УДК 631.859.412:539.216.1 *Оригинальная статья*

Гидротермальный и сольвотермальный синтезы кальцийфосфатов в форме ваты

В.К. Крутько[1], Л.Ю. Маслова[1], О.Н. Мусская[1], Е.Н. Крутько[1], И.Е. Глазов[1], Т.В. Сафронова[2], А.И. Кулак[1]

[1]ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
220072, Республика Беларусь, Минск, Сурганова, 9/1
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1
tsuber@igic.bas-net.by

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.868

Аннотация: Изучены физико-химические свойства и микроструктура волокнистых кальцийфосфатов в форме ваты, которые были получены: 1) гидротермальным синтезом в присутствии 1 М раствора карбамида в течение 18-52 часов кипячения при 90°С, 2) сольвотермальным синтезом в присутствии олеата кальция при 180°С в течение 5 часов автоклавирования. В гидротермальных условиях синтезирован однофазный октакальцийфосфат с волокнистой микроструктурой, который при 37°С высыхает в виде ваты, после отжига при 800°С кристаллизуется преимущественно в β-трикальцийфосфат с 20% β-пирофосфата кальция. Сольвотермальным синтезом получен аморфизированный гидроксиапатит, который при 60°С высыхает до мягких конгломератов и после отжига при 800°С кристаллизуется в гидроксиапатит с 20% β-трикальцийфосфата. Сформированные рыхлые кальцийфосфатные осадки необходимо многократно отмывать от карбамида или олеата. Кальцийфосфатная вата, полученная разными способами, представлена длинными тонкими до 1 нм шириной 4-6 нм нановолокнами хаотично ориентированными. В образцах с малым временем кипячения до 18 часов визуализированы околосферические зародыши диаметром до 10 нм, из которых формируются и растут нановолокна. Увеличение времени кипячения до 52 часов, температуры синтеза до 180°С и отжиг при 800°С приводят к укорочению и утолщению нановолокон до 10-40 нм и увеличению размеров зародышей до 18 нм. Способ синтеза позволяет задавать фазовый состав и необходимую степень биорассасываемости кальцийфосфатной ваты. Синтетическая кальцийфосфатная вата с объемной волокнистой микроструктурой и способностью рассасываться за счет растворимых форм кальцийфосфатов может быть использована в инженерии костной ткани с доставкой лекарственных средств или в качестве временных рассасываемых барьеров.

Ключевые слова: волокнистые кальцийфосфаты, гидротермальный синтез, октакальцийфосфат, сольвотермальный синтез, гидроксиапатит, кальцийфосфатная вата.

Крутько Валентина Константиновна – к.х.н., доцент, заведующий лабораторией фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Маслова Любовь Юрьевна – научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Мусская Ольга Николаевна – к.х.н., доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Крутько Евгений Николаевич – старший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Глазов Илья Евгеньевич – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории фотохимии и электрохимии ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Сафронова Татьяна Викторовна – к.т.н., доцент, старший научный сотрудник химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Кулак Анатолий Иосифович – академик НАН Беларуси, д.х.н., профессор, директор ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»

© В.К. Крутько, Л.Ю. Маслова, О.Н. Мусская, Е.Н. Крутько, И.Е. Глазов, Т.В. Сафронова, А.И. Кулак, 2026

Original paper

Hydrothermal and solvothermal syntheses of calcium phosphates in the form of cotton wool

V.K. Krut'ko[1], L.Yu. Maslova[1], O.N. Musskaya[1], E.N. Krutsko[1], I.E. Glazov[1], T.V. Safronova[2], A.I. Kulak[1]

[1]*Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, Minsk, Belarus*

[2]*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.868

Abstract: The physicochemical properties and microstructure of fibrous calcium phosphates in the form of cotton-wool-like nanofibers were studied. The phosphates were obtained by: 1) hydrothermal synthesis in the presence of a 1 M urea solution during 18-52 hours of boiling at 90°C, 2) solvothermal synthesis in the presence of calcium oleate at 180°C during 5 hours of autoclaving. Under hydrothermal conditions, a single-phase octacalcium phosphate with a fibrous microstructure was synthesized, which dries at 37°C in a cotton-wool-like form, and after annealing at 800°C, it crystallizes predominantly into *β*-tricalcium phosphate with 20% *β*-calcium pyrophosphate. Amorphized hydroxyapatite was obtained by solvothermal synthesis. At 60°C, it dries to soft conglomerates and, after annealing at 800°C, crystallizes into hydroxyapatite with 20% *β*-tricalcium phosphate. The formed loose calcium phosphate precipitates must be repeatedly washed to remove urea or oleate. Calcium phosphate wool obtained by various methods is represented by long, thin, randomly oriented nanofibers up to 1 nm wide and 4-6 nm in diameter. In samples with a short boiling time of up to 18 hours, near-spherical nuclei up to 10 nm in diameter were visualized, from which nanofibers form and grow. Increasing the boiling time to 52 hours, the synthesis temperature to 180°C, and annealing at 800°C lead to shortening and thickening of the nanofibers to 10-40 nm and an increase in the nucleus size to 18 nm. This synthesis method allows for the control of the phase composition and the required degree of bioresorbability of calcium phosphate wool. Synthetic calcium phosphate wool with a voluminous fibrous microstructure and the ability to be absorbed due to soluble forms of calcium phosphates can be used in bone tissue engineering with drug delivery or as temporary absorbable barriers.

Keywords: fibrous calcium phosphates, hydrothermal synthesis, octacalcium phosphate, solvothermal synthesis, hydroxyapatite, calcium phosphate wool.

Valentina K. Krut'ko – Ph. D., Assistant Professor, Head of the Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, ORCID: 0000-0002-1670-207X

Lyubov Yu. Maslova – Researcher, Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, ORCID: 0009-0002-8533-743X

Olga N. Musskaya – Ph. D., Assistant Professor, Leading Researcher, Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, ORCID: 0000-0002-9821-8969

Evgeny N. Krutsko – Senior Researcher, Photochemistry and Electrochemistry Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, ORCID: 0009-0005-7441-6986

Ilya E. Glazov – Ph. D., Senior Researcher, Laboratory of Photochemistry and Electrochemistry, Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus. ORCID: 0000-0003-2183-6715

Tatyana V. Safronova – Ph. D., Assistant Professor, Senior Researcher, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, ORCID: 0000-0002-9799-5029

Anatoly I. Kulak – Academician, Dr. Sc., Professor, Director of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Belarus, ORCID: 0000-0002-1398-3806

Поступила в редакцию/received: 30.07.2026; после рецензирования/revised: 26.08.2026; принята/accepted: 30.08.2026.

1. Введение

Среди синтетических неорганических биоматериалов значительный интерес представляют кальцийфосфаты, которые за счет соответствия неорганической компоненте кости вызывают биологический ответ естественного залечивания костной раны [1-3]. Ограничением применения

кальцийфосфатов является их хрупкость, которую в большинстве случаев устраняют путем получения композиционных материалов с полимерами и биополимерами [4-6] либо нанесением кальцийфосфатов на полимерные нановолокна [7], пленки [8]. Известны другие стратегии решения проблемы высокой хрупкости биоматериалов на основе кальцийфосфатов с использованием сверхдлинных нанопроволок для создания деформируемых биоматериалов [9-11], что позволяет их применять для регенерации костей в виде искусственной надкостницы, заживления ран кожи в качестве биомедицинской бумаги, восстановления и доставки лекарств в форме рассасываемой ваты и др.

Гидротермальный и сольвотермальный синтезы позволяют получать функциональные материалы с уникальной морфологией (наночастицы, наносферы, нанотрубки, наностержни, нанонити, нанолисты) и микроструктурой, например, в виде неорганической ваты с волокнистой микроструктурой [12-14]. Вводимые минерализаторы или модификаторы поверхности ингибируют рост кристаллов, способствуют образованию высокодисперсных частиц с узким распределением по размерам и контролем их формы в сочетании с химической однородностью. Получение объемных мягких и эластичных кальцийфосфатных материалов с задаваемой скоростью биорассасывания в виде ваты без использования дополнительно вводимых в состав компонентов является перспективным направлением. Цель работы – синтезировать в различных условиях и изучить физико-химические свойства волокнистых кальцийфосфатов в форме ваты.

2. Материалы и методы

Кальцийфосфаты в форме ваты получали в гидротермальных условиях в присутствии карбамида при 90°C в течение разного времени кипячения (18-52 часов) и в сольвотермальных условиях в присутствии олеиновой кислоты при 180°C автоклавирования в течение 5 часов. Гидротермальный синтез проводили в реакционной смеси растворов 1,14 М тетрагидрата нитрата кальция (CrlRot, Герамания), 0,10 М гидрофосфата аммония (Carl Roth, Германия) с $pH = 7$ в присутствии 1,0 М карбамида (ч., Реахим, Россия) и 0,5 М азотной кислоты (х.ч., ЗАО «База №1 Химреактивов», Россия). Сольвотермальный синтез проводили взаимодействием свежеприготовленного олеата кальция, полученного взаимодействием водных растворов 0,1 М дигидрата хлорида кальция (Sigma Aldrich, Герамания) и 1,3 М гидроксида натрия (х.ч., Реахим, Россия) в смеси с массовым отношением 1 : 1 этанола (96,4% ректификованный, ОАО «Минск кристалл», Беларусь) и олеиновой кислоты (ч., Химэкс, Россия), с добавлением 0,8 М раствора дигидрата

дигидрофосфата натрия (ч., Реахим, Россия). Отмытые рыхлые осадки высушивали на воздухе при 37°С в течение 1 суток (гидротермальный синтез) и при 60°С в течение 2 часов (сольвотермальный синтез), для идентификации образцы отжигали при 800°С в течение 5 часов.

Рентгенофазовый анализ проводили на настольном дифрактометре Колибри зав. № 6 (Буревестник, Россия) при $CuK\alpha = 0{,}15405$ нм в диапазоне углов 2θ 3-60° с шагом 0,01°, использовали базу данных COD v.210114 [15], карточки #04-013-3883 октакальцийфосфат; #01-074-0565 гидроксиапатит; #04-008-8714 β-трикальцийфосфат; #04-009-3876 β-пирофосфат кальция; ИК-спектры получали на ИК-Фурье спектрометре Tensor-27 (Bruker, Германия) в диапазоне 400-4000 $см^{-1}$ (массовое отношение образец / $KBr = 1 : 400$); морфологию образцов после высушивания изучали без напыления на настольном сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) ZEM 18 (Мелитек, Россия).

3. Результаты и обсуждение

Установлено, что в условиях гидротермального синтеза из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в присутствии 1 М раствора карбамида в течение 18-52 часов кипячения при 90°С формируется однофазный октакальцийфосфат (см. рис. 1 а, дифрактограмма 1). Увеличение времени кипячения до 52 часов приводило только к повышению степени кристалличности октакальцийфосфата. На ИК-спектре октакальцийфосфата после высушивания при 37°С (см. рис. 1 б, ИК-спектр 1) проявляются характеристические полосы [16, 17]: ортофосфатных групп в диапазоне 1190-1020 $см^{-1}$ валентных колебаний $P-O$, $P-OH$ и при 550–600 $см^{-1}$ деформационных колебаний $O-P-O$; гидрофосфатных групп при 960 и 870-920 $см^{-1}$ симметричных валентных колебаний $P-O$; широкие полосы в диапазонах 3000-3500 $см^{-1}$ валентных колебаний $O-H$ гидроксильных групп и при 1550-1730 $см^{-1}$ деформационных колебаний $H-O-H$ кристаллогидратной воды и водородных связей. Полосы при 1448, 1380, 1355 $см^{-1}$ соответствуют валеным колебаниям $O-C-O$ карбонат-ионов, что указывает на частичное карбонатное замещение и остатки карбамида. ИК-спектр октакальцийфосфата отражает его слоистую структуру, включающую апатитовые и гидратированные слои.

Значительно гидратированный волокнистый октакальцийфосфат после отжига при 800°С (см. рис. 1 а, дифрактограмма 2) кристаллизуется в β-трикальцийфосфат (80%) и β-пирофосфата кальция (20%), а на ИК-спектре (см. рис. 1 б, ИК-спектр 2) исчезают полосы колебаний $H-O-H$, $C=O$, $O-C-O$ за счёт испарения воды и удаления карбонат-ионов. Образование трикальцийфосфата и пирофосфата кальция обуславливает

присутствие на ИК-спектре полос в диапазоне при 920-1190 см$^{-1}$ колебаний $O-P-O$ и полос при 1210, 725 см$^{-1}$ колебаний $P-O-P$.

Сольвотермальным синтезом при взаимодействии свежеприготовленного олеата кальция с дигидрофосфатом натрия при температуре 180°С в течение 5 часов автоклавирования получен аморфизированный гидроксиапатит (см. рис. 1 а, дифрактограмма 3). Согласно ИК-спектроскопии, (см. рис. 1 б, ИК-спектр 3) аморфизированный гидроксиапатита имеет набор характерных линий [18], также гидратирован и имеет незначительное карбонатное замещение соответствующее В-типу замещения, которое представлено полосами в диапазоне 1380-1553 см$^{-1}$. Отжиг аморфизированного гидроксиапатита при 800°С привел к кристаллизации 80% гидроксиапатита и около 20% фазы β-трикальцийфосфата (см. рис. 1 а, дифрактограмма 4), и на ИК-спектре (см. рис. 1 б, ИК-спектр 4) исчезла широкая полоса гидратной оболочки, а полоса при 3570 см$^{-1}$ $O-H$ групп стала более выраженной, полосы фосфатных групп также стали более выраженными.

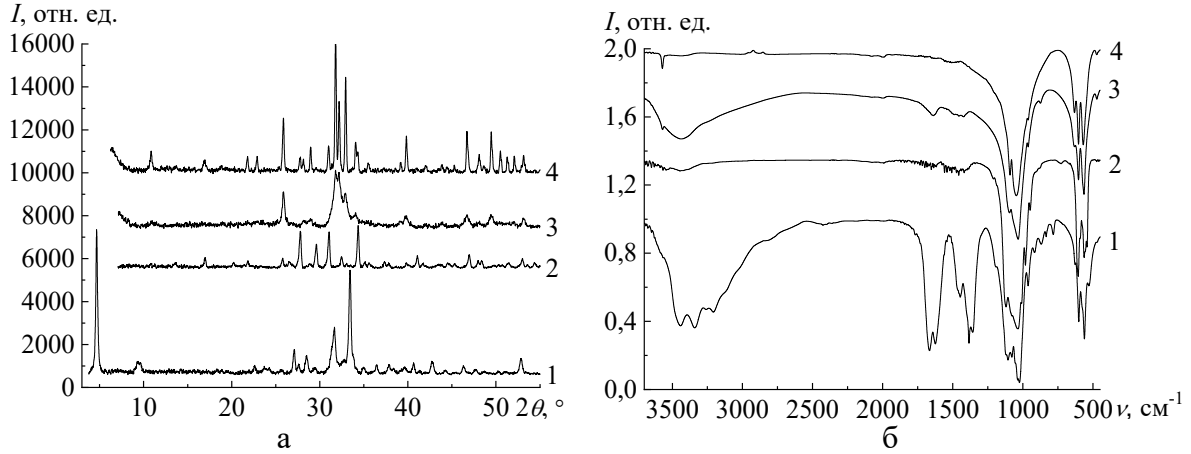


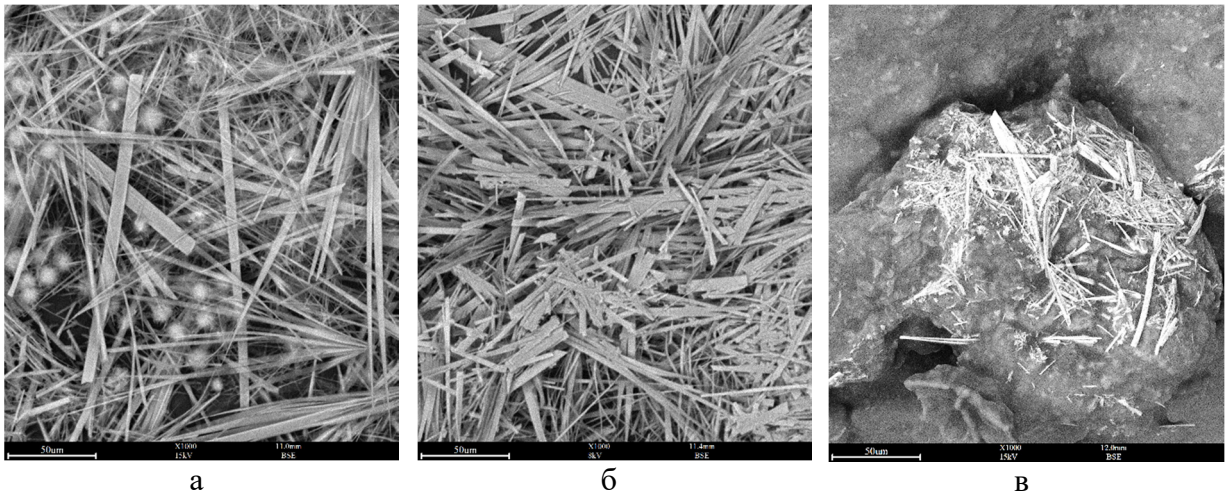
Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) кальцийфосфатной ваты, полученной в условиях синтеза: гидротермального, 52 часа кипячения (1, 2) и сольвотермального, 5 часов автоклавирования (3, 4): 1, 3 – высушивание при 37 / 60°С; 2, 4 – отжиг при 800°С.

Октакальцийфосфат и гидроксиапатит являются малорастворимыми соединениями, однако октакальцийфосфат в 2-5 раз более растворим, чем гидроксиапатит, данные приведены в Таблице 1. Причем растворимость нелинейная и зависит от pH среды. Гидроксиапатит начинает растворяться при снижении pH ниже значения 5,5, а октакальцийфосфат растворяется при меньшем pH, трансформируясь в гидроксиапатит. Поэтому для повышения степени растворимости / рассасывания биоматериала лучше использовать кальцийфосфатную вату на основе октакальцифосфата.

Таблица 1. Характеристики параметров растворимости кальцийфосфатов [3, 19].

Параметр	Октакальцийфосфат	Гидроксиапатит
Химическая формула	$Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5H_2O$	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$
Отношение Ca/P	1,33	1,67
Тип соли	гидрофосфат-содержащая	основная, гидроксил-содержащая
Стабильность	метастабильный	высокостабильный
Показатель растворимости $pKsp$	~47-49	~115-117
Произведение растворимости Ksp / ПР	$\approx 1{,}0\ 10^{-47}$-10^{-49}	$\approx 1{,}0\ 10^{-117}$-10^{-115}
Резорбируемость	быстрая	медленная

Рыхлые осадки октакальцийфосфатата (при 37°C) и пластичные осадки аморфизированного гидроксиапатита (при 60°C) высыхают до мягких ватных конгломератов. Согласно СЭМ, после 18 часов кипячения кальцийфосфатная вата представлена длинными тонкими до 1 нм, широкими до 6 нм нановолокнами (см. рис. 2 а) и околосферическими зародышами диаметром до 10 нм. Нановолокна формируются и растут из центра зародыша, напоминая форму морского ежа. Широкие нановолокна сформированы и расположены хаотично относительно тонких нановолокон. Увеличение времени кипячения до 52 часов привело к уширению нановолокон до 30 нм (см. рис. 2 б) и исчезновению зародышей. Широкие нановолокна собраны в плотные пучки, за счет чего пористость ваты снижена. На изображении, снятом на сканирующем электронном микроскопе, кальцийфосфатной ваты, полученной сольвотермальным синтезом, присутствуют короткие тонкие до 1 нм и широкие до 5 нм нановолокна (см. рис. 2 в), хаотично ориентированные на олеатной матрице.



а б в

Рис. 2. СЭМ-изображения кальцийфосфатной ваты, полученной гидротермальным в течение 18 часов (а), 52 часов (б) кипячения и сольвотермальным (в) синтезами.

В данной работе разработана мягкая эластичная кальцийфосфатная вата с высокой деформируемостью, что существенно отличается от обычных хрупких биоматериалов на основе кальцийфосфатов. Установлено, что способ синтеза, гидротермальный или сольвотермальный, позволяют задавать необходимые фазовый состав и степень биорассасываемости кальцийфосфатной ваты. Разработанная кальцийфосфатная вата соответствует критериям для костных имплантатов следующего поколения: имитирует волокнистую архитектуру внеклеточного матрикса и включает биоактивные синтетические минеральные фазы, способные передавать остеокондуктивные и остеоиндуктивные сигналы. В совокупности эти свойства могут создавать многоуровневую среду, способную поддерживать прикрепление клеток, направлять организацию тканей и выдерживать физиологическую нагрузку.

4. Заключение

В условиях гидротермального синтеза из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония в присутствии 1 М раствора карбамида при температуре 90°С в течение 18-52 часов кипячения получен однофазный октакальцийфосфат с волокнистой микроструктурой, который высыхает в виде кальцийфосфатаной ваты. Волокнистый октакальцийфосфат значительно гидратирован и после отжига при 800°С кристаллизуется в β-трикальцийфосфат (80%) и β-пирофосфат кальция (20%). Сольвотермальным синтезом взаимодействием свежеприготовленного олеата кальция с раствором дигидрофосфата натрия при температуре 180°С в течение 5 часов автоклавирования получен аморфизированный гидроксиапатит с волокнистой микроструктурой. Осадок аморфизированного гидроксиапатита высыхает до мягких ватных конгломератов неправильной формы и после отжига при 800°С кристаллизуется в гидроксиапатит (80%) и β-трикальцийфосфат (20%). Кальцийфосфатная вата потенциально может быть использована в инженерии костной ткани, доставке лекарственных средств или в качестве временных рассасываемых барьеров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований № Х25МС-004 и ГПНИ «Химические процессы и технологии» на 2026-2030 гг. по заданию 2.1.04.3.

Библиографический список:

1. **Jeong, J.** Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration / J. Jeong, J.H. Kim, J.H. Shim et al. // Biomaterials Research. – 2019. – V. 23. – I. 1. – Art. ID s40824-018-0149-3. – 11 p. DOI: 10.1186/s40824-018-0149-3.

2. **Tavoni, M.** Bioactive calcium phosphate-based composites for bone regeneration / M. Tavoni, M. Dapporto, A. Tampieri, S. Sprio // Journal of Composites Science. – 2021. – V. 5. – I. 9. – Art. № 227. – 27 p. DOI:

10.3390/jcs5090227.
3. **Montesissa, M.** State of art and perspective of calcium phosphate-based coatings coupled with bioactive compounds for orthopedic applications / M. Montesissa, V. Tommasini, K. Rubini et al. // Nanomaterials. – 2025. – V. 15. – I. 15. – Art. № 1199. – 38 p. DOI: 10.3390/nano15151199.
4. **Schneider, O.D.** In vivo and in vitro evaluation of flexible, cottonwool-like nanocomposites as bone substitute material for complex defects / O.D. Schneider, F. Weber, T.J. Brunner et al. // Acta Biomaterialia. – 2009. – V. 5. – I. 5. – P. 1775-1784. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.11.030.
5. **Silva, V.C.** Novel synthesis of BCP cotton-wool-like nanofibrous scaffolds by air-heated solution blow spinning (A-HSBS) technique / V.C. Silva, R.M.C. Farias, R.F. Bonan et al. // Ceramics International. – 2023. – V. 49. – I. 14. – Part A. – P. 24084-24092. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.241.
6. **Furko, M.** Calcium phosphate loaded biopolymer composites – a comprehensive review on the most recent progress and promising trends / M. Furko, K. Balázsi, C. Balázsi // Coatings. – 2023. – V. 13. – I. 2. – Art. № 360. – 30 p. DOI: 10.3390/coatings13020360.
7. **Trifan, A.** MAPLE deposition of resorbable calcium phosphates on electrospun nylon nanofibres for bone tissue engineering / A. Trifan, G. Popescu-Pelin, R.-C. Popescu et al. // Materials. – 2026. – V. 19. – I. 11. – Art. № 2375. – 21 p. DOI: 10.3390/ma19112375.
8. **Farjam, P.** Bioactive calcium phosphate coatings applied to flexible poly(carbonateurethane) foils / P. Farjam, M. Luckabauer, E.G. de Vries et al. // Surface and Coatings Technology. – 2023. – V. 470. – Art. № 129838. – 9 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129838.
9. **Zhu, Y.-J.** Deformable biomaterials based on ultralong hydroxyapatite nanowires / Y.-J. Zhu, B.-Q. Lu // ACS Biomaterials Science and Engineering. – 2019. – V. 5. – I. 10. – P. 4951-4961. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.9b01183.
10. **Yu, H.-P.** Bioinspired fiberboard-and-mortar structural nanocomposite based on ultralong hydroxyapatite nanowires with high mechanical performance / H.-P. Yu, Y.-J. Zhu, Z.-C. Xiong, B.-Q. Lu // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 399. – Art. № 125666. – 10 p. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125666.
11. **Goto, T.** Simultaneous synthesis of hydroxyapatite fibres and β-tricalcium phosphate particles via a water controlled-release solvothermal process / T. Goto, S. Yin, Y. Asakura et al. // CrystEngComm. – 2023. – V. 25. – I. 14. – P. 2021-2026. DOI: 10.1039/d2ce01703b.
12. **Li, Ch.** A facile hydrothermal method for synthesis of submillimeter-long octacalcium phosphate and hydroxyapatite as drug carriers with sustained release behaviors / Ch. Li, X. Ge, G. Li et al. // Advanced Powder Technology. – 2014. – V. 25. – I. 6. – P. 1661-1666. DOI: 10.1016/j.apt.2014.06.001.
13. **Lu, B.-Q.** Solvothermal transformation of a calcium oleate precursor into large-sized highly ordered arrays of ultralong hydroxyapatite microtubes / B.-Q. Lu, Y.-J. Zhu, F. Chen et al. // Chemistry – A European Journal. – 2014. – V. 20. – I. 25. – P. 7116-7121. DOI: 10.1002/chem.201400252.
14. **Lu, B.-Q.** Highly flexible and nonflammable inorganic hydroxyapatite paper / B.-Q. Lu, Y.-J. Zhu, F. Chen // Chemistry – A European Journal. – 2014. – V. 20. – I. 5. – P. 1242-1246. DOI: 10.1002/chem.201304439.
15. Crystallography Open Database. – Режим доступа: www.url: https://www.crystallography.net/cod/. – 15.06.2026.
16. **Крутько, В.К.** Получение октакальцийфосфата в водной среде при взаимодействии кальцита с монокальцийфосфатом моногидратом / В.К. Крутько, А.Е. Дорошенко, О.Н. Мусская, А.И. Кулак // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 782-790. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.782.
17. **Крутько, В.К.** Формирование октакальцийфосфата при взаимодействии карбоната кальция и монокальцийфосфата моногидрата в гальваностатических условиях / В.К. Крутько, А.Е. Дорошенко, О.Н. Мусская и др. // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2022. – Т. 58. – № 3. – С. 263-272. DOI: 10.29235/1561-8331-2022-58-3-263-272.
18. **Glazov, I.E.** Stabilization of amorphous calcium phosphate within the structure of hydroxyapatite by blood-derived biopolymers and subsequent crystallization into α-tricalcium phosphate / I.E. Glazov, V.K. Krut'ko, O.N. Musskaya, A.I. Kulak // Materials Today Chemistry. – 2026. – V. 56. – Art. № 103865. – 10 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2026.103865.
19. **Гурин, А.Н.** Октакальций фосфат – прекурсор биологической минерализации, перспективный остеопластический материал / А.Н. Гурин, В.С. Комлев, И.В. Фадеева, С.М. Баринов // Стоматология. – 2010. – № 4. – С. 65-72.

References:

1. Jeong J., Kim J.H., Shim J.H. et al. Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration, *Biomaterials Research*, 2019, vol. 23, issue 1, art. id s40824-018-0149-3, 11 p. DOI:

10.1186/s40824-018-0149-3.
2. Tavoni M., Dapporto M., Tampieri A., Sprio S. Bioactive calcium phosphate-based composites for bone regeneration, *Journal of Composites Science*, 2021, vol. 5, issue 9, art. no. 227, 27 p. DOI: 10.3390/jcs5090227.
3. Montesissa M., Tommasini V., Rubini K. et al. State of art and perspective of calcium phosphate-based coatings coupled with bioactive compounds for orthopedic applications, *Nanomaterials*, 2025, vol. 15, issue 15, art. no. 1199, 38 p. DOI: 10.3390/nano15151199.
4. Schneider O.D., Weber F., Brunner T.J. et al. In vivo and in vitro evaluation of flexible, cottonwool-like nanocomposites as bone substitute material for complex defects, *Acta Biomaterialia*, 2009, vol. 5, issue 5, pp. 1775-1784. DOI: 10.1016/j.actbio.2008.11.030.
5. Silva V.C., Farias R.M.C., Bonan R.F. et al. Novel synthesis of BCP cotton-wool-like nanofibrous scaffolds by air-heated solution blow spinning (A-HSBS) technique, *Ceramics International*, 2023, vol. 49, issue 14, part A, pp. 24084-24092. DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.04.241.
6. Furko M., Balázsi K., Balázsi C. Calcium phosphate loaded biopolymer composites – a comprehensive review on the most recent progress and promising trends, *Coatings*, 2023, vol. 13, issue 2, art. no. 360, 30 p. DOI: 10.3390/coatings13020360.
7. Trifan A., Popescu-Pelin G., Popescu R.-C. et al. MAPLE deposition of resorbable calcium phosphates on electrospun nylon nanofibres for bone tissue engineering, *Materials*, 2026, vol. 19, issue 11, art. no.2375, 21 p. DOI: 10.3390/ma19112375.
8. Farjam P., Luckabauer M., de Vries E.G. et al. Bioactive calcium phosphate coatings applied to flexible poly(carbonateurethane) foils, *Surface and Coatings Technology*, 2023, vol. 470, art. no. 129838, 9 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2023.129838.
9. Zhu Y.-J., Lu B.-Q. Deformable biomaterials based on ultralong hydroxyapatite nanowires, *ACS Biomaterials Science and Engineering*, 2019, vol. 5, issue 10, pp. 4951-4961. DOI: 10.1021/acsbiomaterials.9b01183.
10. Yu H.-P., Zhu Y.-J., Xiong Z.-C., Lu B.-Q. Bioinspired fiberboard-and-mortar structural nanocomposite based on ultralong hydroxyapatite nanowires with high mechanical performance, *Chemical Engineering Journal*, 2020, vol. 399, art. no. 125666, 10 p. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125666.
11. Goto T., Yin S., Asakura Y. et al. Simultaneous synthesis of hydroxyapatite fibres and β-tricalcium phosphate particles via a water controlled-release solvothermal process, *CrystEngComm*, 2023, vol. 25, issue 14, pp. 2021-2026. DOI: 10.1039/d2ce01703b.
12. Li Ch., Ge X., Li G. et al. A facile hydrothermal method for synthesis of submillimeter-long octacalcium phosphate and hydroxyapatite as drug carriers with sustained release behaviors, *Advanced Powder Technology*, 2014, vol. 25, issue 6, pp. 1661-1666. DOI: 10.1016/j.apt.2014.06.001.
13. Lu B.-Q., Zhu Y.-J., Chen F. et al. Solvothermal transformation of a calcium oleate precursor into large-sized highly ordered arrays of ultralong hydroxyapatite microtubes, *Chemistry – A European Journal*, 2014, vol. 20, issue 25, pp. 7116-7121. DOI: 10.1002/chem.201400252.
14. Lu B.-Q., Zhu Y.-J., Chen F. Highly flexible and nonflammable inorganic hydroxyapatite paper, *Chemistry – A European Journal*, 2014, vol. 20, issue 5, pp. 1242-1246. DOI: 10.1002/chem.201304439.
15. Crystallography Open Database. Available at: www.url: https://www.crystallography.net/cod/ (accessed 15.06.2026).
16. Krut'ko V.K., Doroshenko A.E., Musskaya O.N., Kulak A.I. Poluchenie oktakal'cijfosfata v vodnoj srede pri vzaimodejstvii kal'cita s monokal'cijfosfatom monogidratom [Obtaining octacalcium phosphate in an aqueous medium by the interaction of calcite with monocalcium phosphate monohydrate], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*], 2022, issue 14, pp. 782-790. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.782. (In Russian).
17. Krut'ko V.K., Doroshenko A.E., Musskaya O.N. i dr. Formirovanie oktakal'cijfosfata pri vzaimodejstvii karbonata kal'ciya i monokal'cijfosfata monogidrata v gal'vanostaticheskih usloviyah [Formation of octacalcium phosphate in the interaction of calcium carbonate and monocalcium phosphate monohydrate under galvanostatic conditions], *Izvestiya Natsional'noj akademii nauk Belarusi. Seriya khimicheskikh nauk* [*News of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences*], 2022, vol. 58, issue 3, pp. 263-272. DOI: 10.29235/1561-8331-2022-58-3-263-272. (In Russian).
18. Glazov I.E., Krut'ko V.K., Musskaya O.N., Kulak A.I. Stabilization of amorphous calcium phosphate within the structure of hydroxyapatite by blood-derived biopolymers and subsequent crystallization into α-tricalcium phosphate, *Materials Today Chemistry*, 2026, vol. 56, art. no. 103865, 10 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2026.103865.
19. Gurin A.N., Komlev V.S., Fadeeva I.V., Barinov S.M. Oktakal'cij fosfat – prekursor biologicheskoj mineralizacii, perspektivnyj osteoplasticheskij material [Octacalcium phosphate is a precursor of biological mineralization and a promising osteoplastic material], *Stomatologiya* [*Dentistry*], 2010, issue 4, pp. 65-72. (In Russian).