

文章编号:1674-2974(2016)12-0037-07

PAH 模板调控六棱片状碳酸铈形成机理的研究*

胡艳宏[†], 段志雄, 李梅[†], 柳召刚, 王觅堂, 张晓伟

(内蒙古科技大学 材料与冶金学院 稀土湿法冶金与轻稀土应用重点实验室, 内蒙古 包头 014010)

摘要:以聚烯丙基氯化铵(PAH)为模板剂, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 为沉淀剂, 采用液相法合成了特殊形貌的碳酸铈晶体. 利用激光共聚焦显微镜、扫描电镜、红外光谱(FT-IR)及X射线衍射(XRD)等技术研究了不同反应时间碳酸铈形貌的变化, 并对碳酸铈晶体的形貌和结构进行了表征. 结果表明:在模板剂 PAH 的作用下, 碳酸铈的形貌由最初的棒状逐渐向六棱片状转化, 这一过程与 PAH 对碳酸铈晶体不同晶面的取向吸附有关. 采用材料模拟软件 Material Studio 对 PAH 与碳酸铈晶面的静电吸附过程进行了模拟, 从而揭示了 PAH 模板调控碳酸铈形貌的机理.

关键词:模板剂; 聚烯丙基氯化铵; 调控; 吸附; 六棱片状

中图分类号:TF 123. 2; TQ 133. 3

文献标识码:A

Study on Formation Mechanism of Hexagonal Flake Cerium Carbonate under the Regulation of PAH Template

HU Yan-hong[†], DUAN Zhi-xiong, LI Mei[†], LIU Zhao-gang, WANG Mi-tang, ZHANG Xiao-wei

(Key Laboratory of Hydrometallurgy and Application of Light Rare Earth, School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia Univ of Science and Technology, Baotou, Inner Mongolia 014010, China)

Abstract: Taking poly (vinyl chloride) (PAH) as a template agent, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ as a precipitant, cerium carbonate crystals of special morphology were synthesized by using a liquid phase method. The morphology of cerium carbonate with different reaction time and structure of cerium carbonate crystals were characterized by the techniques of laser confocal microscope, scanning electron microscope, Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction. The results show that under the action of PAH, the morphology of cerium carbonate was gradually transformed into hexagonal flake from initial rodlike, and this process was related with the orientation adsorption of PAH to the different crystal faces of cerium carbonate. Meanwhile, the electrostatic adsorption process of PAH and crystal faces of the cerium carbonate materials were also simulated by material studio software, thus revealing the formation mechanism of PAH template regulated cerium carbonate morphology.

Key words: template agent; poly(vinyl chloride); regulation; adsorption; hexagonal flake

* 收稿日期:2016-03-23

基金项目:国家自然科学基金资助项目(201066010, 21666209), National Natural Science Foundation of China(201066010, 21666209);教育部创新团队项目(IRT1065);内蒙古自然科学基金资助项目(2016MS0223)

作者简介:胡艳宏(1972-),女,内蒙古包头人,内蒙古科技大学副教授,博士

[†] 通讯联系人, E-mail: bthlyh@163.com, limei@imust.cn

二氧化铈是一种用途广泛的稀土氧化物,可用于汽车尾气净化、紫外吸收、化学机械抛光、燃料电池、光催化等多个研究领域^[1]. 二氧化铈的形貌、尺寸、结构、分散性、表面性能等决定了其应用前景,例如,球状氧化铈因具有较大的储存氧能力、较高的热稳定性以及良好的导电性,可用于锂离子电池中^[2]. 六棱片状的氧化铈具有较小的尺寸和较强的紫外吸收能力,可以用于护肤品当中. 由于焙烧后,晶体形貌具有遗传性^[3],将前驱体碳酸铈的形貌控制好,产物氧化铈的形貌就得以控制. 目前,国内外对液相法合成特殊形貌的碳酸钙和碳酸钡的研究较多,利用水热法研究不同形状稀土氧化物的制备也有报道,而对六棱片状的碳酸铈和氧化铈的研究几乎没有. 将非典型性结晶方法引入到碳酸铈的合成中,利用模板剂来控制碳酸铈合成过程的形貌转化. 模板剂合成的无机材料往往是在有机基质的参与下形成的,它们在有机基质上成核,并且在整个结晶过程中受到了有机基质及其他因素的调控,因而在晶体的形态、尺寸以及取向上都具有高度的统一和有序性,而这些特性又使这些无机材料具有一些特殊的功能. 无机材料的成核和生长修饰是一个非常复杂的过程,由于聚合物自身带电,因此可以通过静电吸附与溶液中的矿物质离子作用. 国内外已有研究表明,有机聚合物可以通过静电作用吸附在碳酸钙晶体上,调控碳酸钙的晶型和形貌^[4-8]. Davey 研究组认为有机磷酸盐能有效抑制晶体生长是因为其拥有与重晶石(001)晶面发生分子识别的理想结构,从而将阻垢机理的研究提高到了分子识别的水平^[9]. 武汉理工大学的刘升卫研究了高分子 PSMA 对铬酸钡晶面选择吸附对其花状形貌的影响,从而为探索聚合物对无机材料形貌调控机理研究提供了方向^[10]. 本文以聚烯丙基氯化铵(PAH)为模板剂,碳酸铵为沉淀剂,合成了六棱片状的碳酸铈晶体. 通过 FT-IR, SEM, XRD 和激光共聚焦显微镜等技术对碳酸铈的结构和形貌进行表征,研究了模板剂 PAH 在特殊形貌的碳酸铈形成过程中的作用机理.

1 实验部分

1.1 原料

Ce(NO₃)₃(内蒙古包钢稀土高科技股份有限公司提供), PAH(分子量 15 000, Aldrich 公司提供), 碳酸铵(广源化工有限公司提供), 原料使用前未再提纯, 实验用水均为去离子水.

1.2 Ce₂(CO₃)₃样品的制备

在常温下,将一定浓度的 PAH 加入到 350 mL, 0.05 mol/L 的 Ce(NO₃)₃ 溶液中,搅拌均匀;然后将浓度为 0.05 mol/L 沉淀剂(NH₄)₂CO₃以一定速度滴加到上述溶液中,滴加过程中,每隔 10 min 取一次样品;将制得的样品过滤,水洗、醇洗各 3 次,恒温 60 °C 真空干燥 1 h,整个实验共可得到 9 组碳酸铈沉淀样品,其中前 10 min 没有沉淀生成.

2 测试表征

对上述制得的碳酸铈沉淀进行 FT-IR, XRD 和 SEM 表征. 利用美国 PerkinElmer 公司生产的 SpectrumRX/BX 型傅里叶变换红外光谱仪分析测定碳酸铈样品表面吸附的有机物的官能团的变化,采用 KBr 压片技术制样. 采用德国 BRUKER 公司生产的 D8 Advance X-射线衍射仪进行样品结构分析,测定所得样品的物相和晶面结构信息,采用 Cu 靶 Ka₁辐射,工作电流为 20 mA,电压 40 kV,扫描速度为 4 °/min,扫描角度为 20°~80°. 利用日本奥林巴斯公司生产的 FV1200 激光扫描共聚焦显微镜和荷兰 JEI 公司生产的 Quanta 型扫描电子显微镜对样品表面进行形貌分析.

3 结果分析

3.1 不同反应时间得到的碳酸铈的 XRD 图

通过 Jade 软件对衍射图谱(如图 1 所示)进行物相分析和点阵参数的精确测定可知:不同反应时间合成的碳酸铈样品与八水合碳酸铈标准卡片吻合很好(具体晶面参看表 1),其晶相为 Ce₂(CO₃)₃·8H₂O. 反应时间为 20 min 时,在 30°和 45°附近存在 2 个宽化的衍射峰,表明此时碳酸铈的结晶不完全,没有形成完美的晶体. 当反应时间为 100 min 时,由于 PAH 对碳酸铈晶面的取向吸附,使得(220)(160)(202)和(242)晶面的生长速度减慢,尖锐的衍射峰表明试样晶化很好,碳酸铈的晶型开始固化. PAH 长链的空间分布限制了碳酸铈晶体在三维方向的生长,使得碳酸铈晶体的生长空间得到控制,而 PAH 对碳酸铈不同晶面的取向吸附,降低了晶体的表面能,使得能量低的晶面保留下来,构成了六棱片状的碳酸铈晶体. 从图 1 可看出,除了碳酸铈的衍射峰(图上标明的部分)外,还有很多细小的杂峰,这表明得到的产物并不是纯的碳酸铈,而是有机-无机复

合材料.

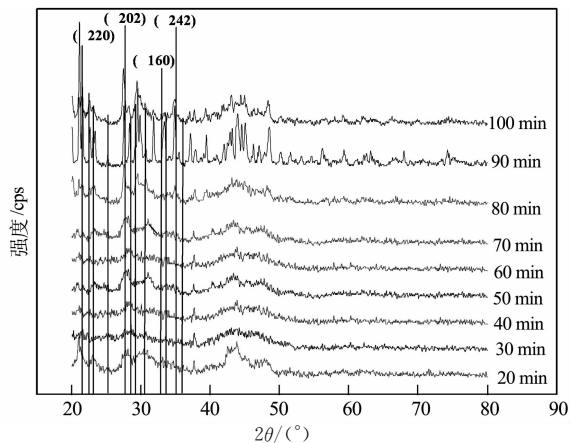
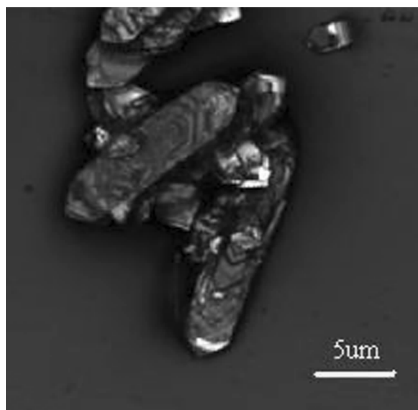


图 1 不同滴加时间所得沉淀的 XRD 图谱
Fig.1 XRD spectra of the precipitation with different dropping time

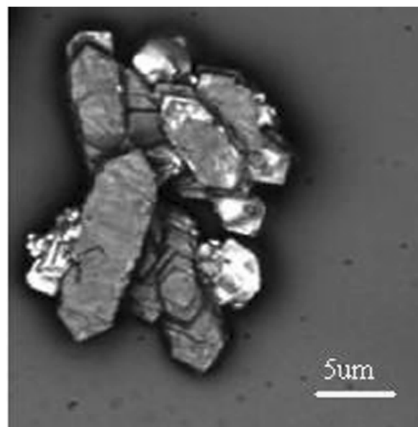
3.2 不同反应时间得到的碳酸铈的激光共聚焦显微图和扫描电镜分析

添加少量 PAH 后,当反应时间为 20 min 时,碳酸铈晶体的结构为棒状(如图 2(a)所示);随着反应时间的延长,碳酸铈晶体的结构逐渐向六棱片状转化(如图 2(b)所示);反应时间为 80 min 时,碳酸铈的晶型开始固化,存在少量堆积(如图 2(c)所示).

未添加 PAH 时,碳酸铈晶体在溶液中随机生长,得到的碳酸铈晶体是片状无规则结构(如图 3(a)所示).当模板剂加入溶液中时,由于 PAH 提供了大量形核位点,短时间内生成了大量晶核,这些晶核由于没有足够的 CO_3^{2-} 促进其生长,所以只能形成棒状的碳酸铈晶体;随着反应时间的延长,溶液中 CO_3^{2-} 不断增加,碳酸铈晶体表面的缺陷部位析出大量晶体,促进了碳酸铈晶体的取向生长,所以在 PAH 的作用下,碳酸铈晶体由棒状向六棱片状转



(b) 滴加 50 min



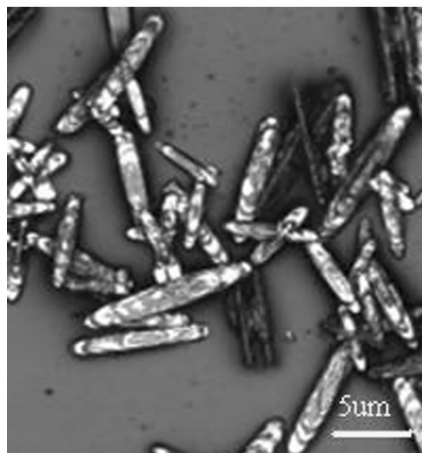
(c) 滴加 80 min

图 2 不同滴加时间所得沉淀的激光共聚焦显微图像
Fig.2 LSCM image of the precipitation with different dropping time

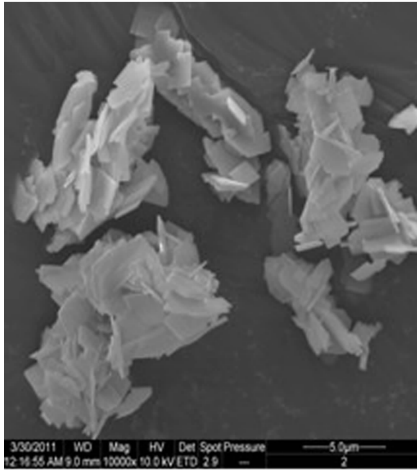
化,晶体越来越完美(如图 3(b)所示).

3.3 不同反应时间得到的碳酸铈的红外分析

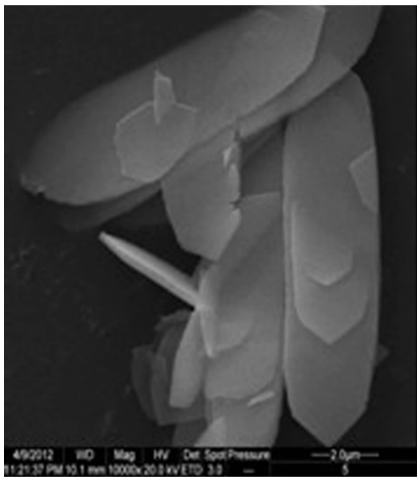
图 4 为其他条件不变,未加 PAH 时所得碳酸铈晶体的 FT-IR 图谱.图 5 为不同反应时间得到碳酸铈晶体的 FT-IR 图谱.自由的 CO_3^{2-} 离子的振动吸收频率有 4 个:非简并的 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$, $879\ \text{cm}^{-1}$, 简并的 $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$, $680\ \text{cm}^{-1}$.由图 4 可见,简并的 $1\ 415\ \text{cm}^{-1}$ 分裂为 $1\ 478\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 345\ \text{cm}^{-1}$, $680\ \text{cm}^{-1}$ 分裂为 $750\ \text{cm}^{-1}$ 和 $640\ \text{cm}^{-1}$,非简并的 $879\ \text{cm}^{-1}$ 裂变为 $855\ \text{cm}^{-1}$,非简并的 $1\ 063\ \text{cm}^{-1}$ 红移为 $1\ 077\ \text{cm}^{-1}$,表明在稀土碳酸盐晶胞中存在着非等价的碳酸根离子,即双齿配位与单齿配位^[11-12].由图 5 可见, $3\ 412\ \text{cm}^{-1}$ 处有一宽而散的振动峰,为 H_2O 的伸缩振动峰,表明碳酸铈晶体中含有一定量的结晶水.和图 4 相比,图 5 中不同反应时间 CO_3^{2-} 离子的振动吸收频率基本不变,说明 PAH 只改变了碳酸铈的形貌,未改变碳酸铈的晶型.



(a) 滴加 20 min



(a)未添加 PAH 时



(b)添加 PAH 时

图3 碳酸铈的扫描电镜图像

Fig.3 SEM image of cerium carbonate

图5中, $2\ 367\ \text{cm}^{-1}$ 为 N-H-O 的氢键振动吸收峰,在整个反应过程中,铵根基团并没有被充分利用,一部分一直以氢键的形式存在.当反应时间为 20 min 时,在 $1\ 031\ \text{cm}^{-1}$ 处出现明显的 C-C 直链的伸缩振动峰,而其后没有出现,表明反应开始阶段 C-C 直链起到了很重要的作用^[13],碳酸铈溶液的初始 pH=3,铵根基团一部分与水形成了氢键,另一部分质子化,不能直接与溶液中的 Ce^{3+} 相互作用,因此反应开始阶段是 PAH 的碳链部分在起作用.有学者经过研究认为 PAH 与 Ce^{3+} 形成了 π -烯丙基络合物^[14-15],这种络合物在空气和水存在条件下极不稳定,很难制备,反应开始阶段,PAH 与 Ce^{3+} 以络合物的形式发生相互作用,随着碳酸铵的滴加, CO_3^{2-} 与 Ce^{3+} 的结合能力增强,游离的 CO_3^{2-} 在 Ce^{3+} 的位置形成了大量晶核. $1\ 130\ \text{cm}^{-1}$ 为伯胺 R-NH₂ 的 C-N 伸缩振动峰,当反应时间为 30 min

时,出现了 Ce-N 伸缩振动峰,根据文献记载^[16]Ln-N 键的伸缩振动峰为 $484.08\ \text{cm}^{-1}$,这一振动峰可以在图5中找到.由于反应 30 min 之后,红外光谱图中出现了 Ce-N 键吸收峰,表明此时铵根基团与 Ce^{3+} 发生了静电相互作用,形成了 Ce-N 键.当碳酸铈晶体开始生长时,PAH 的铵根基团吸附在了晶体表面,促进或抑制了碳酸铈不同晶面的生长,从而调控了碳酸铈形貌的转化.

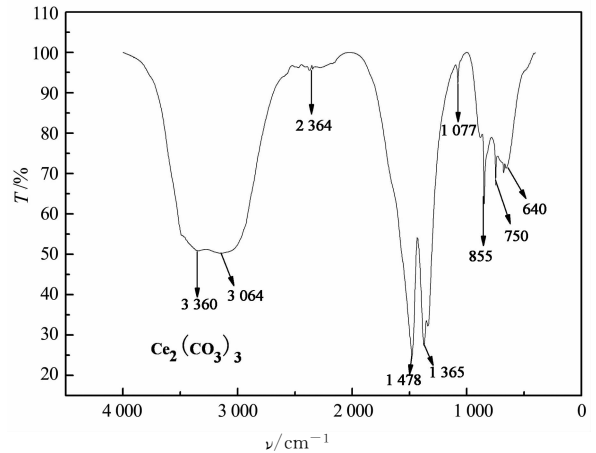


图4 不加 PAH 所得沉淀的红外光谱

Fig.4 IR spectra of the precipitation without PAH

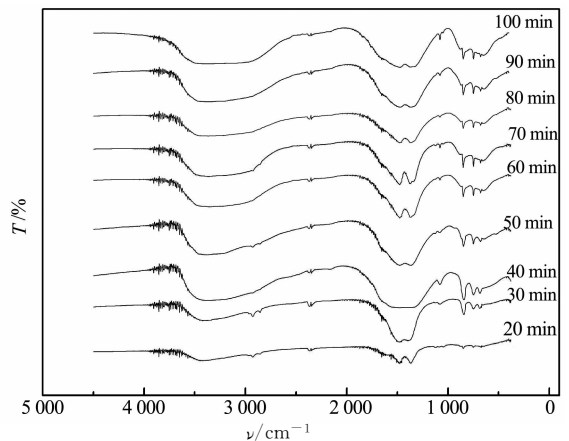


图5 不同滴加时间所得沉淀的红外光谱

Fig.5 IR spectra of the precipitation with different dropping time

3.4 机理分析

根据国内外对生物矿化的机理研究,我们发现界面分子识别过程在特殊形貌的无机材料的模板合成中起着重要的作用.模板在为无机矿物提供结构框架的同时,通过与无机离子在界面上静电匹配、几何匹配和立体化学匹配等作用控制矿物的成核和生长,使生成的生物矿物具有特殊的形貌和优异的物理、化学性质.根据前面分析可知,六棱片状碳酸铈的形成与 PAH 对碳酸铈晶面的静电吸附作用有

关,因此,我们通过“Material Studio”软件模拟碳酸铈的晶面参数、相邻 Ce^{3+} 的间距和 PAH 铵根基团的空间间距的条件,来解释 PAH 对碳酸铈晶面的分子识别作用。

已有研究证实,短链有机分子上离子化的羧酸根基团能够与碳酸钙晶面上裸露的间距为 0.4 nm 的 Ca^{2+} 离子发生相互作用,只要两相邻的羧基离子的空间间距达到 0.4 nm 左右^[17]。由此可以推断,只要有有机聚合物两相邻的官能团的空间间距与某晶面暴露出的两相邻金属离子的间距相匹配,它们之间就可以发生静电作用^[18]。我们采用“Material Studio”模拟碳酸铈的晶面参数,“ChemSketch”模拟离子化的 PAH 的铵根基团的空间间距,其结果分别列于表 1 和图 6。

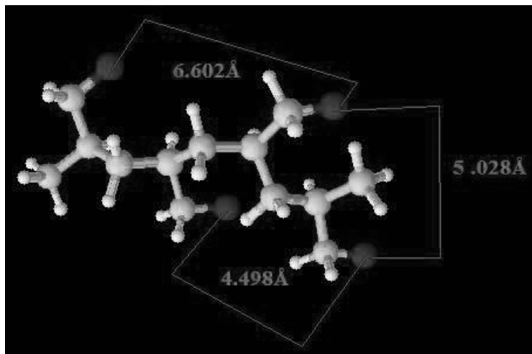


图 6 质子化的 PAH 部分空间构型

Fig. 6 Particle space configuration of protonated PAH

表 1 碳酸铈晶体晶面参数表

Tab. 1 Crystal surface parameters of cerium carbonate

晶面	晶面间距 /nm	晶面电性质	相邻 Ce^{3+} 的距离 /nm
(0 4 0)	0.421 1	Imbalanced ^d	—
(2 2 0)	0.412 5	Neutral ^b	0.449 9; 1.942 7
(0 2 2)	0.394 3	Alternate ^c	0.949 5; 1.915 6
(0 4 1)	0.383 4	Neutral	0.950 4; 3.956 0
(2 0 2)	0.325 5	Neutral	1.304 0; 1.694 0
(2 4 0)	0.315 8	Alternate	1.304 0; 1.915 6
(2 2 2)	0.302 8	Alternate	1.304 0; 1.915 6
(1 5 1)	0.300 0	Neutral	3.697 0; 1.304 6
(1 0 3)	0.284 5	Neutral	2.988 0; 1.694 3
(1 6 0)	0.270 9	Neutral	0.449 9; 5.948 8
(0 6 1)	0.269 1	Neutral	9.623 5; 0.950 4
(2 4 2)	0.257 1	Neutral	1.304 0; 2.138 4
(3 4 0)	0.253 2	Alternate	0.449 9; 6.347 3

a: 从碳酸铈标准 XRD 图谱中摘录的晶面间距数据; b: 正负电荷中心在同一层面,且保持电中性; c: 正负电荷间隔一定的间距交替出现; d: 正负电荷中心不在同一层面,也没有周期间距。

从表 1 中可以看到,(220)(160)和(340)晶面具备铵根基团间距与 Ce^{3+} 离子间距相匹配这一条件。图 6 给出了离子化后的 PAH 的铵根基团的部分空间构型。在各种铵根基团的空间间距中,间距为 0.449 8 nm 的铵根离子对满足匹配条件,这种空间间距的铵根离子对可与间距为 0.449 9 nm 的 Ce^{3+} 离子相匹配,根据表 1 中的数据,离子化的铵根离子对可以同时吸附到碳酸铈的(220)(160)(340)晶面上,PAH 的吸附量决定了这 2 个晶面的生长速率。(220)和(160)晶面为电中性面,具有相对低的晶面能,而(340)晶面带电,是不平衡晶面,晶面能相对较高,而较高的晶面能通常伴随着高的晶面生长速率,从而弱化了 PAH 对这类晶面的调控作用。除了(220)和(160),从表 1 中还可看出(202)和(242)晶面也为电中性面,相邻 Ce^{3+} 离子空间间距最短为 1.304 nm,恰好接近 0.449 8 nm 的 3 倍,由于 PAH 是长链聚合物,2 个铵根基团的距离很可能和这类晶面相匹配,虽然几率不如(220)和(160)晶面大,但也会影响 PAH 对碳酸铈的形貌调控。

图 7 为(220)和(160)晶面的原子分布图,由此可以判断 PAH 对(220)和(160)晶面的识别作用强弱。由于(220)晶面的 Ce^{3+} 密度大于(160)晶面,所以吸附(220)晶面的铵根基团较多,(220)晶面的晶面能小于(160)晶面,所以(220)晶面的生长速度最慢,成为碳酸铈晶体的最大晶面。因此,在六棱片状碳酸铈的各个晶面中,最大晶面为(220)面,侧面为(160)面,两端面为(202)和(242)面,如图 8 所示。

经典成核理论认为:晶体的多面体外形是在适当的过饱和度条件下按逐层生长的机理形成的,多面体不同晶面的生长速率正比于表面到多面体中心的距离,晶体的形貌是晶体的不同晶面相互竞争的结果。我们定义晶面之间的相对生长速率如下:

$$d_{(202)} = d_{(242)} = 8.02, d_{(220)} = 0.36, d_{(160)} = 2.48 \text{ (根据图 2(c)激光图得到)}.$$

$$R_1 = d_{(220)} / d_{(202)}, R_2 = d_{(220)} / d_{(160)}, R_3 = d_{(160)} / d_{(202)}. \quad (1)$$

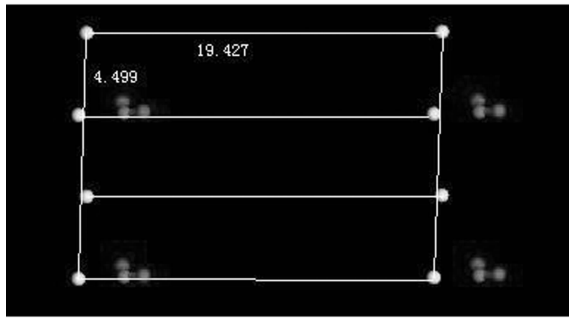
式中: $d_{(202)}$ 为(202)晶面到晶体中心的距离; $d_{(220)}$ 为(220)晶面到晶体中心的距离; $d_{(160)}$ 为(160)晶面到晶体中心的距离。

$$\text{A) } R_1 = \frac{0.36}{8.02} = 0.045, R_2 = \frac{0.36}{2.48} = 0.145.$$

(220)晶面的生长速率最慢,晶体为片状。

$$\text{B) } R_1 = \frac{0.36}{8.02} = 0.045, R_3 = \frac{2.48}{8.02} = 0.309.$$

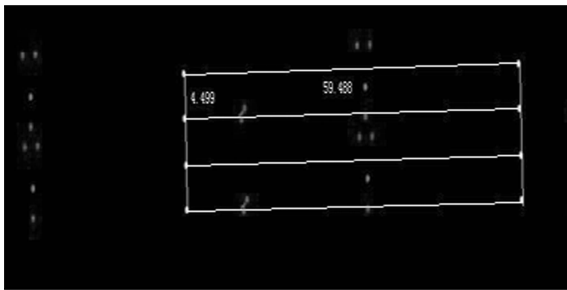
(202)晶面和(160)晶面生长速率接近,晶体一个面为六边形。



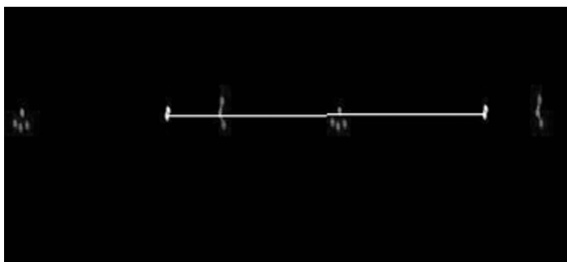
(a) (220)晶面正面



(b) (220)晶面侧面



(c) (160)晶面正面



(d) (160)晶面侧面

图7 用“Material Studio”模拟的碳酸铈晶体电中性晶面图

Fig. 7 Simulated neutral-charged crystal planes of cerium carbonate by “Materials Studio”

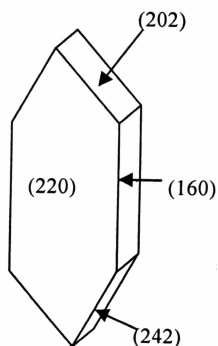


图8 六棱片状碳酸铈的晶面示意图

Fig. 8 Diagrammatic sketch of the hexagonal flake cerium carbonate

C) $R_1 > 0.045$, $R_3 = \frac{2.48}{8.02} = 0.309$. B)中形成的晶体会沿C-轴拉长.

D) $R_2 = 0.145$, $R_3 = 0.309$. (220)晶面的生长速率低于(202)晶面生长速率,(220)晶面逐渐暴露出来.

E) $R_2 > 0.145$, $R_3 = 0.309$. D)中形成的晶体会沿C-轴拉长.

F) $R_2 > 0.145$, $R_1 > 0.045$, $R_3 = 1$. 晶体沿(220)晶面拉长. 当 $0.309 < R_3 < 1$ 时,(202)晶面趋向于消失. 当 $R_3 > 1$ 时,(160)晶面趋向于消失. R_3 的大小取决于(202)晶面和(160)晶面消失的速度. R_3 的数值越偏离1,对应晶面消失的速率越快.

以上讨论了PAH作用下碳酸铈不同晶面的生长速率,由于PAH与碳酸铈(220)晶面的静电吸附作用最强,导致(220)晶面生长速率最慢,最终暴露在碳酸铈晶体表面. 碳酸铈晶体的(160)(202)(242)晶面的生长速率比较接近,共同促进了晶体的平面生长,使得碳酸铈晶体形貌为六棱片状. 通常晶体最初形成的晶核,包含了各种不同的晶体取向,但是由于晶体表面的电性、原子分布和吸附的有机物的量不同,导致了不同晶面的生长速率有很大差异,从而导致了晶体的择优生长和特殊形貌.

4 结论

通过对PAH作用下特殊形貌的碳酸铈的研究,证明了PAH作为模板剂能够有效调控碳酸铈晶体的形貌. 从不同反应时间得到的碳酸铈的激光图谱中,发现碳酸铈的形貌由棒状转化成了六棱片状. 结合XRD图谱分析,结晶产物为 $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. 红外分析表明,PAH与 Ce^{3+} 形成了 π -烯丙基络合物,诱导了碳酸铈晶核的形成,铵根基团与 Ce^{3+} 形成了 $\text{Ce}-\text{N}$ 键,促进了晶核的取向生长. 通过“Material Studio”和“ChemSketch”软件分别对碳酸铈晶面和PAH空间构型进行模拟,筛选出了与PAH作用最强的4组晶面,分别为(220)(160)(202)和(242)晶面. PAH与碳酸铈晶体表面的 Ce^{3+} 存在静电相互作用,这种静电作用降低了晶体的表面能,促进了碳酸铈晶体向六棱片状转化. PAH吸附在碳酸铈晶体表面,占据了 CO_3^{2-} 与 Ce^{3+} 的结合位点,降低了晶面的生长速率,由于不同晶面的电性和原子分布不同,导致PAH与各个晶面的作用强弱也不一样. 最终在PAH的静电吸

附作用下,碳酸铈晶体的形貌发生转化,形成了六棱片状的碳酸铈晶体。

参考文献

- [1] ZHANG Z L, BARNELL S A. Operation of Ce-electrolyte solid oxide fuel cells on iso-octane-air fuel mixtures[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 422-429.
- [2] 黄新玉, 李丽华, 张金生, 等. 纳米二氧化铈的制备及应用研究进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(9):1701-1704.
HUANG Xin-yu, LI Li-hua, ZHANG Jin-sheng, *et al.* Research progress on the preparation and application of nano cerium oxide [J]. *Applied Chemical Industry*, 2014, 43(9): 1701-1704. (In Chinese)
- [3] 陈志刚, 陈建清, 陈杨. 二氧化铈前驱体煅烧过程中的遗传性质研究[J]. *江苏大学学报*, 2004, 25(6):536-539.
CHEN Zhi-gang, CHEN Jian-qing, CHEN Yang. Study on the genetic properties of two cerium oxide precursor in the process of calcination [J]. *Journal of Jiangsu University*, 2004, 25(6): 536-539. (In Chinese)
- [4] 冯庆玲, 侯文涛. 碳酸钙生物矿化的体外研究进展[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2006, 46(12): 2019-2023.
FENG Qing-ling, HOU Wen-tao. Review of the function of calcium carbonate in biomineralization in vitro[J]. *Journal of Tsinghua University: Science and Technology*, 2006, 46(12): 2019-2023. (In Chinese)
- [5] WANG C Y. Control the polymorphism and morphology of calcium carbonate precipitation from a calcium acetate and urea solution[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(16): 2377-2380.
- [6] CHEN Zhi-ying, LI Cai-fen, YANG Qian-qian. Transformation of novel morphologies and polymorphs of CaCO₃ crystals induced by the anionic surfactant SDS[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 123(2):534-539.
- [7] PENN R L, BANFIELD J F. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: insights from titania [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1999, 63(10):1549-1557.
- [8] 张卓娜. 碳酸钙的仿生矿化[D]. 杭州: 浙江大学化学系, 2012:1-56.
ZHANG Zhuo-na. Biomimetic mineralization of calcium carbonate [D]. Hangzhou: Department of Chemistry, Zhejiang University, 2012:1-56. (In Chinese)
- [9] 张曙光, 石文艳, 雷武. 水溶性聚合物与方解石晶体相互作用的 MD 模拟[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(11):1198-1204.
ZHANG Shu-guang, SHI Wen-yan, LEI Wu. MD simulation of the interaction between water soluble polymers and calcite crystals[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 2005, 21(11): 1198-1204. (In Chinese)
- [10] 刘升卫. 高分子引导下无机材料形貌调控[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2005:1-59.
LIU Sheng-wei. Morphology control of inorganic materials under the guidance of polymer [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2005:1-59. (In Chinese)
- [11] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010:332-334.
WENG Shi-fu. Fourier transforms infrared spectroscopy analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 332-334. (In Chinese)
- [12] 柳松, 马荣骏. 水合稀土碳酸盐的红外光谱[J]. *化学技术与工程*, 2007, 7(7):1430-1433.
LIU Song, MA Rong-jun. Infrared spectra of hydrated rare earth carbonates [J]. *Chemical Technology and Engineering*, 2007, 7(7): 1430-1433. (In Chinese)
- [13] BARZ M, GÖTZE S, LOGES N, *et al.* Well-defined carbohydrate-based polymers in calcium carbonate crystallization; influence of stereochemistry in the polymer side chain on polymorphism and morphology[J]. *European Polymer Journal*, 2015, 69:628-635.
- [14] URBIN S A, PINTAUER T, WHITE P, *et al.* Synthesis, characterization, and reactivity of (π -allyl) palladium (II) wrap-around complexes with 1,3-dienes[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 369: 150-158.
- [15] CHO C W, SON J H, AHN K H. Studies on the structure and equilibration of (π -allyl) palladium complexes of phosphino(oxazoliny) ferrocene ligands[J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2006, 17(15):2240-2246.
- [16] 胡艳宏, 张遥, 李梅, 等. 聚烯丙基氯化铵调控合成碳酸铈粒子的作用机理探讨[J]. *稀土*, 2015, 36(2): 9-14.
HU Yan-hong, ZHANG Yao, LI Mei, *et al.* Mechanism of polyallyl ammonium chloride controlled synthesis of cerium carbonate particles of rare earth [J]. *Chinese Rare Earths*, 2015, 36(2): 9-14. (In Chinese)
- [17] MANN S. Biomineralization principles and concepts in bioinorganic materials chemistry [M]. New York: Oxford Press, 2001:56.
- [18] 郭华. 有机分子诱导下无机盐形貌的合成[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2006:1-42.
GUO Hua. Synthesis of inorganic salt morphology under the induction of organic molecules[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2006:1-42. (In Chinese)