

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 78.30.Hv, 81.07.Bc, 81.16.Be, 82.33.Pt, 82.80.Gk

Кобальт- і карбонатвмісні фосфати Кальцію: синтез і дослідження

Н. Ю. Струтинська¹, О. М. Бебкевич¹, І. Д. Жилияк², М. С. Слободяник¹

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13,
01601 Київ, Україна

²Уманський національний університет садівництва,
вул. Інститутська, 1,
20305 Умань, Україна

Наночастинки Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів апатитового типу та біфазних Кальцій-фосфатів (суміш фаз на основі гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і β -трикальцій-фосфату $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) синтезовано з водних розчинів системи $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$) за кімнатної температури з подальшим нагріванням до температури у 500°C . Розміри кристалітів у всіх випадках, незалежно від складу вихідного розчину, є близько 30 нм. Розраховані параметри комірок для синтезованих Кальцій-фосфатів (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) зменшуються в міру збільшення кількості катіонів Кобальту в їхньому складі, що свідчить про часткове заміщення атомів Кальцію Кобальтом у катіонній підґратниці апатитового типу. Результати ІЧ-спектроскопії підтверджують реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону карбонатними групами (В-тип) у структурі гідроксиапатиту. Одержані результати можуть бути використані у розробках наноматеріалів різного призначення на основі легованих катіонами Кобальту (до 3 мас.%) Кальцій-фосфатів апатитового типу.

Nanoparticles of cobalt and carbonate-containing calcium phosphates with apatite-type structure as well as biphasic calcium phosphates (a mixture of phases based on hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and β -tricalcium phosphate $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) are obtained from aqueous solutions of the $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ system at the molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$) at room temperature with subsequent heating to a temperature of 500°C . The size of the crystallites in all cases, regardless of the composition of the initial solution, is close to 30 nm. The calculated cell parameters for synthesized calcium phosphates (hexagonal system, space group $P6_3/m$) decrease as the amount of cobalt cations in their composition increases. This fact in-

dicates partial substitution of calcium atoms by cobalt ones in the cation sublattice of apatite-type structure. The results of FTIR spectroscopy confirm the partial substitution of the phosphate anion by carbonate groups (B type) in the hydroxyapatite structure. The obtained results can be used in the development of nanomaterials for various purposes based on apatite-related calcium phosphates doped with cobalt cations (up to 3 wt.%).

Ключові слова: гідроксиапатит, біфазний Кальцій-фосфат, Кобальт, карбонат, ІЧ-спектроскопія.

Key words: hydroxyapatite, biphasic calcium phosphate, cobalt, carbonate, FTIR spectroscopy.

(Отримано 13 серпня 2024 р.)

1. ВСТУП

Кальцій-фосфати апатитового типу (гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) й β -трикальцій фосфат ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхні заміщені аналоги привертають значний інтерес у розробках функціональних матеріалів різного призначення — від матеріалів для ортопедії, стоматології [1–4] до каталізаторів в органічних системах [5–8], сорбентів [9–10] чи фотокаталізаторів [11–13]. Одним із ефективних підходів щодо впливу на їхні функціональні властивості, зокрема для відновлення кісткової тканини, є модифікування вихідної структури катіонами Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{3+} , що впливають на фізико-хімічні характеристики матеріялу чи забезпечують антимікробну активність [14–16].

Метою даної роботи було: встановлення особливостей формування Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x - y/2):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$) в умовах осадження з водного розчину з подальшим відпалом зразків за температури у 500°C , з'ясування впливу додавання карбонату у вихідному розчині на склад одержаних фаз. Синтезовані модифіковані Кальцій-фосфати аналізували методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії; оцінено вплив модифікування Кальцій-фосфатів на розміри їхніх наночастинок.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Синтеза фосфатів. Взаємочин у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ досліджували, варіюючи вміст катіонів Кобальту та додаючи карбонат-аніони за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10 - x):x:(6 - y):y$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$; $y = 0, 0,5$). Як вихідні компоненти ви-

користували $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («ч.д.а») і NH_4HCO_3 («ч.д.а»). Згідно з методикою експерименту змішували водні розчини, що містили розраховані кількості нітратів Кальцію і Кобальту та фосфату амонію або його суміші з гідрокарбонатом амонію (у випадку карбонатвмісного розрізу) за кімнатної температури. Одержану гетерофазну систему перемішували впродовж 5 хв і додавали 3 мл розчину амонію (25%) для досягнення рН вище 10. Суміш перемішували ще 3 хв і в подальшому нагрівали на піщаній бані до одержання твердого залишку. Порошки ретельно перетирали та нагрівали до температури у 500°C за 2 год. з ізотермічним витриманням 2 год.; після охолодження до кімнатної температури фосфати повторно перетирали й аналізували. Муфельну піч SNOL-7.2/1100 з регулятором Termo Pro-601 було використано для нагрівання зразків. **Методи дослідження.** Фазовий склад синтезованих зразків встановлювали за методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (метод 2θ безперервного сканування зі швидкістю у $1^\circ/\text{хв.}$; $2\theta = 5.0^\circ \dots 60.0^\circ$; графітовий монохроматор). Ідентифікацію фаз здійснено шляхом порівняння експериментальних дифрактограм зразків із даними з бази ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметри елементарної комірки розраховано з використанням програми FullProf. Ефективний розмір наночастинок розраховано за формулою Шеррера: $L = k\lambda / (\beta \cos \theta_{hkl})$, де k — коефіцієнт, що дорівнює 0,9, β — кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), що визначається як ширина максимуму на половині його висоти, θ_{hkl} — кутове положення дифракційного максимуму. Аніонний склад фосфатів підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровано у діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з використанням спектрометра PerkinElmer Spectrum BX для зразків, заготованих у таблетки з KBr.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості формування Кобальт- і карбонатвмісних Кальцій-фосфатів у системі $\text{Ca}^{2+}\text{--Co}^{2+}\text{--PO}_4^{3-}\text{--CO}_3^{2-}\text{--NO}_3^-$ досліджено за різних кількостей Кобальту у вихідному розчині (мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = (10 - x)/x$, де $x = 0,05, 0,1, 0,5, 1,0$) без додавання карбонату (мольне співвідношення $(\text{Ca}^{2+} + \text{Co}^{2+})/\text{PO}_4^{3-} = 1.67$) чи у розрізі мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$, що передбачало реалізацію часткового ізовалентного заміщення ($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) в катіонній підґратниці та комбінованого заміщення ($\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$) у катіонній і аніонній підґратницях гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ відповідно.

ТАБЛИЦЯ. Результати стосовно фазового складу та розраховані параметри елементарної комірки для синтезованих фосфатів у системах $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ і $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$.¹

Мольне співвідношення	Типи фаз	Параметри елементарної комірки	
		<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å
Система $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$			
$\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$			
9,95:0,05:6	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.416(8)	6.883(7)
9,9:0,1:6		9.414(2)	6.877(8)
9,5:0,5:6		9.413(1)	6.863(1)
9:1,0:6	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (50 мас.%) + + $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (50 мас.%)	10.396(3)	37.371(2)
		9.413(2)	6.871(2)
Система $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$			
$\text{Ca}^{2+}\text{:Co}^{2+}\text{:PO}_4^{3-}\text{:CO}_3^{2-}$			
9,7:0,05:5,5:0,5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.418(3)	6.872(5)
9,65:0,1:5,5:0,5		9.410(9)	6.869(9)
9,25:0,5:5,5:0,5		9.392(1)	6.867(3)
8,75:1,0:5,5:0,5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (25 мас.%) + + $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (75 мас.%)	10.391(2)	37.369(3)
		9.424(9)	6.878(2)

За даними рентгенівської дифракції на порошках встановлено вплив співвідношень вихідних компонентів на фазовий склад одержаних продуктів взаємочину (табл., рис. 1). У випадку безкарбонатних розчинів за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = (10 - x)/x$, де $x = 0,05, 0,1$ і $0,5$, формуються модифіковані Кальцій-фосфати апатитового типу (рис. 1, *a, б, в*), а за $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = 1,0$ одержано біфазний композит — суміш фаз на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (вітлокітовий структурний тип) і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (апатитовий тип) у масовому співвідношенні 50:50. Це може вказувати на межі заміщення Кальцію меншим за розміром катіоном Кобальту, що може реалізовуватися зі збереженням структури апатитового типу.

У випадку додавання карбонату у вихідний розчин для системи $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ фазовий склад продуктів взаємочину не змінюється за виключенням розчину, що містив найбільшу серед досліджених розчинів кількість Кобальту, для якого виявлено збільшення вмісту фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до 75 мас.%, на відміну від розчину без додавання карбонату (рис. 2, *г*, табл.).

Рентгенограми монофазних зразків індексовано у гексагональній сингонії з просторовою групою $P6_3/m$ (фаза на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ — PDF2 #01-089-6495; рис. 1, *a-в* та рис. 2, *a-в*);

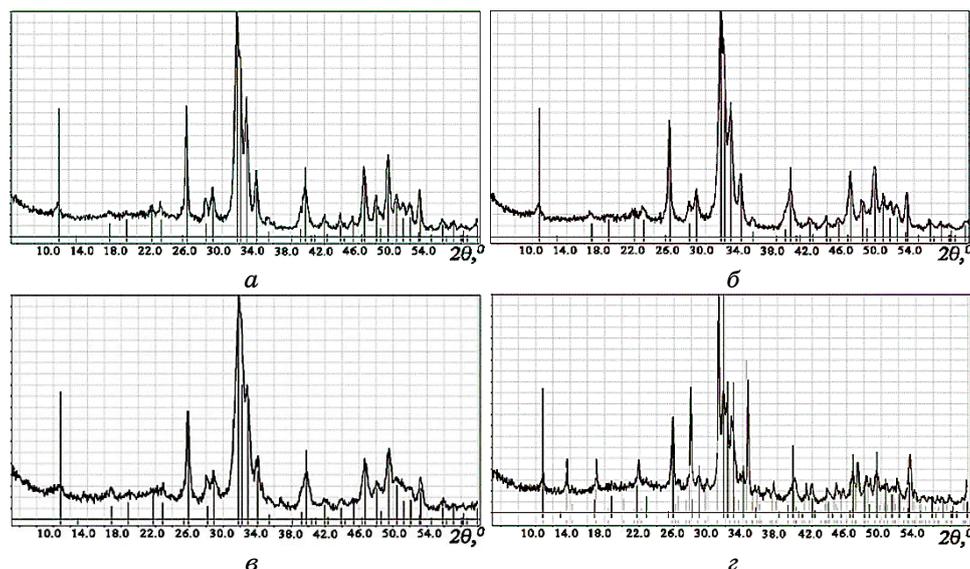


Рис. 1. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x):x:6$ для $x = 0,05$ (а), 0,1 (б), 0,5 (в) й 1,0 (г) і нагрітих до 500°C . Індксація фази апатитового типу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #00-089-6495) — вертикальні лінії чорного кольору, а фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065) — вертикальні лінії сірого кольору.²

розраховані параметри елементарних комірок наведено у табл. Аналіза одержаних даних виявила, що для Кальцій-фосфатів, синтезованих з водних розчинів без додавання карбонат-аніону (система $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$) у міру збільшення кількості катіонів Кобальту відмічається зменшення параметрів комірки — в більшій мірі параметра c у порівнянні з відповідними параметрами $a = 9,435(5) \text{ \AA}$, $c = 6,890(1) \text{ \AA}$ для фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, що підтверджує реалізацію часткового заміщення катіонів Кальцію меншими за розмірами катіонами Кобальту. У випадку фосфатів, синтезованих з розчинів з додаванням карбонат-аніону, відмічено більш істотне зменшення параметрів комірки.

У зразках, синтезованих з розчинів, що містили найбільшу кількість катіонів Со за співвідношень $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-} = 9:1,0:6$ і $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-} = 8,75:1,0:5,5:0,5$, окрім фази на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, формується фаза на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що належить до тригональної сингонії (просторова група $R\text{-}3c$ — PDF2 #00-070-2065) (рис. 1, г, рис. 2, г). Розрахунок параметрів комірки для останньої та порівняння їх з параметрами незаміщеного $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($a = 10,429(8) \text{ \AA}$, $c = 37,380(1) \text{ \AA}$) свідчать про реалізацію часткового заміщення Са катіоном Со у структурі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (табл.).

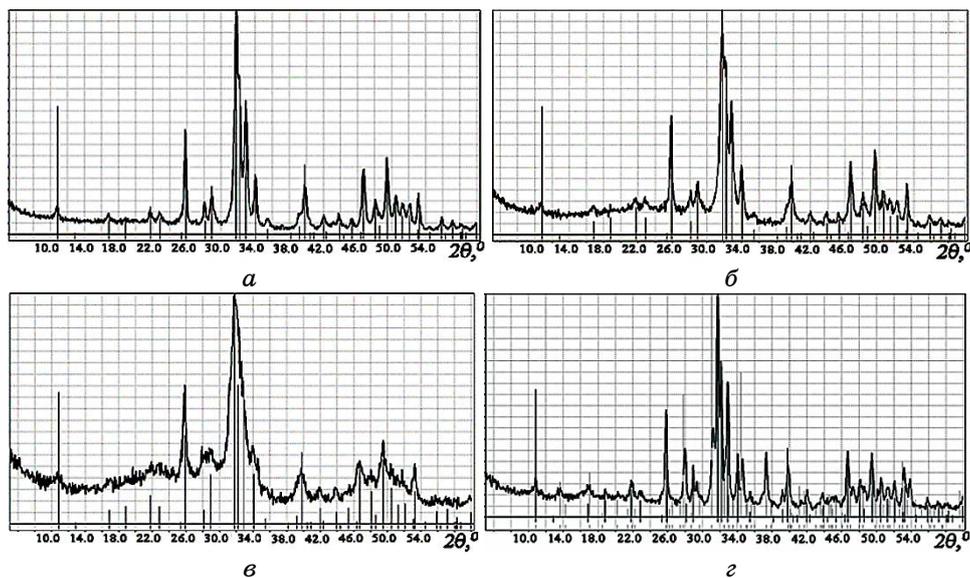


Рис. 2. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9,75-x):x:5,5:0,5$ для $x = 0,05$ (а), 0,1 (б), 0,5 (в) й 1,0 (г), нагрітих до 500°C . Індикація фази апатитового типу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #00-089-6495) — вертикальні лінії чорного кольору, а фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065) — вертикальні лінії сірого кольору.³

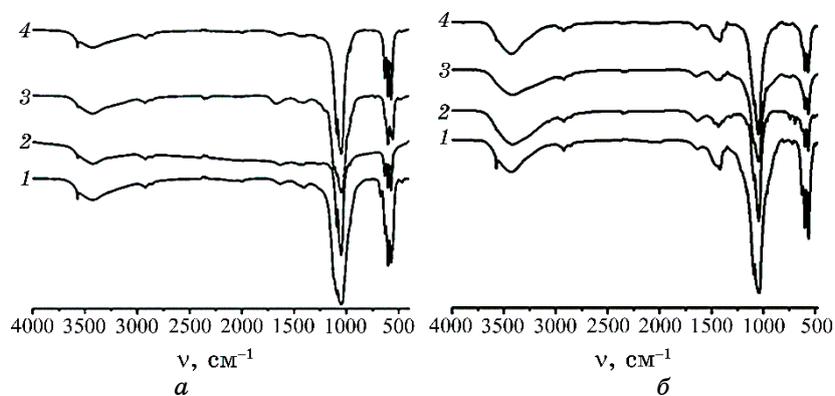


Рис. 3. ІЧ-спектри модифікованих Кальцій-фосфатів, синтезованих у системах (а) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ (мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x):x:6$) і (б) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (мольні співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9,75-x):x:5,5:0,5$), де $x = 0,05$ (крива 1), 0,1 (крива 2), 0,5 (крива 3) й 1,0 (крива 4), нагрітих до 500°C .⁴

Розмір кристалітів модифікованих Кальцій-фосфатів апатитового типу розраховували за формулою Дебая–Шеррера та встановили відсутність впливу складу вихідного розчину на розміри синтезованих частинок. У всіх випадках одержано наночастинки розмірами близько 30 нм.

В ІЧ-спектрах усіх синтезованих зразків спостерігаються коливні моди фосфатних тетраедрів за $550\text{--}630\text{ см}^{-1}$ (ν_4) і $990\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та OH^- -групи за 3480 см^{-1} і 600 см^{-1} (рис. 3). Смуга у частотній області $3210\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ відповідає адсорбованій воді та містить коливання OH^- -групи у структурі апатитового типу. Положення коливних мод у частотних областях $1355\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ (ν_3) і $880\text{--}890\text{ см}^{-1}$ (ν_2) свідчить про реалізацію часткового заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (Б-тип) у структурі гідроксиapatиту.

4. ВИСНОВКИ

В результаті виконання роботи здійснено синтезу модифікованих Кальцій-фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) загальних складів $\text{Ca}_{10-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{9,75-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_{5,5}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_2$ ($x = 0,05, 0,1, 0,5$) та біфазних Кальцій-фосфатів з різним масовим співвідношенням фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що містять до 6 мас% Co^{2+} . Встановлено, що додавання карбонату у вихідний розчин у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 11:1$ сприяє збільшенню вмісту фази на основі гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ від 50 мас.% (без додавання карбонату) до 75 мас.% у складі біфазних Кальцій-фосфатів. Розраховані параметри комірок синтезованих фаз апатитового типу є дещо меншими, ніж відповідні для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, що підтверджує реалізацію заміщення у катіонній та аніонній підґратницях Кальцій-фосфату. Положення коливних мод карбонатних груп у ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів свідчать про реалізацію Б-типу ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) заміщення у структурі гідроксиapatиту.

Одержані результати в подальшому можуть бути корисними у розробках ефективних функціональних матеріалів на основі наночастинок модифікованих катіонами Кобальту Кальцій-фосфатів різного призначення, у тому числі й каталізаторів.

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (проект №0122U001959).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. R. Yotsova and S. Peev, *Pharmaceutics*, **16**: 291 (2024); <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics16020291>
2. R. Yotsova and S. Peev, *Scr. Sci. Med. Dent.*, **9**: 33 (2023); <https://doi.org/10.14748/ssmd.v9i1.8776>

3. T. H. M. Mysore, A. Y. Patil, C. Hegde, M. A. Sudeept, R. Kumar, M. E. M. Soudagar and I. M. R. Fattah, *Eur. Pol. J.*, **209**: 112842 (2024); <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112842>
4. E. Fiume, G. Magnaterra, A. Rahdar, E. Verné, and F. Baino, *Ceramics*, **4**: 542 (2021); <https://doi.org/10.3390/ceramics4040039>
5. S. Sebti, R. Tahir, R. Nazih, A. Saber, S. Boulaajaj, *Applied Catalysis A*, **228**: 155 (2002); [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00961-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00961-9)
6. M. Gruselle, *J. Organomet. Chem.*, **793**: 93 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2015.01.018>
7. A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, and A. Solhy, *Coordination Chemistry Reviews*, **347**: 48 (2017); <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.06.009>
8. A. Rhihil, Y. Aichi, M. Zahouily, S. Sebti, and M. El Guendouzi, *Nat. Prod. Bioprospect.*, **12**: 35 (2022); <https://doi.org/10.1007/s13659-022-00359-8>
9. S. Pai, M. S. Kini, and R. Selvaraj, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **28**: 11835 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
10. H. Bensalah, S. A. Younssi, M. Ouammou, A. Gurlo, and M. F. Bekheet, *J. Environm. Chem. Eng.*, **8**, No. 3: 103807 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103807>
11. K. Kandori, Y. Yamaguchi, and M. Wakamura, *Colloid Polym. Sci.*, **295**: 1079 (2017); <https://doi.org/10.1007/s00396-017-4096-7>
12. Rafael Lisandro P. Rocha, Luzia Maria C. Honorio, Roosevelt Delano de S. Bezerra, Pollyana Trigueiro, Thiago Marinho Duarte, Maria Gardennia Fonseca, Edson C. Silva-Filho, and Josy A. Osajima, *Minerals*, **12**, Iss. 5: 525 (2022); <https://doi.org/10.3390/min12050525>
13. M. P. Reddy, A. Venugopal, and M. Subrahmanyam, *Applied Catalysis B: Environmental*, **69**, Iss. 3–4: 164 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.07.003>
14. D.-E. Radulescu, O. R. Vasile, E. Andronescu, and A. Fikai, *Int. J. Mol. Sci.*, **24**: 13157 (2023); <https://doi.org/10.3390/ijms241713157>
15. Nataliia Strutynska, Oksana Livitska, Svitlana Prylutska, Yuliia Yumyna, Pavlina Zelena, Larysa Skivka, Anna Malysenko, Lyudmyla Vovchenko, Viktor Strelchuk, Yuriy Prylutskyi, Nikolai Slobodyanik, and Uwe Ritter, *J. Mol. Struct.*, **1222**: 128932 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>
16. Iryna I. Grynyuk, Olga M. Vasyliuk, Svitlana V. Prylutska, Nataliia Yu. Strutynska, Oksana V. Livitska, and Mykola S. Slobodyanik, *Open Chemistry*, **19**, Iss. 1: 39 (2021); <https://doi.org/10.1515/chem-2021-0199>

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv,
60, Volodymyrska Str.,
UA-01601 Kyiv, Ukraine

²Uman National University of Horticulture,
1, Instytut's'ka Str.,
UA-20305 Uman, Ukraine

¹ TABLE. Phase-analysis results and calculated cell parameters for obtained calcium phosphates in the $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ and $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ systems.

² Fig. 1. XRD patterns for obtained samples in $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ system at molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10 - x):x:6$ ($x = 0.05$ (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)) and heated to 500°C. Indexing was done with respect to data for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 No. 00-089-6495)—vertical black lines, and for $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065)—vertical grey lines.

³ Fig. 2. XRD patterns for obtained samples in $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ system at molar

ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75 - x):x:5.5:0.5$ ($x = 0.05$ (a), 0.1 (b), 0.5 (c), 1.0 (d)) and heated to 500°C. Indexing was done with respect to data for $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 No. 00-089-6495)—vertical black lines, and for $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 #00-070-2065)—vertical grey lines.

⁴ **Fig. 3.** FTIR spectra for modified calcium phosphates obtained in systems: (a) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ (molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10 - x):x:6$) and (b) $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ (molar ratio $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75 - x):x:5.5:0.5$) ($x = 0.05$ (curve 1), 0.1 (curve 2), 0.5 (curve 3), 1.0 (curve 4)) and heated to 500°C.