【材料科学 / Materials Science】

锶掺杂羟基磷灰石-石墨烯复合材料制备与表征

袁秋华, 陈泽汇, 万磊, 石鑫, 林松鑫, 张自强, 徐安平, 邓立波, 倪卓

深圳大学化学与环境工程学院, 广东深圳 518060

摘要: 锶 (Sr) 是人体含有的微量元素之一, 研究锶掺杂羟基磷灰石复合物对于骨修复有重要意义. 采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液作为钙源, Na_2HPO_4 作为磷源, 加入适量 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液以及石墨烯粉末, 通过水热法合成锶掺杂羟基磷灰石-石墨烯 (Sr-doped hydroxyapatite-graphene, Sr-HA-GP) 复合材料. 利用傅里叶变换红外光谱仪、X 射线衍射仪、场发射扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线能量色散仪和拉曼光谱仪等, 对该复合材料的表面形貌、物相组成和结构等进行表征和研究. 结果表明, Sr^{2+} 被成功掺入 HA 晶格中, 低比例 Sr^{2+} 掺杂复合材料整体形貌较好, 而高比例 Sr^{2+} 掺杂不仅会影响 HA 结晶度、改变其形貌、产生无定形相, 而且会使 HA 颗粒出现团聚现象. 同时, 在水热过程中 Sr-HA-GP 复合材料的 HA 与 GP 界面间发生相互作用, 各自结构都发生了变化. 研究结果表明, Sr^{2+} 掺杂量增加倾向于抑制 HA 微晶的生长, 从而在石墨烯表面形成低结晶度的 HA 晶粒, 而且 Sr-HA 与 GP 之间的复合并不是单纯的物理混合, 而是发生了某种键合作用.

关键词: 生物材料学; 锶掺杂羟基磷灰石; 石墨烯; 复合材料; 水热法; 键合作用

中图分类号: R318.08 **文献标志码:** A **doi:** 10.3724/SP.J.1249.2020.03298

Preparation and characterization of Sr-doped hydroxyapatite-graphene composites

YUAN Qiuhua, CHEN Zehui, WAN Lei, SHI Xin, LIN Songxin,
ZHANG Ziqiang, XU Anping, DENG Libo, and NI Zhuo

College of Chemistry and Environmental Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, Guangdong Province, P. R. China

Abstract: Sr is a trace element in human body. It is very important to study Sr-doped hydroxyapatite composites for bone repair. In this study, we use $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ solution as calcium source, Na_2HPO_4 as phosphorus source, and mix with appropriate $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ solution and graphene powder to prepare Sr-doped hydroxyapatite-graphene (HA-GP) composites by hydrothermal method. Then, we characterize the surface morphology, phase composition and structure of the composites by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and Raman spectroscopy (Raman). The results indicate that Sr ions can be doped into the HA crystal lattice successfully. It exhibits good morphology when small amount of Sr ions is doped, while high concentration of Sr-doping not only affects the crystallinity of HA, changes its morphology, produces the amorphous

Received: 2019-09-15; **Accepted:** 2019-10-26

Foundation: Shenzhen Science and Technology Basic Research Foundation (JCYJ20190808110613626); National Natural Science Foundation of China (21471102)

Corresponding author: Associate professor YUAN Qiuhua. E-mail: yuanqiu@szu.edu.cn

Citation: YUAN Qiuhua, CHEN Zehui, WAN Lei, et al. Preparation and characterization of Sr-doped hydroxyapatite-graphene composites [J]. Journal of Shenzhen University Science and Engineering, 2020, 37(3): 298-304. (in Chinese)

<http://journal.szu.edu.cn>

phase, but also makes HA particles form the agglomeration. Meanwhile, the interface between HA and GP appears interactions during the hydrothermal process of Sr-doped HA-GP composites, and results in respective structural changes. The results show that the increase of Sr doping tends to inhibit the growth of HA microcrystals, thus forming HA grains with low crystallinity on the surface of graphene. Moreover, the combination of Sr-HA and GP is not just a physical mixture, but a chemical bonding.

Key words: biomaterials science; Sr-doped hydroxyapatite; graphene; composite; hydrothermal method; bonding

由于生物材料特别是骨材料与人类健康有着紧密的联系,近年来一直是人们关注的热点.聚合物、陶瓷和金属合金3类材料通常被认为是基础骨科生物材料^[1].其中,生物陶瓷材料羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)在人骨材料中发挥着不可替代的作用.由于骨材料和HA具有相似的化学组成成分和结构,羟基磷灰石在骨材料方面得以广泛运用^[2].不同于其他生物材料,羟基磷灰石不仅具有良好的生物活性,而且有高生物相容性,是骨修复材料领域公认有实用价值的有效材料.然而,HA的性能不够完善,如机械性能较差、生物相容性不足和弯曲强度低等,因此不能够单独在临床中使用.要解决HA的这些问题,需要对HA材料进行改造,使其既满足生物活性要求,同时满足力学性能要求.例如,可使用诸如聚乳酸、石墨烯、氧化铝、壳聚糖和碳纳米材料等^[3]作为第二相材料来增强HA力学性能,或者掺杂人体必需的微量元素如钠、镁、锰、锶、硅和锶等对HA的性能进行改造.

在碳纳米材料中,石墨烯(graphene, GP)是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成,呈六角晶格型.石墨烯纳米片由多层石墨烯组成,厚约100 nm,具有优异的电学、热学和力学特性,在材料学、能源特别是骨科生物材料方面具有重大应用前景^[4].将GP与HA复合材料结合,发挥GP力学特性的优势,可提高HA复合材料的整体性能,具有广泛的应用前景.事实上,HA晶粒对石墨烯纳米片的包覆作用可以整体提高HA复合材料的力学性能,增强HA复合材料阻碍裂纹扩展的能力,使HA复合材料在生物医用材料方面具有广泛的应用前景^[5].FAN等^[6]在石墨烯纳米管外层表面通过原位生长法堆积羟基磷灰石,制备了HA质量分数为60%的石墨烯复合材料,该材料具有极强的力学性能,尤其在抗压力方面有着卓越的性能.文献^[7]研究表明,将增韧相GP与基体HA结合的方法有很多,通常使用的有化学气相沉积法、静电纺丝法和原位合成法等.

锶(Sr)元素是一种微量元素,与镁、锰、硅和锶一样,在人体中发挥着重要作用,而且在矿泉水中广泛存在.人体中的无机成分包含各种微量元素,通过掺杂微量元素,可以使无机材料在人体中具有更高的生物相容性,所以对HA进行金属离子掺杂是对其改性的重要手段之一.YANG等^[8]利用等离子喷涂法合成了 Sr^{2+} 掺杂HA,并比较了成骨细胞在 Sr^{2+} 掺杂HA和纯HA表面的生长情况.实验结果表明, Sr^{2+} 进入羟基磷灰石晶格后不会影响粉体的形貌,还可以显著提高成骨细胞在羟基磷灰石表面的生长及分化,并且在微量锶掺杂的情况下,具有较小的毒副作用.但是由于金属离子半径各不相同,在金属离子掺杂入HA晶格的过程中,会使HA晶格变形,影响结晶度,对HA复合材料其它方面可能会产生影响,目前对金属离子掺杂HA复合材料并与GP结合的报道还较少,需要进一步研究.JANKOVIĆ等^[9]通过电泳沉积法制备Ag掺杂HA-GP复合材料,研究发现,石墨烯能提高HA复合材料的整体力学性能,含 Ag^{2+} 掺杂的石墨烯复合材料具有较好的生物相容性和抗菌性,是一种非常有潜力的生物医用材料,具有广泛的应用前景.BARADARAN等^[10]通过原位合成法制备Ni掺杂HA-GP复合材料,对其力学性能和生物学性质进行了研究,发现复合材料中GP纳米片质量分数为1.5%时,成骨细胞生长和增殖存在最佳值.而针对 Sr^{2+} 掺入HA-GP复合材料的相关研究截至目前尚未见报道.

本实验采用水热法制备 Sr^{2+} 掺杂羟基磷灰石-石墨烯复合材料(Sr-HA-GP),结合傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪、场发射扫描电子显微镜(field emission scanning electron microscopy, FESEM)、透射电镜(transmission electron microscopy, TEM)、X射线能量色散仪(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX)和拉曼光谱仪(Raman spectroscopy, Raman)等仪器检测对复合材

料进行表征分析,即通过对 Sr-HA-GP 复合物相组成、化学基团和表面形貌等进行分析表征,探讨 Sr^{2+} 掺杂对复合物组成、形貌及结构的影响。

1 实验

1.1 试剂

四水硝酸钙($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)、硝酸锶($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$)购自上海阿拉丁试剂有限公司,均为分析纯;GP 纳米片购自湖南丰化材料发展有限公司,规格在 10~15 层;NaOH 购自天津百世化工有限公司;无水乙醇购自广州市东红化工厂;实验配置溶液所需溶剂使用去离子水。

1.2 Sr^{2+} 掺杂 HA-GP 复合材料的制备

使用水热法合成 Sr^{2+} 掺杂 HA-GP 复合材料。反应流程图如图 1。具体步骤为:①称取 GP 纳米片(由约 30~50 层 GP 单层重叠)50 mg,加入 60 mL 去离子水,进行超声分散;②向体系中加入相应的 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$,使 Sr^{2+} 的摩尔分数 $x(\text{Sr}) = n(\text{Sr})/[n(\text{Sr}) + n(\text{Ca})]$ 分别为 0 (即纯 HA)、1%、2%、5% 和 10%,放入超声波清洗机中超声分散 10 min,将超声好的混合溶液倒入 250 mL 的三颈烧瓶中;③将三颈烧瓶放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,转速 200 r/min,在 45 °C 下,通过电脑恒流泵,以 2.5 mL/min 的流速加入配置好的 Na_2HPO_4 溶液到三颈烧瓶中,同时滴入 2 mol/L NaOH 溶液,控制三颈烧瓶中溶液的 pH 值为 10 左右,持续搅拌;④待到反应结束后,将产物倒入反应釜中,在 180 °C 条件下放置 12 h;⑤水

图 1 实验反应流程图

Fig. 1 The flow chart of the experiment

热反应结束后,移出反应釜,冷却,对样品抽滤洗涤,用去离子水和无水乙醇依次洗涤;⑥洗涤后刮下样品,放入烧杯中,套上保鲜膜,放入 60 °C 的烘箱中烘干 24 h;⑦再次取出样品加入研钵中研磨直至无固体小颗粒,装入样品袋中待检。

1.3 测试和表征

采用德国 Bruker 公司生产的 AXS-D-8 Advance 型 XRD 对样品进行物相鉴定和结构分析,光栅狭缝为 1 mm,衍射角 2θ 为 $10^\circ \sim 60^\circ$,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描速度为 $4^\circ/\text{min}$;采用日本岛津 IRAffinity-1 型 FTIR 对样品进行检测,用 KBr 作背景样,测试范围为 $400 \sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;采用日本日立公司生产的 FJSM-7800 型 FESEM 观察复合物表面形貌,结合 EDX 对 Sr^{2+} 掺杂 HA-GP 复合物进行元素分析;使用 JEM-2100 型 TEM 进一步观察样品表面形貌,在透射电子显微镜使用前,需要把样品分散在乙醇中,通过超声波进行超声分散,用吸管吸取超声处理后的悬浮液,加入到准备好的铜网支撑的碳膜里测试;使用 InVia Reflex 型激光显微共聚焦拉曼光谱仪(英国雷尼绍公共有限公司)进行拉曼分析,激发波长约为 514.5 nm。

2 结果与讨论

2.1 样品 XRD 分析

采用 XRD 表征所制备样品(Sr-HA-GP 复合物)中的各相组成。图 2 是通过水热反应后得到的不同 Sr^{2+} 掺杂比例样品的衍射图谱。其中,将 $x(\text{Sr})$ 为 0、1%、2%、5% 和 10% 的复合物分别记作纯 HA、1% Sr-HA-GP、2% Sr-HA-GP、5% Sr-HA-GP 和 10% Sr-HA-GP。由图 2 可见,样品的系列衍射峰与 HA 的 JCPDS 标准衍射峰(标准卡片 PDF#09-0432-HA)大体一致,说明在水热过程中该复合物里形成了 HA^[11]。经过 Sr^{2+} 掺杂之后除 HA 系列衍射峰外并没有出现其他含 Sr 化合物的杂质峰,从侧面表明 Sr^{2+} 可能取代部分 Ca^{2+} 进入 HA 晶体中。同时,随着 $x(\text{Sr})$ 的增加,样品的主要衍射峰强度(如(300)峰)呈现逐渐减弱趋势,且峰形也逐渐宽化,这可能是由于 Sr^{2+} 掺杂引起 HA 晶格扭曲,从而结晶度不断降低所致。此外,图 2 中没有显示明显的 GP 峰,是由于 HA 强峰的存在及 GP 相对含量较低。

2.2 样品的 FTIR 分析

图 3 为 HA-GP 复合材料的 FTIR 图谱。从图 3

图2 不同 $x(\text{Sr})$ 掺杂 HA-GP 复合材料的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of HA-GP composites doped with different molar fractions of Sr

纯 HA 的红外图谱中可以看到, 963、1 045 和 1 093 cm^{-1} 处的吸收峰是 P—O 的伸缩振动峰, 而在 472、563 和 605 cm^{-1} 应是 O—P—O 的弯曲振动峰. 1 400 ~ 1 500 cm^{-1} 范围的吸收峰则是 CO_3^{2-} 的峰, 出现这些峰的原因可能是实验环境未控制好, 比如样品吸收了空气里的 CO_2 , 使少量磷酸盐被碳酸盐替换, 使样品出现 CO_3^{2-} 的峰^[12]. 图 3 中在 3 000 ~ 3 500 cm^{-1} 和 1 600 ~ 1 750 cm^{-1} 范围内吸收峰呈现偏移现象, 这可能是由于复合材料中加入的石墨烯与羟基磷灰石间的相互作用所导致^[13].

图3 HA-GP 复合材料的 FTIR 图谱
Fig. 3 FTIR spectra of HA-GP

图 4 是不同 $x(\text{Sr})$ 掺杂 HA-GP 复合材料 FTIR 图像. 由图 4 可见, 在 3 500 cm^{-1} 左右的位置出现较宽的峰, 这应是水分子中 O—H 的伸缩振动峰 (氢键的影响); 1 031 cm^{-1} 和 960 cm^{-1} 处的吸收峰

对应的是 P—O 伸缩振动峰; 603 cm^{-1} 和 563 cm^{-1} 处对应的是 O—P—O 弯曲振动峰; 3 564 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 分别是 OH 基团的伸缩和弯曲振动峰; 在 1 670 cm^{-1} 附近为石墨烯中 C=C 双键的吸收峰, 这与文献[14]的报道相近. 随着 $x(\text{Sr})$ 的增加, PO_4^{3-} 的振动峰 (1 031、960、603 和 563 cm^{-1}) 有减弱的趋势, 而且逐渐模糊, 说明 Sr 的掺杂对羟基磷灰石的结构有影响. 同时, 在 3 564 cm^{-1} 和 638 cm^{-1} 处的羟基吸收峰也有减弱且变宽的趋势, 可能是分子结构内的氢键造成的. 文献[15]认为, 当 $x(\text{Sr})$ 增至 10% 时, OH^- 与相邻的 PO_4^{3-} 基团氧原子的距离比相邻羟基氧原子距离更近, 更可能产生氢键.

图4 不同 $x(\text{Sr})$ 的 Sr-HA-GP 复合材料 FTIR 图谱
Fig. 4 FTIR spectra of Sr-HA-GP composites with different molar fractions of doping Sr

2.3 样品的 FESEM-EDX 分析

图 5 是纯 HA、5% Sr-HA-GP 和 10% Sr-HA-GP 的 FESEM 图像. 图 5 (a) 是通过水热法制备的纯 HA, 其晶粒呈棒状. 从图 5 (b) 可以清晰地看到, 长约 100 nm、直径约 20 nm 的棒状 Sr 掺入 HA 颗粒 (Sr-HA), 且大多尺寸均匀, 大量嵌入在石墨烯片层表面, 将石墨烯很好包覆, 进一步说明了 Sr 紧贴在石墨烯表面生长. 图 5 (c) 中, 在 10% Sr-HA-GP 复合材料表面, 其 Sr-HA 晶粒近似于球形, 粒径约在 20 ~ 80 nm, 粒径尺寸分布不均匀^[16]. LIU 等^[17]研究证明, GP 表面和 HA 的 (300) 面之间存在较强且连续的界面键合作用, 然而随着 $x(\text{Sr})$ 增大, Sr-HA-GP 复合材料的 FESEM 图像有改变的倾向, 附着在 GP 表面上的 HA 晶粒逐渐减少, 这是由于生成更多的无定形相, 其未发育完整的结构可能削弱 Sr-HA 和 GP 之间的界面相互作用. 出现无

定形相的原因是因为 Sr^{2+} 的半径与 Ca^{2+} 的不同, 高 $x(\text{Sr})$ 会引起 HA 晶格发生畸变, 从而影响 HA 结

晶度及其形貌, YUAN 等^[18]证明了 Zn^{2+} 的掺杂也存在相同现象.

(a) 纯HA

(b) 5%Sr-HA-GP

(c) 10%Sr-HA-GP

图 5 不同 $x(\text{Sr})$ 复合材料 Sr-HA-GP 的 FESEM 图

Fig. 5 FESEM of Sr-HA-GP with different molar ratios of doping Sr

通过 FESEM 搭载的 EDX 仪器, 对 5% Sr-HA-GP 和 10% Sr-HA-GP 进行测试, 结果如图 6. 从图 6 可见, 该复合材料中存在 C、Ca、O、P 和 Sr, 符合实验预设, 但在 XRD 表征中却不存在 Sr 及其化合物的衍射峰, 没有形成其他杂质相, 进一步证明了本次实验里 Sr^{2+} 成功取代了部分 Ca^{2+} , 进入到 HA 晶格内部. 通过计算可得, 复合材料中 $x(\text{Sr})$ 为 5% 和 10% 时, $[n(\text{Ca}) + n(\text{Sr})]/n(\text{P})$ 分别为 1.62 和 1.66, 与 HA 晶体中的钙磷理论比值 (约

为 1.67) 相近, 符合实验设计的化学计量比要求, 见图 6.

2.4 样品的 TEM 表征分析

图 7 是不同 $x(\text{Sr})$ 掺杂 HA-GP 复合材料的 TEM 图像. 由图 7 可见, 长约 100 nm 的 HA 晶体沿着片层石墨烯进行展开和分散, 呈短棒状^[19]. 从透射电镜图中可以看到, GP 片层呈薄纱状, 且表面光滑均匀. 在 $x(\text{Sr})$ 较低时 (图 7 (a)), HA-GP 晶体中 Sr 均匀分散在 GP 表面, 晶体形貌明确, 呈明显棒状结构. 当 $x(\text{Sr})$ 增加时 (图 7 (b)), Sr-HA 晶粒的边缘逐渐模糊, 晶体形貌出现不稳定现象. 随着 $x(\text{Sr})$ 逐渐增加, 当达到 10% Sr-HA-GP 时 (图 7 (c)), GP 表面的 Sr-HA 颗粒出现团聚现象, 分布均匀度下降, 且出现无定型相的晶粒, 在图中表现为晶粒边缘消失, 晶体结构模糊. 由此可见, 随着复合材料中 $x(\text{Sr})$ 的增加, Sr-HA 粉体的结晶度降低, 导致复合材料中出现团聚现象, 分散效果变差, 这是因为 Sr 的半径大于 Ca 的半径, 进入 HA 晶格会引起晶格参数发生变化, 同时 YUAN 等^[20]也证明了 Ag^{2+} 的掺入亦会引起羟基磷灰石发生相似团聚现象. 这一结果与前述 XRD 及 FESEM 分析结果一致.

2.5 样品的 Raman 表征分析

图 8 是 GP、HA-GP 和 10% Sr-HA-GP 的拉曼光谱, 由图 8 (a)可见, 石墨烯有 1348 cm^{-1} 和 1581 cm^{-1} 两种振动峰, 分别属于 D 振动峰和 G 振动峰, 其中, D 峰的出现是因为石墨烯有缺陷或其边缘部分较多. 由于使用的石墨烯层数在 20 ~ 30 层, 所以在 2700 cm^{-1} 附近没有尖锐的振动峰, 这与文献

图 6 EDX 能谱图

Fig. 6 EDX spectra

图7 Sr-HA-GP 复合材料透射电镜图

Fig. 7 TEM micrographs of Sr-HA-GP

[21]的研究结果一致. 通过 $(I_D/I_G) \times 100\%$ 计算 D 振动峰和 G 振动峰比值 (其中, I_D 和 I_G 分别为 D 和 G 振动峰的峰强度), 依据其振动比正比于缺陷密度程度, 可以定性判断石墨烯的缺陷密度. 图 8 中 GP、HA-GP 和 10% Sr-HA-GP 的 I_D/I_G 分别为 85.26%、85.62% 和 83.42%, 说明开始加入 GP 时, 材料结构混乱度增加, 加入 10% 的 Sr 能够降低石墨烯的缺陷密度, 因此 Sr^{2+} 进入 HA 晶体当中, 可以改善石墨烯材料的缺陷^[22], 在 $2\,615\text{ cm}^{-1}$ 处出现振动吸收峰, 与石墨烯的 2D 峰较接近. 2D 峰又称作 G 峰, 它与石墨烯的层数相关, 振动峰在 $2\,700\text{ cm}^{-1}$ 附近. 这进一步证明在水热过程中 Sr-HA 与 GP 片层结构发生相互作用, Sr^{2+} 的掺杂能降低 GP 在 HA 复合材料中的缺陷, 所以 Sr-HA 晶体并不是与 GP 纳米片物理性的结合在一起, 而是彼此间的界面形成了某种键合作用, 这种作用尚需进

一步研究.

结 语

采用水热法成功制备 Sr^{2+} 掺杂 HA-GP 复合材料, 通过 XRD、FTIR、TEM、Raman 以及 FESEM-EDX 联用对样品进行表征, 发现纳米 HA 为短棒状颗粒, Sr^{2+} 掺杂对 HA 晶体结构有影响. 无掺杂的 HA-GP 复合材料中 HA 晶粒均匀分散在 GP 的褶皱片层结构上, 将石墨烯很好地包覆. 当掺杂的 Sr^{2+} 摩尔分数较低时, 复合材料整体形貌较好, Sr-HA 颗粒沉积在石墨烯纳米片层上, 随着 Sr^{2+} 摩尔分数增加, GP 表面的 Sr-HA 颗粒出现团聚现象, 且出现无定型相的晶粒. Sr^{2+} 掺杂能降低 GP 在复合材料中的结构缺陷, 说明 Sr-HA 与 GP 复合并非单纯的物理混合, 而是发生了某种键合作用.

图8 GP、HA-GP 和 10%Sr-HA-GP 拉曼光谱

Fig. 8 The Raman spectra of GP, HA-GP and 10%Sr-HA-GP

基金项目: 深圳市科技基础 Research 计划资助项目 (JCYJ201908081106 13626); 国家自然科学基金资助项目 (21471102)

作者简介: 袁秋华 (1967—), 深圳大学副教授、博士. 研究方向: 无机仿生材料. E-mail: yuanqiu@szu.edu.cn

引 文: 袁秋华, 陈泽汇, 万 磊, 等. 锶掺杂羟基磷灰石-石墨烯复合材料制备与表征[J]. 深圳大学学报理工版, 2020, 37(3): 298-304.

参考文献 / References:

- [1] SHAO Huifeng, HE Yong, FU Jianzhong. Research advance of degradable artificial bone with additive manufacturing: customization from geometric shape to property [J]. Journal of Zhejiang University Engineering Science, 2018, 52(6): 1035-1057.
- [2] ZHANG Ziqiang, MA Zequn, ZHANG Yihe, et al. Dehydrothermally crosslinked collagen/hydroxyapatite composite for enhanced in vivo bone repair [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2018, 163: 394-401.

<http://journal.szu.edu.cn>

- [3] LAHIRI D, SINGH V, KESHRI A K, et al. Carbon nanotube toughened hydroxyapatite by spark plasma sintering: microstructural evolution and multiscale tribological properties [J]. Carbon, 2010, 48(11): 3103-3120.
- [4] SAVA S, MOLDOVAN M, SAROSI C, et al. Effects of graphene addition on the mechanical properties of composites for dental restoration [J]. Materiale Plastice, 2015, 52(1): 90-92.
- [5] DEEPACHITRA R, NIGAM R, PUROHIT S D, et al. In vitro study of hydroxyapatite coatings on fibrin functionalized/pristine graphene oxide for bone grafting [J]. Materials and Manufacturing Processes, 2015, 30(6): 804-811.
- [6] FAN Zengjie, WANG Jinqing, WANG Zhaofeng, et al. One-pot synthesis of graphene/hydroxylapatite nanorod composite for tissue engineering [J]. Carbon, 2014, 66: 407-416.
- [7] CHEN Chen, SUN Xiaodong, PAN Wu, et al. Graphene Oxide-Templated synthesis of hydroxyapatite nanowhiskers to improve the mechanical and osteoblastic performance of poly (lactic acid) for bone tissue regeneration [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(3): 3862-3869.
- [8] YANG S P, LEE T M, LUI T S. Biological response of Sr-containing coating with various surface treatments on Titanium substrate for medical applications [J]. Applied Surface Science, 2015, 346: 554-561.
- [9] JANKOVIĆ A, ERAKOVIĆ S, VUKAŠINOVIĆ-SEKULIĆ M, et al. Graphenebased antibacterial composite coatings electrodeposited on titanium for biomedical applications [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 83: 1-10.
- [10] BARADARAN S, MOGHADDAM E, NASIRI-TABRIZI B, et al. Characterization of nickel-doped biphasic calcium phosphate/graphene nanoplatelet composites for biomedical application [J]. Materials Science & Engineering: C, 2015, 49: 656-668.
- [11] HUANG Zhi, CUI Fuzhai, FENG Qingling, et al. Incorporation of strontium into hydroxyapatite via biomineralization of collagen fibrils [J]. Ceramics International, 2015, 41(7): 8773-8778.
- [12] ZHANG Leilei, LI Hejun, LI Kezhi, et al. Preparation and characterization of carbon/SiC nanowire/Na-doped carbonated hydroxyapatite multilayer coating for carbon/carbon composites [J]. Applied Surface Science, 2014, 313(10): 85-92.
- [13] LEE J H, SHIN Y C, JIN O S, et al. Reduced graphene oxide-coated hydroxyapatite composites stimulate spontaneous osteogenic differentiation of human mesenchymal stem cells [J]. Nanoscale, 2015, 7(27): 11642-11651.
- [14] ZANIN H, SAITO E, MARCIANO F R, et al. Fast preparation of na-no-hydroxyapatite/superhydrophilic reduced graphene oxide composites for bioactive applications [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(38): 4947-4955.
- [15] YUAN Qiuhua, WU Jianbo, QIN Caoping, et al. Spin-coating synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite/polylactic acid composite coatings [J]. Surface & Coatings Technology, 2016, 307: 461-469.
- [16] KASHMIRA P T, VASANT S R, CHUDASAMA K S, et al. Pure and strontium doped nano hydroxyapatite: new approach for bone implant and drug delivery system [C]//Proceedings of the 55th DAE Solid State Physics Symposium 2010, S. 1.: AIP Publishing, 2011: 385-386.
- [17] LIU Yi, HUANG Jing, LI Hua. Synthesis of hydroxyapatite-reduced graphite oxide nanocomposites for biomedical applications: oriented nucleation and epitaxial growth of hydroxyapatite [J]. Journal of Materials Chemistry B, 2013, 1(13): 1826-1834.
- [18] YUAN Qiuhua, WU Jianbo, QIN Caoping, et al. One-pot synthesis and characterization of Zn-doped hydroxyapatite nanocomposites [J]. Materials Chemistry and Physics, 2017, 199: 122-130.
- [19] NÚÑEZ J D, Benito A M, GONZÁLEZ R, et al. Integration and bioactivity of hydroxyapatite grown on carbon nanotubes and graphene oxide [J]. Carbon, 2014, 79: 590-604.
- [20] YUAN Qiuhua, XU Anping, ZHANG Ziqiang, et al. Bioactive silver doped hydroxyapatite composite coatings on metal substrates: synthesis and characterization [J]. Materials Chemistry and Physics, 2018, 218: 130-139.
- [21] LIU Yi, HUANG Jing, LI Hua. Nanostructural characteristics of vacuum cold-sprayed hydroxyapatite/Graphene-nanosheet coatings for biomedical applications [J]. Journal of Thermal Spray Technology, 2014, 23(7): 1149-1156.
- [22] RAJESH R, RAVICHANDRAN Y D. Development of new graphene oxide incorporated tricomponent scaffolds with polysaccharides and hydroxyapatite and study of their osteoconductivity on MG-63 cell line for bone tissue engineering [J]. RSC Advances, 2015, 5(51): 41135-41143.

【中文责编: 晨 兮; 英文责编: 新 谷】