

PACS numbers: 61.46.Hk, 61.82.Rx, 62.23.Pq, 81.07.Vc, 81.16.Be

## Кобальт- та карбонатвмісні кальцій фосфати: синтез та дослідження

Н.Ю. Струтинська<sup>1</sup>, О. М. Бебкевич<sup>1</sup>, І.Д. Жил'як<sup>2</sup>, М.С. Слободяник<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Уманський національний університет садівництва,  
вул. Інститутська 1, 20305 Умань, Україна

Наночастинки кобальт і карбонат- вмісних кальцій фосфатів апатитового типу та біфазних кальцій фосфатів (суміш фаз на основі гідроксиapatиту –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) та  $\beta$ -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  $\text{Ca}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$ , ( $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$ ;  $y = 0, 0.5$ ) при кімнатній температурі з подальшим нагріванням до температури 500 °С. 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 по мірі збільшення кількості катіонів кобальту у їх складі, що свідчить про часткове заміщення атомів кальцію кобальтом у катіонній підгратці апатитового типу. Результати ІЧ-спектроскопії підтверджують реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону карбонатними групами (Б тип) у структурі гідроксиapatиту. Одержані результати можуть бути використані у розробках наноматеріалів різного призначення на основі легованих катіонами кобальту (до 3мас%) кальцій фосфатів апатитового типу.

**Ключові слова:** гідроксиapatит, біфазний кальцій фосфат, кобальт, карбонат, ІЧ-спектроскопія

## Cobalt- and carbonate-containing calcium phosphates: synthesis and investigation

N.Yu. Strutynska<sup>1</sup>, O.M. Bebkevich<sup>1</sup>, I.D. Zhilyak<sup>2</sup>, M. S. Slobodyanik<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>Uman National University of Horticulture, Uman, Ukraine

e-mail: [n.strutynska@knu.ua](mailto:n.strutynska@knu.ua)

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  $\beta$ -tricalcium phosphate –  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) have been obtained from aqueous solutions of the system  $\text{Ca}^{2+}$  -  $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{PO}_4^{3-}$  -  $\text{CO}_3^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  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  $P63/m$ ) decrease as the amount of cobalt cations in their composition increases. This fact indicates partial substitution of calcium atoms by cobalt 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 of doped with cobalt cations (up to 3 wt%).

**Keywords:** hydroxyapatite, biphasic calcium phosphate, cobalt, carbonate, FTIR spectroscopy

## 1. ВСТУП

Кальцій фосфати апатитового типу (гідроксиapatит –  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) та  $\beta$ -трикальцій фосфат ( $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) та їх 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 їх функціональні властивості, зокрема для відновлення кісткової тканини є модифікування вихідної структури катіонами  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , що впливають на фізико-хімічні характеристики матеріалу чи забезпечують антимікробну активність [14-16].

Метою даної роботи було встановлення особливостей формування кобальт- та 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 при температурі  $500^\circ\text{C}$ , з'ясування впливу додавання карбонату у вихідному розчині на склад одержаних фаз. Синтезовані модифіковані кальцій фосфати аналізували методами порошкової рентгенографії, ІЧ-спектроскопії, та оцінено вплив модифікування кальцій фосфатів на розміри їх наночастинок.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

**Синтез фосфатів.** Взаємодію 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 використовували:  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  («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») та  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  («ч.д.а»). Згідно методики 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) при кімнатній температурі. Одержану гетерофазну систему перемішували впродовж 5 хв та додавали 3мл розчину амонію (25%) для досягнення рН вище 10. Суміш перемішували ще 3 хв та в подальшому нагрівали на піщаній бані до одержання твердого залишку. Порошки ретельно перетирали та нагрівали до температури  $500^\circ\text{C}$  за 2 години з ізотермічним витримуванням 2 години, після охолодження до кімнатної температури фосфати повторно перетирали та аналізували. Муфельна піч SNOL-7.2/1100 з регулятором TermoPro-601 була використана 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  $2\theta$

безперервного сканування зі швидкістю  $1^\circ/\text{хв}$ ;  $2\theta = 5.0\text{-}60.0^\circ$ , графітовий монохроматор). Ідентифікацію фаз здійснено шляхом порівняння експериментальних дифрактограм зразків із даними з бази ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметри елементарної комірки розраховані 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,  $\beta$  – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти,  $\theta_{hkl}$  – кутове положення дифракційного максимуму. Аніонний склад фосфатів підтверджено методом ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані у діапазоні  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$  з використанням спектрометра PerkinElmer Spectrum BX для зразків запресованих в таблетки з KBr.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Особливості формування кобальт- та 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 підґратці та комбінованого заміщення ( $\text{Ca}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ ) у катіонній та аніонній підґратках гідроксиапатиту

$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , відповідно. За даними рентгенівської дифракції на порошках встановлено вплив співвідношень вихідних компонентів на фазовий склад одержаних продуктів взаємодії (Табл. 1, Рис. 1). У випадку безкарбонатних розчинів за мольних співвідношень  $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} = (10-x)/x$ , де  $x = 0.05, 0.1$  та  $0.5$  формуються модифіковані кальцій фосфати апатитового типу (Рис. 1 а,б,в), а при  $\text{Ca}^{2+}/\text{Co}^{2+} 1.0$  одержано біфазний композит – суміш фаз на основі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (вітлокітовий структурний тип) та  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (апатитовий тип) у масовому співвідношенні 50:50. Це може вказувати на межі заміщення кальцію меншим за розміром катіоном кобальту, що може реалізовуватись зі збереженням структури апатитового типу. У випадку додавання карбонату у вихідний розчин для системи  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$  при співвідношенні  $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$  фазовий склад продуктів взаємодії не змінюється за виключенням розчину, що містив найбільший, серед досліджених розчинів, кількість кобальту, для якого відмічене збільшення вмісту фази на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  до 75мас%, на відміну від розчину без додавання карбонату (Рис. 2г, Табл. 1). Рентгенограми монофазних зразків індексовано у гексагональній сингонії, просторова група  $P6_3/m$  (фаза на основі  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  – PDF2 #01-089-6495) (Рис. 1 а-в та Рис. 2 а-в), розраховані параметри елементарних комірок наведено у Табл. 1. Аналіз одержаних даних, виявив, що для кальцій фосфатів, синтезованих з водних розчинів без додавання карбонат-аніону (система  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$ ) по мірі збільшення

кількості катіонів кобальту відмічається зменшення параметрів комірки в більшій мірі параметру  $c$  у порівняння з відповідними для фази  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ :  $a = 9,435(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,890(1) \text{ \AA}$ , що підтверджує реалізацію часткового заміщення катіонів кальцію меншими за розмірами катіонами кобальту. У випадку фосфатів, синтезованих з розчинів з додаванням карбонат-аніону відмічено більш суттєвіше зменшення параметрів комірки.

У випадку зразків синтезованих з розчинів, що містили найбільшу кількість катіонів кобальту за співвідношень:  $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = 9 : 1.0 : 6$  та  $\text{Ca}^{2+}:\text{Co}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 8.75 : 1.0 : 5.5 : 0.5$  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. 1г та Рис. 2 г). Розрахунок параметрів комірки для останньої та їх порівняння з незаміщеним  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ :  $a = 10,429(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 37,380(1) \text{ \AA}$ ) свідчать про реалізацію часткового заміщення кальцію катіоном кобальту у структурі  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (Табл. 1).

Розмір кристалітів модифікованих кальцій фосфатів апатитового типу розраховували за формулою Дебая-Шерерра та встановлено 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 коливальні моди фосфатних тетраедрів :  $550\text{-}630 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ) і  $990\text{-}1120 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$  і  $\nu_3$ ) та  $\text{OH}^-$  групи при  $3480$  і  $600 \text{ cm}^{-1}$  (Рис. 3). Смуга у частотній області  $3210\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$

відповідає адсорбованій воді та містить коливання ОН<sup>-</sup> -групи у структурі апатитового типу. Положення коливальних мод у частотних областях 1355-1490 см<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ) і 880-890 см<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ) 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 синтез 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  $\text{Ca}_{9.75-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{OH})_2$  ( $x = 0.05, 0.1$  та  $0.5$ ) 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%  $\text{Co}^{2+}$ . 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 підгратках кальцій фосфату. Положення коливальних мод карбонатних груп у ІЧ спектрах синтезованих фосфатів свідчить 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 і каталізаторів.

### ПОДЯКА

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. Rihil, 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, (2021). *Environ Sci Pollut Res*, **28**: 11835 (2021); <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07319-9>
10. H. Bensalah, S. A. Younsi, M. Ouammou, A. Gurlo and M. F.Bekheet, *J. Environm. Chem. Eng*, **8(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. R. L. P. Rocha, L. M. C. Honorio, R. D. D. S. Bezerra, P. Trigueiro, T. M. Duarte, M. G. Fonseca, E. C. Silva-Filho and J. A. Osajima, *Minerals*, **12(5)**: 525 (2022); <https://doi.org/10.3390/min12050525>
13. M. P. Reddy, A. Venugopal and M. Subrahmanyam, *Applied Catalysis B: Environmental*, **69(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. Ficai, *Int. J. Mol. Sci.* **24**: 13157 (2023); <https://doi.org/10.3390/ijms241713157>
15. N. Strutynska, O. Livitska, S. Prylutska, Y. Yumyna, P. Zelena, L. Skivka, A. Malysenko, L. Vovchenko, V. Strelchuk, Y. Prylutsky, N.

Slobodyanik and U. Ritter. *J. Mol. Struct.* **1222**: 128932 (2020);  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128932>

16. I. Grynyuk, O. Vasyliuk, S.V. Prylutska, N.Yu. Strutynska, O.V. Livitska and M. S. Slobodyanik, *Open Chemistry*, **19**: 39 (2021);  
<https://doi.org/10.1515/chem-2021-0199>

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

Мольне співвідношення	Типи фаз	Параметри елементарної комірки	
		$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$
<i>Система <math>\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-</math></i>			
$\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}$			
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	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (50мас%) + $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (50мас%)	10.396(3)	37.371(2)
		9.413(2)	6.871(2)
<i>Система <math>\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-</math></i>			
$\text{Ca}^{2+}\text{:Co}^{2+}\text{:PO}_4^{3-}\text{:CO}_3^{2-}$			
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	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (25мас%) + $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (75мас%)	10.391(2)	37.369(3)
		9.424(9)	6.878(2)

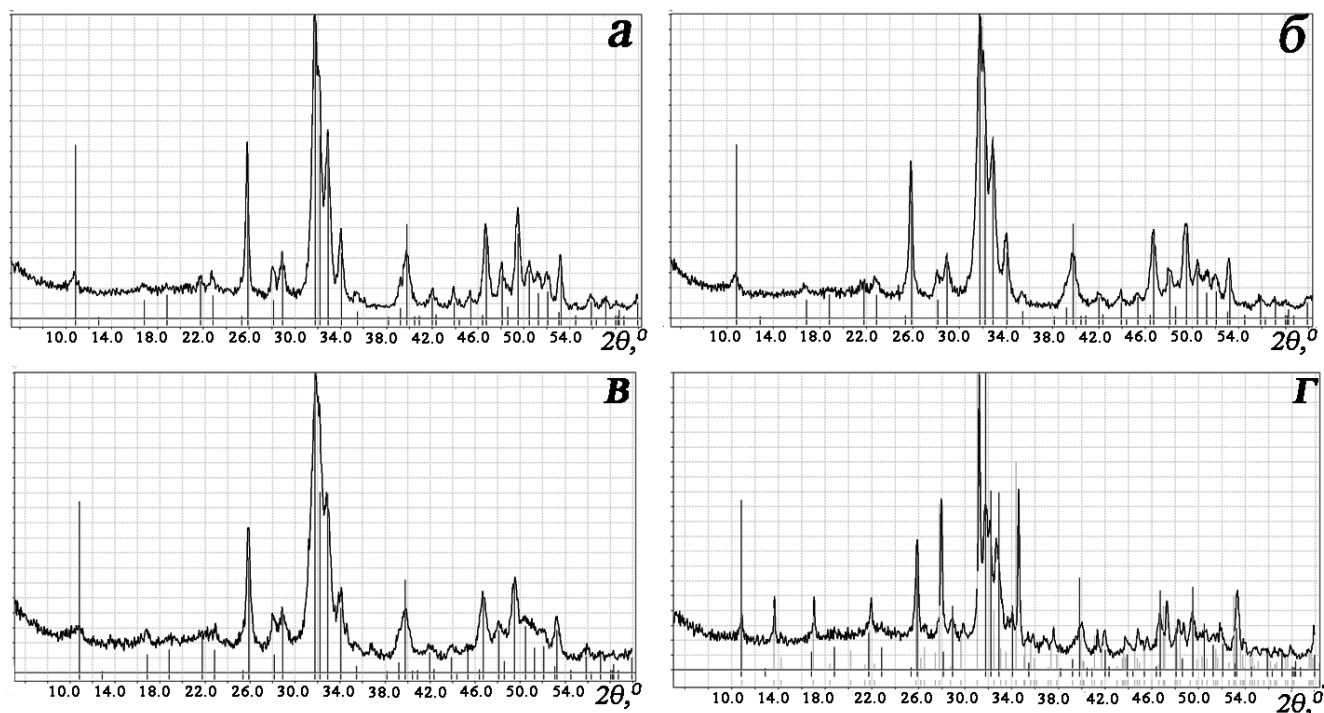


Рисунок 1. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{PO}_4^{3-}$ - $\text{NO}_3^-$  за мольних співвідношень:  $\text{Ca}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$ , для  $x = 0.05$  (а),  $0.1$  (б),  $0.5$  (в) та  $1.0$  (г) нагрітих до  $500^\circ\text{C}$ . 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.

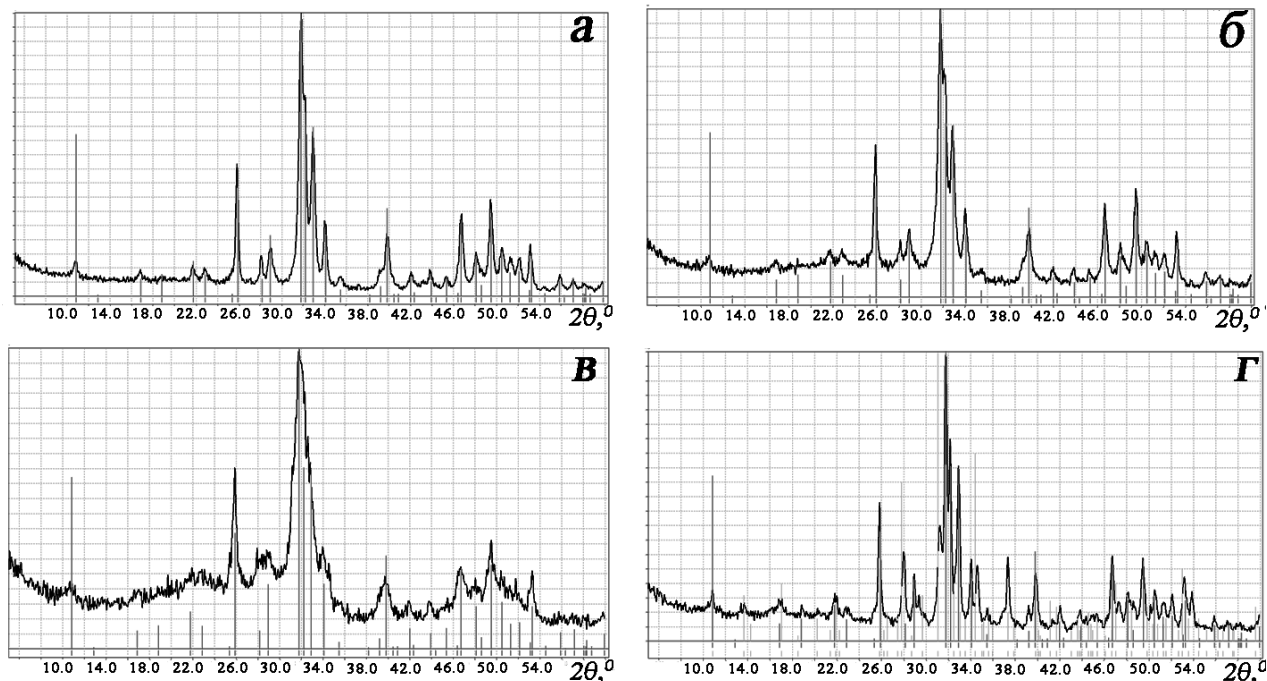


Рисунок 2. Рентгенограми зразків, синтезованих у системі  $\text{Ca}^{2+}$ - $\text{Co}^{2+}$  -  $\text{PO}_4^{3-}$  -  $\text{CO}_3^{2-}$  -  $\text{NO}_3^-$  за мольних співвідношень:  $\text{Ca}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (9.75-x) : x : 5.5 : 0.5$ , для  $x = 0.05$  (а),  $0.1$  (б),  $0.5$  (в) та  $1.0$  (г) нагрітих до  $500^\circ\text{C}$ . 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.

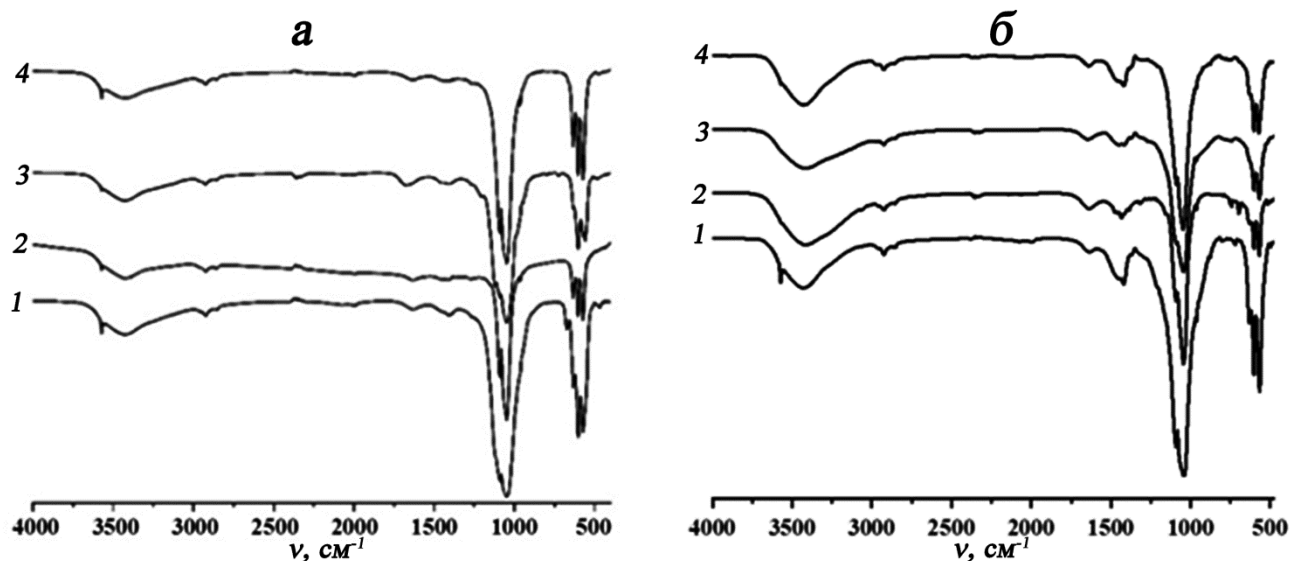


Рисунок 3. ІЧ-спектри модифікованих кальцій фосфатів, синтезованих у системах: (а) –  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  (мольні співвідношення  $\text{Ca}^{2+} : \text{Co}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$ ) та (б) –  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$  (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) та 1.0 (крива 4) нагрітих до  $500^\circ\text{C}$ .

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

Fig. 1. XRD patterns for obtained samples in system  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-NO}_3^-$  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 (B) and 1.0 (r)) and heated to  $500^\circ\text{C}$ . Indexing was done with respect to data for  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF2 № 00-089-6495) - vertical black lines, and for  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF2 #00-070-2065) – vertical grey lines.

Fig. 2. XRD patterns for obtained samples in system  $\text{Ca}^{2+}\text{-Co}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$  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 (B) and 1.0 (r)) and heated to  $500^\circ\text{C}$ . Indexing was done with respect to data for  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (PDF2 № 00-089-6495) - vertical black lines, and for  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (PDF2 #00-070-2065) – vertical grey lines.

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) and 1.0 (curve 4)) and heated to  $500^\circ\text{C}$ .