基于 PAT 的碳酸铈反应结晶过程研究

李钿[1],张扬[1],王学重[2,1*]

[1]华南理工大学化学与化工学院，广东 广州 510640

[2]北京石油化工学院，化学工程学院，制药和结晶系统工程中心，北京 102617

摘要：对碳酸铈晶体形貌调控及结晶过程机理的探究，是获得特殊形貌的二氧化铈的前提。在未添加任何模板剂的情况下，本文通过控制结晶过程条件，制备出不同分支形态的碳酸铈晶体。同时，集成多种过程分析技术，对关键过程参数进行实时测量，探究碳酸铈的结晶机理。研究表明，反应结晶温度、碳酸氢钠溶液浓度以及滴加速率是影响碳酸铈晶体分支形貌的主要因素。利用 pH 计和浊度仪实时监控反应结晶过程的 pH 变化和浊度信号，使用在线显微镜实时观察反应结晶过程颗粒的动态形貌变化，在结晶过程中不同时间点取样进行离线形貌表征和 XRD 分析，联合证明了碳酸铈的结晶过程为首先无定形成核-然后无定形溶解-最后再结晶。其中转晶过程的差异导致碳酸铈不同分支形貌晶体的形成。

关键词：碳酸铈；分支形貌；过程监测；溶解-再结晶

中图分类号：TQ133.3；TF123 文献标志码：A 文章编号：

Study on reactive crystallization of cerium carbonate

LI Tian[1], ZHANG Yang and[1],WANG Xue Zhong[2,1*]

[1]School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China

[2]Centre for Pharmaceutical and Crystallization Process Systems Engineering, School of Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China

Abstract: Manipulation and control of crystal shape and investigation on the fundamental mechanism of cerium carbonate crystallization are the premise of obtaining ceria crystal with targeted morphology. In this work cerium carbonate crystals with varied branching morphology were prepared by controlling the crystallization process without adding any templates. Process analytical technology was applied to reactive crystallization of cerium carbonate to explore the crystallization mechanism. It revealed that the branching morphology of these microcrystals has a strong dependence on the reaction conditions, especially the reaction temperature, sodium bicarbonate solution concentration and feed rate. The pH and turbidity during the reaction crystallization process were monitored by a pH meter and a turbidity meter respectively. An on-line imaging probe was also utilized to monitor the evolution of particle morphology during reactive crystallization. Samples were taken at different times during crystallization and analyzed by X-ray powder diffraction and scanning electron microscope. The data revealed that the crystallization pathway of cerium carbonate is amorphous precursors nucleation - dissolution - recrystallization. The transformation process leads to the formation of cerium carbonate crystal with different branching morphology.

Keywords: Cerium carbonate; Branching growth; Process analytical technology; On-line imaging;

Dissolution-recrystallization

二氧化铈因其 4f 层电子结构而具备了优异的光、电、磁性质，目前已被广泛应用于紫外线过滤[1]，催化[2]，环境和能[3]源等领域。二氧化铈固体颗粒的形貌可导致材料的性能差异，例如，不同形貌的二氧化铈颗粒表现出不同的电化学性能[4-6]。二氧化铈可由碳酸铈经过高温煅烧得到，煅烧前后颗粒的形貌变化基本不变[7]。因此控制碳酸铈颗粒的的形貌就可控制二氧化铈颗粒形貌，所以碳酸铈晶体的结晶过程和形貌调控研究对于不同形貌二氧化铈的制备具有重要意义。

液相沉淀法具有条件温和、简单易行的优点,成为制备碳酸酯的一个重要途径。目前利用液相沉淀法获得不同形貌的碳酸酯主要有两种途径：仅改变碳酸酯制备过程中的操作条件(如反应物种类,反应比例,溶剂组成等条件)[8-12]和加入添加剂(如表面活性剂或模板剂)[13,14]。这两类方法,已经成功制备了片状,花瓣状,棱形等不同形貌的碳酸酯晶体。但是鲜少有人报道碳酸酯的分支形貌。通过控制结晶方式及其操作条件,得到了不同形态的分支和分形结构,现成为晶体形貌调控一类新方法。目前对晶体分支结构制备和生长机理研究已经出现在无机盐,金属及金属化物等领域[15-17]。

此前,文献[18]对碳酸铈反应结晶过程进行研究,发现碳酸铈晶体由无定形转晶而来。文献[19]紧随着对碳酸锶和碳酸钕的无定形前驱体的稳定性和结晶转化过程进一步研究,发现稀土离子种类、反应温度和时间对稀土碳酸盐结晶过程有明显的影响,例如温度越高,越容易转晶,但该文献未对碳酸铈无定形前驱体的稳定性和结晶转化过程同时进行研究。

本实验以碳酸铈为研究对象，采用传统的液相沉淀法，通过调整反应温度、碳酸氢钠溶液滴加速率、搅拌速率等操作参数，制备了不同分支形貌的碳酸铈晶体，研究其分支结构的生长条件及其演变规律。除此之外，利用 pH 计、浊度仪、在线二维成像系统等过程分析工具，研究了碳酸铈反应结晶过程机理。

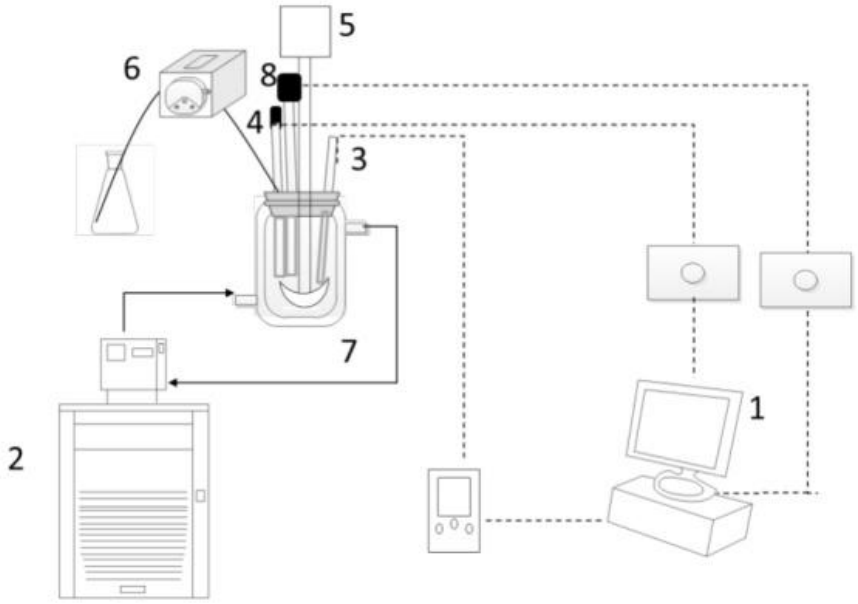
1 实验部分

1.1 材料

Ce(NO)*{3}*•*6H*{2}O，99.95%metals basis，上海阿拉丁生化科技股份有限公司提供；碳酸氢钠，分析纯，广州化学试剂厂提供；乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司提供；原料使用前未再提纯，实验用水为去离子水。

1.2 碳酸铈制备步骤

将沉淀剂碳酸氢钠溶液缓慢滴加到 $Ce(NO)_3$ 溶液中，不断搅拌，滴加结束后，继续搅拌 30min，最后将产物过滤，用去离子水和乙醇分别洗涤三次，40℃真空干燥 6h。实验装置图见图 1。使用 pH 计、浊度仪和二维成像系统记录结晶过程。当浊度信号到达最高点时，取样置于热台中，放在显微镜下，取样观察晶体的生长过程。同时在结晶过程中不同时间点取样。利用 X 射线粉末衍射（XRD）和高分辨场发射扫描电子显微镜(SEM)对样品进行晶态和形貌分析。



1—主机　2—优莱博恒温水浴　3—pH 计探头　4—浊度仪探头　5—IKA 搅拌机

6—蠕动泵　7—夹套烧杯　8—在线显微镜成像探头

—Host computer　2—Thermostatic water circulation bath　3—pH meter　4—Turbidity meter　5—IKA ag

6—Peristaltic pump　7—Jacket beaker　8— On-line microscope probe

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental rig

1.3 分析测试仪器

pH 计，PB-10 型，德国赛多利斯公司；浊度仪，Turbidity Probe，晶格码(青岛)智能科技有限公司；在线二维成像系统，2D VISION Probe，晶格码(青岛)智能科技有限公司；大区域冷热台反应器，LTS350 型，Linkam 公司；光学显微镜，OLYMOUS BX53，柏林巴斯(深圳)有限公司；X 射线粉末衍射仪(XRD)，X’Pert3 Powder，荷兰帕纳科公司；高分辨场发射扫描电子显微镜（SEM），Merlin，德国 Zesis 公司。

2 实验结果与讨论

2.1 XRD 表征结果

图 2 分别展示了碳酸铈各个阶段的 XRD 图。反应首先先生成无定形沉淀(见图 2a)，然后生成镧石型碳酸铈 $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$(见图 2b)，经过 600℃煅烧，得到纯净的二氧化铈(见图 2c)。XRD 无其他杂峰，证明产品纯度高，无副产物。

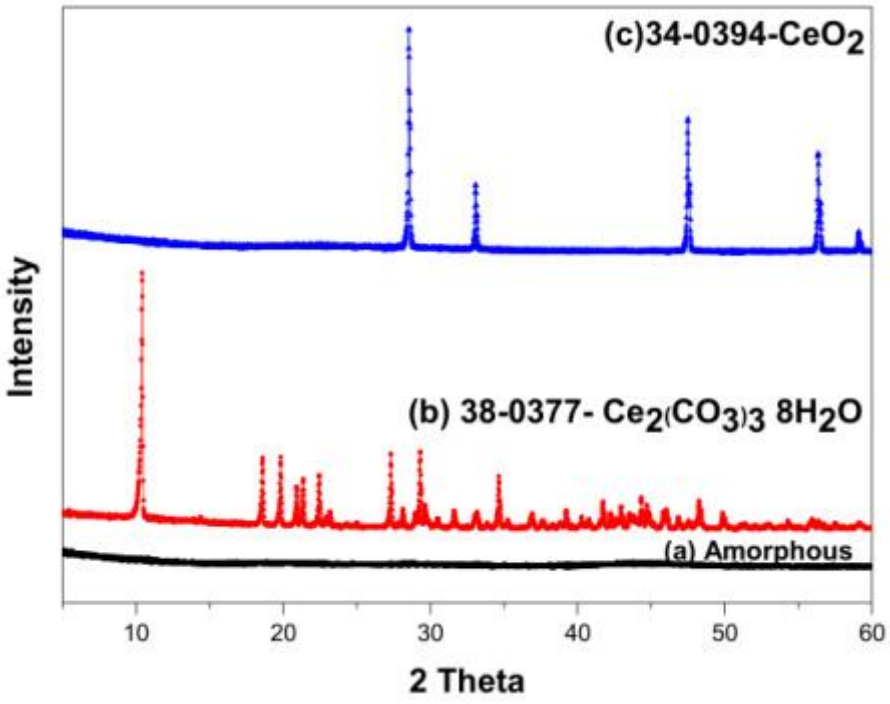


图 2 碳酸铈反应结晶各阶段的 XRD 图

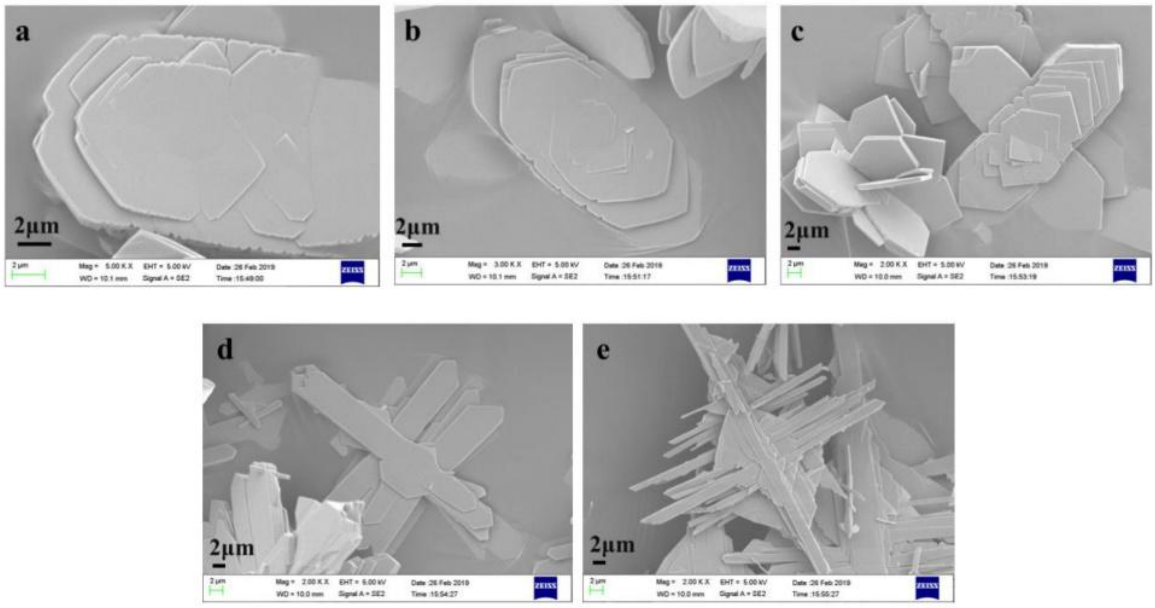
Fig. 2 XRD patterns of cerium carbonate crystals obtained at different stages of crystallization

2.2 操作条件对碳酸铈晶体分支形貌的影响

2.2.1 结晶温度对碳酸铈晶体分支形貌的影响

实验考察了10℃, 20℃, 30℃, 40℃, 50℃ 不同温度条件下获得的产品形貌,结果如图 3。从图 3 可以清楚看到,分支的出现是由新的片状晶体在表面上重新生长而形成,而不是团聚导致的,这是由于晶体表面的缺陷提供了生长点,晶体表面的缺陷决定了分支的枝干方向随着温度的升高,碳酸钾的晶体的分支数量逐渐增多,形状更细长。

温度为 10-20℃时,碳酸铈晶体形貌为稳定的有尖角的六边形片状多层晶体,无枝晶形貌。30℃时,碳酸铈产生分支生长,六边形晶体呈对称的“十”字状。当温度升高至 40℃时,碳酸铈晶体中间的片状偏细长,横向分支增多;50℃时,晶体分支形貌由六边形片状变成较细较密的分支,呈鱼骨状。由于密枝状体的阻碍,在分支晶体发射端液相相对流动速度缓慢,使得该局部区域的饱和度极高,随机成核形成许多小晶粒,从而在分支之间融合形成了片状的表面。



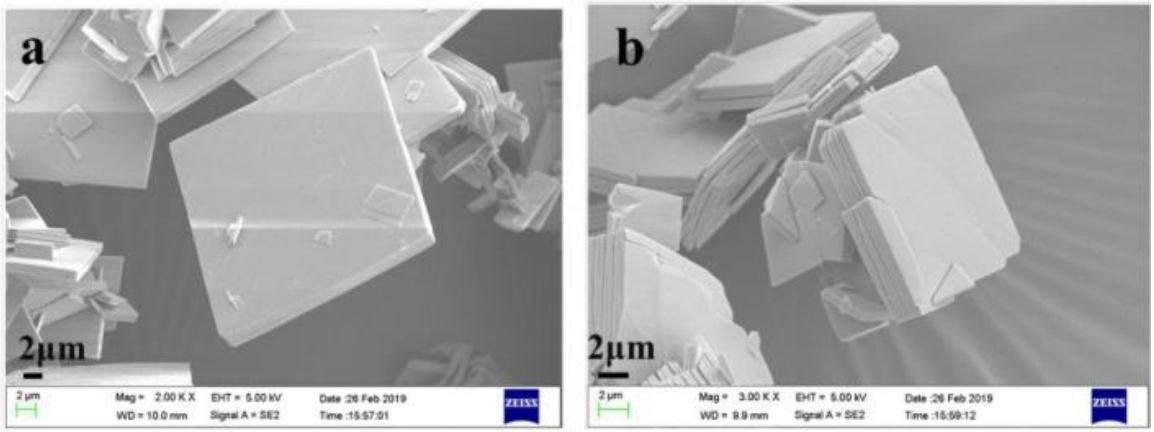
a:10℃，b:20℃，c:30℃，d:40℃，e:50℃

图 3 不同温度制备的碳酸铈晶体形貌

Fig. 3 Morphology of cerium carbonate crystals obtained at different temperatures

2.2.2 碳酸氢钠滴加速率对碳酸铈晶体分支形貌的影响

图 4 展示了不同碳酸氢钠滴加速率的碳酸铈晶体分支形貌。从图 4 中看到,随着滴加速率的降低,碳酸铈的形貌由十字状,锯齿状,菱形逐渐转变。在碳酸铈反应过程中,过程遵循无定形溶解再结晶的转晶机制,该机制在后面的过程分析中将详细描述。反应过程中滴加速率与无定形沉淀的生成速率相对应,无定形沉淀生成速率和转晶速率的竞争关系导致了形貌的演变。当滴加速率较快时,无定形生成速率大于转晶速率,溶液中一直保持着较高的过饱和度,晶体优先在原有的晶体缺陷方向上持续生长,晶体的尖端比面的中心部分长得更快,从而形成分支;而当滴加速率逐渐降低时,无定形物的生成速率逐渐接近甚至小于转晶速率,晶体表面浓度较低且分布均匀,晶体在各个方向上的生长速率趋向一致,使面生长发育为平坦光滑的面,使得晶体由十字状演变为更规整的菱形形貌。



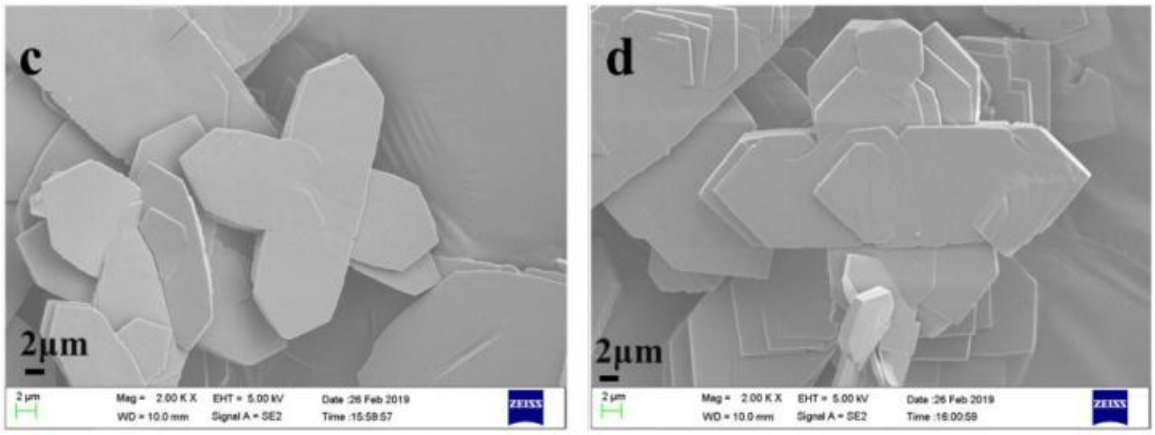


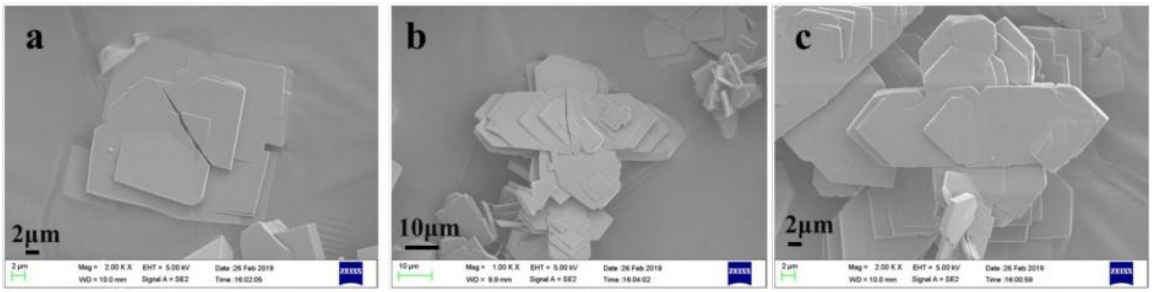
图 4 不同碳酸氢钠溶液滴加速率制备的碳酸铈晶体形貌

a:0.25mL·min^{-1},b:0.75mL·min^{-1},c:1.5mL·min^{-1},d:2.0mL·min^{-1}

Fig. 4 Morphology of cerium carbonate crystals prepared by different feed rates of sodium bicarbonate solution

2.2.3 碳酸氢钠溶液浓度

图 5 为不同碳酸氢钠溶液浓度下反应制备的碳酸锌晶体形貌。在相同滴加速率条件下，碳酸氢钠溶液浓度的降低类似于进一步减慢碳酸氢钠溶液的滴加速率，更低的碳酸氢钠溶液浓度越利于晶体各个面的均匀生长。随着碳酸氢钠溶液浓度的降低，碳酸锌晶体形貌从十字状逐渐向菱形改变。因而这一形貌演变趋势与改变碳酸氢钠滴加速率的趋势相同，都是通过改变过饱和度达到形貌调控作用，类似形貌调控过程也存在于氧化亚铜晶体的分支生长 [20]。



a: 0.25 moL·L^{-1}, b: 0.75 moL·L^{-1}, c: 1.0 moL·L^{-1}

图 5 不同碳酸氢钠溶液浓度制备的碳酸铈晶体形貌

Fig. 5 Morphology of cerium carbonate crystals prepared by different sodium bicarbonate solution concentrations

2.2.4 硝酸铈浓度

图 6 展示了不同硝酸钾浓度的碳酸铈晶体形貌。硝酸铈浓度对碳酸铈分支形貌形貌、结构几乎没有影响。分支数量影响不大，形貌均为十字状。但可以看到，浓度降低，晶体层数也变少，并且 0.1molL^{-1}以下浓度条件的晶体长径比明显大于浓度为 0.2mol·L^{-1}的晶体。这是由于相同滴加速度下，0.1mol·L^{-1}浓度以下的反应在转晶发生前，已经滴加结束，而无定形沉淀在短时间内一次性转晶结束，过程中产生较高过饱和度，使得晶体迅速向固定方向生长，分支晶体相对细长，成核占主导作用；而 0.2mol·L^{-1}

浓度条件下，溶液中原有无定形转晶后，整个母液依然仍未反应完全，仍继续滴加沉淀剂进行反应，此后新生成的无定形物继续溶解，持续为晶体生长提供推动力，使得晶体变得更加规整。

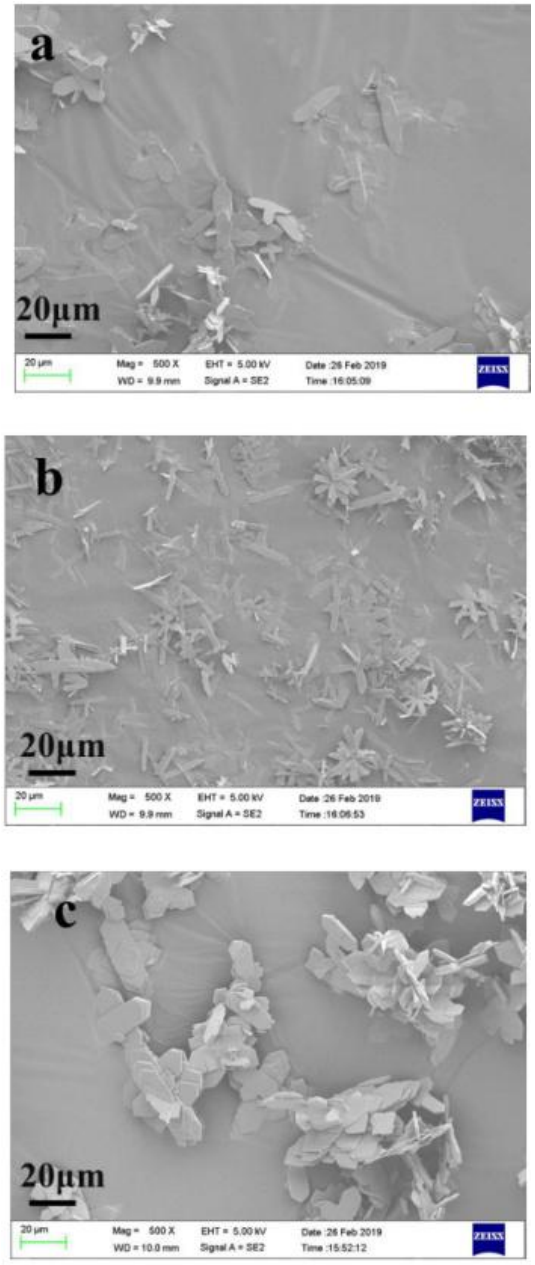


图 6 不同硝酸钾浓度制备的碳酸铈晶体形貌

a:0.05mol·L^{-1},b:0.1mol·L^{-1},c:0.2mol·L^{-1}

Fig. 6 Morphology of cerium carbonate crystals prepared by different cerium nitrate solution concentrations

2.3 碳酸铈结晶过程分析

为确认无定形粒子及其转晶过程的存在,我们选择在结晶过程中分时取样进行 X 射线粉末衍射的离线测试,图 7 为样品的 X 射线粉末衍射图谱。从图 7 中可明显看出,在反应初期时,溶液中存在的固体是无定形粒子(X

射线粉末衍射无晶体峰);反应进行到 10min 之后则开始出现晶体的特征峰,但强度很小;而反应 30min 以后以及最终产品则具有明显的晶体特征。由上述数据可看到,碳酸铈晶体由无定形沉淀转化而成的,无定形相对于其晶态来说是介稳状态。

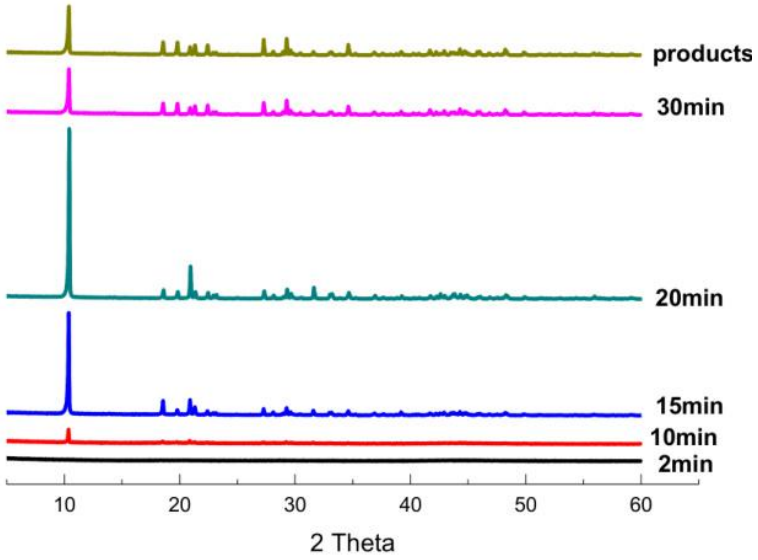
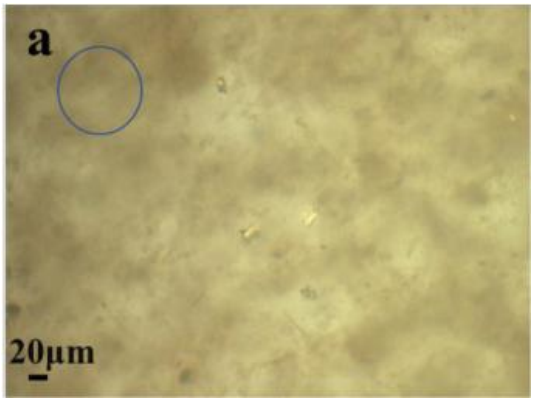


图 7 碳酸钾反应结晶过程不同时间取样的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the synthesized $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ at different reaction times

为了研究自发成核过程中碳酸钾反应结晶过程的机理,本实验将在线分析技术用于结晶过程的观察。经过测试对比,显微镜下可以明显区别无定形(模糊部分,偏光下无法看到,图 8a 圆圈内部分)和晶体(图 8 中透亮几何体部分)。本实验在溶液中刚出现晶体时,取样放置于热台反应器中,置于显微镜下连续在线观察并记录过程。从图 8 可以清楚看到,反应结晶过程首先生成无定形沉淀,继而无定形开始溶解消失,伴随着晶体粒数增多和晶体生长,最后无定形完全消失,结晶完成。由于热台反应器中没有搅拌,无法准确还原转晶的实际进度。为进一步准确地反映反应器中的实际情况,我们将二维工艺成像探头插入反应器中,记录了全程体系内溶液的状态变化(见图 9a),并取样进行 SEM 分析,同样明显看到首先析出的是大块的不规则沉淀物,而非规则晶体(图 9a, d);当反应继续进行,看到部分无定形转成晶体(图 9b, e),最终大量晶体出现,几乎看不到大片不规则沉淀物的存在(见图 9c, f)。



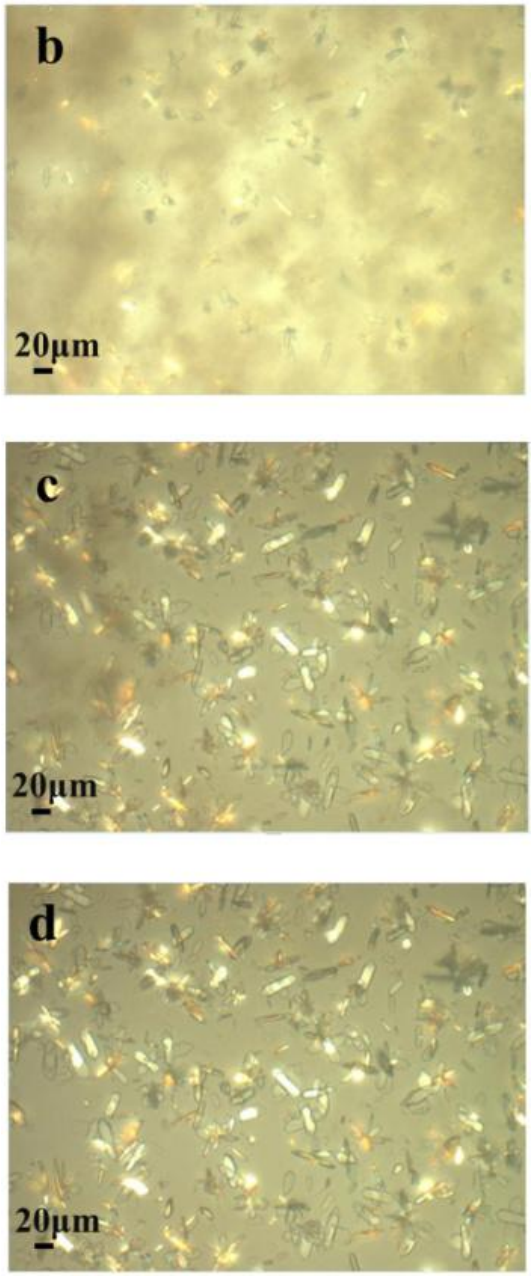


图 8 无定形转晶过程热台偏光显微镜图像

a：晶体出现，b：晶体数量迅速增多，c：无定形基本消失，d：转晶结束

a:appearanceofcrystals,b:rapidincreaseinthenumberofcrystals,c:disappearanceofamorphousmaterial,d:crystallizationcompleted

Fig. 8 Polarized microscope images of amorphous transformation obtained in the hot stage

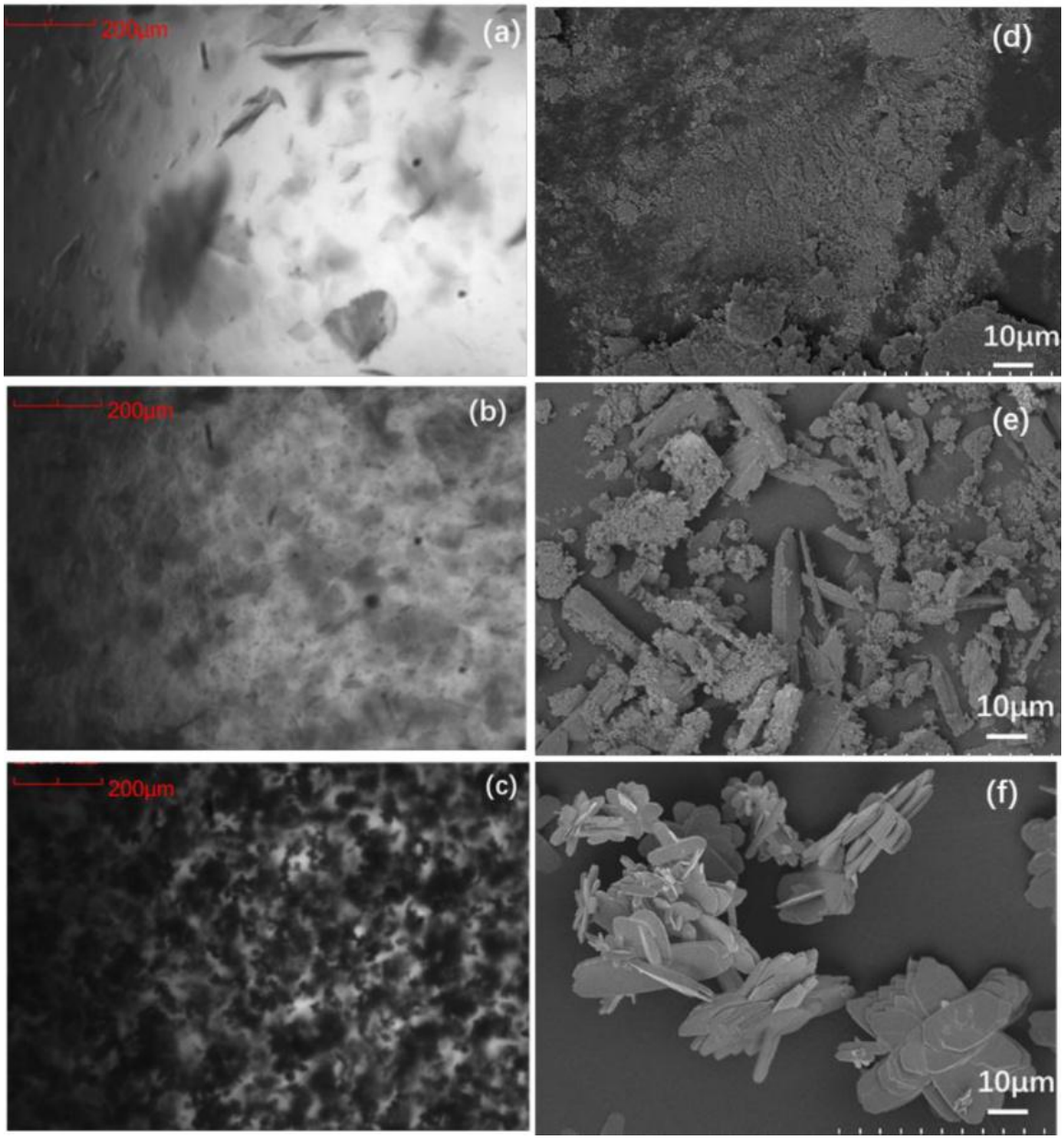


图 9 碳酸钾反应结晶过程图像

(a,b,c 为二维成像系统拍摄图片,d,e,f 为对应离线 SEM 图片)

Fig. 9 SEM images of the synthesized $Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$ at different reaction times

(a, b and c are 2D imaging system images, d, e and f are corresponding offline SEM images)

无定形物的晶型转化存在着两种途径：一种是离子介导的溶解—再结晶过程[21]。另一种是聚集介导的固相—固相直接转化,即无定形直接参与了矿化过程中晶体的构建、排列和取向的调控,是非经典的颗粒介导结晶过程[22,23]。

热台显微镜和二维成像记录的结晶过程可看到无定形部分逐渐消失,继而发生晶体粒数增多或尺寸增长,因而推测碳酸酯反应结晶遵循溶解—再结晶机制。为进一步证明溶解—再结晶过程,本实验原位测量了反应结晶过程的 pH 和浊度变化,各个实验的变化过程趋势一致,结果见图 10。体系中固含量和浊度信号关联,固含量减

少时,浊度上升;固含量上升时,浊度下降。反应过程中,沉淀剂碳酸氢钠溶液匀速加入到硝酸酯溶液中,因而无定形沉淀生成速率全程保持一致,因而后续只对比无定形的溶解速率和再结晶速率。当沉淀剂刚滴入硝酸酯溶液中,开始产生大量无定形沉淀碳酸酯,浓度迅速下降。1min 前,碳酸氢钠溶液微混未完全时,pH 稍微上升,继而方程式(1)反应开始,生成无定形碳酸酯(Amorphous cerium carbonate,缩写为 Acc),pH 迅速开始下降;当 pH 和浊度到达曲线底部,浓度开始向上改变,无定形开始溶解(反应方程式(2)和(3)),出现极少量晶体(反应方程式(4)),无定形溶解产生碳酸根离子和沉淀反应产生的氢离子及少量结晶反应相互作用使得 pH 保持相对平稳,此时无定形的溶解速率大于再结晶速率;反应继续进行,浊度到达顶点后,信号开始下降,晶体爆发出现,无定形几乎完全消失,浊度到达最低点,这个阶段再结晶速率远大于无定形沉淀溶解速率,结晶反应放出大量氢离子,pH 迅速下降至第二最低点(反应方程式(5));此后,溶液中有大量的晶体后,无定形溶解速率几乎等于结晶速率,浊度信号和 pH 基本保持平稳,直至反应结束;最终由于H^+与HCO_3^-反应,溶液倾向中性,pH 上升。由此可见整个反应过程是遵循着离子介导的溶解一再结晶机制。

过程方程式为:

$$2Ce^{3+} + 3HCO_3^- + nH_2O \rightarrow Ce_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O(Acc) + 3H^+ \quad (1)$$

$$\mathrm{Acc} \rightarrow \mathrm{Ce^{3+}} + \mathrm{CO_3^{2-}} \quad (2)$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^- \quad (3)$$

$$2Ce^{3+} + 3CO_3^{2-} + 8H_2O \rightarrow Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O \quad (4)$$

$$2Ce^{3+} + 3HCO_3^- + 8H_2O \rightarrow Ce_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O + 3H^+ \quad (5)$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2 \quad (6)$$

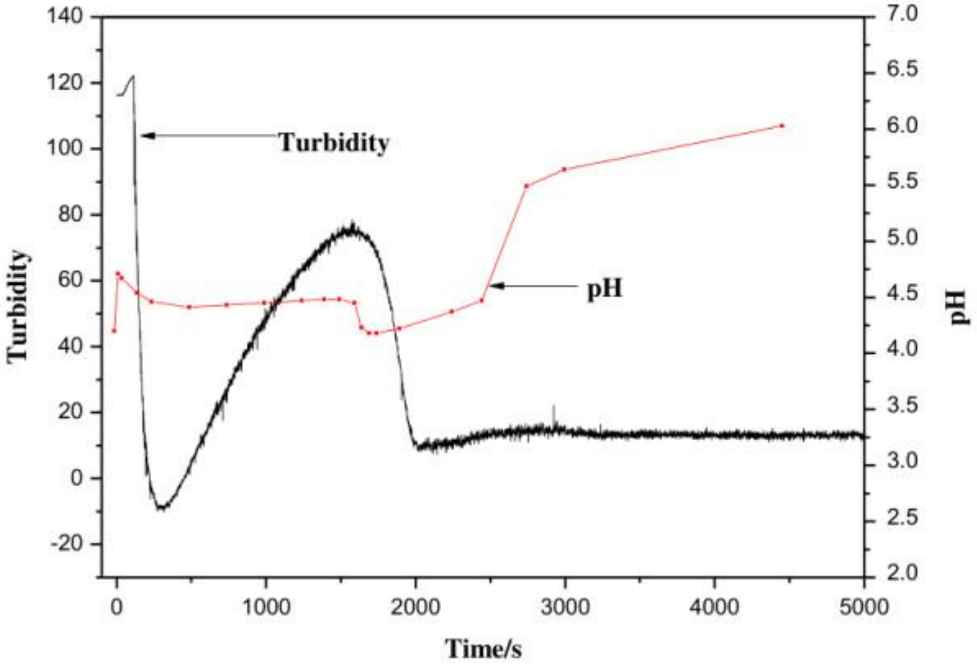


图 10 反应过程 pH 和浊度变化曲线

Fig. 10 The pH and turbidity profiles of the reaction process

2.4 碳酸铈分支形貌变化分析

根据实验部分，碳酸铈晶体分支形貌演变趋势如图 11 所示。本实验所获得的产品均为层状，层状形貌是由于晶体结构所致[24]，但不同操作条件下的产品具有不同分支形貌，此处主要讨论分支形貌的演变。

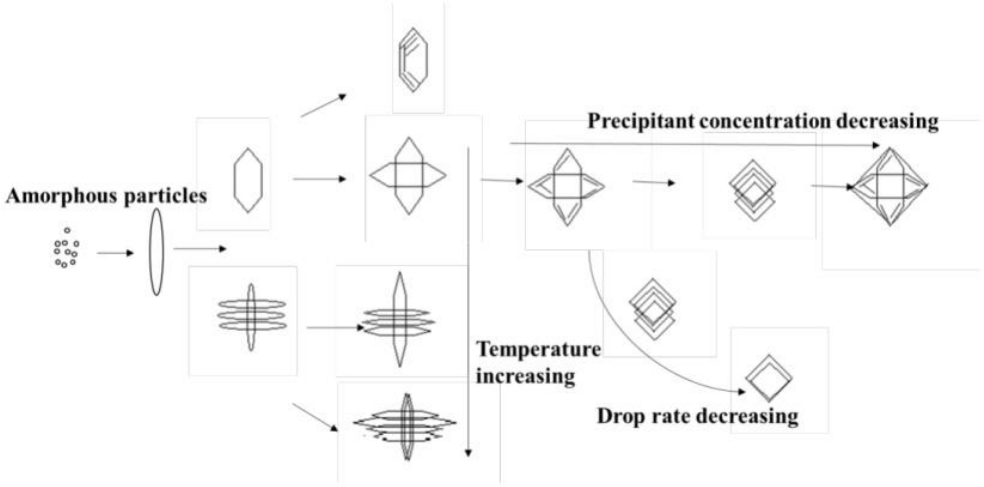


图 11 不同反应条件下获得的分支形貌

Fig. 11 The branch morphology prepared under different reaction conditions

碳酸酯反应结晶过程的初期均为首先生成无定形沉淀，接着转晶，初始的晶体形貌大多为棱状，最后的晶体形貌根据操作条件的差异形成以许多小平面为生长表面的多面体。这种棱角分明的多面体分支形貌可由晶体缺陷和扩散效应产生。在结晶初期，晶体生长表面由于原子错排而导致螺旋位错或李晶等缺陷的形成，这些缺陷为晶体生长提供现成台阶，使得晶体遵循晶体缺陷结构演变形成不同的分支形貌。而另一种分支生长的原因是扩散效应，当晶体生长时，靠近表面的离子或分子被生长中的晶体消耗，晶体周围形成同心扩散场。这使得多面体晶体的尖端进一步向浓度较高的区域凸出，生长速度快于面中心部位，形成分支。

不同温度条件下,晶体缺陷决定了晶体的分支主体形貌。从图 3a 中,晶体表面均具有向纵横两个方向层状分支生长的趋势,这是李晶缺陷所导致的。原子可以从中间凹角沟槽的根部堆砌,当生长沿着李晶面横向进行时,凹角不会消失,从而保证连续生长。温度的差异直接影响晶体分支生长的方向和数量,最终使得宏观上晶体形貌的改变。如图 11 所示,溶液中的无定形物溶解生成梭形晶核,但随着温度的升高,晶体缺陷增加,成核位点增多,分支数量也不断增多。晶体形貌由无分支的六棱片状,仅有一个分支“十”字状，更细更多分支的鱼骨状逐渐转变。

而在同一温度条件下，晶体形貌的演变由扩散效应决定。当温度为 30℃时，“十”字状的分支主体形貌已经被固定，随着沉淀剂浓度的降低和滴加速率的降低，溶液中 Ce^{3+}和CO_3^{2-}离子浓度变化速度放缓，过饱和度相对较低且分布均匀，原有的分支晶体间的空隙逐渐被填充，使得晶体呈现光滑的外表面，即形貌由“十”字状，锯齿状，菱形层状逐渐向规整的形状变化。

3 结论

采用液相沉淀法制备不同分支生长形貌的碳酸铈晶体，确定碳酸铈晶体分支形貌与温度、碳酸氢钠溶液的滴加速率和浓度有关。随着温度的升高，分支数量增多而变得稠密；而随着碳酸氢钠溶液的滴加速率和浓度的降低，晶体形貌由分支的“十”字状转变为锯齿状，甚至更规整的菱形层状晶习。

利用在线过程分析技术探究了碳酸酯反应结晶的工艺过程，反应过程中 pH 和浊度变化曲线，热台偏光显微镜记录和二维成像系统记录联合证实其结晶过程机理为：无定形成核-无定形溶解-再结晶。

碳酸酯反应结晶过程条件差异导致最终晶体分支形貌的演变。实验未使用任何添加剂，获得了不同的分支形态的晶体，分支生长过程可为构筑复杂结构的晶体形貌提供新思路。

参考文献

[1] Truffault L, Ta MT, Devers T, KonstantinovK, HarelV, Simmonard C, Andreazza C, Nevirkovets IP, PineauA, Verona O, Blondeau JP. Application of nanostructured Ca doped CeO2 for ultraviolet filtration[J]. MaterialsResearch Bulletin, 2010, 45(5): 527-535.

[2] Montini T, Melchionna M, Monai M, Fornasiero P. Fundamentals and Catalytic Applications of CeO_2 -BasedMaterials[J]. Chemical Reviews, 2016, 116(10): 5987-6041.

[3] Tang WX, Gao PX. Nanostructured cerium oxide: preparation, characterization, and application in energy andenvironmental catalysis[J]. Mrs Communications, 2016, 6(4): 311-329.

[4] LiuHW, Liu HF. Preparing micro/nano dumbbell-shaped CeO2 for high performance electrode materials[J]Journal of Alloys and Compounds, 2016, 681: 342-349.

[5] WuXY, Niu HL, FuSS, Song JM, Mao CJ, Zhang SY, Zhang DW, Chen CL. Core-shell CeO_2 @C nanospheres asenhanced anode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(19): 6790-6795.

[6] ChengCX, Chen F, YiHY, Lai GS. Large-scale synthesis of highly crystalline rectangular prism-like CeO_2 microrods with excellent lithium storage behavior[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 694: 276-281.

[7] 陈志刚, 陈建清, 陈杨, 李锦春. 二氧化铈前驱体煅烧过程中的遗传性研究[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2004, 25(6): 536-540.

[8] Yin S, Minamidate Y, Tonouchi S, Goto T, Sato T Solution synthesis ofhomogeneous plate-like mulifunctionalCeO_2 particles[J]. Rsc Advances, 2012, 2(14): 5976-5982.

[9] 胡艳宏, 李梅, 柳召刚, 阮莹, 王觅堂, 王丽. 碳酸氢铵沉淀法制备大颗粒 CeO_2 的研究[J]. 稀土, 2008, 29(4): 000012-000017

[10] 龙志奇, 朱兆武, 崔大立, 张顺利, 张国成. 碳酸氢铵沉淀法制备超细 CeO_2 粉体工艺条件研究[J]. 稀土, 2005, 26(5): 4-8.

[11] 栾伟娜, 陈沙鸥, 张永成, 李达, 景悦林, 邵渭泉, 夏临华. 不同液相法制备 CeO_2 粉体的对比研究[J]. 青岛大学学报(自然科学版), 2006, 19(3): 34-38.

[12] 周新木, 王丽清. 晶状碳酸酯快速沉淀条件的研究[J]. 无机盐工业, 2002, 34(3): 13-17.

[13] 胡艳宏. 聚合物调控非典型结晶制备碳酸酯及氧化铈粒子性能的研究[D]. 2015.

[14] 李梅, 胡艳宏, 柳召刚, 王学峰, 王觅堂. 聚烯丙基氯化铵调控制备特殊形貌的碳酸酯[J]. 化工进展, 2014, 33(4): 977-981.

[15] Wang JW, Cai XB, ShiR, WuZF, Wang WJ, Long G, Tang YJ, Cai ND, Ouyang WK, GengP, Chandrashekar BN, AminiA, Wang N, Cheng C. Twin Defect Derived Growth of Atomically Thin MoS2 Dendrites[J]. Acs Nano, 2018, 12(1): 635-643.

[16] Chen L, Liu BL, AbbasAN, MaYQ, Fang X, Liu YH, ZhouCW. Scew-Dislocation-Driven Growth ofTwo-Dimensional Few-Layerand Pyramid-like WSe2by Sulfur-Assisted Chemical Vapor Deposition[J]. AcsNano, 2014, 8(11): 11543-11551.

[17] 张建. 界面扩散受限生长条件下晶体生长形态学研究[D]: 中国科学技术大学, 2012.

[18] Rodriguez-Blanco JD, Vallina B, Blanco JA, Benning LG. The role of REEin the crystallization oflanthanites[J]. Mineralogical Magazine, 2014, 78(6): 1373-1380.

[19] Vallina B, Rodriguez-Blanco JD, BrownAP, Blanco JA, Benning LG. The role of amorphous precursors in thecrystallization of La and Nd carbonates[J]. Nanoscale, 2015, 7(28): 12166-12179.

[20] Siegfried MJ, Choi KS. Directing the architecture of cuprous oxide crystals during electrochemical growth[J]Angewandte Chemie-International Edition, 2005, 44(21): 3218-3223.

[21] Kawano J, Shimobayashi N, Kitamura M, Shinoda K, Aikawa N. Formtion process of cacium carbonate fromhighly supersaturated solution[J]. Journal ofCrystal Growth, 2002, 237: 419-423.

[22] AddadiL, Raz S, Weiner S. Taking advantage of disorder: Amorphous calcium carbonate and its roles inbiomineralization[J]. Advanced Materials, 2003, 15(12): 959-970.

[23] Xu AW, Antonieti M, ColfenH, Fang YP. Uniform hexagonal plates of vaterite CaCO3 mesocrystals formed bybiomimetic mineralization[J]. Advanced Functional Materials, 2006, 16(7): 903-908.

[24] Daiguebonne C, GuillouO, Baux C, Le Dret F, Boubekeur K. Anewbidimensional material: Ln(2)(CO3)(3). 8H2O(Ln=La, Ce)synthesis and crystal structure[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2001, 323: 193-198.