

УДК 546.185

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).5](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).5)

Наталія СТРУТИНСЬКА¹, д-р хім. наук, ст. дослідник
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua

Дар'я ПОЛУПАН¹, студ.
e-mail: der.traumtrager@gmail.com

Ольга ВАСИЛЬЄВА¹, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-4315-8399
e-mail: vassilyeva@univ.kiev.ua

Микола СЛОБОДЯНИК¹, д-р хім. наук, проф., чл.-кор. НАН України
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanik@knu.ua

¹Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ДОСЛІДЖЕННЯ ФОСФАТО-ВАНАДАТІВ АПАТИТОВОГО ТИПУ

Вступ. Модифіковані кальцій фосфати апатитового типу в більшій мірі привертають інтерес для застосування в ортопедії як заміників кісткової тканини. До того ж, часткове заміщення фосфату на ванадат в аніонній підґратці відкриває широкі можливості в розробках каталізаторів для органічного синтезу, а також матеріалів зі спеціальними оптичними властивостями. Метою роботи є синтез фосфато-ванадатів апатитового типу та дослідження впливу часткового заміщення фосфату на ванадат-аніон і сорбції катіонів цинку з водного розчину на ширину забороненої зони матеріалів.

Методи. Зразки синтезовані з водних розчинів системи $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : -\text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$, нагріті до 500 °C і використані для сорбції катіонів Zn^{2+} з водного розчину з подальшим нагріванням до 500 °C протягом 2 год. Методи порошкової рентгенівської дифракції, ІЧ- та електронної спектроскопії були використані для їхньої характеристики.

Результати. За даними рентгенівської дифракції на порошках синтезовані зразки є монофазними та належать до гексагональної сингонії, просторової групи $\text{P6}_3/\text{m}$ (apatитовий структурний тип), а розраховані параметри елементарних комірок збільшуються по мірі підвищення вмісту ванадату у їхньому складі. Дані ІЧ-спектроскопії підтверджують присутність двох типів аніонів (PO_4 та VO_4) у складі синтезованих фаз. Спектри дифузного відбивання проаналізовано з використанням функції Кубелка – Мунка та встановлено зменшення значення ширини забороненої зони по мірі підвищення ступеня заміщення фосфат-аніону на ванадат до 50 %, а також при сорбції катіонів Zn^{2+} на поверхню синтезованих наночастинок ванадат-вмісних гідроксиапатитів і їхнього нагрівання до 500 °C.

Висновки. Одержані результати в подальшому можуть використовуватись у розробках матеріалів зі спеціальними оптичними властивостями або каталізаторів для органічних перетворень на основі фосфато-ванадатів апатитового структурного типу.

Ключові слова: фосфато-ванадати, наночастинки, гідроксиапатит, ширина забороненої зони, ІЧ-спектроскопія.

Вступ

Синтетичні гідроксиапатити (ГАП) широко використовуються в медицині як наповнювачі при переломах кісток, стоматологічні матеріали чи матеріали для заміни кісткової тканини (Zakaria et al., 2013; Venkatesan et al. 2014). В останні роки значну кількість досліджень присвячено їхньому використанню як матриць для систем доставки ліків (Srivastav et al., 2019; Hayashi et al., 2024; Singh et al., 2014; Munir et al., 2021). Особливістю структури гідроксиапатиту є можливості реалізації ізоморфного заміщення атомів у катіонній та аніонній підґратках, що дозволяє модифікувати їхні функціональні характеристики, зокрема й остеокондуктивні та остеоіндуктивні властивості, регулювати пористість матеріалу і забезпечувати високу механічну міцність. Окрім зазначеного можливості реалізації часткового заміщення фосфат-аніону на карбонат-аніон дозволяє наблизити склад до відповідного для неорганічної компоненти кісткової тканини, а також регулювати біорезорбцію матеріалів (Midorikawa et al., 2024; Hayashi et al., 2024). Водночас часткове заміщення фосфату на ванадат в аніонній підґратці гідроксиапатиту дозволяє суттєво розширити їхнє застосування й в інших напрямках, зокрема отримувати унікальні кислотно-основні каталізатори та високоактивні каталізатори для окиснення завдяки окисно-відновного потенціалу ванадію (Onda, et al., 2008). Ванадатвмісні

гідроксиапатити продемонстрували високу ефективність як гетерогенні каталізатори у "зелених" органічних синтезах (Boechat et al., 2003; Hara et al., 2006). Натепер матеріали на основі фосфатів використовуються як каталізатор окиснення пропану (Maeda et al., 2004). До того ж, було показано, що ванадатвмісний ГАП є привабливим для окиснення багатьох алканів і спиртів (Ogo et al., 2008; Sugiyama et al., 2006; Dasireddy et al., 2012; Dasireddy et al., 2013; Dasireddy et al., 2014). В аспекті оптичних застосувань ванадійвмісні матеріали широко використовуються як матеріали фотоелектродів завдяки вузькій забороненій зоні, стабільності й електричних властивостей (Kalanur et al., 2021; Abdi et al., 2017; Gonçalves et al., 2020; Nakajima et al., 2010).

Мета цієї роботи – синтез фосфато-ванадатів кальцію апатитового типу та дослідження впливу часткового заміщення фосфату на ванадат-аніон і сорбції катіонів цинку з водного розчину на поверхню синтезованих наночастинок і їхнього подальшого відпалу за 500 °C на ширину забороненої зони фосфато-ванадатних гідроксиапатитів.

Методи

Синтез фосфато-ванадатів було здійснено з водних розчинів системи $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$ ($x = 0.5, 1.0, 3.0$), за подальшого їхнього нагрівання до температури 500 °C. Як вихідні реагенти використовували:

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а"), NH_4VO_3 ("ч.д.а") і $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ("ч.д.а"). Методика експерименту була такою: до 15 мл води вносили розраховані кількості фосфату і метаванадату амонію та додавали водний розчин, що містив розраховану кількість нітрату кальцію за кімнатної температури. Одержану гетерофазну систему перемішували впродовж 2 хв і додавали 3 мл розчину амоніаку (25 %) для досягнення pH вище 10. Суміш перемішували ще 5 хв і в подальшому нагрівали на піщаній бані до одержання твердого залишку. Одержані порошки ретельно перетирали та нагрівали до температури 500 °C за 2 год з ізотермічним витриманням 2 год, після охолодження до кімнатної температури фосфато-ванадати повторно перетирали й аналізували. Додатково зразки, що були синтезовані за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-}=10:(6-x):x$ ($x = 0.5$ чи 3.0) використовувались для сорбції Zn^{2+} з водного розчину нітрату цинку ($c = 0,1 \text{ M}$). Фосфато-ванадати кальцію кількістю 0,1 г додавали до 25 мл розчину й перемішували впродовж години. Після цього порошки фільтрували, висушували за температури 100 °C і прожарювали за 500 °C упродовж 2 год, перетирали й аналізували. Муфельна піч SNOL-7.2/1100 з регулятором TermoPro-601 використовувалась для нагрівання зразків.

Фазовий склад синтезованих фосфато-ванадатів встановлювали методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми записано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (графітовий монохроматор; метод 2 θ безперервного сканування зі швидкістю 1°/хв; 2 $\theta = 5,0$ –60,0°). Розрахунок параметрів елементарної комірки здійснено з використанням програми FullProf. Ефективний розмір кристалітів розраховували за формулою Шерера: $L = k\lambda/(\beta\cos\theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що залежить від кристаліта ($k = 0,9$), β – кутове розширення дифракційного максимуму (у радіанах), визначається як ширина максимуму на половині його висоти, θ_{hkl} – кутове положення дифракційного максимуму.

Аніонний склад зразків підтверджено з використанням методу ІЧ-спектроскопії. Інфрачервоні спектри зареєстровані на спектрометрі PerkinElmerSpectrumBX для зразків запресованих у таблетки з KBr у діапазоні 400–4000 cm^{-1} . Електронні спектри дифузного відбиття за допомогою спектрофотометра UV-2600i (Shimadzu) у діапазоні довжин хвиль 220–900 нм. Ширину забороненої зони для синтезованих фосфато-ванадатів різного складу та відповідних зразків після сорбції Zn^{2+} проаналізовано з використанням функції Кубелки – Мунка.

Результати

Згідно з результатами рентгенівської дифракції на порошках усі синтезовані зразки є монофазними, а рентгенограми проіндексовано в гексагональній сингонії, просторовій групі $P6_3/m$ (рис. 1). Розраховані параметри комірки для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ ($a = b = 9.437(2) \text{ \AA}$ та $c = 6.893(8) \text{ \AA}$) та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ ($a = b = 9.588(9) \text{ \AA}$ та $c = 6.949(4) \text{ \AA}$) є дещо більшими за відповідні значення для чистого гідроксиапатиту ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$: $a = 9.435(5) \text{ \AA}$, $c = 6.890(1) \text{ \AA}$), що підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфат-аніону на більші за розмірами ванадат-аніони.

З даних рентгенівської дифракції було також розраховано значення областей когерентного розсіювання (ОКР). Значення ОКР визначено на підставі даних про розширення дифракційних відбиттів і ці значення використовувались для оцінювання розмірів кристалітів синтезованих гідроксиапатитів. Одержані результати

показали, що незалежно від ступеня заміщення фосфату на ванадат-аніони, формуються частинки нанодіапазону: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ – 21 нм, а для $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ – 24 нм.

ІЧ-спектри синтезованих фосфато-ванадатів є подібними між собою за положенням коливальних мод і містять характеристичні смуги ізольованих PO_4^{3-} та VO_4 -тетраедрів, а також OH^- груп (рис. 3). Валентні асиметричні коливання $\nu_3(\text{PO}_4^{3-})$ розміщені в частотному діапазоні 1024–1085 cm^{-1} , а відповідні деформаційні коливання фосфатного тетраедра – 560–600 cm^{-1} (рис. 3). Смуги коливань ванадатних тетраедрів розміщені за 850–870 і 887 cm^{-1} , які віднесені до $\nu_3(\text{VO}_4^{3-})$, інтенсивність яких зростає в міру підвищення ступеня заміщення фосфату на ванадат. Присутність OH^- групи підтверджено смугою за 3567 cm^{-1} (рис. 3).

Значення ширини забороненої зони (E_g) синтезованих фосфато-ванадатів апатитового типу були оцінені зі спектрів дифузного відбиття за допомогою квадратичної функції Кубелки – Мунка, що дозволяє оцінювати прямі електронні переходи (рис. 3). Було встановлено, що підвищення ступеня заміщення фосфату на ванадат-аніон у гідроксиапатиті $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ з 8 % до 50 % для складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ призводить до зменшення ширини забороненої зони з 4,20 еВ до 4,01 еВ. Незаміщений гідроксиапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ характеризується шириною забороненої зони близько 5,22 еВ.

Синтезовані зразки складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ були поміщені у водний розчин нітрату цинку з концентрацією $c = 0,1 \text{ M}$ на 1 год, відфільтровані, висушені за 100 °C, нагріті за температури 500 °C протягом 2 год, ретельно перетерті та проаналізовані. Згідно з результатами рентгенівської дифракції та ІЧ-спектроскопії суттєвих змін не виявлено, однак розрахунок ширини забороненої зони для них і порівняння одержаних значень із відповідними для вихідних фосфато-ванадатів кальцію виявив їхнє зменшення. Для відповідних зразків після сорбції Zn^{2+} зафіксовано звуження ширини забороненої зони до 4,16 еВ і 3,64 еВ, відповідно (рис. 3). І більш суттєве зменшення зафіксовано для ванадат-збагаченого гідроксиапатиту (рис. 3, в).

Дискусія і висновки

Досліджено взаємодію у водних розчинах системи $\text{Ca}^{2+}-\text{NH}_4^+-\text{PO}_4^{3-}-\text{VO}_4^{3-}-\text{NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-} = (10-y):(6-x):x$, ($x = 0,5, 1,0, 3,0$), а одержані зразки відпалено за температур 500 °C протягом 2 год. Методами рентгенівської дифракції на порошках і ІЧ-спектроскопії підтверджено формування кальцій фосфатів апатитового типу (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$) із частковим заміщенням фосфат-аніону на ванадат. Встановлено, що часткове заміщення $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{VO}_4^{3-}$ для складів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5.5(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ сприяє зменшенню ширини забороненої зони до 20 % порівняно з незаміщеним кальцій фосфатом. Разом із тим сорбція Zn^{2+} на поверхню гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ з водного розчину з подальшим нагріванням до температури 500 °C протягом 2 год призводить до ще більшого зменшення ширини забороненої зони до 3,64 еВ. Отже, одержані результати вказують на можливість регулювання оптичними властивостями сполук апатитового типу через заміщення атомів у аніонній підґратці.

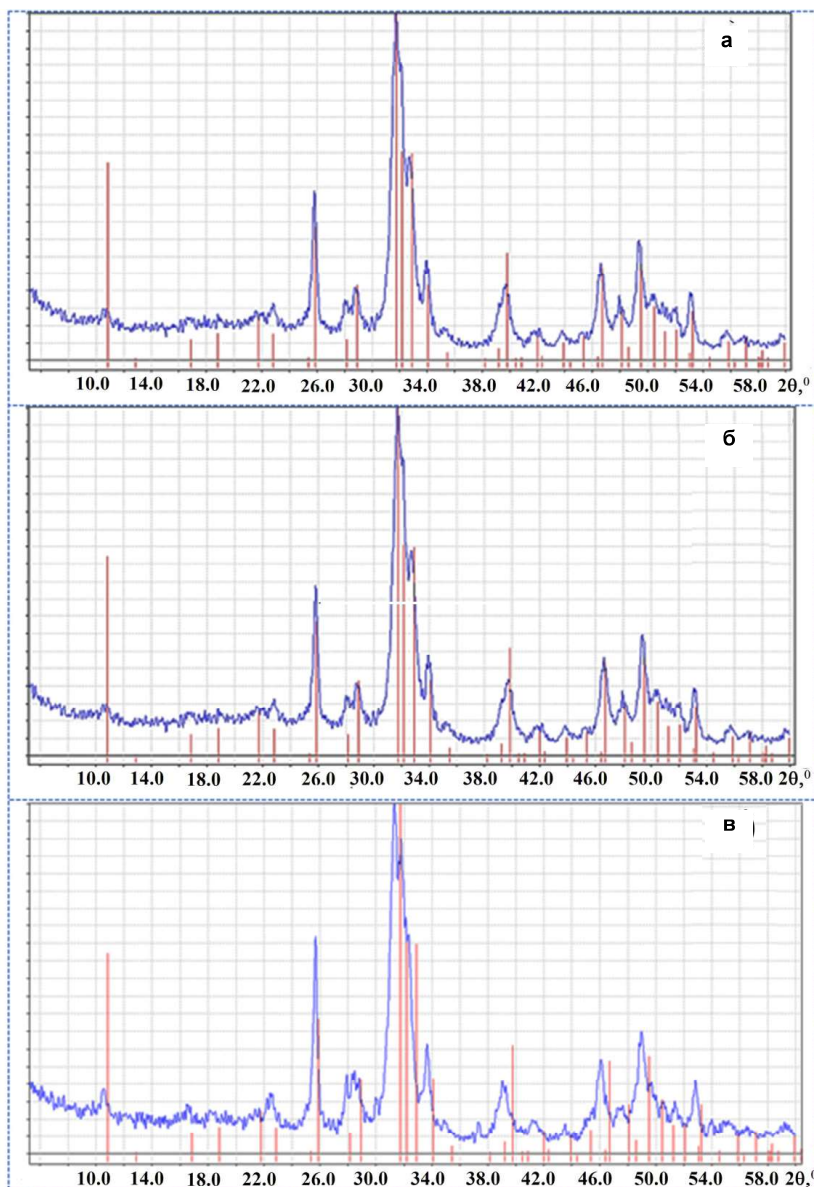


Рис. 1. Дифрактограми кальцій фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{VO}_4^{3-}=10:(6-x):x$, ($x = 0.5$ (а), 1.0 (б), 3.0 (в)) і нагрітих до 500°C . Вертикальні лінії червоного кольору належать до фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 #01-089-6495)

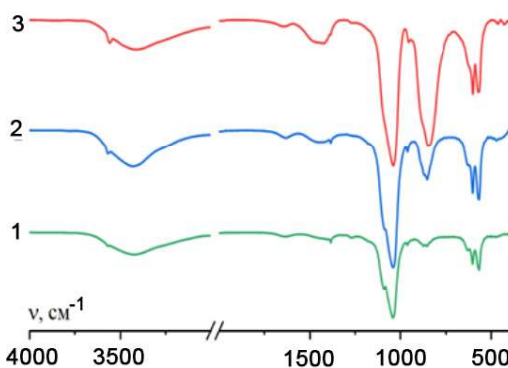


Рис. 2. ІЧ-спектри синтезованих фосфато-ванадатів: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{5.5}(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ (крива 1), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_5(\text{VO}_4)(\text{OH})_2$ (крива 2), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ (крива 3)

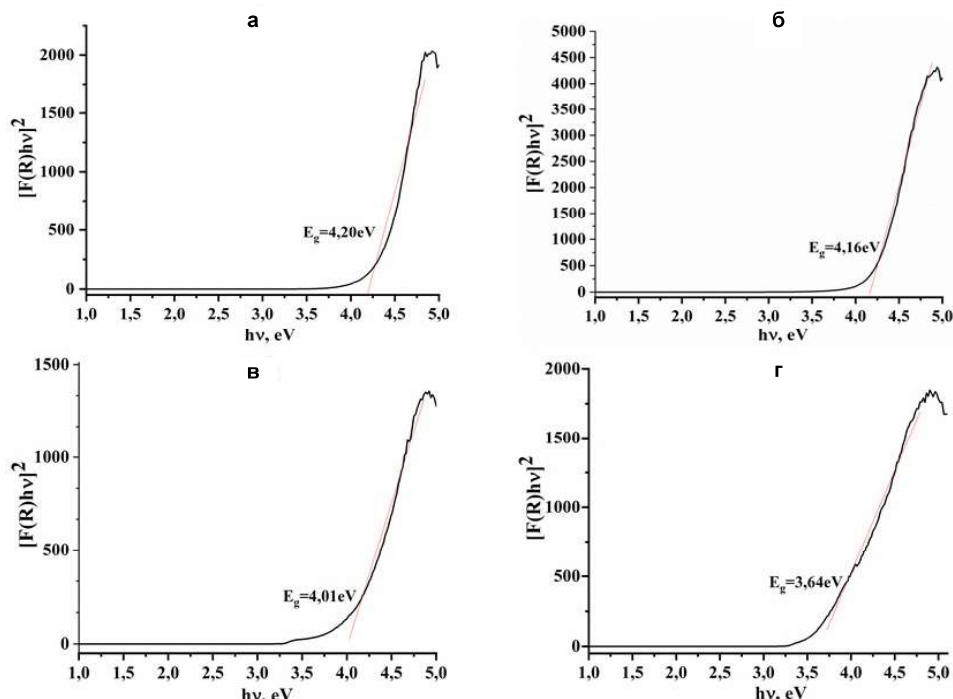


Рис. 3. Спектральні залежності функції Кубелки – Мунка для синтезованих нанопорошків $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_{0.5}(\text{OH})_2$ (а) і $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_3(\text{VO}_4)_3(\text{OH})_2$ (б), та відповідних після сорбції катіонів Zn^{2+} та відпалених за 500 °C зразків (в, г)

Внесок авторів: Наталія Струтинська – концептуалізація, методологія, написання; Дар'я Полупан – синтез зразків, розрахунок параметрів комірки та інтерпретація ІЧ-спектрів; Ольга Васильєва – запис спектрів дифузного відбиття та їхня інтерпретація; Микола Слободяник – написання (перегляд і редагування).

Джерела фінансування. Цю роботу виконано за підтримки Міністерства освіти і науки України [номер гранту 0125U001099].

Список використаних джерел

- Abdi, F.F., & Berglund, S.P. (2017). Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 193002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6738>
- Boechat, C. B., Terra, J., Eon, J.-G., Ellis, D.E., & Rossi, A. M. (2003). Reduction by hydrogen of vanadium in vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4290–4298. <https://doi.org/10.1039/B306176K>
- Dasireddy, V.D.B.C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2012). Oxidative Dehydrogenation of N-Octane Using Vanadium Pentoxide-Supported Hydroxyapatite Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 421–422, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.034>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2013). Activation of N-Octane Using Vanadium Oxide Supported on Alkaline Earth Hydroxyapatites. *Applied Catalysis A: General*, 456, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.006>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2014). Vanadium Oxide Supported on Non-Stoichiometric Strontium Hydroxyapatite Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of n-Octane. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, 395, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.044>
- Gonçalves, J.M., da Silva, I., Angnes, M., & Araki, L. K. (2020). Vanadium-Containing Electro and Photocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: A Review. *J. Mater. Chem. A*, 8, 2171–2206. <https://doi.org/10.1039/C9TA10857B>
- Hara T., Satoko, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Jitsukawa, K., & Kaneda, K. (2006). Highly Efficient C–C Bond-Forming Reactions in Aqueous Media Catalyzed by Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework. *J. Org. Chem.* 71, 19, 7455–7462. <https://doi.org/10.1021/jo0614745>
- Hayashi, K., Zhang, C., Nazir, A., Alashkar, T., & Ishikawa, K. (2024). Carbonate Apatite Honeycomb Scaffold-Based Drug Delivery System for Repairing Osteoporotic Bone Defects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 35, 45956–45968. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08047>
- Kalanur, S.S., Lee, Y.-J., Seo, H. (2021). Exploring the Synthesis, Band Edge Insights, and Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Lead Vanadates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 25906–25917. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03109>
- Maeda, Y., Washitake, Y., Nishimura, T., Iwai, K., Yamauchi, T., & Uemura, S. (2004). Calcium Phosphate Vanadate Apatite (CPVAP)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Propargylic Alcohols with Molecular Oxygen. *Tetrahedron* 60, 9031–9036. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.08.004>

- Midorikawa, K., Hiromoto, S., & Yamamoto, T. (2024). Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium. *Ceramics International*, 50, 4, 6784–6792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.021>
- Munir, M. U., Salman, S., Javed, I., Nasir, S., Bukhari, A., Ahmad, N., Shad, N. A., & Aziz, F. (2021). Nano-hydroxyapatite as a delivery system: overview and advancements. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 49, 1, 717–727. <https://doi.org/10.1080/21691401.2021.2016785>
- Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., & Manabe, T. (2010). Correlation between Luminescence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate-Substituted Hydroxyapatites, and Isolated VO_4 Tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 114, 5160–5167. <https://doi.org/10.1021/jp910884c>
- Ogo, S., Onda, A., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate-Substituted Hydroxyapatites, and Catalytic Properties for Conversion of 2-Propanol. *Applied Catalysis A: General* 2008, 348, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.035>
- Onda, A., Ogo, S., Kajiyoshi, K., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate/Phosphate Hydroxyapatite Solid Solutions. *Mater. Lett.*, 62, 1406–1409. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.08.087>
- Singh, R.K., Kim, T.-H., Patel, K. D., Kim, J.-J., & Kim, H.-W. (2014). Development of biocompatible apatite nanorod-based drug-delivery system with *in situ* fluorescence imaging capacity. *J. Mater. Chem. B*, 2, 2039–2050. <https://doi.org/10.1039/c3tb21156h>
- Srivastav, A., Chandanshive, B., Dandekar, P., Khushalani, D., & Jain, R. (2019). Biomimetic Hydroxyapatite a Potential Universal Nanocarrier for Cellular Internalization & Drug Delivery. *Pharm. Res.*, 36, 60. <https://doi.org/10.1007/s11095-019-2594-7>
- Sugiyama, S., Osaka, T., Hirata, Y., & Sotowa, K. (2006). Enhancement of the Activity for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Calcium Hydroxyapatite Substituted with Vanadate. *Applied Catalysis A: General*, 312, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.018>
- Venkatesan, J., & Kim, S.K. (2014). Nano-Hydroxyapatite Composite Biomaterials for Bone Tissue Engineering—A Review. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 10, 3124–3140. <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1893>
- Zakaria, S.M., Sharif Zein, S.H., Othman, M.R., Yang, F., & Jansen, J.A. (2013). Nanophase Hydroxyapatite as a Biomaterial in Advanced Hard Tissue Engineering: A Review. *Tissue Eng. Part B Rev.*, 19, 431–441. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2012.0624>

References

- Abdi, F. F., & Berglund, S. P. (2017). Recent Developments in Complex Metal Oxide Photoelectrodes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 50, 193002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa6738>
- Boechat, C. B., Terra, J., Eon, J.-G., Ellis, D.E., & Rossi, A. M. (2003). Reduction by hydrogen of vanadium in vanadate apatite solid solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5, 4290–4298. <https://doi.org/10.1039/B306176K>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2012). Oxidative Dehydrogenation of N-Octane Using Vanadium Pentoxide-Supported Hydroxyapatite Catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 421–422, 58–69. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.034>

- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2013). Activation of N-Octane Using Vanadium Oxide Supported on Alkaline Earth Hydroxyapatites. *Applied Catalysis A: General*, 456, 105–117. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.02.006>
- Dasireddy, V. D. B. C., Singh, S., & Friedrich, H. B. (2014). Vanadium Oxide Supported on Non-Stoichiometric Strontium Hydroxyapatite Catalysts for the Oxidative Dehydrogenation of n-Octane. *J. Molec. Cat. A: Chemical*, 395, 398–408. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.08.044>
- Gonçalves, J.M., da Silva, I., Angnes, M., & Araki, L. K. (2020). Vanadium-Containing Electro and Photocatalysts for the Oxygen Evolution Reaction: A Review. *J. Mater. Chem. A*, 8, 2171–2206. <https://doi.org/10.1039/C9TA10857B>
- Hara, T., Satoko, K., Mori, K., Mizugaki, T., Ebitani, K., Jitsukawa, K., & Kaneda K. (2006). Highly Efficient C–C Bond-Forming Reactions in Aqueous Media Catalyzed by Monomeric Vanadate Species in an Apatite Framework. *J. Org. Chem.*, 71, 19, 7455–7462. <https://doi.org/10.1021/jo0614745>
- Hayashi, K., Zhang, C., Nazir, A., Alashkar, T., & Ishikawa, K. (2024). Carbonate Apatite Honeycomb Scaffold-Based Drug Delivery System for Repairing Osteoporotic Bone Defects. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 16, 35, 45956–45968. <https://doi.org/10.1021/acsami.4c08047>
- Kalanur, S. S., Lee, Y. J., Seo, H. (2021). Exploring the Synthesis, Band Edge Insights, and Photoelectrochemical Water Splitting Properties of Lead Vanadates. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 25906–25917. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c03109>
- Maeda, Y., Washitake, Y., Nishimura, T., Iwai, K., Yamauchi, T., & Uemura, S. (2004). Calcium Phosphate Vanadate Apatite (CPVAP)-Catalyzed Aerobic Oxidation of Propargylic Alcohols with Molecular Oxygen. *Tetrahedron*, 60, 9031–9036. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2004.08.004>
- Midorikawa, K., Hiromoto, S., & Yamamoto, T. (2024). Carbonate content control in carbonate apatite coatings of biodegradable magnesium. *Ceramics International*, 50, 4, 6784–6792. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.12.021>
- Munir, M. U., Salman, S., Javed, I., Nasir, S., Bukhari, A., Ahmad, N., Shad, N. A., & Aziz, F. (2021). Nano-hydroxyapatite as a delivery system: overview and advancements. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 49, 1, 717–727. <https://doi.org/10.1080/21691401.2021.2016785>
- Nakajima, T., Isobe, M., Tsuchiya, T., Ueda, Y., & Manabe, T. (2010). Correlation between Luminescence Quantum Efficiency and Structural Properties of Vanadate Phosphors with Chained, Dimerized, and Isolated VO₄ Tetrahedra. *J. Phys. Chem. C*, 114, 5160–5167. <https://doi.org/10.1021/jp910884c>
- Ogo, S., Onda, A., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate-Substituted Hydroxyapatites, and Catalytic Properties for Conversion of 2-Propanol. *Applied Catalysis A: General* 2008, 348, 129–134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.06.035>
- Onda, A., Ogo, S., Kajiyoshi, K., & Yanagisawa, K. (2008). Hydrothermal Synthesis of Vanadate/Phosphate Hydroxyapatite Solid Solutions. *Mater. Lett.*, 62, 1406–1409. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.08.087>
- Singh, R. K., Kim, T.-H., Patel, K. D., Kim, J.-J., & Kim, H.-W. (2014). Development of biocompatible apatite nanorod-based drug-delivery system with *in situ* fluorescence imaging capacity. *J. Mater. Chem. B*, 2, 2039–2050. <https://doi.org/10.1039/c3tb21156h>
- Srivastav, A., Chandanshive, B., Dandekar, P., Khushalani, D., & Jain, R. (2019). Biomimetic Hydroxyapatite a Potential Universal Nanocarrier for Cellular Internalization & Drug Delivery. *Pharm. Res.*, 36, 60. <https://doi.org/10.1007/s11095-019-2594-7>
- Sugiyama, S., Osaka, T., Hirata, Y., & Sotowa, K. (2006). Enhancement of the Activity for Oxidative Dehydrogenation of Propane on Calcium Hydroxyapatite Substituted with Vanadate. *Applied Catalysis A: General*, 312, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.06.018>
- Venkatesan, J., & Kim, S. K. (2014). Nano-Hydroxyapatite Composite Biomaterials for Bone Tissue Engineering—A Review. *J. Biomed. Nanotechnol.*, 10, 3124–3140. <https://doi.org/10.1166/jbn.2014.1893>
- Zakaria, S.M., Sharif Zein, S.H., Othman, M.R., Yang, F., & Jansen, J.A. (2013). Nanophase Hydroxyapatite as a Biomaterial in Advanced Hard Tissue Engineering: A Review. *Tissue Eng. Part B Rev.*, 19, 431–441. <https://doi.org/10.1089/ten.TEB.2012.0624>

Отримано редакцією журналу / Received: 21.05.25
Прорецензовано / Revised: 20.06.25
Схвалено до друку / Accepted: 02.07.25

Nataliia STRUTYNSKA¹, DSc(Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0001-9738-9689
e-mail: n.strutynska@knu.ua,

Daria POLUPAN¹, Student
e-mail: der.traumtrager@gmail.com

Olga VASSILYEVA¹, PhD (Chem.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0002-4315-8399
e-mail: vassilyeva@univ.kiev.ua

Mykola SLOBODYANYIK¹, DSc(Chem.), Prof., Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Ukraine
ORCID ID: 0000-0003-2684-9806
e-mail: mykola.slobodyanyik@knu.ua

¹Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF APATITE-RELATED PHOSPHATO-VANADATES

Background. Apatite-related modified calcium phosphates have increasing interest for use in orthopedics as bone substitutes. In addition, partial substitution of phosphate by vanadate-group in the anionic sublattice opens up wide opportunities in the development of catalysts for organic synthesis, as well as materials with special optical properties. The aim of the work are the synthesis of apatite-related calcium phosphate-vanadates and the study of the effect of partial substitution of phosphate by the vanadate-anion in the structure and the sorption of zinc cations from an aqueous solution on the band gap of materials.

Methods. The samples were synthesized from aqueous solutions of the system $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{NO}_3^- - \text{VO}_4^{3-}$ with molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : -\text{VO}_4^{3-} = 10 : (6-x) : x$, heated to 500 °C and used for sorption of Zn^{2+} cations from the aqueous solution with subsequent heating to 500 °C for 2 hours. The methods of powder X-ray diffraction, FTIR and electron spectroscopy were used for their characterization.

Results. According to the X-ray diffraction data, the synthesized samples are monophasic and belong to the hexagonal system, space group $P6_3/m$ (apatite-type structure), and the calculated parameters of the lattice increase as the vanadate content in their composition increases. FTIR spectroscopy data confirm the presence of two types of anions (PO_4 and VO_4) in the composition of the synthesized phases. A decrease in the band gap width was established as the degree of substitution of phosphate anion by vanadate increased to 50 %, as well as upon sorption of Zn^{2+} cations onto the surface of synthesized nanoparticles of vanadate-containing hydroxyapatites and their heating to 500 °C.

Conclusions. The obtained results can be used in the future in the development of materials with special optical properties or catalysts for organic transformations based on apatite-related calcium phosphate-vanadates.

Key words: phosphate-vanadates, nanoparticles, hydroxyapatite, the band gap, FTIR spectroscopy.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.