

Наукова робота:

«Складнооксидні сполуки лужних та полівалентних металів як основа новітніх матеріалів для оптоелектронного та біомедичного застосування»

Колективу авторів:

д.х.н., старший дослідник Струтинська Наталія Юріївна

д.х.н., доцент Тереміленко Катерина Володимирівна

Кількість публікацій:

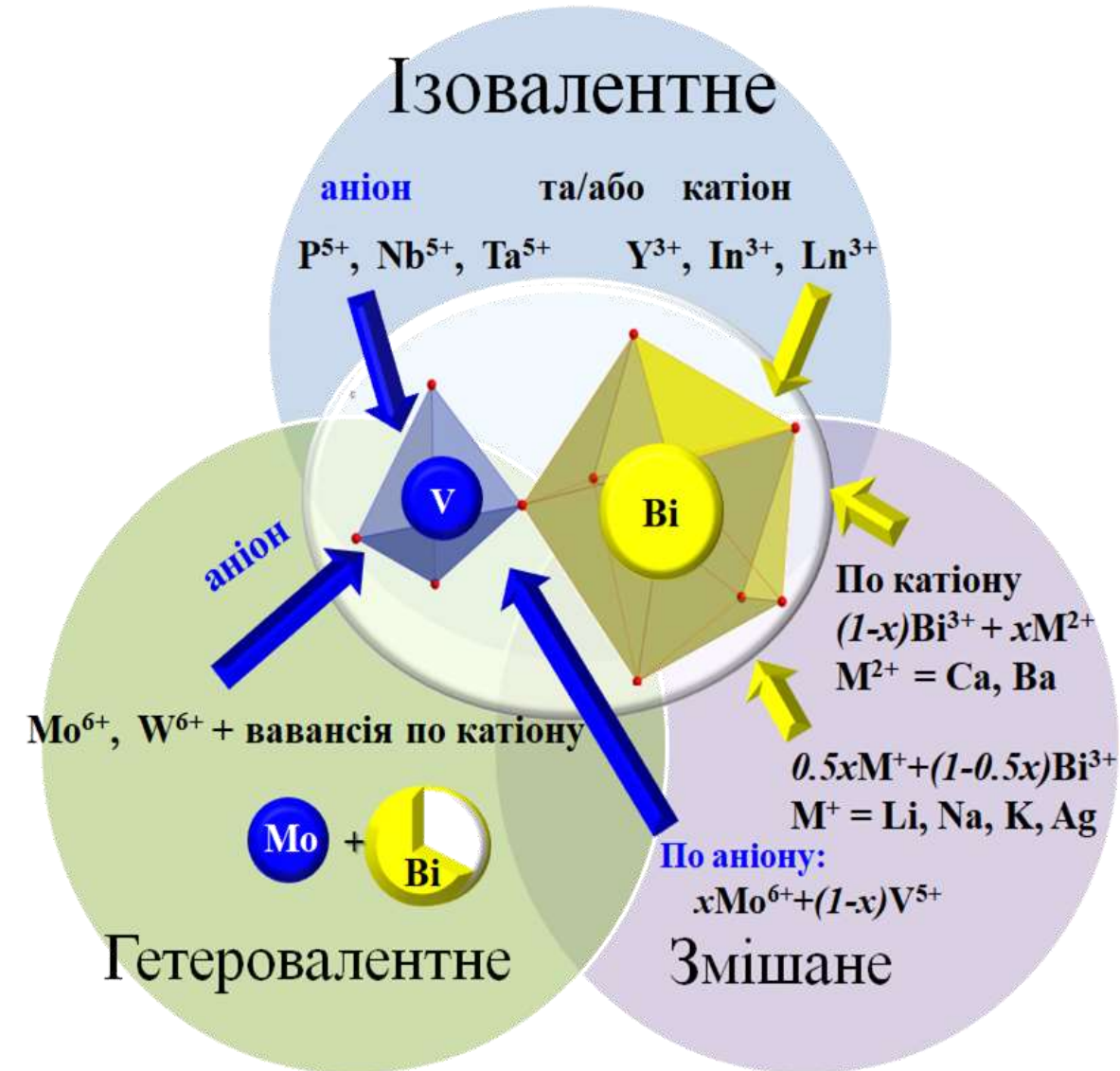
- 2 монографії,
- 4 розділи монографій у зарубіжних виданнях,
- 2 навчальних посібники,
- 159 статей (80 у зарубіжних виданнях з них **16 в журналах Scopus Q1** та **15 – Q2**),
- 50 тез доповідей.

Загальна кількість посилань на публікації авторів за роботою складає:

- ✓ 665 (згідно з базою даних Scopus), h-індекс = 15,
- ✓ 550 (згідно з базою даних Web of Science), h-index = 13,
- ✓ 803 (згідно з базою даних Google Scholar), h-індекс = 17.

Отримано **1 патент на винахід України**, **6 патентів на корисну модель**.

Ізо-та гетеровалентне заміщення у структурі шеєліт



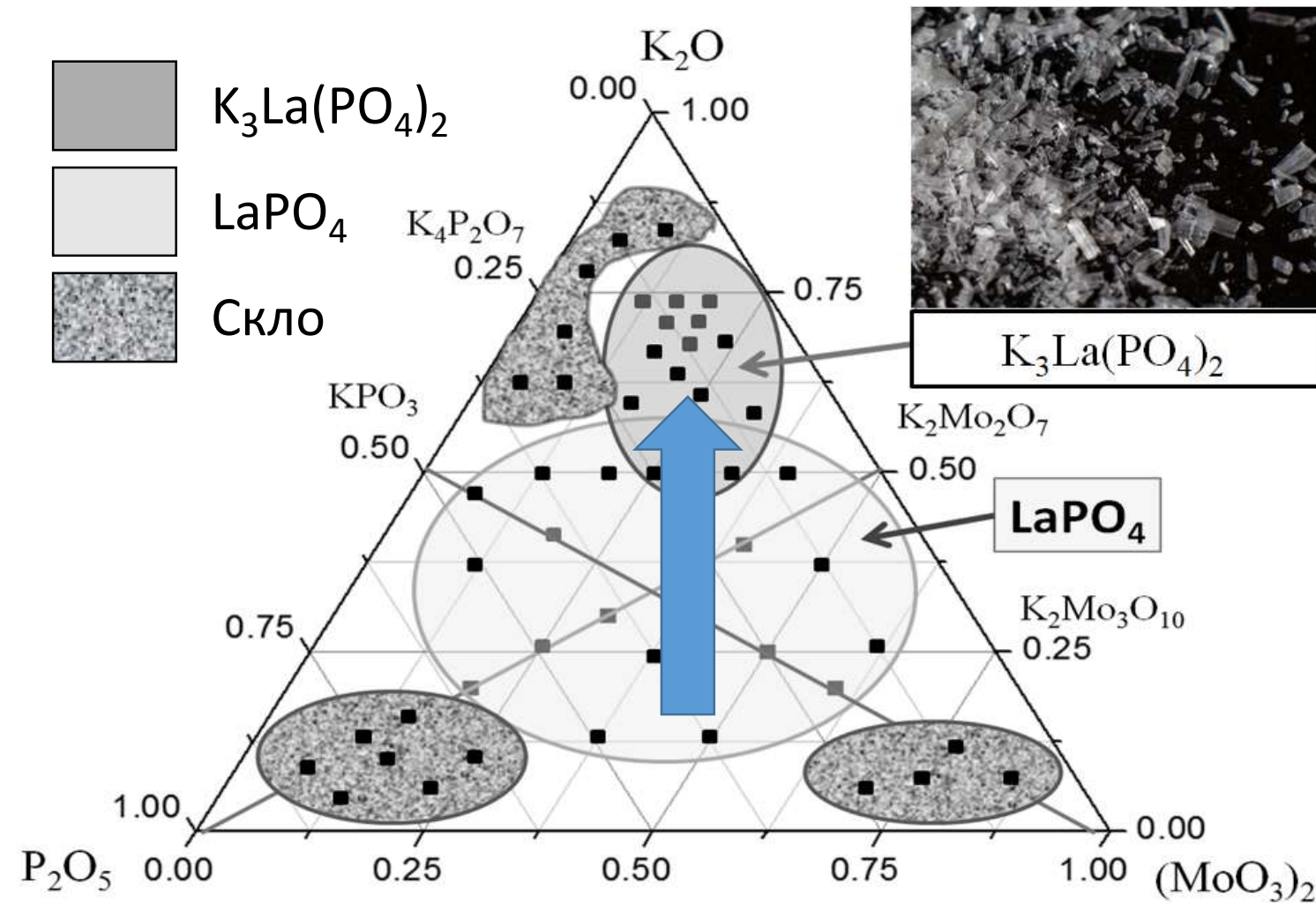
- **Встановлено**, що в умовах кристалізації із розчинів у розплаві кількість молібдену визначається на рівні 1,0 – 10 % мол, що відповідає моноклінній модифікації бісмут ванадату. При цьому, активатор розподіляється по кристалу рівномірно, а його кількість визначається складом вихідного розплаву та швидкістю кристалізації.

- Для твердих розчинів $Bi_{1-x/3}V_{1-x}Mo_xO_4$ ($x = 0,05-0,20$) показано, що при $x = 0,05-0,10$ утворюється моноклінна модифікація, що має підвищену фотокаталітичну активність, а при збільшенні $x = 0,15-0,20$ відбувається стабілізація більш симетричної тетрагональної структури з порівняно нижчою каталітичною активністю.

- Гетеровалентне заміщення у межах твердих розчинів $Na_{0.5x}Bi_{1-0.5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$, де $x = 0,1-0,9$ спостерігається стабілізація тетрагональної шеєлітової структури, а у випадку $K_{0.5x}Bi_{1-0.5x}(Mo_xV_{1-x})O_4$ при досягненні $x = 0,1$ відбувається пониження симетрії каркасу до моноклінної. При цьому має місце розупорядкування відповідних замісників по позиціям $(K/Bi)O_8$ та $(Mo/V)O_4$

1. Terebilenko K. V. Structural transformation of $Bi_{1-x/3}V_{1-x}Mo_xO_4$ solid solutions for light-driven water oxidation / K. V. Terebilenko, K. L. Bychkov, V. N. Baumer, N. S. Slobodyanik, M. V. Pavliuk, A., Thapper V. V. Strelchuk, //Dalton Transactions. 2016. Vol. 45. №. 9. P. 3895-3904(Q1)
2. Li S. Terebilenko K.V. Scheelite-related $MIIxBi_{1-x}VI_{1-x}Mo_xO_4$ (MII-Ca, Sr) solid solution-based photoanodes for enhanced photoelectrochemical water oxidation/ Li, S., Bychkov, K. L., Butenko, D. S., Terebilenko K. V., Zhu, Y., Han, W., Klyui, N. I. //Dalton Transactions. 2020. Vol. 49. №. 7. P. 2345-2355(Q1).

Закономірності кристалізації у фосфатно-молібдатних розплавах



Області кристалізації сполук у системі К – La – Мо – Р – О, нанесені на трикутник складу вихідних розплавів

Досліджено та узагальнено закономірності формування подвійних фосфатів в умовах кристалізації із розчинів у розплаві.

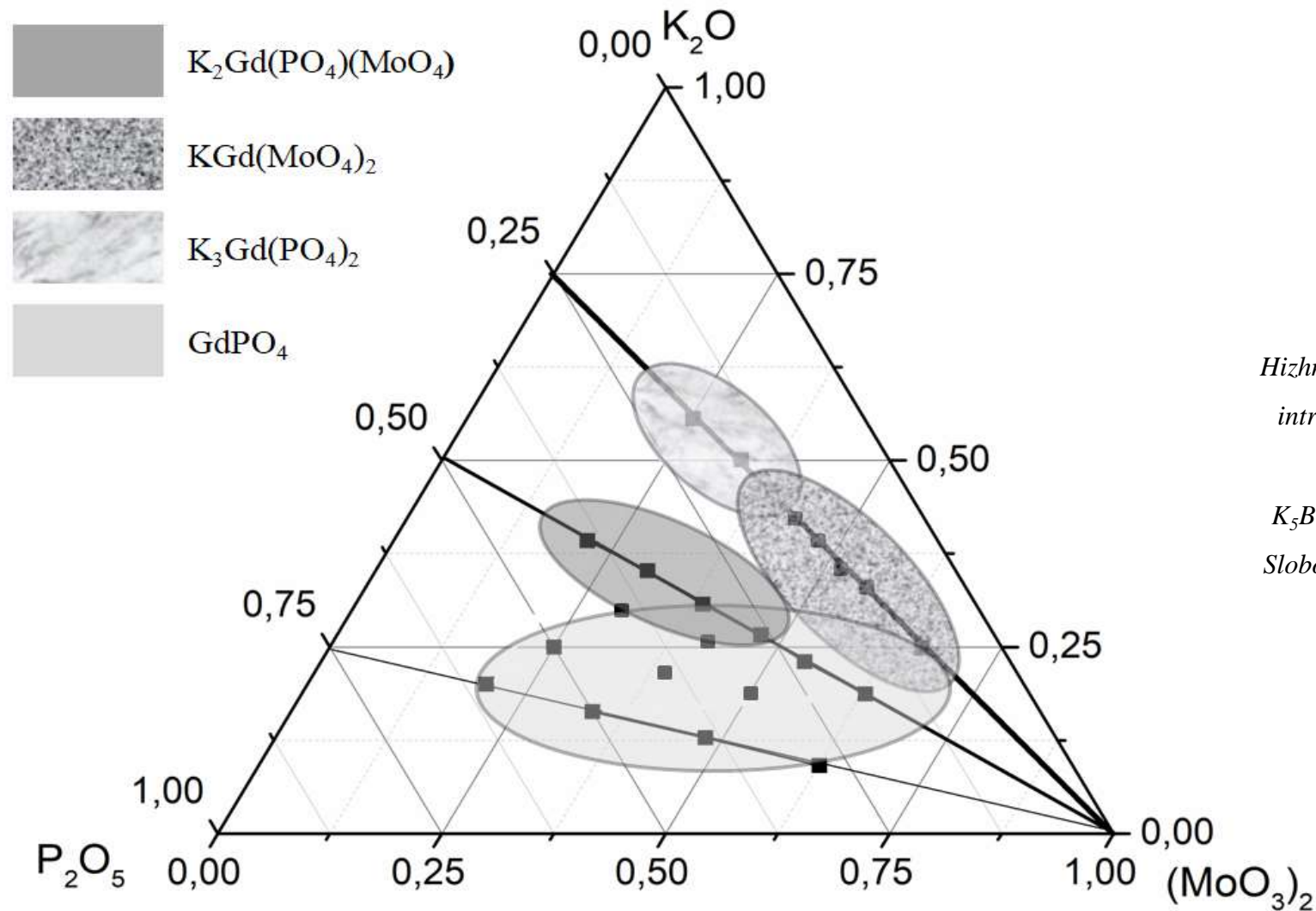
Встановлено, що утворення шаруватих або каркасних складнооксидних сполук із молібдатних розплавів визначається початковим співвідношення A^I/Mo (A^I – Na, К) у розплаві:

-при $A^I/\text{Mo} = 0,5 - 1,0$ формуються кристали ортофосфатів $A^{\text{III}}\text{PO}_4$ (A^{III} – La-Lu, Y, In, Sc), що характеризуються каркасною структурою з мереживних сіток на основі конденсованих у тривимірний каркас поліедрів $A^{\text{III}}\text{O}_7/A^{\text{III}}\text{O}_8$;

-при $A^I/\text{Mo} = 1,5 - 2,5$ утворюються подвійні ортофосфати $\text{K}_3A^{\text{III}}(\text{PO}_4)_2$ (A^{III} – La-Lu, Y) з острівковою структурою.

Terebilenko K. V. Flux Synthesis, Monoclinic Structure, and Luminescence of Europium (III)-Doped $\text{K}_3\text{La}(\text{PO}_4)_2$ / Terebilenko, K. V., Kyselov, D. V., Baumer, V. N., Slobodyanik, M. S., Petrenko, O. V., Khomenko, O. V., & Dotsenko, V. P. // Crystal Research and Technology. – 2018. – Т. 53. – №. 10. – С. 1800158(Q2).

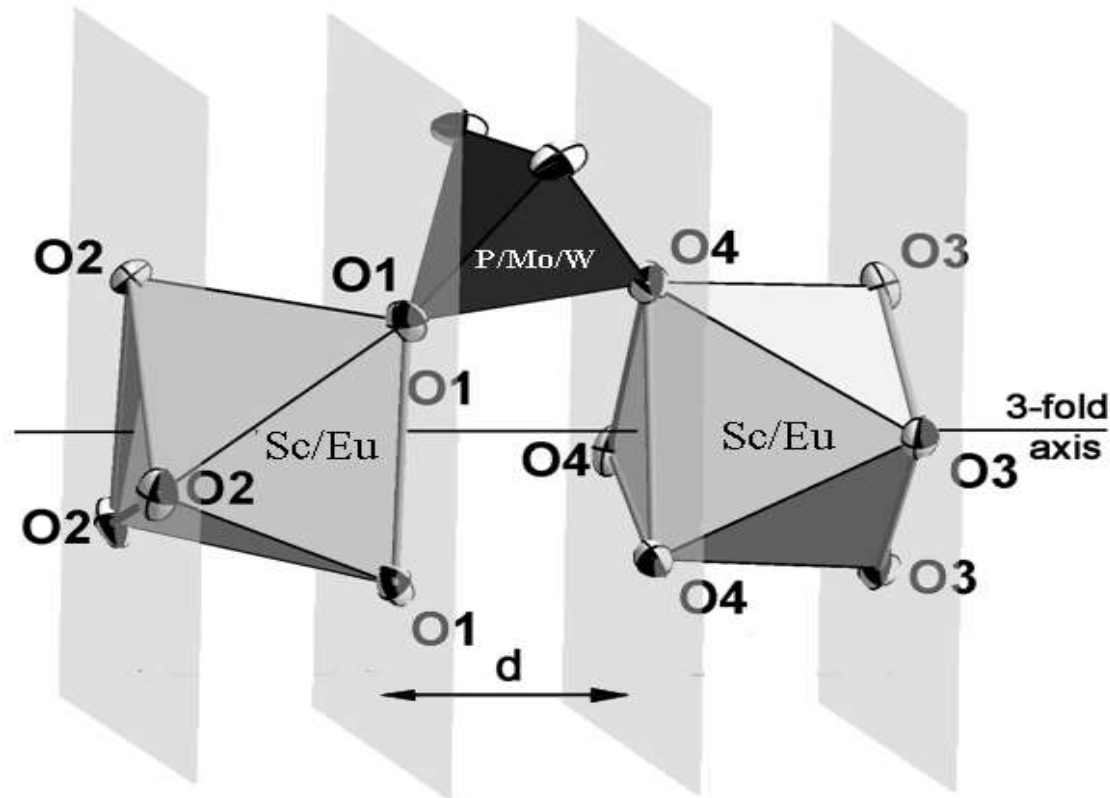
Закономірності кристалізації $K-Gd-Mo-P-O$



Hizhnyi Y. A. Terebilenko K.V. Electronic structures and origin of intrinsic luminescence in Bi-containing oxide crystals $BiPO_4$, $K_3B_{15}(PO_4)_6$, $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$, $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ and $K_5Bi(MoO_4)_4$ / Y. A. Hizhnyi, S. G. Nedilko, V. P. Chornii, M. S. Slobodyanik, I. V. Zatovsky, K. V. Terebilenko // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 614. – P. 420-435. (Q1)

Області кристалізації сполук у системі $K - Gd - Mo - P - O$, нанесені на трикутник складу вихідних розплавів

Вплив гетеровалентного заміщення на будову та люмінесцентні властивості фосфато-молібдатів зі структурою лангбейніт



Встановлено:

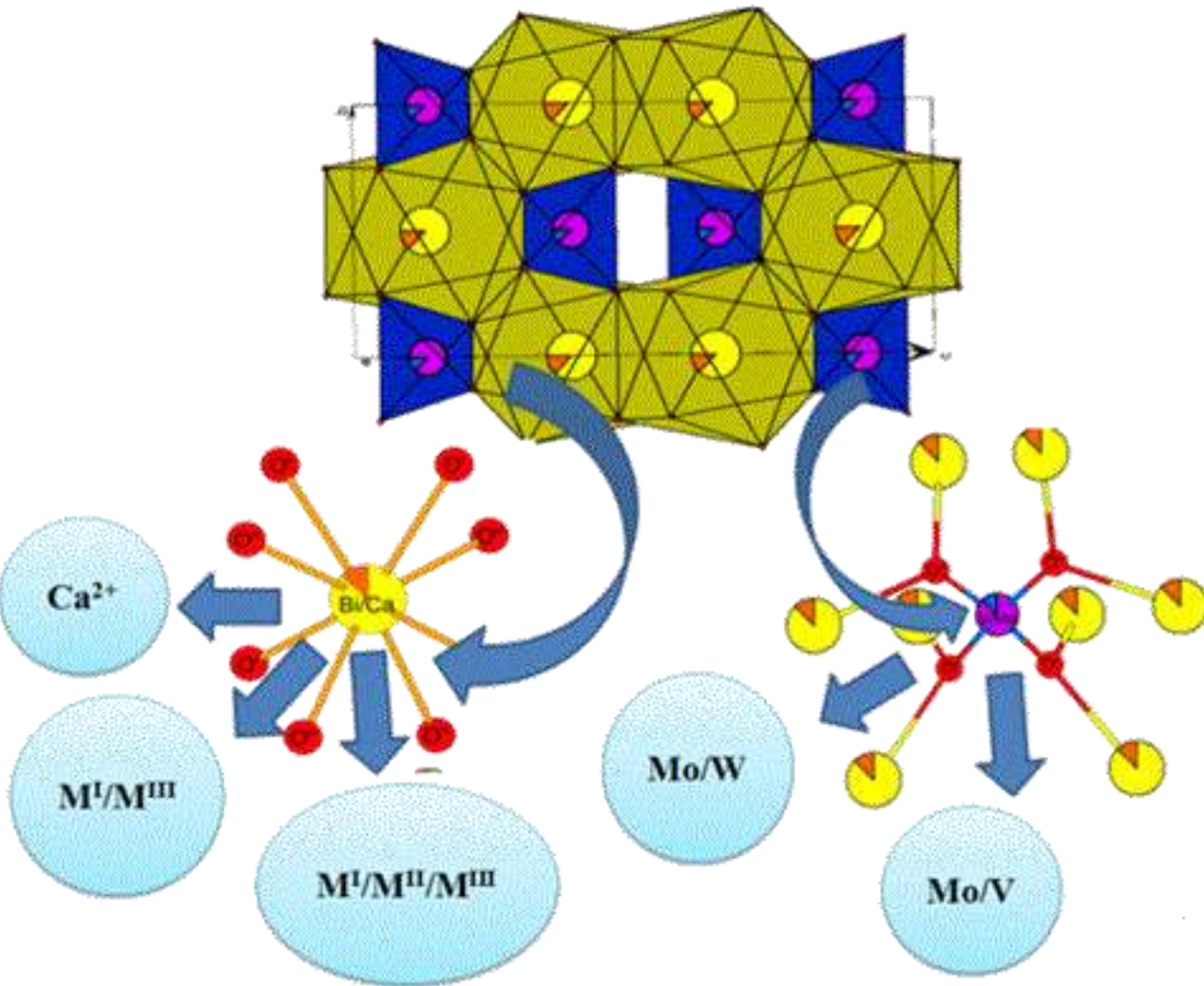
для змішаноаніонних сполук $K_2Sc_{2-x}Eu_x(PO_4)(Mo_{1-y}W_yO_4)$ ($x = 0,01 - 0,10$; $y = 0,1 - 1,0$) явище часткового ізоморфізму та підвищення інтегральної інтенсивності люмінесценції у 8 разів при зростанні значення y від 0,3 до 0,8.

- Terebilenko K. V. Structural and optical properties of langbeinite-related red-emitting $K_2Sc_2(MoO_4)(PO_4)_2$: Eu phosphors/ Terebilenko, K. V., Nedilko, S. G., Chornii, V. P., Prokopets, V. M., Slobodyanik, M. S., & Boyko, V. V.// RSC Advances. 2020. Vol. 10. №. 43. P. 25763-25772(Q1).

- . Slobodyanik N. S. Terebilenko K.V. $K_2M^{III}_2(M^{VI}O_4)(PO_4)_2$ ($M^{III} = Fe, Sc$; $M^{VI} = Mo, W$), Novel Members of the Langbeinite-Related Family: Synthesis, Structure, and Magnetic Properties/ N. S. Slobodyanik, K. V. Terebilenko, I. V. Ogorodnyk, I. V. Zatovsky, M. Seredyuk, V. N. Baumer, P. Gülich //Inorganic Chemistry. 2012. Vol. 51. №. 3. P. 1380-1385 (Q1).

Фрагмент структури лангбейніту, де величиною d визначається відстань між двома можливими центрами світіння

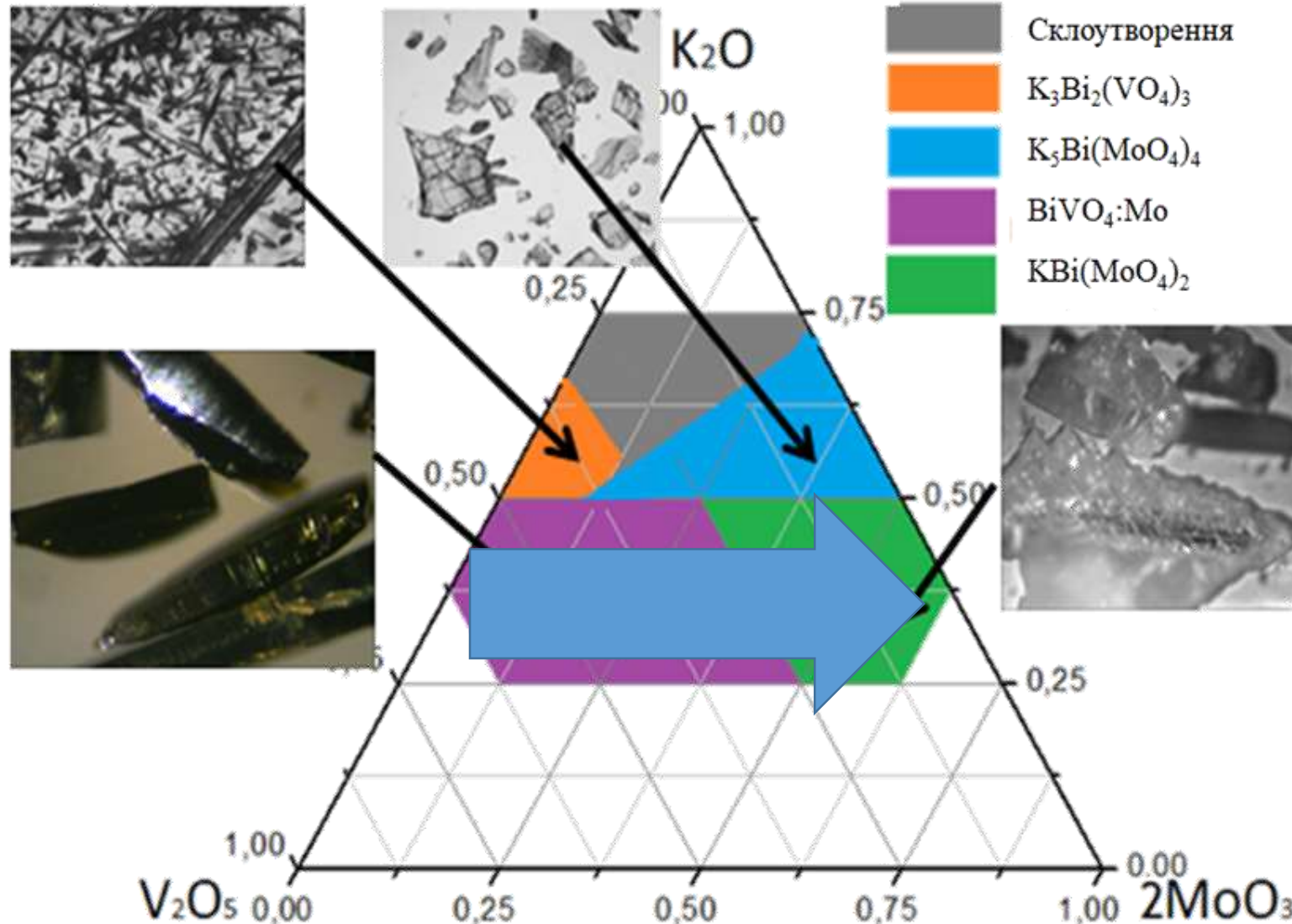
Ізо-та гетеровалентне заміщення у структурі BiVO_4



Отримані сполуки та тверді розчини

Склад	x	Пр.гр.
$\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$	0,05-0,1	I2/a
	0,15-0,20	I4 ₁ /a
$\text{Na}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$	0,1 - 0,9	I4 ₁ /a
$\text{K}_{0.5x}\text{Bi}_{1-0.5x}(\text{Mo}_x\text{V}_{1-x})\text{O}_4$	0,1 - 0,3	I2/b
	0,4 - 0,9	I4 ₁ /a
$\text{Ca}_x\text{Bi}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$	0,1 - 0,9	I4 ₁
$\text{Sr}_x\text{Bi}_{1-x}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$	0,1 - 0,9	I4 ₁ /a
$\text{KCe}(\text{MoO}_4)_2$	-	I4 ₁ /a
$\text{KPr}(\text{MoO}_4)_2$	-	I4 ₁ /a
$\text{KBi}(\text{MoO}_4)_2$	-	I2/b($\alpha\beta 0$)00
$\text{KBi}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{MoO}_4)_2$	0,01-0,5	I2/b
$\text{KBi}_{1-x}\text{Pr}_x(\text{MoO}_4)_2$	0,01-0,5	I2/b

Закономірності кристалізації у розплавах К-Ві-В-Мо-О



В умовах кристалізації із сольових розчинів у розплаві **показано** рівномірність розподілу молібдену(vi) по кристалу бісмут ванадату, при цьому вміст домішки в одержаних кристалах BiVO_4 зростає від 1,4 до 9,6 % пропорційно його концентрації у вихідному розплаві.

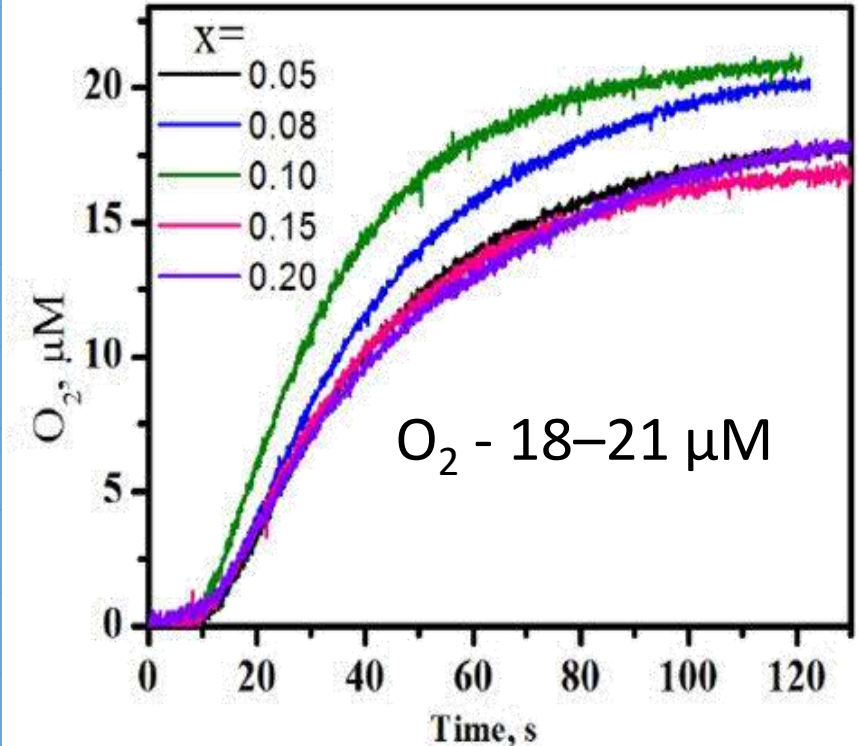
Terebilenko K. V. Single Crystals of $\text{KRE}(\text{MoO}_4)_2$, ($\text{RE}=\text{Ce}, \text{Pr}$) Obtained from Fluorides: Scheelite-Related Structure and Luminescence/ K. V. Terebilenko, K. L. Bychkov, K. E. Klymyshyna, V. N. Baumer, M. S. Slobodyanik, E. V. Khomenko, V. P. Dotsenko, //Crystal Research and Technology. 2017. T. 52. №. 12. P. 1700222(Q2).

Області кристалізації сполук у системі К – Ві – В – Мо – О, нанесені на трикутник складу вихідних розплавів

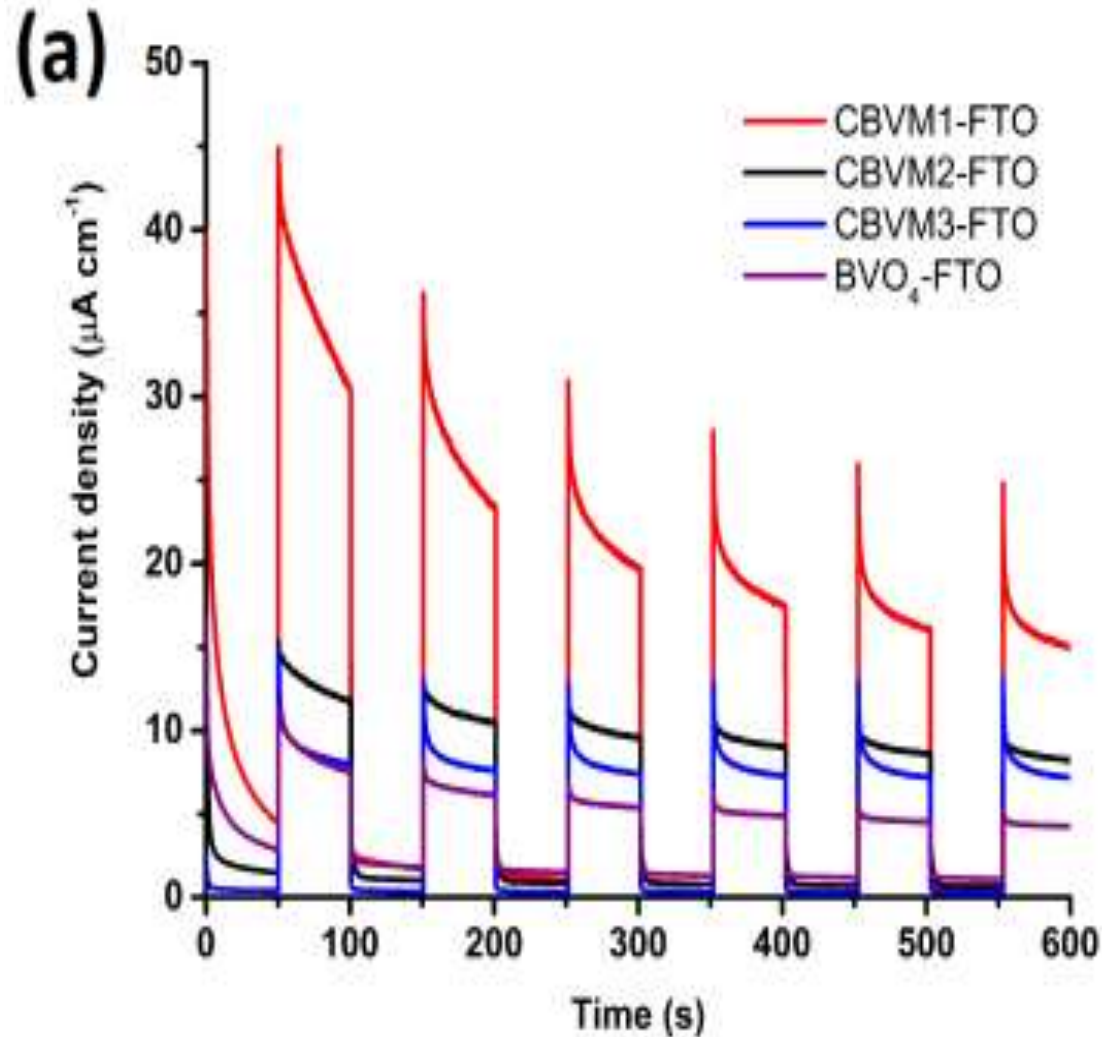
Структурні особливості та фотокаталітична активність $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

Дані рентгеноструктурного аналізу $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

	$\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$				
x	0,05	0,08	0,10	0,15	0,20
Пр.гр.	I2/a	I2/a	I2/a	I4₁/a	I4₁/a
a, Å	5.1067(9)	5.1071(1)	5.1138(2)	5.15673(1)	5.1651(9)
b, Å	1.6928(1)	11.6909(2)	11.69046(3)	-	-
c, Å	5.1830(9)	5.1813(1)	5.1814(1)	11.6913(2)	11.6901(2)
β°	90.2540(15)	90.2545(18)	90.2006(3)	90	90
V	309.482(9)	309.361(12)	309.577(16)	310.894(10)	311.869(10)
густина	6.94	6.86	6.83	6.80	6.74
R(Bragg) %	4.23	5.87	6.58	3.68	3.61
BVS(Bi)	3.02	2.99	3.07	2.80	2.73
BVS	4.91	4.84	4.78	5.22	5.46
(V/Mo)					

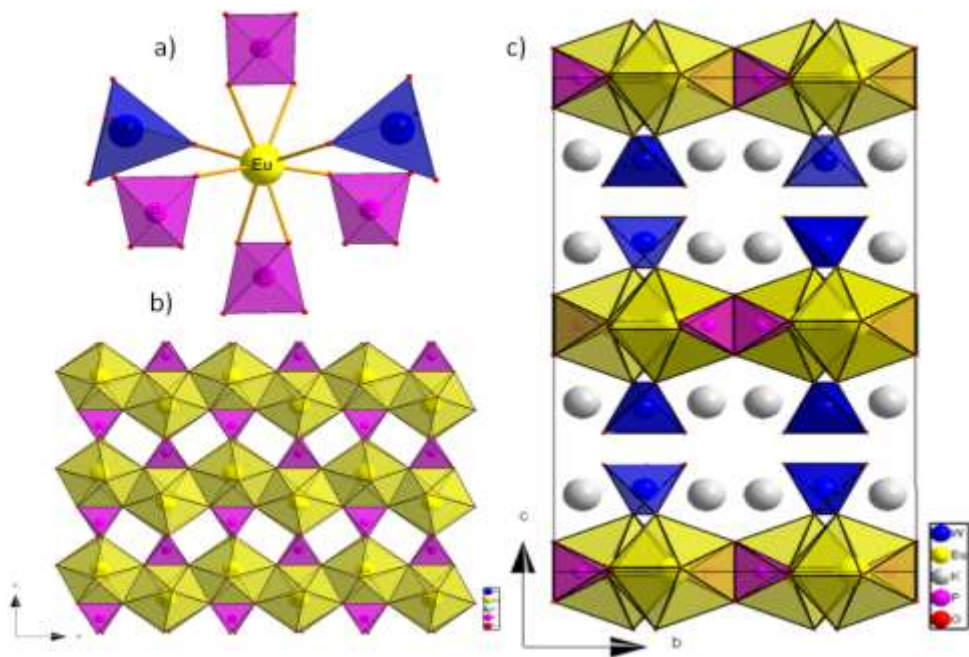


Криві виділення кисню для твердих розчинів $\text{Bi}_{1-x/3}\text{V}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_4$

Фотокаталітична активність $M^{II}_x Bi_{1-x} V_{1-x} Mo_x O_4$ (M^{II} -Ca, Sr)

Для керамік $A^{II}_x Bi_{1-x} V_{1-x} Mo_x O_4$ (A^{II} – Ca, Sr, $x = 0,1-0,9$) **показана** можливість виготовлення фотоанодів для фотоелектрохімічного виділення кисню з води шляхом нанесення порошків твердих розчинів у розчині тетрафлуоретилену з наступним їх закріпленням на електропровідному склі. При цьому максимальні значення фотоструму досягають значень $44,78 \mu A/cm^2$ для $Ca_{0,1} Bi_{0,9} V_{0,9} Mo_{0,1} O_4$ та $65,75 \mu A/cm^2$ для $Sr_{0,1} Bi_{0,9} V_{0,9} Mo_{0,1} O_4$ і є одними з найвищих серед описаних в літературі. Результати узагальнення одержаних даних щодо закономірностей перебігу фотокаталітичних процесів за участю напівпровідникових оксидних систем зі структурою шееліту є підґрунтям для створення нових та оптимізації відомих фотокаталітичних систем.

Особливості будови змішаноаніонних сполук $K_2M^{III}(PO_4)(M^{VI}O_4)$ ($M^{III} - Eu, Gd$; $M^{VI} - Mo, W$)



Найближче координаційне оточення атома M^{III} (а);
принципи формування площин $[M^{III}PO_4]$; та загальний
вигляд шаруватого каркасу $[M^{III}(PO_4)(MoO_4)]$

Встановлено:

- ✓ фосфатні тетраедри у каркасах зазнають найбільшої деформації, що відповідає симетрії поліедра C_2 ,
- ✓ катіони рідкісноземельних елементів мають координаційне оточення тригонального додекаедра

Для твердих розчинів $K_2Bi(PO_4)(MoO_4): Gd^{3+}/Eu^{3+}$,
встановлено:

- вплив вмісту гадолінію(III) на особливості спектрів люмінесценції та збудження,
- сенсабілізуючу роль співактиватора гадолінію(III)
- оптимальні співвідношення Gd/Eu для матеріалу з найкращими характеристиками
- відсутнє концентраційне гасіння люмінесценції

Zatovsky, I. V., Terebilenko, K. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N., & Shishkin, O. V. (2006). Synthesis, characterization and crystal structure of $K_2Bi(PO_4)(MoO_4)$. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(11), 3550-3555.

Zatovsky, I. V., Terebilenko, K. V., Slobodyanik, N. S., Baumer, V. N., & Shishkin, O. V. (2006). $K_2Bi(PO_4)(WO_4)$ with a layered anionic substructure. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 62(9), i193-i195.

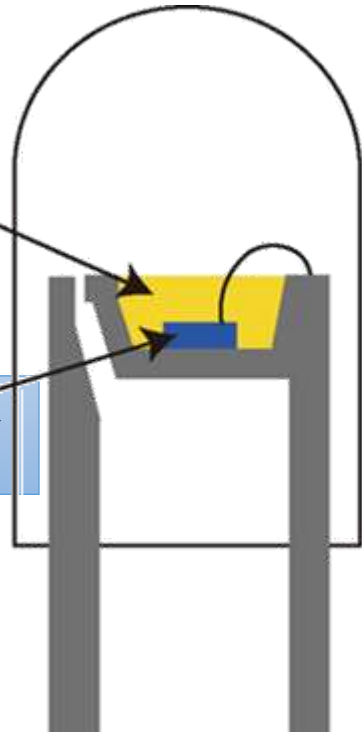
Terebilenko, K. V., Zatovsky, I. V., Baumer, V. N., Slobodyanik, N. S., & Shishkin, O. V. (2008). $K_2Ho(PO_4)(WO_4)$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 64(11), i75-i75. Terebilenko, K. V., Zatovsky, I. V., Baumer, V. N., & Slobodyanik, N. S. (2009). $Cs_2Bi(PO_4)(WO_4)$. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 65(9), i67-i67.

Terebilenko K.V. Crystal growth, layered structure and luminescence properties of $K_2Eu(PO_4)(WO_4)$ / Terebilenko K.V., V.P. Chornii, V.O. Zozulia, S.G. Nedilkoik // *RSC Advances* – 2022– 12(15), P. 8901–8907.

Дизайн люмінесцентного покриття

Покриття
46,7K₂O - 15,9P₂O₅ -
0,9V₂O₅ -
30,9WO₃-5,6Eu₂O₃

In_{1-x}Ga_xN/Al_{1-x}Ga_xN/GaN

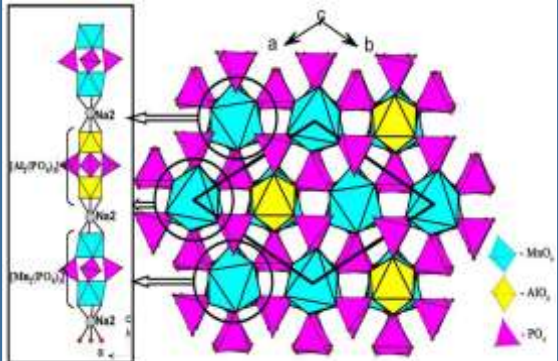
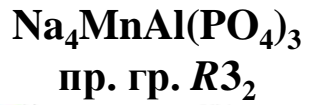
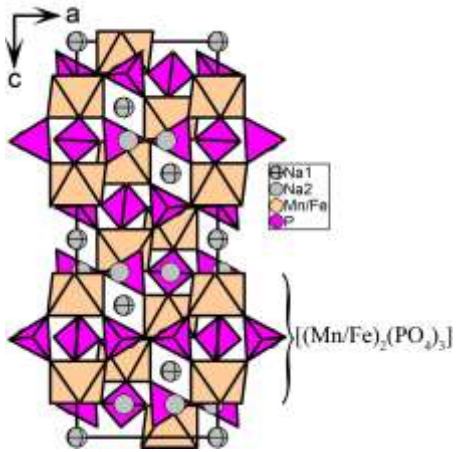
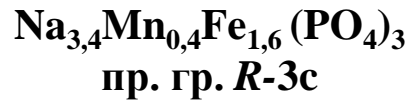


Склокерамічний люмінофор та спосіб його одержання. Патент на винахід України. Зозуля В.О., Терещенко К.В., Слободяник М.С., Чорній В.П., Неділько С.Г. МПК: C09K 11/00, C03C 4/12 (2006.01), C03C 3/095 (2006.01). Опубл. 16.08.2023, бюл. № 33.

Встановлено:

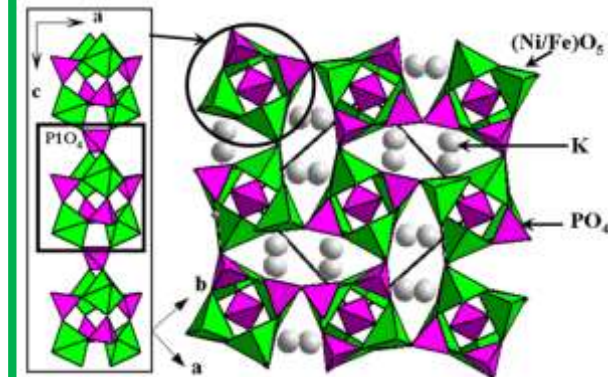
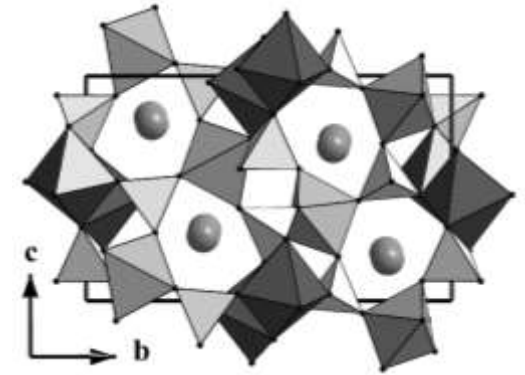
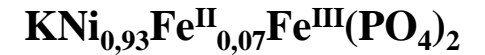
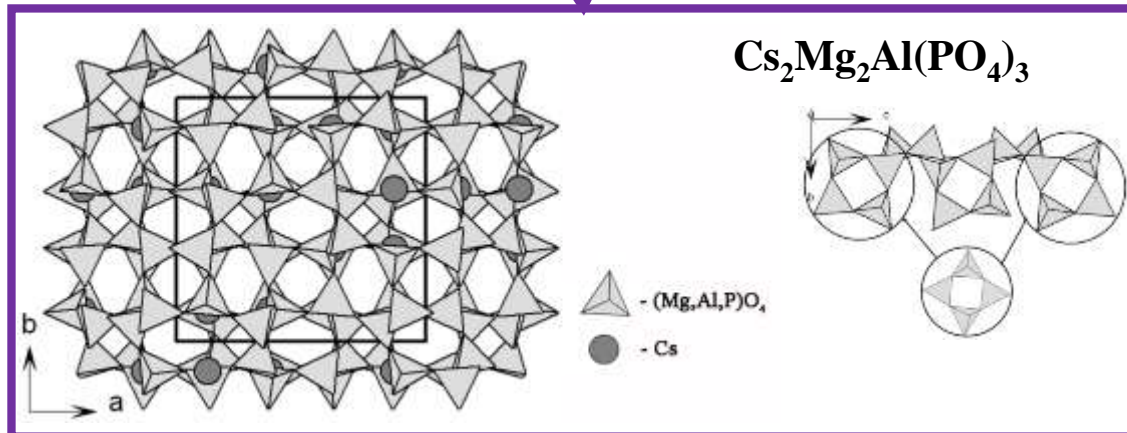
1. Склокераміки на основі люмінофору K₂Eu(PO₄)(WO₄), з квантовим виходом люмінесценції близьким до 100 %, утворюються в процесі швидкого охолодження розплаву K₂O–P₂O₅–WO₃–V₂O₅ в результаті спонтанної кристалізації при вмісті оксиду європію в кількості 1,0 – 5,6 % мол.
2. Домінування надчутливої смуги переходу $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ з високим коефіцієнтом асиметрії, $I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1) = 4,2$ у спектрах фотолюмінесценції стекол Na₂O–P₂O₅–WO₃–V₂O₅, що містять 0,5 % Eu₂O₃, дозволяє припустити низьку симетрію локального оточення іонів Eu³⁺ у фосфатно-вольфраматному склі.

Особливості формування складнооксидних фосфатів на основі $M^I + M^{II} + M^{III}$

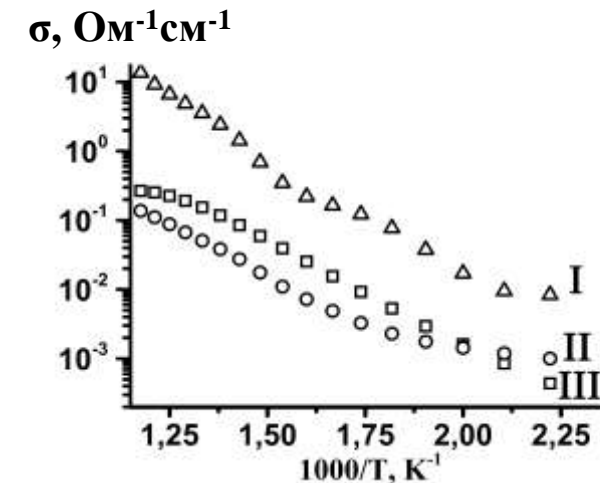
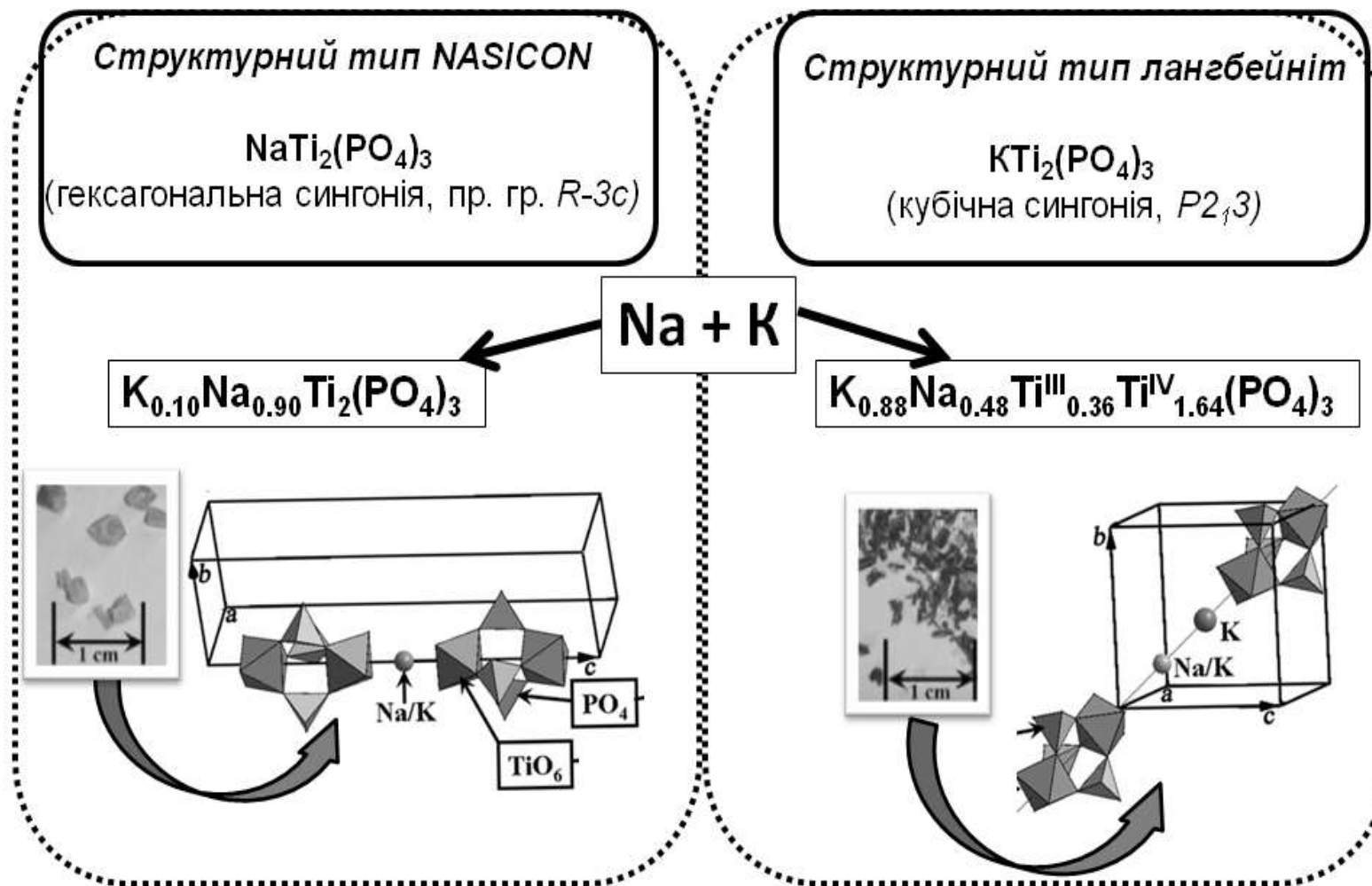


Показано, що суттєвий взаємовплив пар різновалентних металів $M^{II} + M^{III}$ при фазоформуванні визначає утворення різнометалічних сполук, типи кристалічних ґраток яких залежать від природи катіону лужного металу:

- ✓ для катіонів Na – $[M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_3]$
- ✓ для катіонів K – $[M^{II}M^{III}(\text{PO}_4)_2]$ і $[M^{II}M^{III}_3(\text{PO}_4)_5]$
- ✓ для катіонів Rb та Cs – $[M^{II}_2M^{III}(\text{PO}_4)_3]$.



Особливості формування складнооксидних фосфатів на основі $M^I + Ti + (M^{II} / M^{III})$



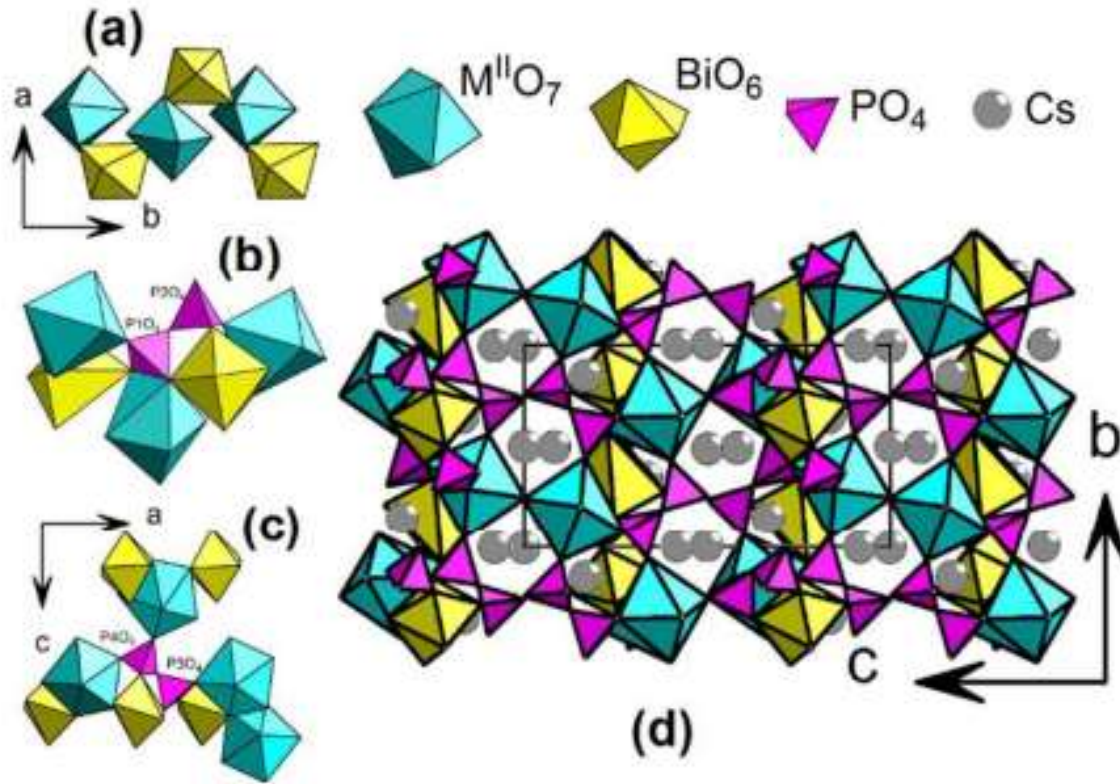
Температурна залежність питомої електропровідності для: $Na_4LiTi(PO_4)_3$ (I); $Na_5Ti(PO_4)_3$ (II); $Na_4KTi(PO_4)_3$ (III).

Встановлено, що іонна провідність фосфатів $Na_4M^I Ti(PO_4)_3$ та $Na_4M^{II}M^{III}(PO_4)_3$ (структурний тип NASICON) є на рівні, а у ряді випадків і вище на порядки у порівнянні з відомими аналогами.

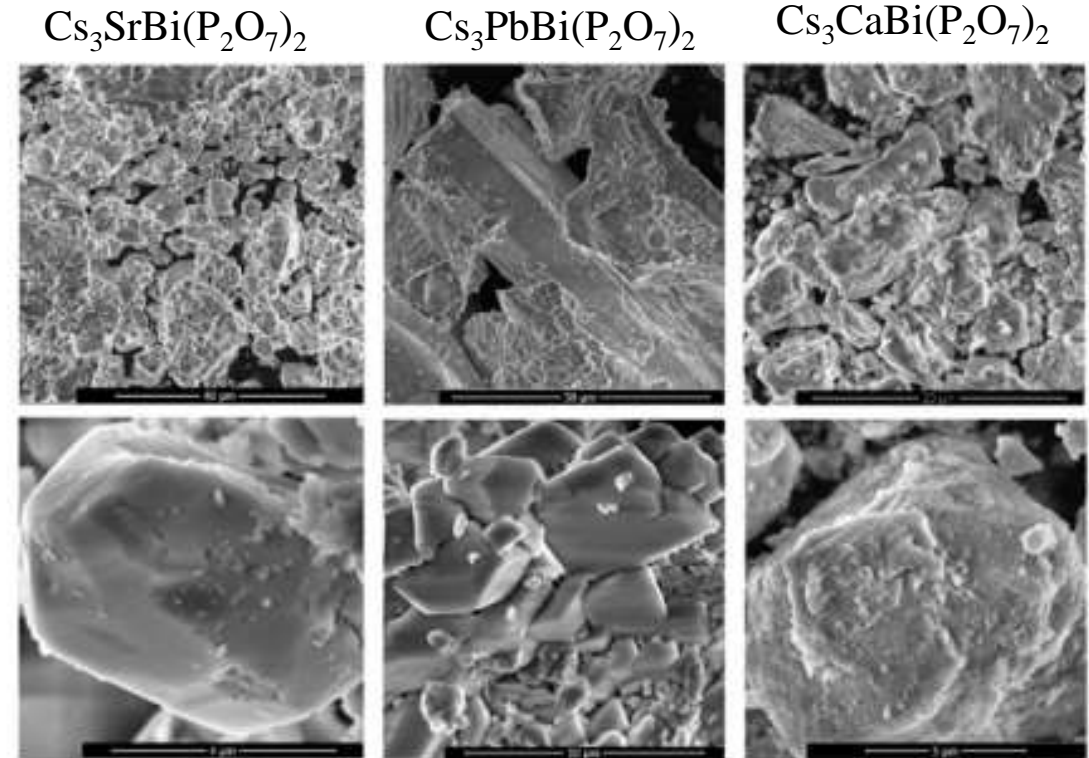
Показано можливості покращення провідних властивостей фосфатів NASICON-ового типу шляхом підбору певних пар каркасоформуючих металів (M^{II} та M^{III}) та цілеспрямованої деформації кристалічної матриці при хімічному модифікуванні її катіонної складової.

N.Y. Strutynska, Phase formation in molten system $(Na/K)_2O-TiO_2-P_2O_5$. Crystal structures of NASICON and langbeinite-related phosphates $(K/Na)_{1+x}Ti_2(PO_4)_3$ ($x = 0$ and 0.357) / N. Strutynska, M. Bondarenko, N. Slobodyanik, V. Baumer, I. Zatovsky, K. Bychkov, A. Puzan // Crystal Research and Technology 2016. V. 51, Is. 10. P. 627-633. (Q2)

Будова нових синтезованих фосфатів $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$



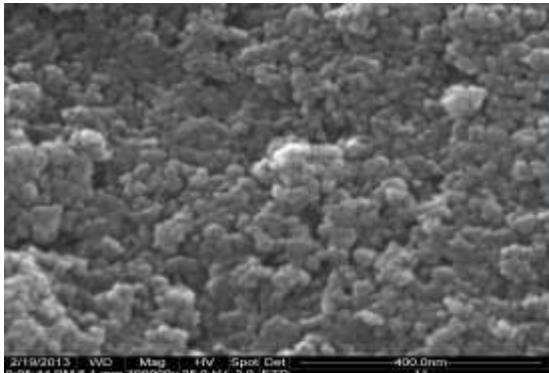
Принцип формування кристалічних каркасів з поліедрів $M^{II}O_7$ і BiO_6 у $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$ (M^{II} – Ca, Sr, Pb)



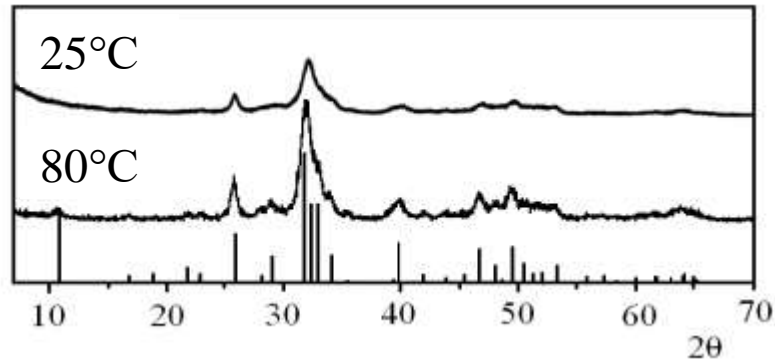
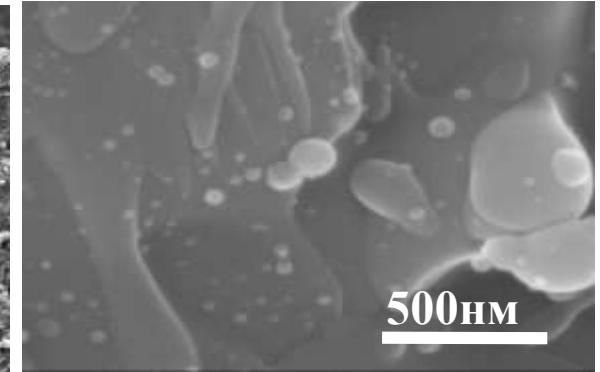
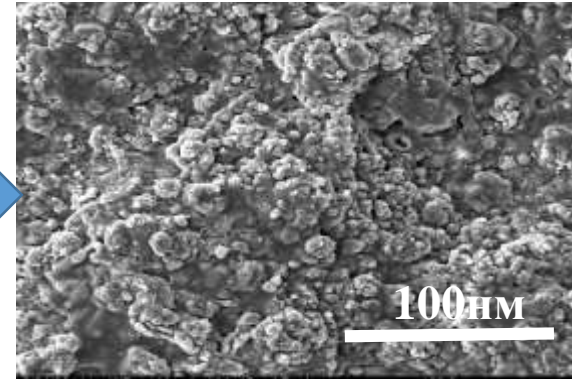
N.Y. Strutynska, New complex phosphates $Cs_3M^{II}Bi(P_2O_7)_2$ (M^{II} -Ca, Sr and Pb): Synthesis, characterization, crystal and electronic structure / I.V. Zatovsky, YA. Hizhnyi, V.N. Baumer, I.V. Ogorodnyk, N.S. Slobodyanik, I.V. Odynets, N.I. Klyui // Dalton Transactions 2018. 47(7) p. 2274-2284. (Q1)

Нанесення синтезованих наночастинок кальцій фосфатів на пластини з титану

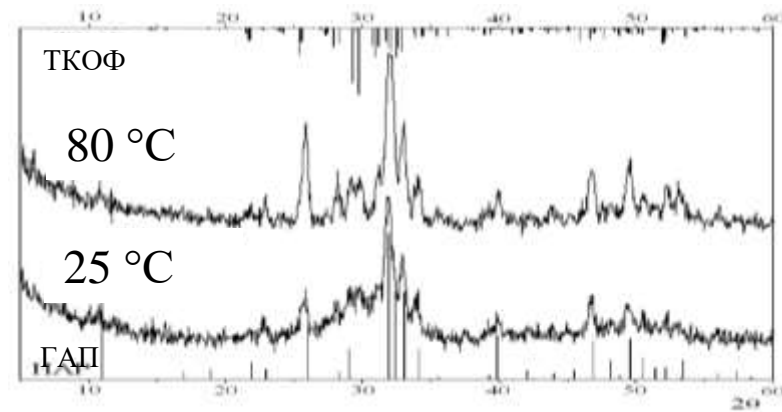
Вихідні наночастинок
 $\text{Ca}_{10-x}\text{Na}_x(\text{PO}_4)_{6-y}(\text{CO}_3)_y(\text{OH})_2$



Детонаційне
напилення



Порошкові рентгенограми кальци фосфатів, синтезованих при 25°C та 80 °C



Порошкові рентгенограми покриттів.
ТКОФ - тетракальційоксифосфат ($\text{Ca}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$)

N.Y. Strutynska, Structure of Biocompatible Coatings Produced from Hydroxyapatite Nanoparticles by Detonation Spraying, V. Nosenko, I. Vorona, I. Zatovsky, S. Lemishko, Prymak, N. Baran, S. Ishchenko, [Nanoscale Research Letters](#), 2015, 10, Is.1., p. 1-7. (Q1)

Показано, що метод детонаційного напилення може бути використаний для нанесення наночастинок модифікованих кальцій фосфатів на металеві матеріали, у тому числі пластини з титану без суттєвих змін фазового складу покриття для надання біосумісності імплантам.

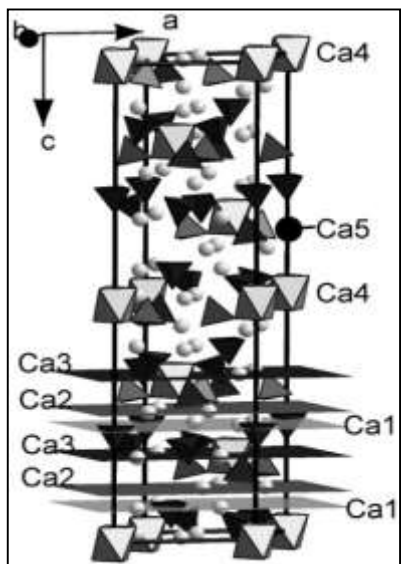
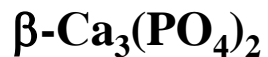
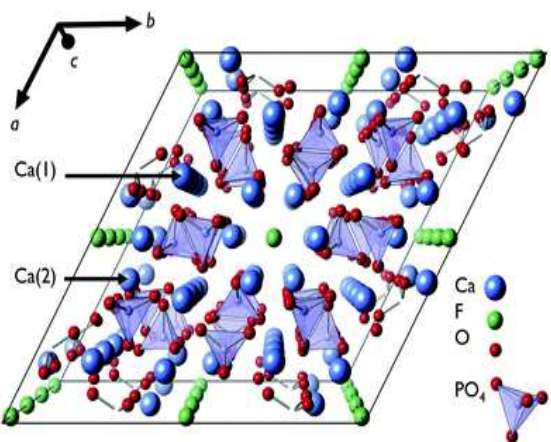
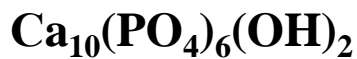
Принципи хімічного легування кальцій фосфатів мікроелементами

Встановлено:

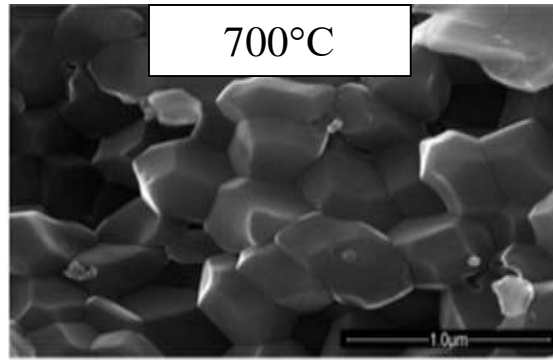
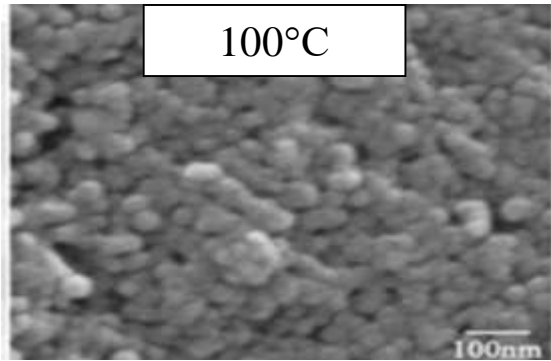
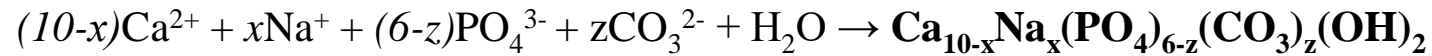
- умови формування фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ із заміщенням 9,5 та 14% мол атомів Ca на Mg, а також біфазних кальцій фосфатів, легованих Mg^{2+} ;
- що вміст фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ в модифікованих біфазних кальцій фосфатах може бути регульований в межах 20-35 мас.% шляхом варіювання мольного співвідношення Zn/Ca у вихідному розчині, що в подальшому є важливим для регулювання швидкості розчинення синтетичних біоматеріалів у біологічному середовищі;
- вплив природи легуючого катіону лужного металу на співвідношенн фаз у біфазних кальцій фосфатах: для Na чи K-вмісних систем кількість фази апатитового типу змінюється в межах 85-97мас.%, а додавання 2.1мас% Zn^{2+} сприяє стабілізації фази на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ до 85мас%;
- що Na^+ -вмісні зразки інгібують ріст *S. aureus* та *P.aeruginosa* мікроорганізмів, а K-вмісні не впливають. В той час, як Na^+ , K^+ -вмісні зразки інгібують ріст лише *S. aureus*. Найвищу антибактеріальну дію щодо *S. aureus* та *P. aeruginosa* виявлено для Na^+ , K^+ , Zn^{2+} -вмісного біфазного кальцій фосфату (масове співвідношення фаз на основі $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ становить 85/15).

Легуючі іони:

- ✓ Na^+
- ✓ K^+
- ✓ Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}
- ✓ $\text{Na}^+ + \text{K}^+$
- ✓ $\text{Na}^+ + \text{K}^+ + \text{Zn}^{2+}$
- ✓ CO_3^{2-}



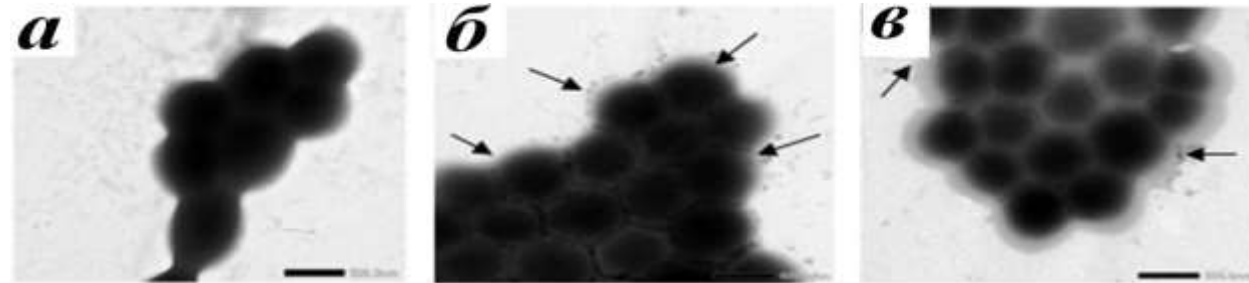
Шляхи комплексного модифікування біоактивних кальцій фосфатів



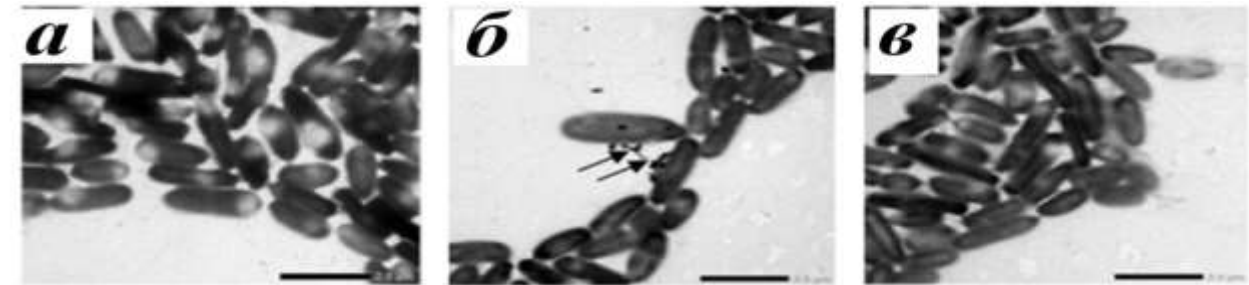
SEM-зображення для синтезованого Na^+ , CO_3^{2-} - HAP

Досліджено вплив синтезованих Na^+ , CO_3^{2-} - ГАП та Na^+ , CO_3^{2-} - ГАП (відпаленого при 700°C) **та встановлено** їх антимікробну активність щодо *Staphylococcus aureus* та *Pseudomonas aeruginosa*

- ✓ Показано вищий антагоністичний ефект для Na^+ , CO_3^{2-} - ГАП, що характеризується розмірами частинок 20-50 нм.
- ✓ Встановлено, що високий інгібуючий ефект на *S. aureus* та *P. aeruginosa* досягається при додаванні 10 mM синтезованих фосфатів.



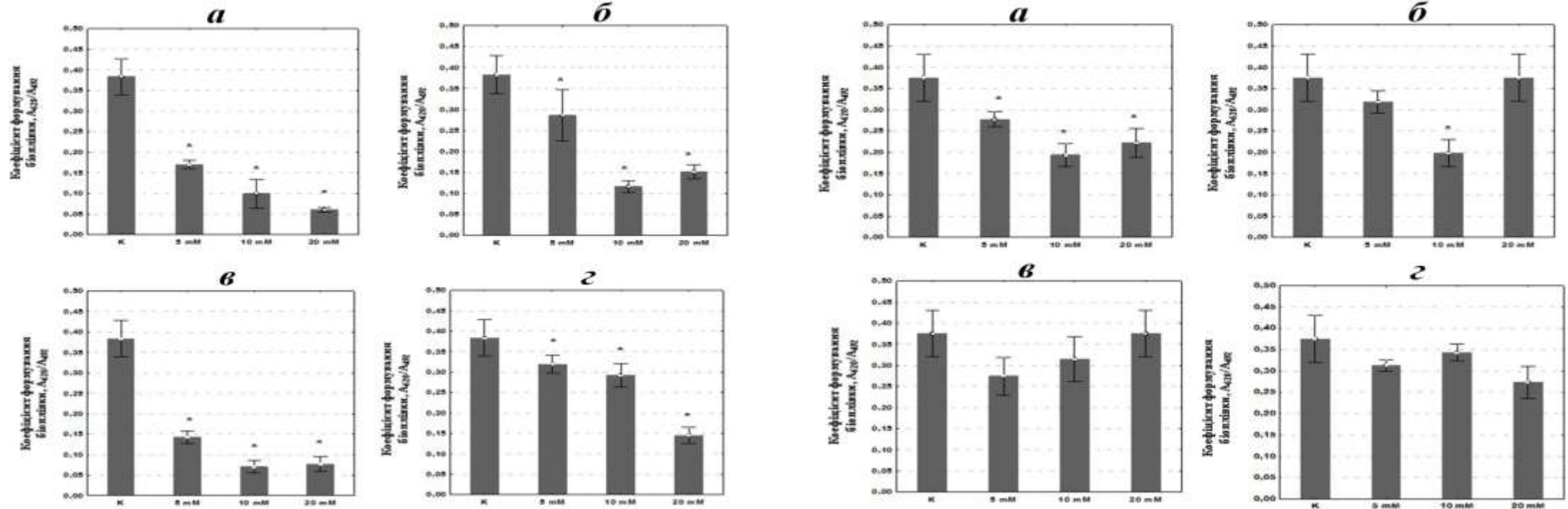
ТЕМ-зображення морфологічних характеристик штаму *S. aureus*:
а - контроль *S. aureus*, б - *S. aureus* + Na^+ , CO_3^{2-} -HAP,
в - *S. aureus* + Na^+ , CO_3^{2-} -HAP (відпалений при 700°C).



ТЕМ-зображення морфологічних характеристик штаму *P. aeruginosa* :
а - контроль *P. aeruginosa*, б - *P. aeruginosa* + Na^+ , CO_3^{2-} -HAP,
в - *P. aeruginosa* + Na^+ , CO_3^{2-} -HAP (відпалений при 700°C).

Synthesis, characterization and antimicrobial properties of chemically modified apatite-related calcium phosphates N. Strutynska, O. Livitska, O. Vasyliuk, I. Grynyuk, *Funct. Mater.* 2020, 27 (1), p. 184-196.

Вплив модифікованих кальцій фосфатів на біоплівкоутворення умовно патогенними мікроорганізмами

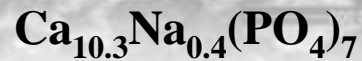
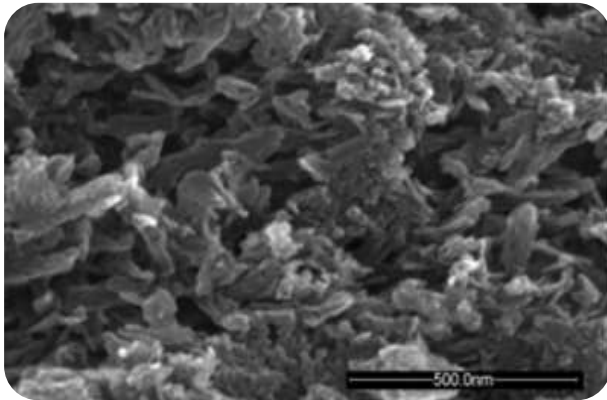


Вплив кальцій фосфатів на формування біоплівки штаму *S. aureus* (зліва) та *P. Aeruginosa* (справа):
 а – $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -HAP, б – $\text{Na}^+, \text{CO}_3^{2-}$ -HAP (700 °C), в – $\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$ - HAP та г – $\text{Na}^+, \text{Cu}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$ - HAP.

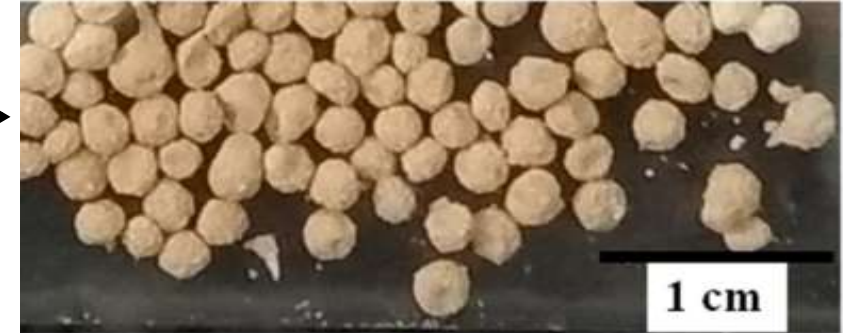
Аналіз результатів дослідження кінетики росту мікроорганізмів *Staphylococcus epidermidis* після контакту із зразками з різним вмістом цинку $\text{Ca}_{9.36}\text{Zn}_{0.13}\text{Na}_{0.14}(\text{PO}_4)_{5.12}(\text{CO}_3)_{0.88}(\text{OH})_2$ і $\text{Ca}_{9.2}\text{Zn}_{0.28}\text{Na}_{0.15}(\text{PO}_4)_{5.11}(\text{CO}_3)_{0.89}(\text{OH})_2$ виявив їх бактеріостатичної дії.

New nanostructured apatite-type ($\text{Na}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{CO}_3^{2-}$)-doped calcium phosphates: preparation, mechanical properties and antibacterial activity / N.Y. Strutynska, O. Livitska, S. Prylutska, Y. Yumyna // Journal of Molecular Structure, 2020, 128932.

Гібридні наноккомпозити на основі легованих мікроелементами біоактивних кальцій фосфатів



+ Альгінат + Фулерен C₆₀



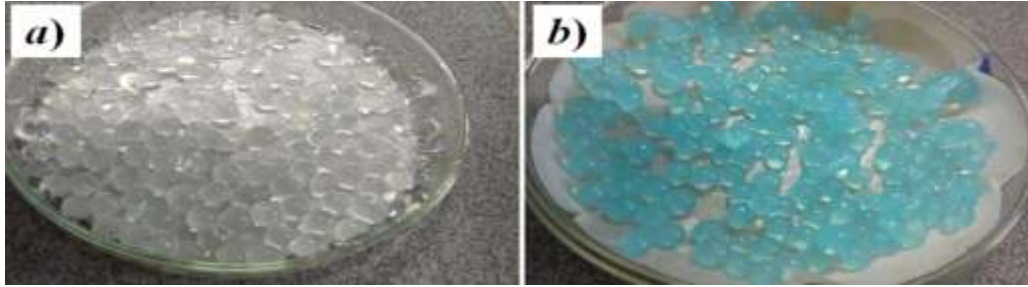
Встановлено, що додавання Альгінату (20 мас. %) і C₆₀ (5 мас. %) до фосфату покращує:

- механічні властивості: збільшення міцності на стиск у 2 рази (від 137 до 358 МПа) і модулю Юнга на 20% (від 460 до 558 МПа);
- антибактеріальну дію щодо патогенного штаму (десятикратне зниження виживаності штаму *S. aureus*).

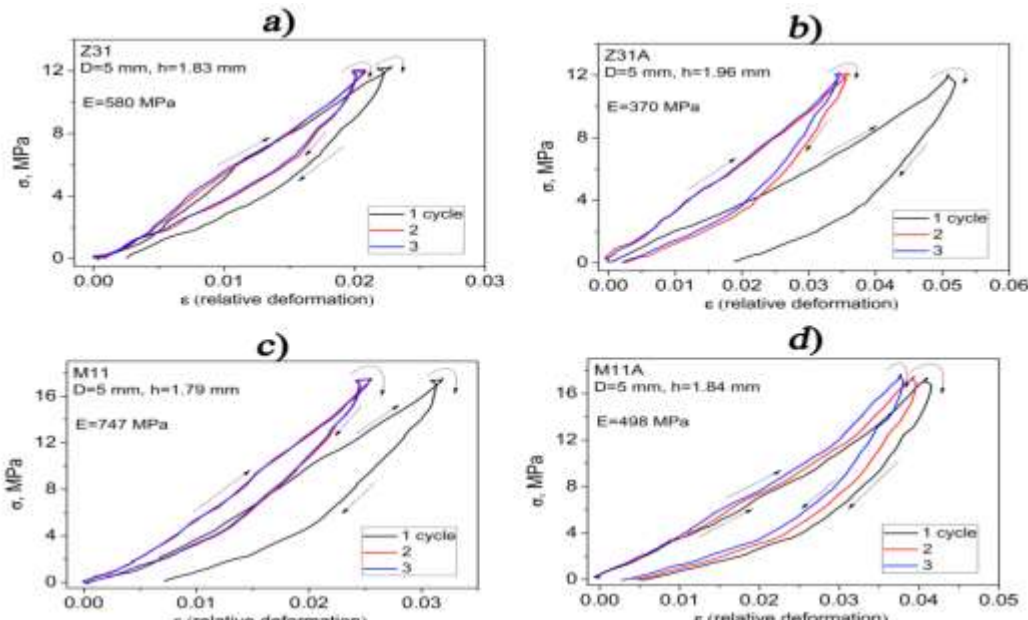
Отримані результати вказують на перспективність використання виготовлених гібридних наноструктурованих композитів для кісткової терапії.

Novel Whitlockite/Alginate/C₆₀ Fullerene Composites: Synthesis, Characterization and Properties for Medical Application
N.Y. Strutynska, I.I. Grynyuk, O.M. Vasyliuk, S.V. Prylutska, L.L. Vovchenko // *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2022, 47 (6), 7093-7104 (Q1)

Композити Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів апатитового типу з альгінатом



Na^+ , Zn^{2+} , CO_3^{2-} -вмісний HAP-Alg (Z31A) – a
 Na^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , CO_3^{2-} -вмісний HAP-Alg (M11A) – b.



Діаграми деформації («навантаження-зняття напруги») для зразків Z31 (a), Z31A (b), M11 (c) і M11A (d).

Показано можливості підвищення механічних властивостей біоактивних кальцій фосфатів з антибактеріальними властивостями шляхом створення гібридних композитів: додавання альгінату до Na^+ , Zn^{2+} (Cu^{2+}), CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів дозволяє підвищити механічну міцність матеріалу : значення модуля Юнга 370-747 МПа і міцність на стиск в діапазоні 233-255 МПа, що є в межах значень для кортикальної кістки.

✓ Розроблені композити характеризуються значною пластичною деформацією при стисненні.

Novel Nanostructured Na^+ , Cu^{2+} (Zn^{2+}), CO_3^{2-} -HAP/Alginate Composite Scaffold: Fabrication, Characterization and Mechanical Properties. N Strutynska, O.Livitska, L Vovchenko, A Zhuravkov, Y Prylutskyi // ChemistrySelect 4 (39), 11435-11440

ВИСНОВКИ

1. Ключовим фактором утворення складнооксидних сполук рідкісноземельних елементів з комбінованих вольфраматно-фосфатних розплавів є співвідношення K/W у вихідному розчині – розплаві: при $K/W = 1,2 - 1,5$ формуються сполуки складу $K_2Ln(PO_4)(WO_4)$ ($Ln - Gd- Tb$) з шаруватою будовою, де поліедри LnO_8 утворюють зигзагоподібні ланцюжки.

2. Для стекол $K_2O-P_2O_5-WO_3-V_2O_5$ при зростанні вмісту оксиду вольфраму(VI) у складі шихти від 22,1 до 32,5 % мол. спостерігається збільшення частки WO_6^{6-} у порівнянні з WO_4^{2-} , а при збільшенні частки оксиду ванадію (V) зростає вміст саме ортованадатних груп.

3. Для склокерамік складу $K_2O-P_2O_5-Eu_2O_3-WO_3-V_2O_5$ показано синергетичний ефект впливу концентрації V_2O_5 на люмінесценцію, оскільки додавання оксиду ванадію(V) відповідає не тільки за склоутворення, але й зміщує смугу поглинання в спектрах до довгохвильової області, тобто, ванадатні групи, що присутні в склокераміці, виступають центрами поглинання збуджуючого випромінювання та ефективно передають його до Eu^{3+} - центрів свічення.

Вперше продемонстровано можливості рівномірної зміни складу твердих розчинів зі структурою шеєліт у молібдатно-ванадатних розплавах з $K/Mo=0,25-0,50$, що містять Bi_2O_3 , та виділено два поля кристалізації, що відповідають сполукам зі структурою, спорідненою до шеєліту: $BiVO_4:Mo$ та $KBi(MoO_4)_2$, при цьому спостерігається рівномірний перехід від моноклінного шеєліту до подвійного молібдату і широкою областю існування композитних кристалів ядро($BiVO_4:Mo$) – оболонка ($KBi(MoO_4)_2$).

Вперше встановлено, що в умовах кристалізації із розчинів у розплаві K-Bi-Mo-V-O кількість молібдену в складі фотокатализатора $BiVO_4$ визначається на рівні 1,2 – 9,6 % мол, що відповідає моноклінній модифікації шеєліт. При цьому, активатор розподіляється по кристалу рівномірно, а його кількість в кристалічній фазі тим більша, чим більша швидкість охолодження і чим вищий вміст MoO_3 у вихідному розплаві.

Для усіх отриманих шеєлітоподібних сполук бісмуту показано перспективність застосування як червоних люмінофорів завдяки інтенсивному випромінюванню в області 620 нм, а аналіз спектрів фотолюмінесценції вказує на значну деформацію координаційного оточення центрів світіння в порівнянні з відповідними кристалографічними позиціями.

7. Встановлено взаємний вплив пар різновалентних металів $M^{II} - M^{III}$ та роль лужного металу при фазо формуванні, що визначають утворення різнометалічних сполук зі своєрідними типами кристалічних ґраток: $[M^{II}M^{III}(PO_4)_3]$ і $[(M^{II}/M^{III})_3(PO_4)_2P_2O_7]$ (для катіонів Na), $[M^{II}M^{III}(PO_4)_2]$ і $[M^{II}M^{III}_3(PO_4)_5]$ (для катіонів K) та $[M^{II}_2M^{III}(PO_4)_3]$ (для катіонів Rb). Для систем, що містили різновалентні пари $Ti^{IV}-M^{II}$ та $Ti^{IV}-M^{III}$ утворення складних фосфатів реалізується під впливом катіону лужного металу за принципом гетеровалентного заміщення титану в матрицях: $[(Ti/M^n)_2(PO_4)_3]$ (типу NASICON – для катіонів натрію і лангбейніту – для катіонів рубідію) та $[(Ti/M^n)OPO_4]$ (для катіонів цезію). Оптимізовано умови вирощування їх монокристалів.

Показано, що в змішаних лужнофосфатних розчин-розплавах ключову каркасоформуючу роль відіграє катіон лужного металу з більшою координаційною ємністю, а присутність іншого лужного металу в структурі фосфату впливає на симетрію локального оксигенового оточення різновалентних металів і властивості складних фосфатів.

8. Результати дослідження провідних властивостей нових синтезованих фосфатів $\text{Na}_4\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}(\text{PO}_4)_3$ та $\text{M}^{\text{I}}_x\text{Na}_{5-x}\text{Ti}(\text{PO}_4)_3$ сімейства NASICON та фосфатів $\text{Na}_2\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Na}_{2-x}\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$, (де $x = 0,5, 0,25$) та $\text{Li}_{0,25}\text{Na}_{1,75}\text{Co}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_3$ алюодитового структурного вказують на перспективи їх практичного використання при створенні сучасних йонних провідників.

9. На основі результатів дослідження особливостей хімічного модифікування катіонної і аніонної підґраток кальцій фосфатів встановлено:

- що заміщення фосфату карбонатом сприяє реалізації гетеровалентного заміщення кальцію лужним металом в більшій мірі катіонами калію, а також дозволяє підвищувати ступінь легування кальцій фосфатів мікроелементами;

- вплив природи катіонного допantu (натрію чи калію) на термічну стійкість M^+ , CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів при нагріванні до 700°C : підвищення стійкості частинок щодо агрегування при їх легуванні катіонами калію та стабілізацію карбонатних груп в матриці при її допуванні катіонами натрію.

- антимікробну дію синтезованих наночастинок Na^+ , CO_3^{2-} - ГАП у діапазоні концентрацій 5–20 мМ щодо умовно патогенних мікроорганізмів *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Streptococcus pyogenes*. Вищий антагоністичний ефект зафіксовано для Na^+ , CO_3^{2-} - ГАП (з розмірами частинок 20-50 нм) у порівнянні з відповідним для зразку з розмірами частинок 300-500 нм щодо усіх досліджуваних референтних штамів.

- оцінка біоактивності *in vitro* виявила схильність кальцій фосфатів модифікованих іонами Na^+ та CO_3^{2-} до поступового розчинення без суттєвого впливу на рН середовища (за 160 годин рН збільшилося на 6%);

- можливості підвищення механічних властивостей біоактивних кальцій фосфатів шляхом створення гібридних їх комбінацій з альгінатом: композити Na^+ , $\text{Zn}^{2+}(\text{Cu}^{2+})$, CO_3^{2-} -вмісних кальцій фосфатів з альгінатом характеризуються високим значенням модуля Юнга (370-747 МПа) і міцністю на стиск в діапазоні 233-255 МПа, а також великою пластичною деформацією;

- встановлено інгібуючий вплив Na^+ та CO_3^{2-} -вмісних фосфатів на біоплівкоутворення штамів *S. Aureus* та *P. Aeruginosa*, що визначається їх адгезією на поверхню бактеріальних клітин та розмірами наночастинок. Найвищий ефект на біоплівкоутворення штаму *S. Aureus* виявлено для зразків у межах досліджених кількостей (5-20) мМ.

9. Для синтезованих Na^+ , M^{2+} , CO_3^{2-} - вмісних апатитів (M^{2+} - Cu^{2+} , Zn^{2+}) встановлено: антимікробну дію на культури умовнопатогенних мікроорганізмів - *S. aureus*, *P. aeruginosa* з найвищою інгібуючою дією для Na^+ , Cu^{2+} , CO_3^{2-} - НАР, а для Na^+ , Zn^{2+} , CO_3^{2-} - НАР зростання кількості Zn^{2+} у структурі зумовлює вплив на механічні властивості (зменшення модуля Юнга і міцності (σ_c)).