

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ ДВУСТРУЙНЫМ ХИМИЧЕСКИМ ОСАЖДЕНИЕМ

© А. В. Сафронихин, Г. В. Лисичкин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: safronikhin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 октября 2022 г.
После доработки 24 октября 2022 г.
Принята к публикации 24 октября 2022 г.

Наночастицы фторида кальция синтезированы методом двуструйного химического осаждения. Изучено влияние условий синтеза [природа растворителя (вода, спирты, ацетон, ацетонитрил), температура (20–95°C), присутствие цитрата натрия] на морфологию и размер образующихся частиц CaF₂. Показано, что, варьируя указанные факторы, можно получать неагрегированные округлые или кубические наночастицы со средним размером от 9 до 180 нм. Присутствие цитрата натрия в реакционной системе приводит к химическому модифицированию CaF₂ и образованию на его поверхности плотного слоя цитрат-ионов, который способствует формированию устойчивых водных дисперсий CaF₂. Высказано предположение о структуре слоя цитратных комплексов на поверхности частиц.

Ключевые слова: фторид кальция; наночастицы; двуструйный метод синтеза; стабилизация; модифицирование поверхности

DOI: 10.31857/S004446182207012X; EDN: DNNAKY

Наночастицы CaF₂ используют как компонент защитных композитных покрытий. Они могут улучшать антикоррозионные свойства и увеличивать биосовместимость сплавов [1], позволяют изменять кристаллизационные и механические свойства оптических керамик [2], а также улучшать их трибологические характеристики [3, 4]. Введение CaF₂ в смазки приводит к уменьшению трения и росту износостойкости трущихся деталей [5], а его добавление в полимерные композиты может увеличивать теплопроводность этих композитов [6] и ускорять их кристаллизацию, при этом эффект зависит от размера частиц CaF₂ [7]. В некоторых случаях большое значение имеет не только размер, но и структурные характеристики частиц.

Среди методов синтеза наночастиц путем химического осаждения особое место занимает так называемый двуструйный метод. Он заключается в одновременном добавлении растворов реагентов микродозами в большой объем растворителя [8] и является способом получения монодисперсных частиц. В немногочисленных опубликованных работах этот

метод был использован для синтеза оксидов и гидроксидов металлов, а также солей, в том числе CaCO₃ [9]. Продемонстрирован удачный опыт применения двуструйного метода в сочетании с химическим модифицированием поверхности формирующихся частиц *in situ* для получения устойчивых дисперсий фторидов редкоземельных элементов с концентрацией фторидов несколько граммов в литре [10, 11].

Цель работы — установление возможности применения метода двуструйного химического осаждения для получения наночастиц CaF₂.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реагенты: NaF (99%, ООО «АО Реахим»), Ca(NO₃)₂·4H₂O (98%, Panreac), дигидрат цитрата натрия (≥99%, Sigma-Aldrich, W302600), CuSO₄·5H₂O (≥98%, ACS reagent), метанол (х.ч., ООО «ИРЕА 2000»), этанол (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), изопропанол (х.ч., ООО «Химкомплект»), ацетон (х.ч., ООО «ЭКРОС ТД»), ацетонитрил (ч.д.а., АО «Экос-1»). Значения pH в

системах варьировали с помощью водных растворов HNO_3 (х.ч., ЗАО «ВЕКТОН») или NaOH (х.ч., АО «Экос-1»).

Частицы CaF_2 получали методом двуструйного химического осаждения, который был ранее применен для получения наночастиц LaF_3 [12], варьируя условия (температуру — от 20 до 95°C и растворитель). Растворы реагентов готовили растворением 2 ммоль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды и 4 ммоль NaF в 5 мл воды. Полученные растворы одновременно добавляли порциями по 50 мкл к 100 мл растворителя [вода, метанол, этанол, изопропанол, ацетонитрил, ацетон или 10^{-3} М водный раствор цитрата натрия (Na_3Citr)] при определенной температуре (20, 45, 70 или 95°C) и постоянном перемешивании. По окончании добавления реагентов смесь охлаждали до комнатной температуры, продолжая перемешивание системы. Продукт выделяли с помощью центрифуги (TG16WS, Xiangyi Instrument), скорость вращения 10 000 об·мин⁻¹, время центрифугирования 10 мин. Осадок трижды промывали метанолом, каждый раз используя центрифугу для извлечения частиц.

Фазовый анализ синтезированных порошков проводили методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М [НПО «Буревестник», CuK_α ($\lambda = 0.15406$ нм)]. Средние размеры кристаллитов $d_{\text{рФА}}$ рассчитывали по уравнению Шеррера

$$d_{\text{рФА}} = K\lambda/(\beta\cos\theta), \quad (1)$$

где K — постоянная Шеррера ($K = 0.89$), λ — длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 0.15406$ нм), β — ширина рефлекса на его полувысоте, θ — угол дифракции.

Расчеты проводили по наиболее интенсивному рефлексу, соответствующему грани (220). Параметры кристаллической решетки определяли исходя из кубической структуры CaF_2 :

$$d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad (2)$$

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (3)$$

$$V_{\text{яч}} = a^3, \quad (4)$$

где d_{hkl} — межплоскостное расстояние; h , k и l — кристаллографические индексы (индексы Миллера); a — размер элементарной ячейки; $V_{\text{яч}}$ — объем элементарной ячейки.

Исследование морфологии и размеров частиц проводили с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии на электронном микроскопе

JEOL JEM-1011 с рабочим ускоряющим напряжением 100 кВ. Для каждого образца обрабатывались данные по 600–1000 частицам. Распределения по размерам наночастиц CaF_2 в водных золях получали с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd.) с интегрированным He–Ne лазером с мощностью 4 мВ и длиной волны 633 нм.

Удельную поверхность ($S_{\text{уд}}$, м²·г⁻¹) выделенных порошков CaF_2 определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по низкотемпературной сорбции азота на анализаторе сорбции газов Gemini VII (Micromeritics). Эксперименты по сорбции азота предваряла термическая обработка исследуемых порошков при 120°C в вакууме.

ИК-спектры сухих порошков в таблетках КВг регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с рабочим диапазоном 4000–400 см⁻¹. Для каждого образца регистрировали 64 скана с разрешением 2 см⁻¹.

Элементный анализ образцов, синтезированных в присутствии цитрата натрия, проводили на анализаторе CHN-2400 (Perkin Elmer) методом фронтальной хроматографии. Из данных элементного анализа рассчитывали плотность прививки ρ (молекул/нм²) цитрат-иона на поверхности CaF_2 :

$$\rho = 10^{-18}nN_A/(mS_{\text{уд}}), \quad (5)$$

где n — количество модификатора (моль), N_A — постоянная Авогадро (моль⁻¹), m — масса CaF_2 (г), $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность CaF_2 (м²·г⁻¹).

Обсуждение результатов

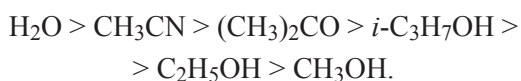
Рентгеновские дифрактограммы порошков, синтезированных при 20°C в разных растворителях (рис. 1), имеют одинаковый профиль и содержат рефлексы, соответствующие граням (111), (220) и (311) CaF_2 с кубической структурой, пространственная группа Fm_3m (JCPDS стандарт № 35-0816). Параметры кристаллической решетки синтезированных образцов соответствуют литературным данным для кубической фазы CaF_2 (табл. 1).

Варьирование температуры синтеза от 20 до 95°C не влияет на средний размер областей когерентного рассеяния (размеров кристаллитов) CaF_2 $d_{\text{рФА}}$ (табл. 1). При замене водной среды на органическую уменьшается средний размер кристаллита $d_{\text{рФА}}$, в случае метанола — практически вдвое. Наблюдается следующая тенденция уменьшения величины $d_{\text{рФА}}$ (при одной температуре синтеза) в ряду растворителей:

Таблица 1

Параметры кристаллических решеток синтезированных образцов CaF_2 , средние размеры областей когерентного рассеяния (кристаллитов) $d_{\text{РФА}}$ и средние размеры частиц $d_{\text{ПЭМ}}$

Условия синтеза образца		Параметры решетки		Средний размер областей когерентного рассеяния $d_{\text{РФА}}$, нм	Средний размер частиц $d_{\text{ПЭМ}}$, нм (по данным просвечивающей электронной микроскопии)
температура синтеза, °С	растворитель	a , Å	$V_{\text{яч}}$, Å ³		
20	H ₂ O	5.457	162.5	38	125
45	H ₂ O	5.448	161.7	41	85
70	H ₂ O	5.457	162.5	42	105
95	H ₂ O	5.457	162.5	44	180
20	H ₂ O + цитрат натрия	5.466	163.3	6	9
20	CH ₃ OH	5.452	162.1	21	35
20	C ₂ H ₅ OH	5.457	162.5	25	50
20	<i>i</i> -C ₃ H ₇ OH	5.461	162.9	27	40
20	CH ₃ CN	5.457	162.5	36	65
20	(CH ₃) ₂ CO	5.448	161.7	30	45
CaF ₂ , кубическая структура [13]		5.461	162.81		



Эта зависимость коррелирует с устойчивостью синтезированных коллоидных растворов CaF_2 к коагуляции.

Образцы CaF_2 , синтезированные в воде при температуре от 20 до 95°C, состоят из отдельных однотипных частиц кубической формы (рис. 2). Температура синтеза практически не влияет на форму частиц, хотя в образце, полученном в воде при 20°C, содержатся также округлые частицы и частицы с нечетко выраженной кубической формой. Отсутствие таких частиц в продуктах синтеза при 40–95°C может быть

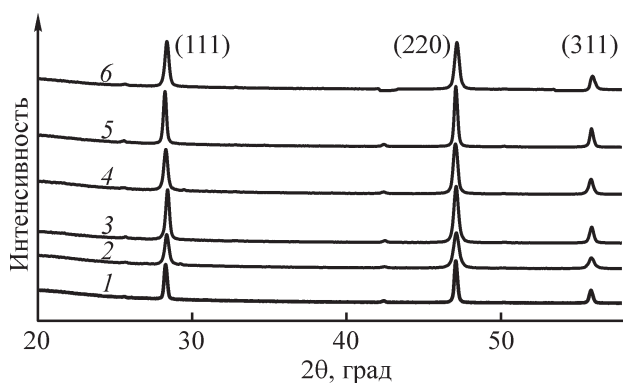


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов CaF_2 , синтезированных двуструйным методом при 20°C в воде (1), метаноле (2), этаноле (3), изопропанол (4), ацетонитриле (5), ацетоне (6).

следствием ускорения процессов старения осадка с увеличением температуры синтеза, приводящих к формированию более совершенных частиц.* Средние размеры частиц $d_{\text{ПЭМ}}$ зависят от температуры синтеза: наблюдается увеличение $d_{\text{ПЭМ}}$ от 85 до 180 нм при изменении температуры реакции от 40 до 95°C. Эти величины в 2–4.5 раза больше, чем соответствующие величины среднего размера областей когерентного рассеяния $d_{\text{РФА}}$ (табл. 1), что может быть вызвано неидеальностью кристаллических структур частиц (частица имеет кристаллическое ядро и разупорядоченный поверхностный слой); агрегированием и срастанием первичных кристаллитов с сохранением кристаллических областей в границах первичных кристаллитов и (или) гидролизом на поверхности частиц.

В органических растворителях при 20°C образуются частицы округлой формы (рис. 2). Одинаковая морфология частиц, формирующихся в таких средах, и не такое большое различие величин $d_{\text{ПЭМ}}$ и $d_{\text{РФА}}$ (по сравнению с CaF_2 , синтезированным в воде) могут быть объяснены тем, что в неводных системах не протекают процессы гидролиза и рекристаллизации частиц (ввиду крайне малой растворимости CaF_2 в органических жидкостях).

Повышение температуры синтеза приводит к существенным изменениям в морфологии частиц. Так, при проведении реакции в изопропанол при 45 и 70°C формируются частицы кубической фор-

* Лайтинен Г. А., Харрис В. Е. Химический анализ. М.: Химия, 1979. С. 171–175.

мы (Дополнительные материалы, рис. 1), фазовый состав которых соответствует кубической структуре CaF_2 (Дополнительные материалы, рис. 2). При этом с ростом температуры увеличивается правильность кубической формы частиц и их средний размер, что, очевидно, вызвано увеличением скоростей переноса ионов, кристаллизации и оствальдовской перекристаллизации с ростом температуры. Кроме того, обнаружено, что с ростом температуры и формированием

граней кристалла может происходить ориентированное агрегирование частиц по определенным граням и срастание первичных частиц с образованием сложных структур.

В целом можно заключить, что двуструйный метод синтеза наночастиц CaF_2 имеет преимущества перед обычным методом осаждения из раствора, так как он позволяет получать неагрегированные отдельные наночастицы, в то время как при обычном осаждении из

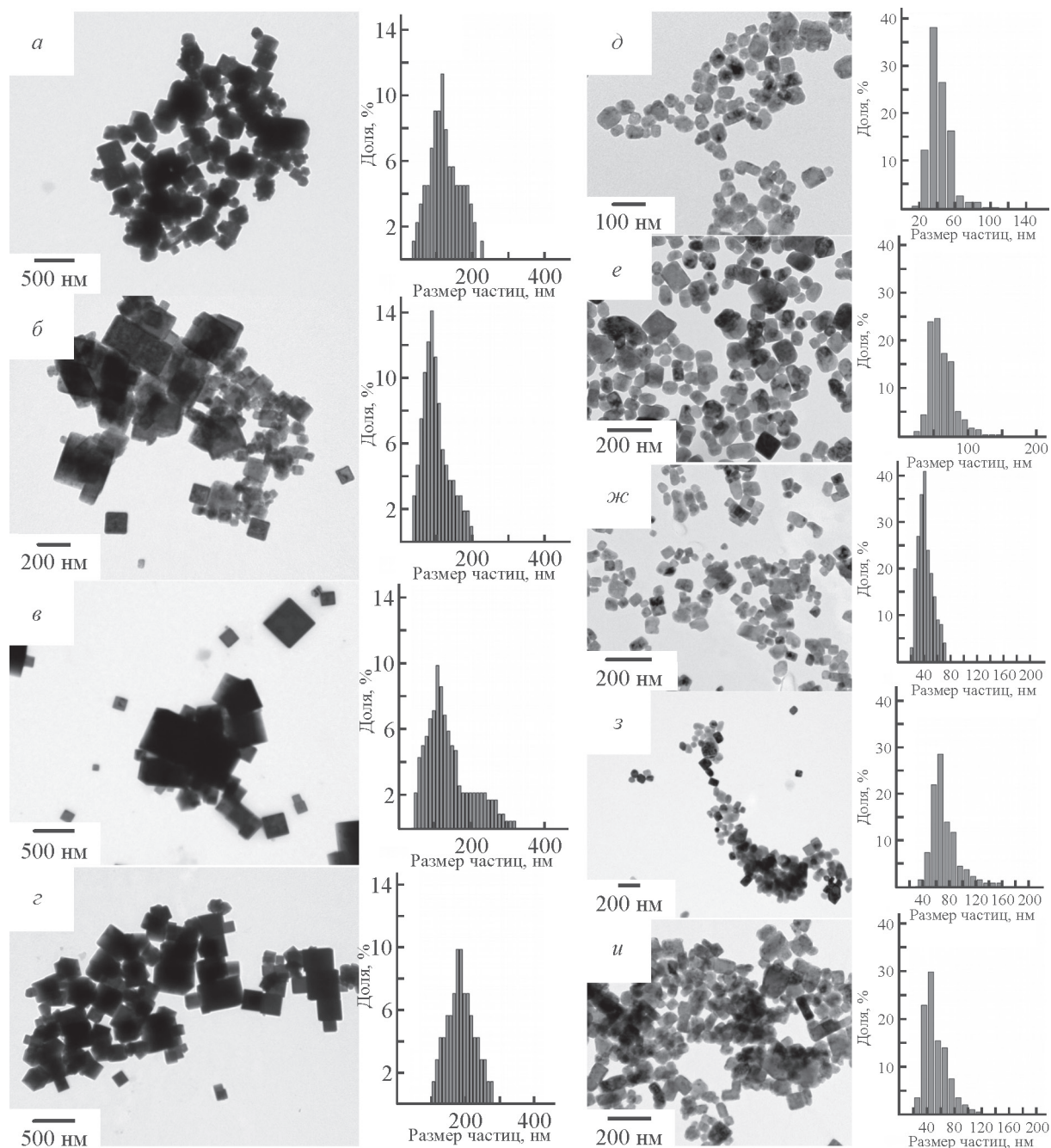


Рис. 2. Изображения и распределения по размерам частиц CaF_2 , полученных двуструйным методом в воде при 20 (а), 45 (б), 70 (в), 95°C (г), в метаноле при 20°C (д), этаноле при 20°C (е), изопропанолe при 20°C (ж), ацетонитриле при 20°C (з), ацетоне при 20°C (и).

растворов формируются разнородные агрегаты CaF_2 как в водных растворах [14], так и в органических средах [15].

Влияние модификатора поверхности на морфологию и размер частиц CaF_2 , образующихся в ходе синтеза методом двуструйного химического осаждения в воде, было исследовано на примере цитрат-иона. Выявлено, что в системах, полученных при 70 и 95°C, в течение двух дней продукт выпадает в осадок, в то время как системы, сформированные при 20 и 45°C, устойчивы на протяжении как минимум нескольких месяцев. Методом динамического светорассеяния показано, что в этих системах распределения частиц по размерам одномодальные и узкие, средние размеры частиц в образцах, полученных при 20 и 45°C, составляют 9 и 12 нм соответственно (рис. 3).

Таким образом, цитрат-ионы оказывают значительное влияние на размеры образующихся частиц и устойчивость растворов этих частиц. Данные рентгенофазового анализа для порошков, полученных в присутствии цитрата натрия (Na_3Cit), свидетельствуют о формировании кубической фазы CaF_2 во всем интервале температур 20–95°C (Дополнительные материалы, рис. 3). Средний размер кристаллитов CaF_2 , синтезированного при 20°C, составляет 6 нм (табл. 1). Вхождение цитрат-ионов в состав наночастиц доказано фактом наличия в ИК-спектрах образцов, полученных в присутствии Na_3Cit , ряда полос поглощения, которые отсутствуют в ИК-спектре CaF_2 , синтезированного без Na_3Cit (Дополнительные материалы, рис. 4). Полосы при 1596, 1412 и 1080 cm^{-1} могут быть отнесены к асимметричным и симметричным валентным колебаниям карбоксильной группы COO^- и валентным колебаниям α -гидрокси группы $\text{C}-\text{OH}$ соответственно [10, 11]. Присутствие цитрат-ионов в образце CaF_2 после нескольких его промывок водой может свидетельствовать о том, что взаимодействие этих ионов с поверхностью частиц CaF_2 имеет химическую природу, т. е. образуются комплексы цитрат-ионов с ионами кальция на поверхности частиц.

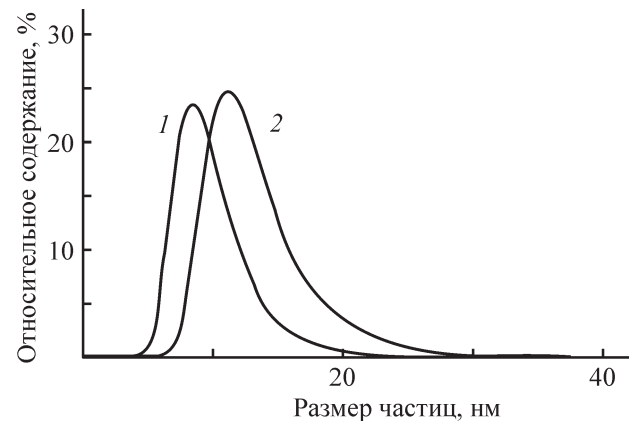
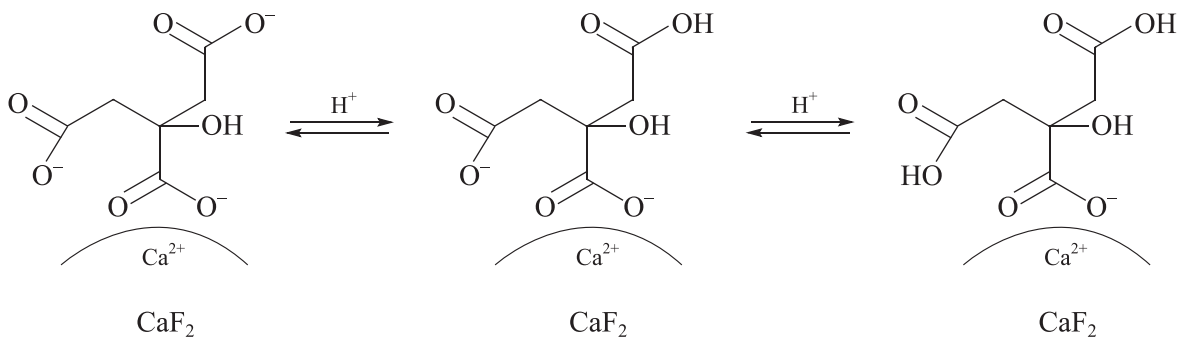
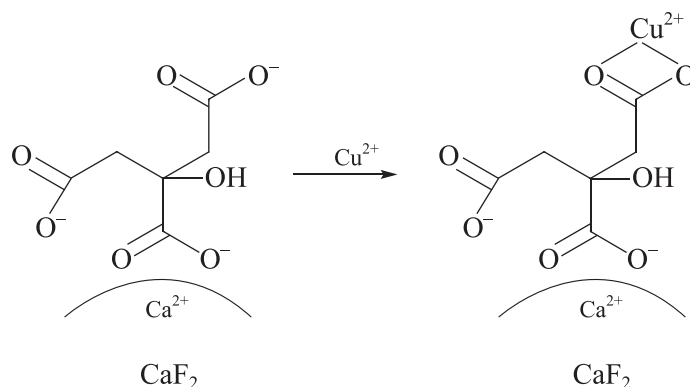


Рис. 3. Распределения частиц CaF_2 по размерам в образцах, полученных двуструйным методом в воде в присутствии цитрата натрия при 20 (1) и 45°C (2).

Наличием на поверхности частиц CaF_2 цитрат-ионов можно объяснить выявленный характер поведения коллоидных систем, полученных при 20 и 45°C в воде в присутствии Na_3Cit , при варьировании pH. При подкислении систем до pH 3 происходит их помутнение, а при pH 2.8 из них выпадает осадок. Если же затем повышать значение pH, то осадок переходит в раствор, и система приобретает исходное состояние. Эти процессы коагуляции и диспергирования многократно обратимы. Сопоставляя такое поведение коллоидных систем с распределительной диаграммой лимонной кислоты (Дополнительные материалы, рис. 5), можно заключить, что только одна карбоксильная группа цитрат-иона взаимодействует с поверхностью частицы CaF_2 , две другие карбоксильные группы, будучи не связанными с поверхностью, в нейтральной и щелочной средах находятся в депротонированном состоянии и являются отрицательно заряженными, обеспечивая устойчивость наночастиц в растворе. В кислой среде при достижении определенного значения pH происходит протонирование всех свободных карбоксильных групп, частицы теряют заряд и коагулируют:



Обратимость процессов коагуляции–диспергирования указывает на то, что цитрат-ионы достаточно прочно связаны с частицами CaF_2 . Это говорит о химическом модифицировании поверхности этих частиц, которое протекает в ходе формирования частиц (*in situ*). При этом наиболее вероятно, что взаимодействие цитрат-иона с поверхностью частицы происходит через карбоксильную группу при углероде, связанном с гидроксильной группой. Именно эта карбоксильная группа депротонируется первой [16],



Эти биметаллические гетерогенные комплексы достаточно прочные, так как при многократной промывке образцов со связанными Cu^{2+} они не теряют окраски, и перехода Cu^{2+} ионов в раствор не наблюдается.

Продукты, полученные в присутствии Na_3Cit , состоят из прочных агрегатов первичных частиц (Дополнительные материалы, рис. 6). С ростом температуры синтеза от 20 до 95°C наблюдается переход от округлых агрегатов размерами 40–150 нм к бесформенным более крупным вторичным структурам. Возможно, агрегирование в данном случае вызвано взаимодействием свободных карбоксильных групп цитрат-ионов, закрепленных на поверхности одной частицы, с поверхностью других частиц. В этом случае цитрат-ионы выполняют функцию сшивающего агента, соединяющего первичные частицы CaF_2 . Можно заключить, что при 20–45°C в нейтральной среде процесс сшивки частиц CaF_2 не происходит.

Обнаружено, что под воздействием ультразвука агрегаты CaF_2 , полученные в присутствии Na_3Cit , могут быть разбиты на первичные частицы (Дополнительные материалы, рис. 7), которые имеют узкое распределение (3–15 нм) и средний размер 9 нм. Найденная величина среднего размера $d_{\text{ПЭМ}}$ хорошо согласуется с величинами среднего размера, полученными из данных рентгенофазового анализа и динамического светорассеяния.

При уменьшении температуры реакции в воде от 95 до 20°C величина $S_{\text{уд}}$ увеличивается от 115 до

и, как правило, именно она участвует в образовании комплексов с металлами [17].

Еще одним доказательством закрепления цитрат-ионов на поверхности CaF_2 является окрашивание образца в синий цвет при его взаимодействии с раствором CuSO_4 . Это, очевидно, вызвано образованием гетерогенного комплекса цитрат-иона, закрепленного на поверхности, с ионами меди и подтверждает, что не все карбоксильные группы цитрат-иона связаны с поверхностью частицы:

137 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Эта зависимость выглядит закономерной, так как при более высокой температуре формируется менее дефектная структура поверхности частиц.

Результаты элементного анализа полученного при 20°C в воде в присутствии Na_3Cit образца (содержание С 6.32 мас%) также подтверждают модифицирование поверхности частиц CaF_2 . Эти результаты в совокупности с полученной величиной удельной поверхности ($S_{\text{уд}} = 137 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) свидетельствуют о формировании на поверхности частиц плотного монослоя цитрат-ионов с плотностью прививки $\rho = 3.9$ молекул/ нм^2 , поскольку рассчитанная из экспериментальных данных величина поверхности, приходящаяся на один связанный с этой поверхностью цитрат-ион (0.26 нм^2), близка к величине размера адсорбированного цитрат-иона (0.28 нм^2 [17]). Не связанные с поверхностью частиц CaF_2 депротонированные карбоксильные группы цитрат-ионов в хемосорбированном слое отрицательно заряжены, это обеспечивает устойчивое диспергированное состояние наночастиц CaF_2 в воде и позволяет достичь концентрации CaF_2 в водном растворе 1.42 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$, что примерно в 100 раз превышает истинную растворимость CaF_2 в воде (0.016 $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ при 18°C [18]).

Выводы

Двуструйный метод синтеза может эффективно применяться для получения наночастиц CaF_2 с узким

распределением по размерам, определенными формой и средним размером, что выгодно отличает данный подход к синтезу наночастиц от стандартного метода осаждения из раствора. Размером и морфологией образующихся частиц можно управлять посредством варьирования растворителя, температуры синтеза и модифицирования поверхности. С ростом температуры синтеза от 20 до 95°C происходит увеличение среднего размера формирующихся наночастиц CaF₂ и появление у них кубического габитуса. Замена водной среды на органическую позволяет получать частицы с меньшим примерно в 2 раза средним размером и избегать их агрегирования. Модифицирование частиц CaF₂ цитратом натрия в ходе их синтеза приводит к формированию на поверхности этих частиц плотного слоя хемосорбированных цитрат-ионов, который предотвращает агрегирование частиц и их седиментацию. Для таких поверхностно-модифицированных наночастиц CaF₂ характерен многократно обратимый процесс коагуляции–диспергирования при варьировании значений pH раствора, что может быть использовано для выделения этих частиц. Полученные сведения имеют важное прикладное значение, так как позволяют выбирать необходимые условия синтеза для получения наночастиц CaF₂ определенной формы и размеров в зависимости от требований, выдвигаемых конкретными применениями данных наночастиц.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания, тема № 121031300092-6.

Конфликт интересов

А. В. Сафронихин заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Г. В. Лисичкин является членом редколлегии Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Сафронихин Анатолий Викторович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1741-9142>

Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

Список литературы

- [1] Li B., Chen Y., Huang W., Yang W., Yin X., Liu Y. In vitro degradation, cytocompatibility and hemolysis tests of CaF₂ doped TiO₂–SiO₂ composite coating on AZ31 alloy // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 382. P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.141>
- [2] Feng D., Zhu Y., Li F., Li Z. Influence investigation of CaF₂ on the LAS based glass-ceramics and the glass-ceramic/diamond composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. N 10. P. 2579–2585. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.03.020>
- [3] Wu G., Xu C., Xiao G., Yi M., Chen Z. Structure design of Al₂O₃/TiC/CaF₂ multicomponent gradient self-lubricating ceramic composite and its tribological behaviors // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 5. P. 5550–5563. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.199>
- [4] Kong L., Bi Q., Niu M., Zhu S., Yang J., Liu W. High-temperature tribological behavior of ZrO₂–MoS₂–CaF₂ self-lubricating composites // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. N 1. P. 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.08.003>
- [5] Wang L., Wang B., Wang X., Liu W. Tribological investigation of CaF₂ nanocrystals as grease additives // *Tribol. Int.* 2007. V. 40. N 7. P. 1179–1185. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2006.12.003>
- [6] Schneider R., Lüthi S. R., Albrecht K., Brülisauer M., Bernard A., Geiger T. Transparent silicone calcium fluoride nanocomposite with improved thermal conductivity // *Macromol. Mater. Eng.* 2015. V. 300. N 1. P. 80–85. <https://doi.org/10.1002/mame.201400172>
- [7] Sánchez-Leija R. J., Riba-Moliner M., Cayuela-Marín D., Domínguez-Espinós O., Sánchez-Loredo M. G. Surface effect of two different calcium fluoride fillers on the non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) // *J. Macromol. Sci. Part B: Physics.* 2014. V. 53. N 2. P. 173–190. <https://doi.org/10.1080/00222348.2013.810046>
- [8] Stavek J., Sipek M., Hirasawa I., Toyokura K. Controlled double-jet precipitation of sparingly soluble salts. A method for the preparation of high added value materials // *Chem. Mater.* 1992. V. 4. N 3. P. 545–555. <https://doi.org/10.1021/cm00021a012>
- [9] Costa L. M. M., Olyveira G. M., Salomão R. Precipitated calcium carbonate nano-microparticles: Applications in drug delivery // *Adv. Tissue Eng. Regen. Med. Open Access.* 2017. V. 3. N 2. P. 336–340. <https://doi.org/10.15406/atroat.2017.03.00059>
- [10] Сафронихин А. В., Эрлих Г. В., Лисичкин Г. В. Синтез и модифицирование поверхности нанокристаллов фторида лантана // *ЖОХ.* 2011. Т. 81. № 2. С. 177–181 [Safronikhin A. V., Ehrlich G. V., Lisichkin G. V. Synthesis of lanthanum fluoride nanocrystals and modification of their surface // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. P. 277–281. <https://doi.org/10.1134/S1070363211020010>].
- [11] Safronikhin A., Shcherba T., Ehrlich H., Lisichkin G. Preparation and colloidal behaviour of surface-

- modified EuF_3 // *Appl. Surf. Sci.* 2009. V. 255. N 18. P. 7990–7994.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.04.196>
- [12] *Safronikhin A., Ehrlich H., Lisichkin G.* LaF_3 nanoparticles surface modified with tryptophan and their optical properties // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 317. P. 480–485.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.130>
- [13] *Hazen R. M., Finger L. W.* Calcium fluoride as an internal pressure standard in high-pressure crystallography // *J. Appl. Cryst.* 1981. V. 14. P. 234–236. <https://doi.org/10.1107/S0021889881009266>
- [14] *Pandurangappa C., Lakshminarasappa B. N., Nagabhushana B. M.* Synthesis and characterization of CaF_2 nanocrystals // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 489. N 2. P. 592–595.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.09.118>
- [15] *Tahvildari K., Esmailipour M., Ghamamy Sh., Nabipour H.* CaF_2 nanoparticles: Synthesis and characterization // *Int. J. Nano Dim.* 2012. V. 2. N 4. P. 269–273. <https://doi.org/10.7508/ijnd.2011.04.008>
- [16] *Zabizsak M., Nowak M., Taras-Goslinska K., Kaczmarek M. T., Hnatejko Z., Jastrzab R.* Carboxyl groups of citric acid in the process of complex formation with bivalent and trivalent metal ions in biological systems // *J. Inorg. Biochem.* 2018. V. 182. P. 37–47.
<https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2018.01.017>
- [17] *Park J.-W., Shumaker-Parry J. S.* Structural study of citrate layers on gold nanoparticles: Role of intermolecular interactions in stabilizing nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. N 5. P. 1907–1921. <https://doi.org/10.1021/ja4097384>
- [18] *Завадовская Е. К., Тимошенко Н. М.* Физико-химические свойства фторидов щелочно-земельных металлов // *Изв. Том. политехн. ин-та.* 1968. Т. 169. С. 3–10.
-