

### СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИЭТИЛИДЕНДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Я.И. Симонов, С.А. Соколов, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин

Ярослав Игоревич Симонов \*, Зоя Николаевна Скворцова, Владимир Юрьевич Траскин  
Кафедра коллоидной химии, Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр 3, Москва, Российская Федерация, 119991  
E-mail: yarsimonoff@mail.ru \*, zskvor@yahoo.com, traskine@yahoo.com

Сергей Александрович Соколов  
Кафедра физической химии, Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, ул. Ленинские горы, 1, стр 3, Москва, Российская Федерация, 119991  
E-mail: sokol481@rambler.ru

*Частицы карбоната кальция были синтезированы в присутствии добавок оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ). Полученный осадок исследовали седиментометрическим методом, а также с помощью дифрактометра и сканирующего электронного микроскопа. Показано, что от количества введенного в реакционную смесь ОЭДФ зависят средний размер и кристаллографическая модификация образующихся частиц (кальцит, арагонит, ватерит). При малых концентрациях кислоты образуются частицы кальцита размером 10 – 20 мкм, при концентрации  $10^{-2}$  М преобладающей модификацией становится ватерит; размер частиц при этом уменьшается на 3 порядка величины. Определение краевых углов избирательного смачивания монокристаллов кальцита растворами ОЭДФ в среде гептана и измерения межфазного натяжения на границе раствор ОЭДФ – гептан (методом висящей капли) позволили оценить зависимость межфазной энергии на границе твердая фаза – маточный раствор от СОЭДФ. Обнаруженное крайне незначительное уменьшение величины межфазной энергии с ростом позволило сделать вывод, что уменьшение размеров частиц по мере роста концентрации адсорбирующейся добавки не связано с резким уменьшением критического радиуса нуклеации, и, как следствие, с облегчением процесса нуклеации. По-видимому, основной причиной их высокой дисперсности является замедление скорости роста, вызванное адсорбцией ОЭДФ, стабилизирующей ватерит, возникающий на первом этапе кристаллизации. Таким образом, разработана простая методика получения нанокристаллов карбоната кальция (ватерита), устойчивость которого обусловлена адсорбцией оксиэтилидендифосфоновой кислоты.*

**Ключевые слова:** наночастицы, карбонат кальция, кристаллографические модификации, адсорбция, избирательное смачивание, межфазная энергия

## SYNTHESIS OF CALCIUM CARBONATE NANOPARTICLES IN PRESENCE OF HYDROXYETHYLIDEN DIPHOSPHONIC ACID

Ya.I. Simonov, S.A. Sokolov, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin

Yaroslav I. Simonov \*, Zoya N. Skvortsova, Vladimir Yu. Traskin

Department of Colloid Chemistry, Chemical Faculty, Lomonosov State University, Leninskiye Gory st. 1, building 3, Moscow, 119991, Russia

E-mail: yarsimonoff@mail.ru \*, zskvor@yahoo.com, traskine@yahoo.com

Sergey A. Sokolov

Department of Physical Chemistry, Chemical Faculty, Lomonosov State University, Leninskiye Gory st. 1, building 3, Moscow, 119991, Russia

E-mail: sokol481@rambler.ru

*Particles of calcium carbonate were synthesized in the presence of additive of hydroxyethylidene diphosphonic acid (HEDP). This agent can form chelate complexes with calcium ions in solution or be adsorbed on the surface of calcium carbonate. The scale deposit was investigated by sedimentation, diffractometry and scanning electron microscopy. It was shown that the concentration of additive determines a mean size of the particles: the HEDP addition was found to reduce quite markedly the mean size of the particles (from 10 – 20  $\mu\text{m}$  at HEDP concentration in the range of 0 –  $10^{-5}$  mol/L to 10 nm at  $10^{-2}$  mol/L). Moreover, the presence of HEDP in solution not only reduced the particles size but also modified their crystallographic structure: at low HEDP concentration calcite was the stable form, at  $10^{-2}$  mol  $\text{dm}^{-3}$  HEDP stabilized the vaterite form of calcium carbonate. Measurements both of contact angles of HEDP solutions (in the heptane environment) at calcite single crystal and interfacial tension at heptane – HEDP solution interface showed the negligible change in the energy of calcite – HEDP solution interface. So, the formation of the carbonate nanocrystals at higher HEDP concentration may be ascribed to adsorption-induced decrease in crystals growth rate rather than to enhanced nucleation.*

**Key words:** nanoparticles, calcium carbonate, crystallographic structures, adsorption

### Для цитирования:

Симонов Я.И., Соколов С.А., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. Синтез наночастиц карбоната кальция в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2017. Т. 60. Вып. 8. С. 96–99.

### For citation:

Simonov Ya.I., Sokolov S.A., Skvortsova Z.N., Traskin V.Yu. Synthesis of calcium carbonate nanoparticles in presence of hydroxyethylidene diphosphonic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 8. P. 96–99.

### ВВЕДЕНИЕ

Для создания дисперсных материалов с заданными свойствами необходимы исследования процессов формирования отдельных частиц и разработка приемов управления их характеристиками, в первую очередь их размерами и габитусом. Получение нанокристаллов карбоната кальция привлекает широкий интерес из-за их биосовместимости, развитой удельной поверхности и относительной простоты получения. Эффективным способом управления свойствами дисперсий карбоната кальция является введение в реакционную смесь ад-

сорбционно-активных веществ [1], в первую очередь фосфоновых кислот [2, 3] Цель настоящей работы – выяснение факторов, влияющих на размер и морфологию наночастиц  $\text{CaCO}_3$ , синтезированных в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ).

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез карбоната кальция проводили по реакции:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$ . Концентрация исходных растворов составляла 1 М и 0,1 М соответственно, температура 43 °С, ско-

рость смешения 1 мл/мин. При синтезе в присутствии ОЭДФ ее добавляли к раствору карбоната натрия перед смешением в концентрациях от  $10^{-6}$  до  $10^{-2}$  М. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили в эксикаторе при комнатной температуре. Использовались реагенты марки ЧДА. Присутствие примесей  $\text{NaNO}_3$  надежно фиксировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа, что позволило выбрать режим промывания осадка, свободного от примесей. В то же время в данном режиме не удаляется адсорбированный слой ОЭДФ, о чем свидетельствует устойчивость полученного золя  $\text{CaCO}_3$ .

*Рентгеноструктурный анализ* образцов проводили на дифрактометре Дрон-3М с излучением Со-Ка. *Размеры частиц* осадка определяли седиментометрическим методом, а также с использованием сканирующего электронного микроскопа Nova NanoSEM 230. *Краевые углы* смачивания монокристалла кальцита (исландского шпата) измеряли на горизонтальном микроскопе с помощью анализа видеоизображения сидящей капли с использованием программы «Promer». *Межфазное натяжение* измеряли методом висящей капли, расчет межфазного натяжения по форме капли проводили с помощью программы «Drop Shape Analysis 2000».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

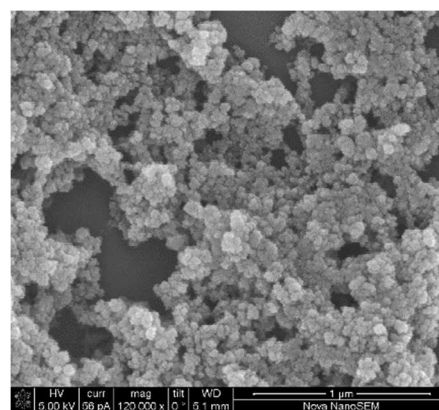
Средний радиус  $r$  частиц карбоната кальция (синтезированного в отсутствие добавок) составил 18 мкм. Рентгенофазовый анализ показал, что при этих условиях образуется кальцит (К). При введении ОЭДФ, в зависимости от его концентрации наряду с кальцитом образуются другие кристаллографические модификации карбоната кальция: арагонит (А) и ватерит (В) (рисунок), при этом меняется средний размер частиц (таблица), вплоть до 20 нм при  $\text{COЭДФ} = 10^{-2}$  М.

#### Таблица

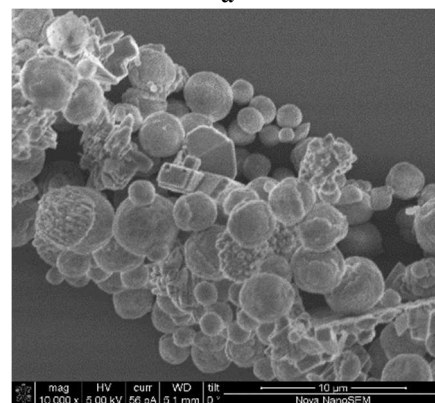
Средние размеры, удельная поверхность и полиморфные модификации осадка, краевые углы смачивания и межфазная энергия на границе Т-Ж2 при разных концентрациях ОЭДФ

**Table. Mean size, specific surface area and crystallographic structure of precipitates, contact angles and interfacial solid-liquid energy for various HEDP concentrations**

COЭДФ, М	0	$10^{-6}$	$10^{-5}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$
$r$ , мкм	18	17	10	2	0,02
$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	0,23	0,24	0,62	2,1	100
cos $\Theta$	0,6	0,66	0,75	0,83	0,84
Модификации	К	К	К	К, А, В	А, В
$\sigma_{Т-Ж2}$ , мДж/м <sup>2</sup>		316	312	307	306



а



б

Рис. СЕМ-изображения кристаллов карбоната кальция, синтезированных при  $\text{COЭДФ} = 10^{-2}$  (а) и  $10^{-4}$  (б) М

Fig. SEM images of  $\text{CaCO}_3$  crystals synthesized at  $\text{CHEDP} 10^{-2}$  (a) and  $10^{-4}$  (б) mole/l

Уменьшение размеров частиц может быть связано как с облегчением нуклеации в результате снижения межфазной энергии на границе твердая фаза – маточный раствор ( $\sigma_{Т-Ж1}$ ), так и с замедлением скорости роста зародышей. Для определения величины  $\sigma_{Т-Ж1}$  измеряли краевые углы  $\Theta$  избирательного смачивания монокристалла кальцита в среде гептана насыщенным водным раствором  $\text{CaCO}_3$  с добавками различных концентраций ОЭДФ, а также межфазное натяжение  $\sigma_{Ж1-Ж2}$  на границе раствор ОЭДФ – гептан. Оказалось, что величина  $\sigma_{Ж1-Ж2}$  сохраняет постоянное значение во всем интервале измеренных концентраций ОЭДФ и составляет  $52 \pm 1$  мДж/м<sup>2</sup>. ОЭДФ нерастворима в гептане, поэтому межфазную энергию на границе кальцит – гептан можно считать во всем интервале концентраций ОЭДФ постоянной и достаточно близкой к значению  $350$  мДж/м<sup>2</sup> [4], измеренному на границе кальцит – воздух. Как следует из уравнения Юнга  $\sigma_{Т-Ж1} = \sigma_{Т-Ж2} - \sigma_{Ж1-Ж2} \cos \theta$ , величина межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором ( $\sigma_{Т-Ж2}$ ) с ростом

СОЭДФ снижается незначительно (таблица). Таким образом, нельзя ожидать резкого уменьшения критического радиуса нуклеации, которое могло бы объяснить наблюдаемое понижение размера образующихся кристаллов на 3 порядка величины. По-видимому, основной причиной их высокой дисперсности является замедление скорости роста, вызванное адсорбцией ОЭДФ [2], стабилизирующей ватерит, возникающий на первом этапе кристаллизации [5].

#### ВЫВОДЫ

Разработана простая методика получения нанокристаллов карбоната кальция (ватерита), устойчивость которого обусловлена адсорбцией оксиэтилендифосфоновой кислоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

#### REFERENCES

1. **Fattah H.A., Parakhonskiy B.V., Svenskaya Yu.** Size controlled hydroxyapatite and calcium carbonate particles: Synthesis and their application as templates for SERS platform. *J Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 2014. V. 118. P. 243-248. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2014.03.053.
2. **Xyla A., Giannimaras E.K., Koutsoukos P.G.** The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions. *Colloids and Surfaces*. 1991. V. 53. P. 241-255. DOI: 10.1016/0166-6622(91)80140-J.
3. **Spanos N., Kanellopoulou D.G., Koutsoukos P.G.** The Calcitic Marble/Water Interface: Kinetics of Dissolution and Inhibition with Potential Implications in Stone Conservation. *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 2074-2081. DOI: 10.1021/la034015x.
4. **Santhanam A.T., Gupta Y.P.** Cleavage surface energy of calcite. *Intern. J. Rock Mech. Min. Sci. Geomech. Abstr.* 1968. V. 5. P. 253-259. DOI: 10.1016/0148-9062(68)90013-2.
5. **Dupont L., Portemer F., Figlarz M.** Synthesis and study of a well crystallized CaCO<sub>3</sub> vaterite showing a new habitus. *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. P. 797-800. DOI: 10.1039/A607761G.

Поступила в редакцию 08.06.2017

Принята к опубликованию 25.07.2017

Received 08.06.2017

Accepted 25.07.2017