

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НІКЕЛЬ- ТА КАРБОНАТ-ВМІСНИХ КАЛЬЦІЙ-ФОСФАТІВ

М. С. Слободяник, О. М. Бебкевич, Н. Ю. Струтинська*

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

*email: n.strutynska@knu.ua

Закономірності формування нікель- і карбонатвмісних кальцій-фосфатів досліджено у водному розчині системи $\text{Ca}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, (для значень $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0$ чи 0.5) за кімнатної температури з подальшим нагріванням їх до температури 600°C упродовж 2 годин. Встановлено умови формування біфазних кальцій-фосфатів (суміш фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) і монофазних кальцій-фосфатів апатитового типу. Розміри кристалітів кальцій-фосфатів, що були синтезовані у системах без додавання карбонат-аніонів, знаходяться у межах 25–30 нм, а додавання карбонат-аніонів у вихідний розчин за мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ та підвищення вмісту катіонів нікелю (зростання значення x від 0.05 до 0.5) сприяють зменшенню розмірів частинок легованих гідроксиapatитів від 46 нм до 21 нм. Розраховані параметри комірок для кальцій-фосфатів апатитового типу, що належать до гексагональної сингонії, просторової групи $R\bar{6}_3/m$, знаходяться в межах значень: $a = 9.41\text{--}9.43\text{Å}$, $c = 6.88\text{--}6.89\text{Å}$ корелюють зі ступенем заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю у катіонній підґратці та фосфату карбонатом у аніонній позиції для гідроксиapatитів. Для фаз на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що належать до тригональної сингонії, просторової групи $R\bar{3}c$ у складі біфазних кальцій-фосфатів, розраховані параметри комірок ($a = 10.36\text{Å}$, $c = 37.22\text{Å}$) є дещо меншими, ніж відповідні для $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, що вказує на легування катіонами нікелю обох типів фосфатів. Положення коливальних мод карбонатних груп у частотному діапазоні $1365\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ підтверджує Б тип заміщення у аніонній підґратці кальцій-фосфату апатитового типу. Одержані результати можна використати у розробках каталізаторів на основі наночастинок модифікованих карбонатвмісних кальцій-фосфатів апатитового типу, що містять до 3 мас % катіонів нікелю.

Ключові слова: нікель, гідроксиapatит, біфазний кальцій фосфат, ІЧ-спектроскопія.

ВСТУП. Значний інтерес до кальцій-фосфатів апатитового типу ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), β -трикальцій-фосфату ($\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхніх ізо- чи гетеровалентнозаміщених різної природи катіонами чи аніонами аналогів зумовлений можливістю їхнього використання як матриць для радіоактивних відходів чи токсичних металів, адсорбентів для видалення іонів важких металів (Cd^{2+} , Ni^{2+} та Pb^{2+}) [1–4], матеріалів із люмінесцентними властивостями [5–6], також як катализаторів, у тому числі і в реакціях перетворень органічних сполук [7–14]. Основними методами синтезу заміщених кальцій-фосфатів є твердофазна взаємодія, співосадження з водного розчину чи золь-гель-технологія. Застосування зазначених методів дозволяє одержувати матеріали у різних формах від наночастинок до керамік.

Метою цієї роботи було дослідження закономірностей формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$) у водних розчинах із подальшим нагріванням фосфатів до температури 600°C , з'ясування межі ізовалентного заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю, у тому числі з одночасною модифікацією аніонної підґратки. Синтезовані фосфати аналізували методами рентгенівської дифракції на порошках та ІЧ-спектроскопії.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Синтез зразків. Закономірності формування нікельвмісних кальцій-фосфатів досліджено у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0, 0.5$), використовуючи як ви-

хідні компоненти $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а»), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а»), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («ч. д. а») та NH_4HCO_3 («ч. д. а»). Змішуванням розчинів, що містили розраховані кількості нітратів кальцію і нікелю з розчином фосфату амонію чи суміші фосфату і гідрокарбонату амонію одержували аморфний осад. Після інтенсивного перемішування впродовж 5 хв додавали 3 мл розчину амонію та ще перемішували 3 хв. Суміш випарювали досуха у фарфоровій чашці та нагрівали до 600°C за 2 год. Зразки ретельно перетирали та досліджували фізико-хімічними методами.

Методи дослідження. Фазовий склад зразків аналізували методом рентгенівської дифракції на порошках. Дифрактограми зареєстровано з використанням порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (у діапазоні $2\theta = 5.0\text{--}60.0^\circ$ зі швидкістю $1^\circ/\text{хв}$). Ідентифікацію фаз здійснено порівнянням експериментальних дифрактограм синтезованих зразків із даними з бази ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Параметри елементарної комірки розраховано з використанням програми FullProf. Ефективний розмір частинок оцінено з використанням даних рентгенівської дифракції за формулою Дебая – Шеррера: $D = k\lambda/(\beta \cos\theta_{hkl})$, де k – коефіцієнт, що дорівнює 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 синтезованих зразків підтверджено методом ІЧ-спектроскопії з використанням спектрометра PerkinElmer Spectrum BX (частотний діапазон $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ для зразків, запресованих у таблетки з KBr).

Закономірності формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів досліджували за мольних співвідношень $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$), що передбачало реалізацію ізо-валентного заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (до 10 мол% для $y = 0$) та комбінованого заміщення $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$ (до 10 мол%) та $\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$ (до 9 мол% для $y = 0.5$) у структурі гідроксиапатиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Результати фазового аналізу для зразків, синтезованих без додавання карбонат-аніонів, виявили вплив кількості катіонів нікелю у вихідному розчині на фазовий склад продуктів відпалу за 600°C (Табл. 1 та Рис. 1). Встановлено, що у досліджуваних умовах формування кальцій-фосфатів можливим є заміщення катіонів кальцію катіонами нікелю до 5 мол% зі збереженням структури апатитового типу (Рис. 1 а-в), а підвищення вмісту нікелю, що передбачало реалізацію заміщення кальцію на 10 мол%, призводить до формування суміші фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ у однаковому масовому співвідношенні (Рис. 1г).

Для систем $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за тих же співвідношень катіонів кальцію і нікелю додавання карбонату у вихідний розчин за значення мольного співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$) впливу на фазовий склад продуктів взаємодії не виявлено (Рис. 2 а-в) за винятком зміни масового співвідношення фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ з підвищенням вмісту фази апатитового типу до 75 мас% у складі зразка, синтезованого при $x = 1.0$ (Рис. 2). Одержані результати вказують на важливу роль карбонат-аніону у вихідному розчині у формуванні фази апатитового типу.

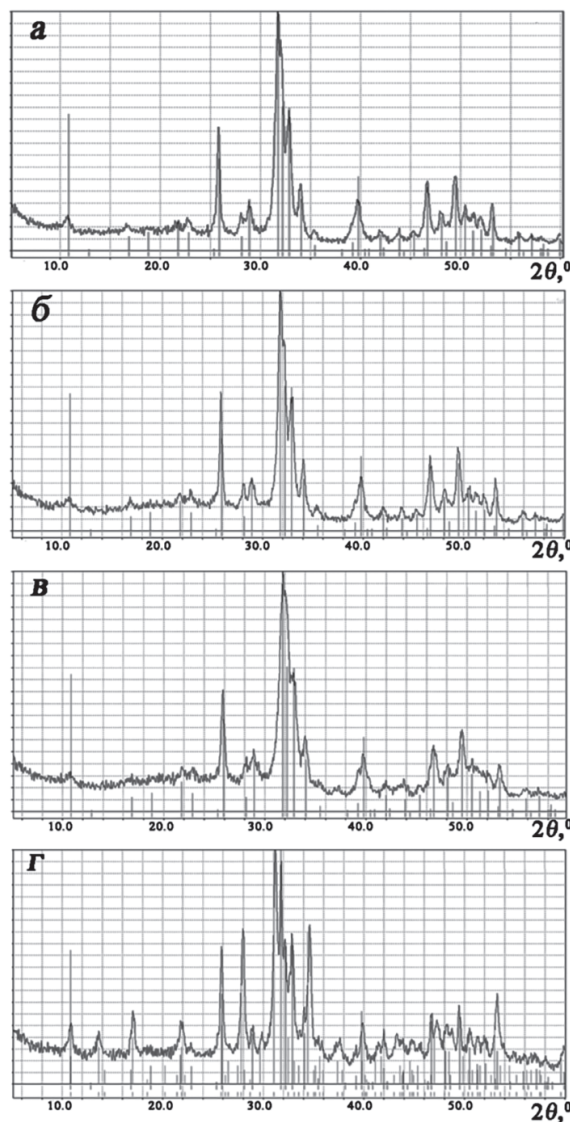


Рис. 1. Порошкові рентгенограми кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$ ($x = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) та нагрітих до температури 600°C . Рефлекси фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) позначено червоним кольором, а фази $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – зеленим кольором.

Fig. 1. XRD patterns for obtained calcium phosphates at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = (10-x) : x : 6$, ($x = 0.05$ (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) and heated to temperature 600°C . Reflexes of phase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) are marked with vertical red lines, while $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – vertical green lines.

Аналіз значень розрахованих параметрів комірок для синтезованих фосфатів, у тому числі і композиту (суміші фаз $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) та їхнє порівняння з відповідними для незаміщених фосфатів $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (гексагональна сингонія, просторова група $P6_3/m$: $a = 9.435(5) \text{ \AA}$, $c = 6.890(1) \text{ \AA}$) та $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

(тригональна сингонія, просторова група $R3c$: $a = 10.429(8) \text{ \AA}$, $c = 37.380(1) \text{ \AA}$), підтверджує реалізацію часткового заміщення кальцію меншим за розміром катіоном нікелю у обох структурах фосфатів (Табл. 1). Слід відмітити, що зменшення параметрів корелює зі збільшенням кількості катіонів нікелю у вихідному розчині (Табл. 1).

Табл. 1

Розраховані параметри елементарних комірок та розміри частинок кальцій-фосфатів, синтезованих у системі $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ за різних мольних співвідношень у вихідному розчині

Table 1.

Calculated lattice parameters and particles size for obtained calcium phosphates in the systems $\text{Ca}^{2+}\text{-Ni}^{2+}\text{-PO}_4^{3-}\text{-CO}_3^{2-}\text{-NO}_3^-$ at different molar ratios in an initial solution.

Мольне співвідношення $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-}$	Типи фаз	Параметри елементарної комірки		Розміри частинок
		$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	
9.95 : 0.05 : 6 : 0	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.436(1)	6.891(5)	29
9.9 : 0.1 : 6 : 0		9.428(7)	6.887(7)	30
9.5 : 0.5 : 6 : 0		9.422(7)	6.885(1)	25
9 : 1.0 : 6 : 0	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$	10.363(2)	37.225(2)	23
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.415(2)	6.884(2)	29
9.7 : 0.05 : 5.5 : 0.5	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.432(1)	6.889(5)	46
9.65 : 0.1 : 5.5 : 0.5		9.425(3)	6.888(2)	34
9.25 : 0.5 : 5.5 : 0.5		9.418(1)	6.881(2)	21
8.75 : 1.0 : 5.5 : 0.5	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2 +$	10.362(1)	37.222(1)	38
	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	9.411(1)	6.879(1)	35

Аналіз впливу співвідношень компонентів у вихідному розчині на розміри синтезованих частинок кальцій-фосфатів апатитового типу, розрахованих за формулою Дебая – Шеррера, виявив, що у випадку систем без додавання карбонату формуються частинки розмірами у діапазоні 25–30 нм. Однак при додаванні карбонату у вихідний розчин за мольного співвідношення $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ по мірі підвищення вмісту нікелю відмічено зменшення розміру частинок фази на основі гідроксиапатиту від 46 нм до 21 нм (Табл. 1.)

ІЧ-спектри усіх синтезованих зразків

наведено на Рис. 3. Присутні коливальні моди фосфатних тетраєдрів у частотних діапазонах $548\text{--}635 \text{ cm}^{-1}$ (ν_4) і $995\text{--}1140 \text{ cm}^{-1}$ (ν_1 і ν_3) та ОН-групи при 3580 і 600 cm^{-1} у структурі апатитового типу (Рис. 3). Широку смугу у частотній області $3220\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ відносять до коливань адсорбованої води. Положення коливальних мод у частотних областях $1365\text{--}1490 \text{ cm}^{-1}$ (ν_3) і $880\text{--}895 \text{ cm}^{-1}$ (ν_2) для зразків, синтезованих у розчинах із додаванням карбонат-аніону (Рис. 3б) підтверджує реалізацію часткового заміщення фосфат-аніонів карбонатними групами (Б-тип) у структурі гідроксиапатиту.

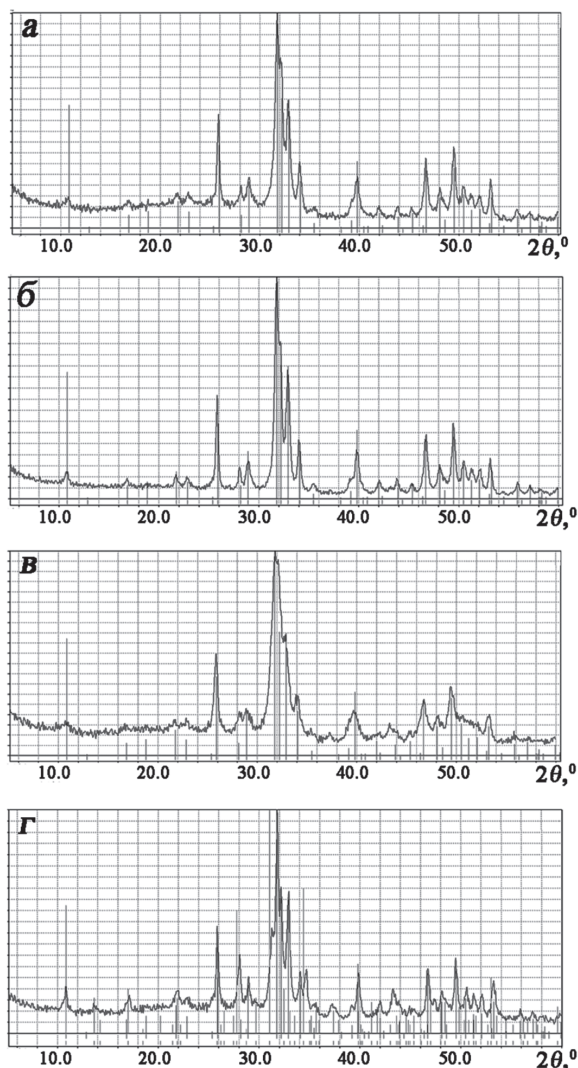


Рис. 2. Порошкові рентгенограми кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75-x) : x : 5.5 : 0.5$, ($x = 0.05$ (а), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) та нагрітих до температури 600 °С. Рефлекси фази $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) позначено червоним кольором, а фази $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – зеленим кольором.

Fig. 2. XRD patterns for calcium phosphates obtained at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (9.75-x) : x : 5.5 : 0.5$, ($x = 0.05$ (a), 0.1 (б), 0.5 (в), 1.0 (г)) and heated to temperature 600°C. Reflexes of phase $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (PDF2 # 01-089-6495) are marked with vertical red lines, while $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (PDF2 # 01-070-2065) – vertical green lines.

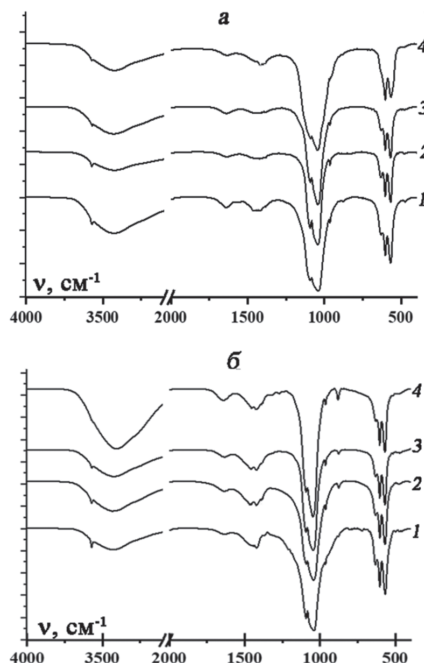


Рис. 3. ІЧ-спектри кальцій-фосфатів, синтезованих за мольних співвідношень: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05$ (крива 1), 0.1 (крива 2), 0.5 (крива 3), 1.0 (крива 4)), $y = 0$ (а), 0.5 (б), нагрітих до температури 600 °С

Fig. 3. FTIR spectra for calcium phosphates obtained at molar ratios: $\text{Ca}^{2+}:\text{Ni}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = (10-x-y/2) : x : (6-y) : y$, ($x = 0.05$ (curve 1), 0.1 (curve 2), 0.5 (curve 3), 1.0 (curve 4), $y = 0$ (a), 0.5 (б) and heated to temperature 600 °C.

ВИСНОВКИ. Досліджено закономірності формування нікель- та карбонатвмісних кальцій-фосфатів у водних розчинах із подальшим відпалом фосфатів заданого хімічного складу за температури 600°C та встановлено можливості реалізації ізовалентного заміщення до 5 мол% катіонів кальцію катіонами нікелю, у тому числі і з одночасним гетеровалентним заміщенням фосфату карбонат-аніоном у структурі гідроксиапатиту. Підвищення вмісту катіонів нікелю у вихідному розчині сприяє

формуванню біфазних кальцій-фосфатів (суміші фаз на основі $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ і $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в однакових масових співвідношеннях), а додавання карбонату у співвідношенні $\text{PO}_4^{3-}:\text{CO}_3^{2-} = 11 : 1$ сприяє збільшенню вмісту фази на основі гідроксиapatиту $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ до 75 мас%. Менші значення параметрів комірки для синтезованих кальцій-фосфатів порівняно з вихідними фазами підтверджують реалізацію часткового заміщення атомів у катіонній підґратці. Додавання карбонату у вихідний розчин та підвищення вмісту катіонів нікелю сприяють формування частинок меншого

розміру у межах від 45 до 20 нм. Реалізацію Б-типу ($\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$) заміщення у структурі гідроксиapatиту підтверджує положення коливальних мод карбонатних груп у ІЧ-спектрах синтезованих фосфатів. Одержані результати в подальшому можуть бути корисними у розробках каталізаторів на основі наночастинок нікель та карбонатвмісних кальцій-фосфатів апатитового типу чи біфазних кальцій-фосфатів.



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

REGULARITIES OF NICKEL- AND CARBONATE-CONTAINING CALCIUM PHOSPHATES FORMATION.

*M. S. Slobodyanik, O.M. Bebkevich,
N.Yu. Strutynska**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Volodymyrska Str. 64/13, 01601, Kyiv, Ukraine
e-mail: n.strutynska@knu.ua*

The regularities of nickel- and carbonate-containing calcium phosphates formation were investigated in an aqueous solution of the system $\text{Ca}^{2+} - \text{Ni}^{2+} - \text{PO}_4^{3-} - \text{CO}_3^{2-} - \text{NO}_3^-$ at the molar ratios $\text{Ca}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{PO}_4^{3-} : \text{CO}_3^{2-} = (10-x-y)/2 : x : (6-y) : y$, (for the values of $x = 0.05, 0.1, 0.5, 1.0$; $y = 0$ or 0.5) at room temperature with their subsequent heating to a temperature of 600 °C for 2 hours. The conditions for the formation of biphasic calcium phosphates (a mixture of phases based on $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ and $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) as well as monophasic apatite-re-

lated calcium phosphates were established. The crystallite sizes of calcium phosphate synthesized in systems without the addition of carbonate anions are within 25–30 nm, while the addition of carbonate anions to the initial solution at a molar ratio of $\text{PO}_4^{3-}/\text{CO}_3^{2-} = 11$ and an increase in the content of nickel cations (an increasing of value of x from 0.05 to 0.5) led to a decrease in the particle size of doped hydroxyapatites from 46 nm to 21 nm. The calculated lattice parameters for apatite-type calcium phosphates which belong to the hexagonal system, space group $P6_3/m$, are within the values: $a = 9.41\text{--}9.43\text{Å}$, $c = 6.88\text{--}6.89\text{Å}$ correlate with the degree of substitution of calcium cations by nickel cations in the cationic sublattice and phosphate by carbonate in the anionic position for hydroxyapatites. For phases based on $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (trigonal system, space group $R3c$) in the composition of biphasic calcium phosphates, the calculated lattice parameters ($a = 10.36\text{Å}$, $c = 37.22\text{Å}$) are some smaller than those corresponding to $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, that indicates the doping of both types of phos-

phates with nickel cations. The position of the vibrational modes of carbonate groups in the frequency range 1365–1460 cm^{-1} confirms the B type of substitution in the anionic sublattice of apatite-type calcium phosphate. The obtained results can be used in the development of catalysts based on nanoparticles of modified with carbonate-anions apatite-related calcium phosphates, which contain up to 3 wt% nickel cations.

Keywords: nickel, hydroxyapatite, biphasic calcium phosphate, FTIR spectroscopy.

ЛІТЕРАТУРА

1. George S., Mehta D., Saharan V. K. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. *Rev Chem Eng.* 2020. **36(3)**. P. 369.
DOI: 10.1515/revce-2017-0101
2. Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. Comparative of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Ni^{2+} by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem.* 2012. **5**. P. 439.
DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.12.022.
3. Avram A., Frentiu T., Horovitz O., Mocanu A., Goga F., Tomoaia-Cotișel M. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater. *Studia Univ. Babeș-Bolyai Chem.* 2017. **62**. P. 93.
DOI:10.24193/subbchem.2017.4.08
4. Jaffar F. H., Dzarfan Othman M.H., Jannah I. N., Puteh M. H., Kurniawan T. A., Abu Bakar S., Abdullah H. Hydroxyapatite-based materials for adsorption, and adsorptive membrane process for heavy metal removal from wastewater: Recent progress, bottleneck and opportunities. *J. Taiwan Inst. Chem. En.* 2024. **164**. P. 105668.
DOI:10.1016/j.jtice.2024.105668.
5. Chand S., Mehra R., Chopra V. Recent advancements in calcium based phosphate materials for luminescence applications. *J. Lumin.* 2022. **252**. P. 119383.
DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119383.
6. Anil, Kumar B., Barwar A., Barbar S. K. Structural, optical and photoluminescence characteristics of apatite type lanthanide silicates. *J. Molec. Str.* 2024. **1312(1)**. P. 138607.
DOI:10.1016/j.molstruc.2024.138607.
7. Gruselle M., Tönsuaadu K., Gredin P., Len C. Apatites based catalysts: A tentative classification. *Molecular Catal.* 2022. **519**. P. 112146.
DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112146
8. Fihri A., Len C., Varma R., Solgy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coord Chem Rev.* 2017. **347**. P. 48.
DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.009
9. Gruselle M. Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *J. Organomet. Chem.* 2015. **793**. P. 93.
DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01.018.
10. Sebti S., Tahir R., Nazih R., Saber A., Boulaajaj S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A.* 2002. **228**. P. 155.
DOI:10.1016/S0926-860X(01)00961-9
11. Rhihil A., Aichi Y., Zahouily M., Sebti S., El Guendouzi M. Apatite phosphate doped by cobalt as high efficient catalyst of multi-component synthesis of therapeutic spiroimidazole compound. *Nat. Prod. Bioprospect.* 2022. **12**. P. 35.
DOI:10.1007/s13659-022-00359-8
12. Kandori K., Yamaguchi Y., Wakamura M. Photodecomposition of surfactants using Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite particles. *Colloid Polym Sci.* 2017. **295**. P. 1079.
DOI:10.1007/s00396-017-4096-7
13. Reddy M. P., Venugopal A., Subrahmanyam M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **69(3–4)**. P. 164.
DOI:10.1016/j.apcatb.2006.07.003
14. Rocha R. L. P., Honorio L. M. C., Bezerra R. D.

D. S., Trigueiro P., Duarte T. M., Fonseca M. G., Silva-Filho E. C., Osajima J. A. Light-Activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New Environmentally-Friendly Materials to Mitigate Pollutants. *Minerals*. 2022. **12**(5). P. 525. DOI:10.3390/min12050525

REFERENCES

- George S., Mehta D., Saharan V. K. Application of hydroxyapatite and its modified forms as adsorbents for water defluoridation: an insight into process synthesis. *Rev Chem Eng*. 2020. **36**(3): 369. DOI: 10.1515/revce-2017-0101
- Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. Comparative of the removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Ni²⁺ by nano crystallite hydroxyapatite from aqueous solutions: Adsorption isotherm study. *Arab. J. Chem*. 2012. **5**: 439. DOI: 10.1016/j.arabjc.2010.12.022.
- Avram A., Frentiu T., Horovitz O., Mocanu A., Goga F., Tomoaia-Cotișel M. Hydroxyapatite for removal of heavy metals from wastewater. *Studia Univ. Babeș-Bolyai Chem*. 2017. **62**. 93. DOI:10.24193/subbchem.2017.4.08
- Jaffar F. H., Dzarfan Othman M.H., Jannah I. N., Puteh M. H., Kurniawan T. A., Abu Bakar S., Abdullah H. Hydroxyapatite-based materials for adsorption, and adsorptive membrane process for heavy metal removal from wastewater: Recent progress, bottleneck and opportunities. *J. Taiwan Inst. Chem. En*. 2024. **164**. 105668. DOI:10.1016/j.jtice.2024.105668.
- Chand S., Mehra R., Chopra V. Recent advancements in calcium based phosphate materials for luminescence applications. *J. Lumin*. 2022. **252**:119383. DOI:10.1016/j.jlumin.2022.119383.
- Anil, Kumar B., Barwar A., Barbar S. K. Structural, optical and photoluminescence characteristics of apatite type lanthanide silicates. *J. Molec.r Str*. 2024. **1312**(1). 138607. DOI:10.1016/j.molstruc.2024.138607.
- Gruselle M., Tönsuaadu K., Gredin P., Len C. Apatites based catalysts: A tentative classification. *Molecular Catal*. 2022. 519: 112146. DOI: 10.1016/j.mcat.2022.112146
- Fihri A., Len C., Varma R., Solgy A. Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis. *Coord Chem Rev*. 2017. **347**: 48. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.06.009
- Gruselle M. Apatites: A new family of catalysts in organic synthesis, *J.Organomet. Chem*. 2015. **793**: 93. DOI: 10.1016/j.jorganchem.2015.01.018.
- Sebti S., Tahir R., Nazih R., Saber A., Boulaajaj S. Hydroxyapatite as a new solid support for the Knoevenagel reaction in heterogeneous media without solvent. *Applied Catalysis A*. 2002. **228**: 155. DOI:10.1016/S0926-860X(01)00961-9
- Rhihil A., Aichi Y., Zahouily M., Sebti S., El Guedouzi M. Apatite phosphate doped by cobalt as high efficient catalyst of multi-component synthesis of therapeutic spiropyrimidine compound. *Nat. Prod. Bioprospect*. 2022. **12**: 35. DOI:10.1007/s13659-022-00359-8
- Kandori K., Yamaguchi Y., Wakamura M. Photodecomposition of surfactants using Ti(IV)-doped calcium hydroxyapatite particles. *Colloid Polym Sci*. 2017. **295**: 1079. DOI:10.1007/s00396-017-4096-7
- Reddy M. P., Venugopal A., Subrahmanyam M. Hydroxyapatite photocatalytic degradation of calmagite (an azo dye) in aqueous suspension. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007. **69**(3–4): 164. DOI:10.1016/j.apcatb.2006.07.003
- Rocha R. L. P., Honorio L. M. C., Bezerra R. D. D. S., Trigueiro P., Duarte T. M., Fonseca M. G., Silva-Filho E. C., Osajima J. A. Light-Activated Hydroxyapatite Photocatalysts: New Environmentally-Friendly Materials to Mitigate Pollutants. *Minerals*. 2022. **12**(5): 525. DOI:10.3390/min12050525

Стаття надійшла 20.09.2024.