УДК 620.22–617.3: 661.635.41; 54.057: 542.468 *Оригинальная статья*

Получение титансодержащего композиционного материала широкого спектра действия на основе ультрадисперсного гидроксиапатита

Н.С. Кожевникова[1], Е.А. Богданова[2], В.М. Скачков[1], А.Ю. Чуфаров[1], А.А. Юшков[3], И.В. Бакланова[1], Ю.А. Авдеева[1]

[1]ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»
620078, Россия, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
[2]АО «Гиредмет»
111524, Россия, Москва, ул. Электродная, 2
[3]ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Россия, Екатеринбург, ул. Мира, 19
skachkov@ihim.uran.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.857

Аннотация: Целью настоящей работы являлся золь-гель синтез перспективных титансодержащих композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита (содержание титана в конечном продукте в пересчете на TiO_2 10-40 масс.%). Проведено комплексное исследование состава и структуры полученных материалов с использованием современных физико-химических методов анализа: рентгенофазового и энергодисперсионного рентгеновского анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, поверхностные характеристики исследуемых образцов оценены методом Брунауэра-Эммета-Теллера. На основании данных об удельной поверхности и пикнометрической плотности рассчитан среднеповерхностный диаметр частиц. Выявлена корреляция между количеством вводимого титана, параметрами кристаллической решетки образца, шириной запрещенной зоны, поверхностными характеристиками, плотностью и морфологией полученных материалов, показавшими перспективность их дальнейшего исследования с целью практического применения как в качестве керамических материалов медицинского назначения, так и фотокатализаторов.

Ключевые слова: гидроксиапатит, титансодержащий гидроксиапатит, синтез, осаждение из раствора, золь-гель метод, оксид титана, функциональные материалы.

Кожевникова Наталья Сергеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Богданова Екатерина Анатольевна – к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории материалов и технологий четвертого энергетического перехода, АО «Гиредмет»

Скачков Владимир Михайлович – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории химии гетерогенных процессов, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Чуфаров Александр Юрьевич – научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Юшков Антон Александрович – к.ф.-м.н., научный сотрудник отдела магнетизма твердых тел Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина»

Бакланова Инна Викторовна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории квантовой химии и спектроскопии им. А.Л. Ивановского, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

Авдеева Юлия Александровна – научный сотрудник лаборатории структурного и фазового анализа, ФГБУН «Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН»

© Н.С. Кожевникова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, А.Ю. Чуфаров, А.А. Юшков, И.В. Бакланова, Ю.А. Авдеева, 2026

Original paper

Production of a titanium-containing composite material with a wide spectrum of action based on ultradisperse hydroxyapatite

N.S. Kozhevnikova[1], E.A. Bogdanova[2], V.M. Skachkov[1], A.Yu. Chufarov[1], A.A. Yushkov[3], I.V. Baklanova[1], Y.A. Avdeeva[1]

[1]*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

[2]*JSC «Giredmet», Moscow, Russia*

[3]*Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.857

Abstract: The aim of this work was the sol-gel synthesis of promising titanium-containing composite materials based on nanosized hydroxyapatite (the titanium content in the final product, calculated as TiO_2, is 10-40 wt.%). A comprehensive study of the composition and structure of the obtained materials was carried out using modern physicochemical analytical methods: X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray analysis, Raman spectroscopy, scanning and transmission electron microscopy. The surface characteristics of the studied samples were evaluated using the Brunauer-Emmett-Teller method. Based on the specific surface area and pycnometric density data, the average surface diameter of the particles was calculated. A correlation was revealed between the amount of introduced titanium and the crystal lattice parameters of the sample, the band gap, the surface characteristics, the density and morphology of the obtained materials, demonstrating the promise of their further research for the purpose of practical application both as ceramic materials for medical purposes and as photocatalysts.

Keywords: hydroxyapatite, titanium-containing hydroxyapatite, synthesis, precipitation from solution, sol-gel method, titanium oxide, functional materials.

Natal'ya S. Kozhevnikova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of non-stoichiometric compounds, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0001-9122-9078

Ekaterina A. Bogdanova – Ph. D., Leading Researcher, Laboratory of Materials and Technologies of the Fourth Energy Transition, JSC «Giredmet», ORCID: 0000-0002-6947-5368

Vladimir M. Skachkov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of heterogeneous processes chemistry, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0003-2551-3235

Alexsandr Yu. Chufarov – Researcher, Laboratory of structural and phase analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0003-3667-144X

Anton A. Yushkov – Ph. D., Researcher at the Department of Magnetism of Solids at the Institute of Natural Sciences and Mathematics of the Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, ORCID: 0000-0001-9792-2324

Inna V. Baklanova – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of quantum chemistry and spectroscopy named after A.L. Ivanovsky, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0002-5643-7004

Yulia A. Avdeeva – Researcher, Laboratory of structural and phase analysis, Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of RAS, ORCID: 0000-0002-1470-0476

Поступила в редакцию/received: 15.07.2026; после рецензирования/revised: 24.08.2026; принята/accepted: 29.08.2026.

1. Введение

Гидроксиапатит (ГАП) – $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ – представляет собой соединение фосфата кальция, которое является не только основным компонентом твердых тканей, таких как кости и зубы, но и материалом, используемым для производства биокерамики, адсорбентов (в том числе для адсорбции бактериальных клеток и вирусов), катализаторов [1-3]. Оксид титана TiO_2 также как и ГАП благодаря широкой области применения вызывает большой научный и технологический интерес из-за возможности его использования в медицине, вследствие нетоксичности,

фотокатализаторах, фотоэлектронных оптических устройствах [4]. Сочетание гидроксиапатита с TiO_2 в композите, способном адсорбировать и разлагать бактерии и органические материалы, может быть эффективным в антибактериальных целях и для очистки окружающей среды [4].

За последние 20 лет было проведено множество исследований о способах получения (золь-гель метод, гидролиз, гидротермальная обработка и др.), структуре, степени замещения, свойствах и возможности применения апатита, легированного ионами Ti (или микро- и наноразмерными включениями TiO_2) [4-11]. Но, несмотря на многолетние исследования, остается ряд нерешенных проблем, например, вопрос о том, как фотокаталитическая активность титансодержащего ГАП связана с размером его частиц, кристалличностью, морфологией, площадью удельной поверхности и состоянием поверхности. Кроме того, в литературе почти нет данных об исследованиях пористых материалов на основе ГАП, легированного титаном, и их физико-химических свойствах.

В связи с тем, что титансодержащий ГАП обладает большим потенциалом с точки зрения его применения в промышленности, медицине и стоматологии, активно изучается синтез наноразмерных частиц Ti-ГАП из-за их большой площади поверхности, реакционной способности по отношению к молекулам и каталитической активности. Однако работать с наночастицами, как правило, сложно, а их агрегация приводит к потере вышеупомянутых свойств, связанных со степенью дисперсности. Чтобы решить эту проблему, необходимо контролировать размер частиц Ti-ГАП в процессе синтеза, однако, исследований на эту тему почти нет.

Таким образом, целью настоящей работы являлся синтез титансодержащего композиционного материала на основе наноразмерного ГАП. Проведено исследование состава и структуры полученных материалов с помощью различных традиционных методов анализа, выполнена оценка влияния степени замещения на параметры решетки, поверхностные характеристики и морфологию полученных материалов, а также показана возможность их практического применения как в качестве керамических материалов медицинского назначения, так и фотокатализаторов.

2. Экспериментальная часть

Синтез композита титансодержащего ГАП осуществляли в две стадии простым золь-гель методом. На первой стадии осаждением из раствора согласно [12, 13] получали стехиометрический наноразмерный ГАП (средний диаметр частиц $d_{av} \sim 20$ нм [14]). На второй стадии вводили титан с использованием водного раствора тетрабутоксититана $Ti(OBu)_4$ при

различных мольных соотношениях ГАП : $Ti(OBu)_4 : H_2O$ (теоретическое содержание титана в конечном продукте в пересчете на TiO_2 10-40 масс.%). Навеска ГАП вносилась в реакционную смесь $Ti(OBu)_4 : H_2O$ при комнатной температуре с интенсивным перемешиванием. Смесь нагревалась до кипения и выдерживалась от 180 до 300 мин. Затем полученную твердую фазу сушили на воздухе при 200°С в течение 4 часов.

Состав исследуемых образцов контролировали посредством рентгенофазового анализа (РФА) с помощью автоматического дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Shimadzu, Япония), излучение $CuK\alpha$, интервал углов $10° \le 2\Theta \le 70°$, шаг съемки 0,03, идентификация фаз с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 [15]). ИК-спектры образцов в диапазоне волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Vertex 80 (Bruker). Морфологию поверхности образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega Compact Microscope (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3,0 нм при 30 кВ) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EDS X-max Oxford Instruments (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм) и на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-2100 с максимальным ускоряющим напряжением 200 кВ. Поверхностные характеристики оценивали методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) на анализаторах площади поверхности SORBI-MS (META, Россия) и Gemini VII 2390 V1.03, Micromeritics. Измерение плотности осуществляли с помощью гелиевого пикнометра AccuPyc II 1340 (Micromeritics): 15 циклов, объем ячейки 0,3090 $см^3$, скорость изменения избыточного давления 0,005 psig/мин (0,0344738 кПа/мин), температура в ходе экспериментов ≈30°С. По результатам измерений оценивали размер частиц порошка (среднеповерхностный диаметр D, нм) в приближении формы частиц к сферической по следующей формуле [16]:

$$D = 6000 / S_{red} \cdot \rho,$$

где S_{red} – площадь удельной поверхности ($м^2/г$), ρ – плотность ($г/см^3$).

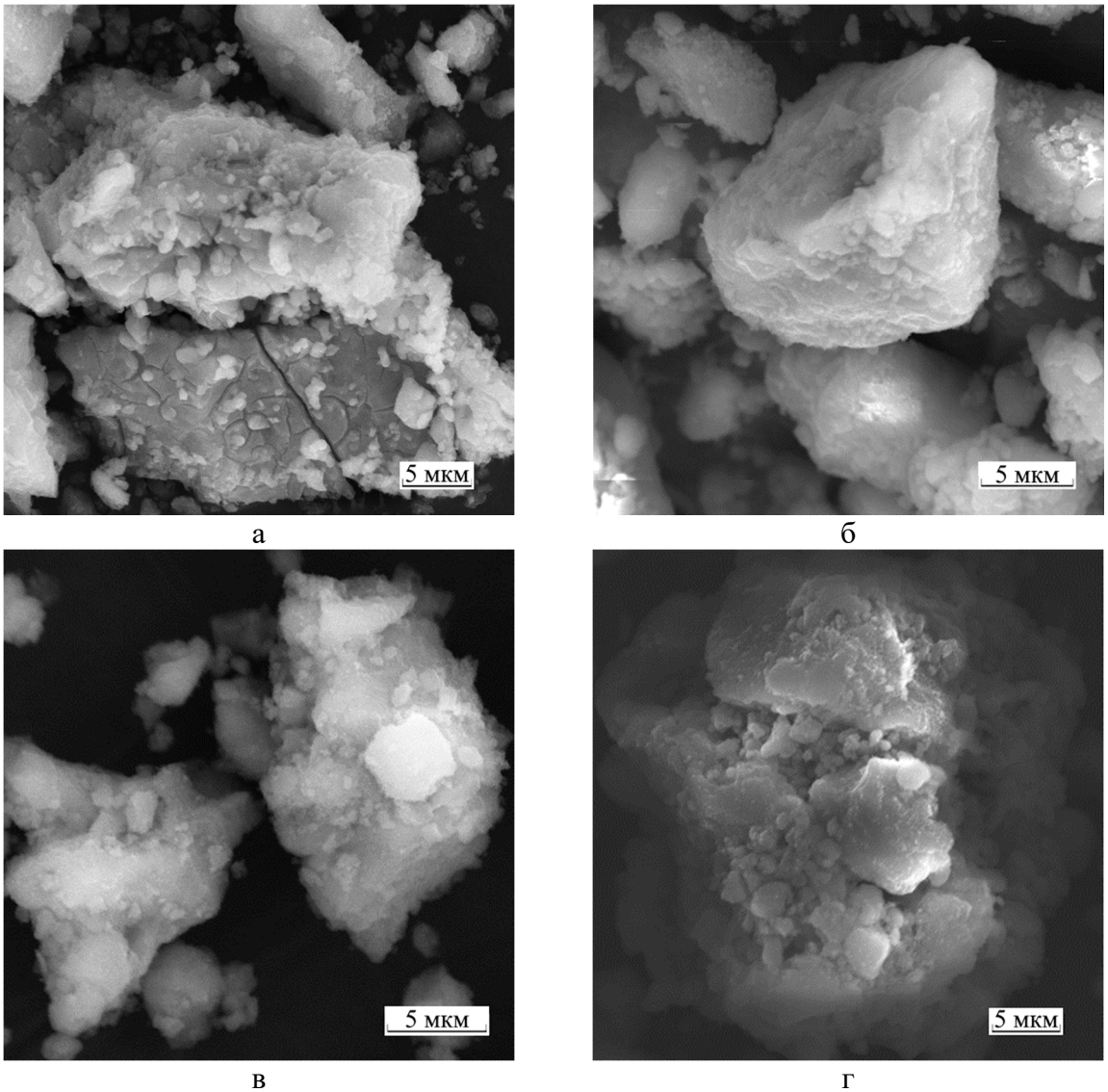
3. Обсуждение результатов

В ходе работы в соответствии с условиями (см. Таблицу 1), осуществлен двухстадийный золь-гель синтез титансодержащих композитов на основе наноразмерного ГАП, полученного осаждением из раствора. Морфологические исследования свидетельствуют о происходящей в процессе синтеза характерной для осажденного ГАП агрегации частиц (см. рис. 1). Согласно результатам РФА синтезированные композиционные материалы представляют собой наноразмерную

гексагональную фазу $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (пространственная группа $P6_3/m$). Кристаллических титансодержащих фаз не обнаружено.

Таблица 1. Условия синтеза и содержание аморфной фазы TiO_2 в составе композита.

Исследуемый образец	Исходное мольное соотношение в реакционной смеси, моль : моль		Содержание в полученных композитах	
	ГАП : $Ti(OBu)_4$	$Ti(OBu)_4 : H_2O$	Ti, ат.%	TiO_2, масс. %
ГАП–TiO_2 (1)	0,7:1	1:196	Σ 8,2	Σ 30
ГАП–TiO_2 (2)	0,8:1	1:58	Σ 6,1	Σ 20
ГАП–TiO_2 (3)	1,4:1	1:98	Σ 10,2	Σ 40
ГАП–TiO_2 (4)	2,8:1	1:196	Σ 2,2	Σ 10



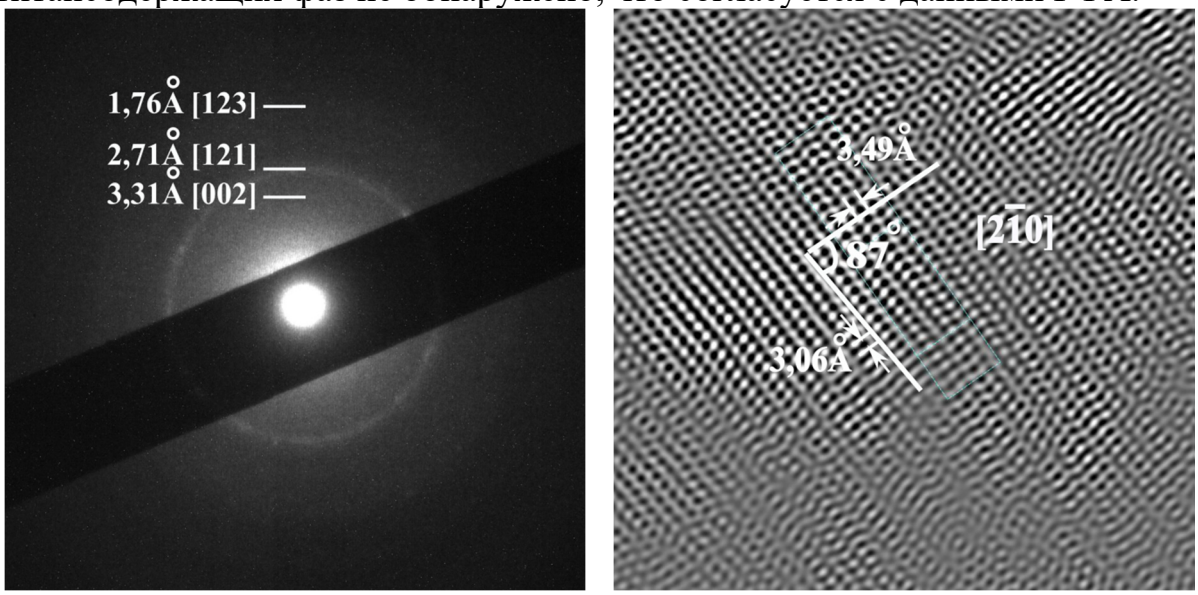
а б в г

Рис. 1. Морфология исследуемых образцов: а – ГАП–TiO_2 (1); б – ГАП–TiO_2 (2); в – ГАП–TiO_2 (3); г – ГАП–TiO_2 (4).

В ИК-спектре присутствует широкая полоса при 3240 $см^{-1}$

характерная для валентных колебаний молекулы воды, а при 1635 см$^{-1}$ – деформационная мода $\delta(H_2O)$. Валентные асимметричные колебания $\nu\left(CO_3^{2-}\right)$ проявляются в виде полосы, расщепленной на две составляющие при 1454 и 1418 см$^{-1}$. Асимметричная валентная мода $P-O(\nu_3)$ расположена при частоте 1026 см$^{-1}$. Симметричная деформационная мода $O-P-O(\nu_2)$ соответствует частоте 463 см$^{-1}$, а асимметричная деформационная мода $O-P-O(\nu_4)$ проявляется при 558 см$^{-1}$.

Результаты электронной дифракции (см. рис. 2 а) также обнаруживают слабые рефлексы фазы ГАП на аморфном фоне. На снимках высокого разрешения видны кристаллические частицы (в составе скоплений) размерами порядка 5-30 нм. В частицах идентифицированы межплоскостные расстояния и кристаллографические оси зон, также соответствующие гидроксиапатиту (см. рис. 2 б). Кристаллических титансодержащих фаз не обнаружено, что согласуется с данными РФА.



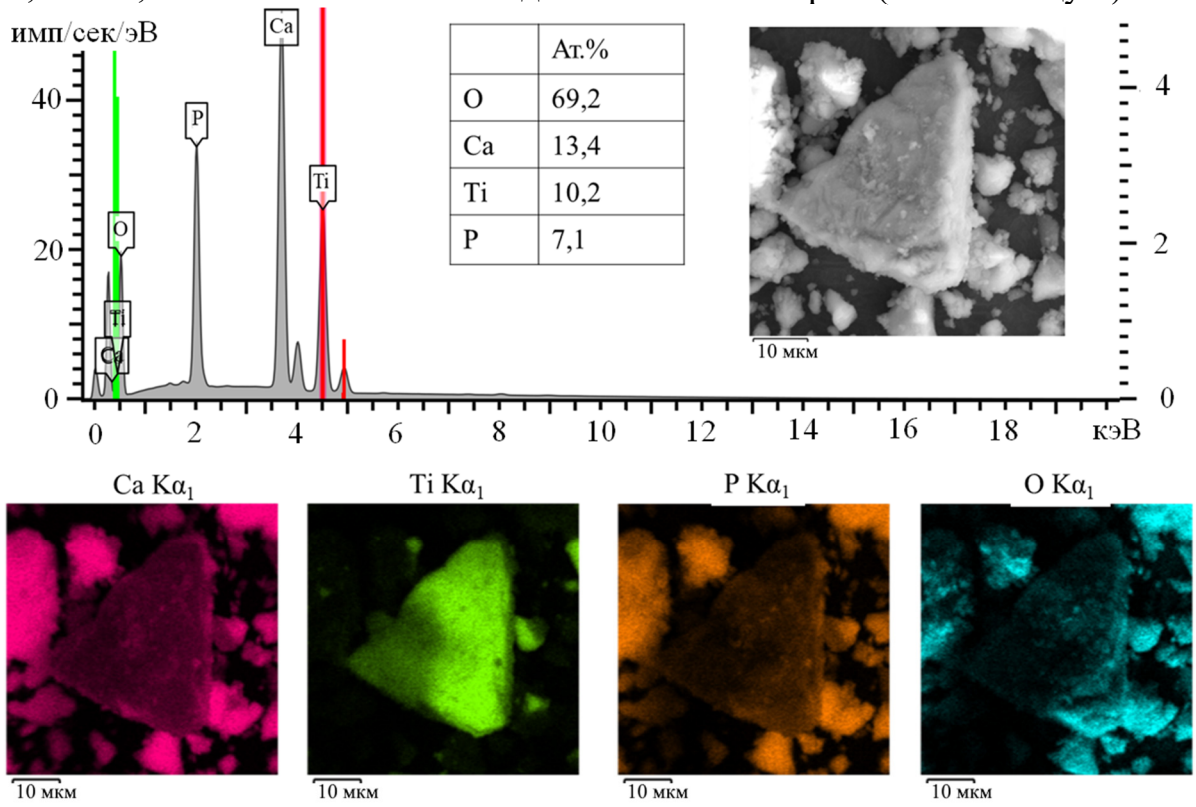
а б

Рис. 2. а – электронограмма области образца с указанием идентифицированных рефлексов гидроксиапатита; б – изображение растрового электронного микроскопа в режиме высокого разрешения частицы образца с идентифицированной осью зоны $[2\,\bar{1}\,0]$.

Отсутствие кристаллических титансодержащих фаз может быть обусловлено оставшимися в процессе синтеза негидролизованными алкильными группами, которые сорбируются на поверхности частиц TiO_2, препятствуя кристаллизации анатаза и способствуя формированию аморфной фазы с высокой удельно поверхностью [17]. Кроме того, возможно, что в ходе золь-гель процесса образующиеся зародыши твердой фазы TiO_2 заполняют микропоры ГАП, уменьшая общий объем пор и

сглаживая его поверхность. Выяснение причины этого явления требует дальнейших углубленных структурных исследований.

Для подтверждения присутствия титана в составе синтезированных образцов был проведен энергодисперсионный рентгеновский анализ (ЭДРА) (см. рис. 3). Анализ, выполненный по 20 точкам в разных участках образцов, дал незначительный разброс результатов. Не было обнаружено точек, свободных от содержания кальция, фосфора и титана, что подтверждало образование титансодержащего ГАП для всех исследуемых составов. Содержание титана в полученных образцах составляло от 2,2 до 10,2 ат.%, что соответствовало заданной стехиометрии (см. Таблицу 1).



	Ат.%
O	69,2
Ca	13,4
Ti	10,2
P	7,1

Рис. 3. Результаты ЭДРА синтезированных образцов на примере ГАП–TiO_2 (3).

На основании данных РФА были рассчитаны параметры элементарной ячейки полученных образцов (см. Таблицу 2). Введение титана в структуру ГАП приводит к незначительному изменению кристаллографических параметров. Ионные радиусы Ti^{4+} и Ca^{2+} составляют 0,75 и 0,99 Å соответственно, следовательно, при введении ионов Ti^{4+} в решётку ГАП параметры решётки должны уменьшаться, а решётка ГАП сжиматься. Однако наблюдается увеличение параметра aTi-замещенных образцов по сравнению с исходным ГАП до значения 9,425 Å. Параметр c демонстрирует тенденцию к снижению относительно образца недопированного ГАП, объем элементарной ячейки при этом увеличивается.

В работе [5] предложен новый механизм, объясняющий увеличение параметров решетки a и c в титанзамещенном ГАП. Данный механизм может быть описан следующими реакциями [5]:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_xV_x + xH_2O,$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_xV_x \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6O + (1-x)H_2O,$$

$$Ca_{10}(PO_4)_6O \rightarrow 3Ca_3(PO_4)_2 + CaO,$$

где V – водородная вакансия.

В предложенном механизме [5] ионы Ti^{4+} внедряются между группами OH на винтовой оси позиции кальция $Ca(II)$, образуя метталл-кислородную связь $O-Ti-O$. Количество ионов Ti^{4+}, захваченных в OH-каналах, увеличивается, параметры решётки a и c возрастают за счёт образования множества связей $O-Ti-O$. Впоследствии ионы Ti^{4+} выходят из связи $O-Ti-O$, что приводит к небольшому уменьшению параметра решётки c (см. Таблицу 2).

Таблица 2. Параметры кристаллических решеток гидроксиапатита [14] и титанзамещенных материалов на основе гидроксиапатита.

Исследуемый образец	Параметры решетки, Å		Объем ячейки, Å^3
	a	c	
ГАП [14]	9,4180	6,8840	528,80
ГАП–TiO_2 (1)	9,425(2)	6,8761(14)	529,0(2)
ГАП–TiO_2 (2)	9,4255(13)	6,8824(9)	529,51(12)
ГАП–TiO_2 (3)	9,4254(9)	6,8815(7)	529,43(9)
ГАП–TiO_2 (4)	9,4250(8)	6,8821(6)	529,44(8)

Для уточнения микроструктуры образцов были проведены измерения пикнометрической плотности и удельной поверхности, на основании которых рассчитаны значения среднеповерхностного диаметра частиц (см. Таблицу 3). Пикнометрическая плотность титансодержащих композитов заметно ниже теоретических значений для кристаллических фаз TiO_2 (рутил – 4,25 г/см^3; брукит – 4,13 г/см^3; анатаз – 3,89 г/см^3), что может указывать на пористую структуру полученных композитов и положительно сказаться при разработке биокерамики на основе титанзамещенного ГАП. Полученные композиционные материалы Ti-ГАП обладают развитой удельной поверхностью и, несмотря на склонность к агрегации (см. рис. 1), в процессе синтеза сохраняют наноразмерный среднеповерхностный диаметр (см. Таблицу 3), что может положительно сказаться на реакционной способности и каталитической активности. Подтверждением этих предположений стало экспериментально доказанное уменьшение запрещённой щели E_g для Ti-содержащих ГАП до величины $E_g = 3{,}5 \pm 0{,}1$ эВ независимо от содержания титана в образцах, что

свидетельствует о формировании примесных состояний в запрещенной зоне ГАП, и делает композит перспективным для фотокаталитических применений.

Таблица 3. Результаты измерения поверхностных характеристик и математическая оценка размера частиц исследуемых образцов.

Исследуемый образец	Пикнометрическая плотность ρ, г/см^3	Площадь удельной поверхности S_{red}, м^2/г	Среднеповерхностный диаметр D, нм
ГАП	2,8337	98, 9	21, 43
TiO_2	3,2890	247,3	7,38
ГАП–TiO_2 (1)	2,8780	–*	–
ГАП–TiO_2 (2)	2,9356	156,6	13,05
ГАП–TiO_2 (3)	2,9694	113,8	17,76
ГАП–TiO_2 (4)	3,0061	92,6	21,55

*Изотерма ГАП–TiO_2 (1), полученная в интервале $P/P_0 =$ 0,06-0,25, характеризуется отрицательным значением константы БЭТ и низкими коэффициентом корреляции, что свидетельствует о неприменимости в данном случае метода БЭТ из-за наличия микропор в образце.

В литературе встречаются работы, посвященные замещению гидроксиапатита титаном и исследованию фотокаталитической активности титансодержащих материалов на основе ГАП [8], однако точный структурный анализ не проводился, поэтому расположение иона титана в структуре апатита пока неясно. Кроме того, до сих пор точно не определена ширина запрещенной зоны Ti-ГАП, что очень важно для понимания его фотокаталитических свойств. Известны работы по оценке ширины запрещенной зоны апатитовых материалов, в одной из которых ширина запрещенной зоны гидроксиапатита была определена методом фотолюминесценции и составила 3,65 эВ [8]. В этой связи представляют интерес дальнейшие исследования электронной структуры полученных материалов путем первопринципных расчетов с использованием теории функционала плотности и изучение фотокаталитической активности полученных композитов.

4. Заключение

В настоящей работе методом золь-гель синтеза были получены наноструктурированные композиционные материалы на основе гидроксиапатита с различным содержанием титана (от 2,2 до 10,2 ат.%). Проведён комплексный экспериментальный анализ структурных, кристаллографических, оптических и электронных характеристик синтезированных образцов. Установленные корреляции между атомным соотношением Ca/Ti, параметрами решетки, размером частиц и шириной запрещённой щели открывают возможности для дизайна композиционных материалов Ti-ГАП с заданными физико-химическими свойствами.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию условий синтеза, изучение прочностных свойств полученных материалов, исследование их фотокаталитической активности в реакциях разложения органических соединений.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН (№ 124020600013-9).

Библиографический список:

1. **Adhikara, G.** Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: Preparation, characterization, challenges, and future perspectives / G. Adhikara, A.P. Maharani, A. Puspitasari et al. // European Polymer Journal. – 2024. – V. 214. – Art. № 113171. – 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. **Баринов, С.М.** Биокерамика на основе фосфатов кальция / С.М. Баринов, В.С. Комлев. – М.: Наука, 2006. – 204 с.
3. **Mondal, S.** Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials / S. Mondal, S. Park, J. Choi et al. // Advances in Colloid and Interface Science. – 2023. – V. 321. – Art. № 103013. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
4. **Anmin, H.** Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/TiO_2 compound by hydrothermal treatment / H. Anmin, L. Tong, L. Ming, et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2006. – V. 63. – I. 1-2. – P. 41-44. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.08.003.
5. **Iwamoto, T.** Influence of titanium ion doping on structural changes in porous hydroxyapatite ceramics / T. Iwamoto, Y. Kogai // Solid State Sciences. – 2023. – V. 142. – Art. № 107222. – 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107222.
6. **Ribeiro, C.C.** The uptake of titanium ions by hydroxyapatite particles-structural changes and possible mechanisms / C.C. Ribeiro, I. Gibson, M.A. Barbosa // Biomaterials. – 2006. – V. 27. – I. 9. – P. 1749-1761. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.09.043.
7. **Nath, S.** Understanding phase stability, microstructure development and biocompatibility in calcium phosphate–titania composites, synthesized from hydroxyapatite and titanium powder mix / S. Nath, R. Tripathi, B. Basu // Materials Science and Engineering: C. – 2009. – V. 29. – I. 1. – P. 97-107. DOI: 10.1016/j.msec.2008.05.019.
8. **Tsukada, M.** Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO_2 / M. Tsukada, M. Wakamura, N. Yoshida, T. Watanabe // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2011. – V. 338. – I. 1-2. – P. 18-23. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.01.017.
9. **Iwamoto, T.** Effects of molecular weight on macropore sizes and characterization of porous hydroxyapatite ceramics fabricated using polyethylene glycol: mechanisms to generate macropores and tune their sizes / T. Iwamoto, Y. Hieda, Y. Kogai // Materials Today Chemistry. – 2021. – V. 20. – Art. № 100421. – 11 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100421.
10. **Huang, J.** Development and characterization of titanium-containing hydroxyapatite for medical applications / J. Huang, S.M. Best, W. Bonfield, T. Buckland // Acta Biomaterialia. – 2010. – V. 6. – I. 1. – P. 241-249. DOI: 10.1016/j.actbio.2009.06.032.
11. **Tanaka, H.** Synthesis of Ti(IV)-substituted calcium hydroxyapatite microparticles by hydrolysis of phenyl phosphates / H. Tanaka, A. Ohnishi // Advanced Powder Technology. – 2013. – V. 24. – I. 6. – P. 1028-1033. DOI: 10.1016/j.apt.2013.02.012.
12. **Пат. 2406693 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии гидроксиапатита / Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2008140563/15; заявл. 13.10.08; опубл. 20.12.10, Бюл. № 35. – 5 с.
13. **Пат. 2652193 Российская Федерация, МПК C01B25/32.** Способ получения суспензии апатита / Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А., Скачков В.М.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН. – № 2017113484; заявл. 19.04.17; опубл. 25.04.18, Бюл. № 12. – 5 с.
14. **Bogdanova, E.A.** Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution / E.A. Bogdanova, V.M. Skachkov, I.S. Medyankina et al. // SN Applied Sciences. – 2020. – V. 2. – I. 9. – Art. № 1565. – 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
15. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url:

https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2026.
16. **Petrakova, N.V.** Compaction of hydroxyapatite nanopowders by hydrostatic pressing / N.V. Petrakova, S.M. Barinov, E.V. Evstratov et al. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2017. – V. 8. – I. 4. – P. 528-534. DOI: 10.1134/S2075113317040190.
17. **Yu, J.** Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania / J. Yu, J.C. Yu, W. Ho et al. // Applied Catalysis A: General. – 2003. – V. 255. – I. 2. – P. 309-320. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00570-2.

References:

1. Adhikara G., Maharani A.P., Puspitasari A. et al. Bovine hydroxyapatite for bone tissue engineering: Preparation, characterization, challenges, and future perspectives, *European Polymer Journal*, 2024, vol. 214, art. no. 113171, 12 p. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2024.113171.
2. Barinov S.M., Komlev V.S. *Biokeramika na osnove fosfatov kal'tsiya* [Calcium phosphate bioceramics]. Moscow, Nauka Publ., 2006, 204 p. (In Russian).
3. Mondal S., Park S., Choi J. et al. Hydroxyapatite: a journey from biomaterials to advanced functional materials, *Advances in Colloid and Interface Science,* 2023, vol. 321, art. no. 103013, 27 p. DOI: 10.1016/j.cis.2023.103013.
4. Anmin H., Tong L., Ming L. et al. Preparation of nanocrystals hydroxyapatite/TiO_2 compound by hydrothermal treatment, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, vol. 63, issue 1-2, pp. 41-44. DOI: 10.1016/j.apcatb.2005.08.003.
5. Iwamoto T., Kogai Y. Influence of titanium ion doping on structural changes in porous hydroxyapatite ceramics, *Solid State Sciences*, 2023, vol. 142, art. no. 107222, 7 p. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107222.
6. Ribeiro C.C., Gibson I., Barbosa M.A. The uptake of titanium ions by hydroxyapatite particles–structural changes and possible mechanisms, *Biomaterials*, 2006, vol. 27, issue 9, pp. 1749-1761. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2005.09.043.
7. Nath S., Tripathi R., Basu B. Understanding phase stability, microstructure development and biocompatibility in calcium phosphate–titania composites, synthesized from hydroxyapatite and titanium powder mix, *Materials Science and Engineering: C*, 2009, vol. 29, issue 1, pp. 97-107. DOI: 10.1016/j.msec.2008.05.019.
8. Tsukada M., Wakamura M., Yoshida N., Watanabe T. Band gap and photocatalytic properties of Ti-substituted hydroxyapatite: Comparison with anatase-TiO_2, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, vol. 338, issue 1-2, pp 18-23. DOI: 10.1016/j.molcata.2011.01.017.
9. Iwamoto T., Hieda Y., Kogai Y. Effects of molecular weight on macropore sizes and characterization of porous hydroxyapatite ceramics fabricated using polyethylene glycol: mechanisms to generate macropores and tune their sizes, *Materials Today Chemistry*, 2021, vol. 20, art. no. 100421, 11 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100421.
10. Huang J., Best S.M., Bonfield W., Buckland T. Development and characterization of titanium-containing hydroxyapatite for medical applications, *Acta Biomaterial*a, 2010, vol. 6, issue 1, pp. 241-249, DOI: 10.1016/j.actbio.2009.06.032.
11. Tanaka H., Ohnishi A. Synthesis of Ti(IV)-substituted calcium hydroxyapatite microparticles by hydrolysis of phenyl phosphates, *Advanced Powder Technology*, 2013, vol. 24, issue 6, pp. 1028-1033. DOI: 10.1016/j.apt.2013.02.012.
12. Sabirzyanov N.A., Bogdanova E.A., Khonina T.G. Sposob polucheniya suspenzii gidroksiapatita [A method of obtaining a suspension of hydroxyapatite]. Patent RF, no. 2406693, 2010. (In Russian).
13. Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A., Skachkov V.M. Sposob polucheniya suspenzii apatita [A method of obtaining a suspension of apatite]. Patent RF, no. 2652193, 2018. (In Russian).
14. Bogdanova E.A., Skachkov V.M., Medyankina I.S. et al. Formation of nanodimensional structures in precipitated hydroxyapatite by fluorine substitution, *SN Applied Sciences*, 2020, vol. 2, issue 9, art. no. 1565, 7 p. DOI: 10.1007/s42452-020-03388-5.
15. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). – Режим доступа: www.url: https://www.icdd.com/pdf-2/. – 15.05.2026.
16. Petrakova N.V., Barinov S.M., Evstratov E.V. et al. Compaction of hydroxyapatite nanopowders by hydrostatic pressing, *Inorganic Materials: Applied Research*, 2017, vol. 8, issue 4, pp. 528-534. DOI: 10.1134/S2075113317040190.
17. Yu J., Yu J.C., Ho W. et al. Effects of alcohol content and calcination temperature on the textural properties of bimodally mesoporous titania, *Applied Catalysis A: General*, 2003, vol. 255, issue 2, pp. 309-320. DOI: 10.1016/S0926-860X(03)00570-2.