制	氯化鈉結晶晶面
靜置 (一次性容器)	室溫， 開放系統	水蒸氣不夠，所以液面以上沒有氯化鈉結晶。為「均相溶液的結晶析出」	容器底部多數為(2 0 0)
於消毒鍋內	加熱冷卻系統	氯化鈉溶於飽和水蒸氣，是微米尺度的毛細原理。	液面以上晶面多數為(2 2 0)、(4 2 0)
搖晃溶液 (二次性容器)	室溫， 開放系統	氯化鈉顆粒附著於器閉作為晶種，是奈米顆粒的表面現象，因此結晶向上成長，甚至溢出瓶外。	瓶外晶面多數為(2 0 0)、(4 0 0)。

4. 即使「液面以上」於不同溫度，氯化鈉結晶晶面不相同，如下表：

溫度	條件	結晶外觀	最強繞射峰的晶面
加熱溶液	氯化鈉溶於水蒸氣	結晶顆粒很小	晶面(2 0 0)
室溫搖晃溶液	氣壁附著氯化鈉微粒	毛細管的層狀結晶	晶面(2 2 0)、(4 2 0)

5. 我們發現「溶液似乎會找出路結晶」，例如：室溫搖晃溶液，於不同位置，氯化鈉結晶最強繞射峰所對應的晶面不相同，如下表：

位置	條件	結晶外觀	最強繞射峰的晶面
液面以下	溶液多緩慢結晶	十字方形結晶	晶面(2 0 0)
液面以上器壁內	溶液在毛細管的層狀流動	結晶顆粒很小	晶面(2 2 0)、(4 2 0)
液面以上器壁外	溶液極少，迅速結晶	結晶顆粒極小	晶面(2 0 0)、(4 0 0)

6. 感謝中興大學材料研究所「國科會科教處中區奈米科技教育資源中心計畫」協助我們測量XRD、SEM，作者特此銘謝。

七、參考資料

1. <http://memo.cgu.edu.tw/yun-ju/cguweb/sciknow/PhyNews/Nobel/NobelPhy2010.htm>
2. 科學人，中文版 113 期，pp.42
3. 何佳諭，謝至紘，洪鳴均 “攀晶現象~表面張力與接觸角的探究” 中華民國第 51 屆中小學科展國中物理組
4. 高中物理下冊，第 11 章 液體表面張力與毛細現象，2000 年，南一書局
5. 林麗娟 “X 光繞射原理及其應用” (1994) 工業材料 86 期 p101
6. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics 8/e. ch2, 2005
7. 葉鐵林，化工結晶過程原理及應用，北京工業大學出版社，2006 年，pp.38~42
8. 余樹楨，晶體之結構與性質，渤海堂文化公司，民 78 年， pp.7~13，496-511
9. 曾國輝，化學，第二版，pp.411~417
10. E.W.Kellermann, (1940) “Theory of the Vibration of the Sodium Chloride Lattices” Vol.238-A798 p513
11. 鄭立琦 “矽基材料之表面及光學特性研究” (2007), 台灣大學, [光電工程學研究所] 博碩士論文。
12. 林子淳，李度 “共晶化合物/鹽類其晶體固態氫鍵鍵結與其在水中溶解度之關係” 國立中央大學，化學工程與材料工程研究所，碩士論文。
13. Yang Jian-guang (2007) “Synthesis of ultrafine copper particles by complex-reduction-extraction method” Trans. Nonferrous Met. Soc. China 17(2007) s1181-s1185.
14. Toshaiaki ONO, Yasuo KOMODA “Effect of Acetonitrile on Crystal Orientation of Copper Film Electrodeposited from Acid Cupric Sulfate Electrolyte” Faculty of Science and Technology, Tokya University of Science (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510) p.44-50.

15. Chen-Xiang Xu, Yu-Teng Chang, Hung-Bin Lee and Chun-Ying Lee “Preparation of Nanowires with Multiple Electrodeposited Segments of Different Metals” *Journal of Science and Engineering Technology*, Vol. 6, No. 3, pp.9-14 (2010).