

等离子活化烧结制备石墨烯/羟基磷灰石复相生物陶瓷

张彪, 杨长安, 施佩

(陕西科技大学 材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘要: 以羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)为基体, 石墨烯(Graphene, rGO)作为增强相, 利用等离子活化烧结制备了石墨烯/羟基磷灰石(rGO/HAp)复相生物陶瓷。系统研究了 rGO 添加量对 HAp 陶瓷基体物相结构、生物活性及断裂韧性的影响。结果表明, rGO 的加入有利于提高 HAp 陶瓷的生物活性。同时, 复相生物陶瓷的硬度与断裂韧性随 rGO 添加量的增加均表现出先升高, 后显著降低的变化趋势。当 rGO 添加量为 2wt% 时, 样品的硬度与断裂韧性分别达到 6.97 GPa 和 0.84 MPa·m^{1/2}, 较纯相 HAp 陶瓷提高了 11.5% 和 37.3%。研究表明 rGO 的拔出效应是导致复相陶瓷力学性能提高的主要原因。

关键词: 羟基磷灰石; 石墨烯; 等离子活化烧结; 生物活性; 断裂韧性

中图分类号: TB321 **文献标识码:** A

Synthesis of Graphene/Hydroxyapatite Composite Bioceramics via Plasma Activated Sintering

ZHANG Biao, YANG Chang-An, SHI Pei

(School of Materials Science & Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Graphene/hydroxyapatite (rGO/HAp) composite bioceramics were fabricated by plasma activated sintering using hydroxyapatite (HAp) as matrix and graphene (rGO) as reinforced phase. The effects of rGO addition on phase structure, bioactivity and fracture toughness of HAp ceramics matrix were systematically investigated. The results indicate that the incorporation of rGO is beneficial to promoting the bioactivity of HAp ceramics. Meanwhile, hardness and fracture toughness of composite bioceramics initially increase and then decrease significantly with rGO concentration increasing. The hardness and fracture toughness of the specimen with rGO loading of 2wt% reach 6.97 GPa and 0.84 MPa·m^{1/2}, which display ~11.5% and ~37.3% improvements as compared to pure HAp ceramics, respectively. It is demonstrated that the pull-out effect of rGO is the major reason for enhancing the mechanical properties of composite ceramics.

Key words: hydroxyapatite; graphene; plasma activated sintering; bioactivity; fracture toughness

羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HAp)是一类典型的生物活性陶瓷, 与人体骨骼和牙齿的化学成分和结构相似, 具有良好的生物活性、生物相容性和骨

传导性^[1]。但是在临床应用过程中, HAp 也显示了机械强度低、抗疲劳性差等缺点, 其断裂韧性(K_{IC})仅为 0.5~0.7 MPa·m^{1/2}, 严重制约了其在承重部位骨替

收稿日期: 2018-04-02; 收到修改稿日期: 2018-04-26

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程项目(2017TSCXL-GY-07-05, 2015KTTSGY02-03); 陕西科技大学博士科研启动基金(2017BJ-26); 陕西科技大学研究生创新基金项目
Shaanxi Science & Technology Co-ordination & Innovation Project (2017TSCXL-GY-07-05, 2015KTTSGY02-03);
Doctoral Scientific Research Fund of Shaanxi University of Science & Technology (2017BJ-26); Graduate Innovation Fund of Shaanxi University of Science and Technology

作者简介: 张彪(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: yunzhuangzhib@163.com

通讯作者: 杨长安, 讲师. E-mail: yangchangan@sust.edu.cn

换中的应用^[2-3]。如何在降低 HAp 优良生物性能的前提下,更大幅度地改善其力学性能,尚有待深入研究。

石墨烯(Graphene, rGO)作为一种新型二维碳材料,具有优异的机械性能(杨氏模量 100 GPa,断裂强度 125 GPa)和较大的比表面积(2630 m²/g),广泛应用于复合材料增强相^[4-5]。已有研究表明:rGO 在人体环境中生物相容性良好,无毒性^[6],可以显著调节细胞的黏附、增殖及分化行为^[7],在骨再生与修复^[8]、药物靶向输送^[9]、细胞成像^[10]等方面具有潜在的应用。

等离子活化烧结(Plasma Activated Sintering, PAS)是近年发展起来的先进烧结技术,具有烧结温度低、升温速率快、保温时间短等优点^[11]。快速烧结的特点可以有效抑制晶粒长大,提高材料致密度,因此,很多研究致力于 PAS 烧结制备力学性能优异的 HAp 生物陶瓷^[12-14]。

为改善 HAp 陶瓷的本征脆性和致密度差等问题,本研究利用等离子活化烧结技术制备了石墨烯/羟基磷灰石(rGO/HAp)复相生物陶瓷,进而探讨了 rGO 对 HAp 陶瓷物相结构、生物活性及断裂韧性的影响规律。

1 实验方法

1.1 rGO/HAp 生物陶瓷的制备

以 Ca(NO₃)₂·4H₂O 和 (NH₄)₂HPO₄ 分别作为 Ca 源和 P 源,氨水和冰醋酸作为 pH 调节剂,通过室温共沉淀法制备 HAp 粉末,采用改进的 Hummers 法^[15]制备氧化石墨烯(Graphene Oxide, GO),进而通过水合肼还原得到 rGO。按照 rGO 添加量为 0、1wt%、2wt%和 5wt%,将其与 HAp 粉体混合,湿法球磨 2 h,转速 400 r/min,60℃真空干燥后获得分散均匀的 rGO/HAp 复合粉体。

利用等离子活化烧结炉(ED-PASIII, JAPAN)烧结制备 rGO/HAp 复相生物陶瓷。具体烧结工艺为:施加压力 50 MPa,以 100℃/min 升温至 950℃,保温 5 min,自然冷却至室温。将样品研磨抛光,以备表征测试。

1.2 样品表征与性能测试

采用扫描电镜(HITACHI S-4800, SEM)观察样品的断口形貌及类骨磷灰石层;采用 X 射线衍射仪(RIGAKU D/MAX 2200PC, XRD)对 rGO/HAp 复相陶瓷进行物相分析;采用激光共聚焦拉曼光谱仪(INVIA, Raman)研究 rGO 添加对 HAp 结构稳定性的影响;采用 X 射线能谱仪(EDS)分析 rGO 在 HAp 基

体中的分散状态;采用激光扫描共聚焦显微镜(KE-YENCE VK-9700, LSCM)观测生物活性试验后样品表面沉积层分布及厚度。采用模拟体液(Simulated Body Fluid, SBF)体外浸泡法评价样品的生物活性^[16];采用压痕法测试样品的显微硬度和断裂韧性^[17]。

2 结果与讨论

2.1 rGO/HAp 复相生物陶瓷的形貌分析

图 1 为 rGO/HAp 复相生物陶瓷的光学照片及 SEM 照片。PAS 烧结后样品结构致密,呈现半乳浊状态。添加 rGO 后,样品白度逐渐下降,表明利用 PAS 工艺的快速烧结致密化优势,可以有效避免 rGO 的氧化挥发与结构破坏^[18],使 rGO 很好的保留在 HAp 基体中,从而更大幅度地发挥其优异性能。从图 1(a)中断口 SEM 照片可以看出, PAS 烧结后,纯相 HAp 陶瓷晶粒粗大(约为 3~4 μm),且晶界处存在大量气孔,致密度受到严重影响。当添加 1wt%的 rGO 时, HAp 晶粒尺寸减小至 3 μm 左右,断裂面呈层状近弧形面,表现为典型的贝壳状断口形貌(图 1(b))。当 rGO 加入量增大至 2wt%时,可以明显观察到晶粒度大大减小,仅有 300 nm 左右,说明 rGO 的存在可以明显细化 HAp 的晶粒,这是由于 rGO 在陶瓷基体中倾向于分布在 HAp 晶界处,可以有效抑制晶界迁移^[19]。此外,复相陶瓷断面致密无气孔,晶粒逐渐发育为等轴晶。从其局部放大照片可以看到,在 HAp 晶界处凸起许多片状晶体,这是 rGO 沿晶界处拔出所致。至 rGO 加入量变为 5wt%,样品晶粒度没有发生明显变化,表现出典型的“冰糖状”断口特征,说明此时主要发生沿晶断裂,样品脆性较大。另外,在晶界处产生少许气孔,这可能是由于 rGO 含量过高被少量氧化所导致。

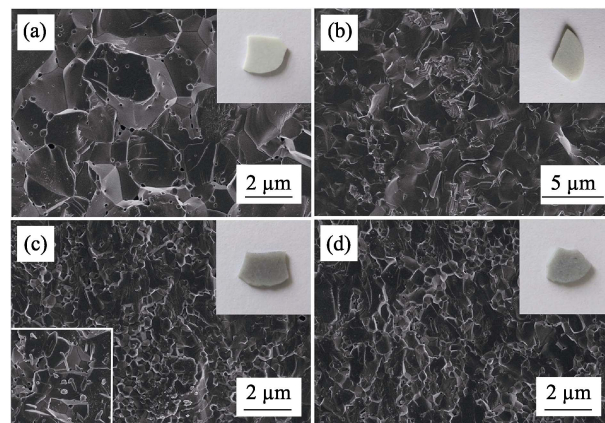


图 1 rGO/HAp 复相生物陶瓷的光学照片及断口 SEM 照片
Fig. 1 Optical photos (insets) and SEM images of fracture surface of rGO/HAp composite bioceramics
(a) Pure HAp; (b) 1wt% rGO/HAp; (c) 2wt% rGO/HAp; (d) 5wt% rGO/HAp

2.2 rGO/HAp 复相生物陶瓷的物相及结构分析

图 2 为 rGO/HAp 复相生物陶瓷的 XRD 图谱。可以明显观察到: rGO 添加量为 0 和 1wt% 的两个样品中, 主晶相表现为 HAp 的特征, 且衍射峰相对强度高, 结晶性能良好, 表明 PAS 在 950℃ 低温烧结仍可达到高结晶高致密化的 HAp 陶瓷。同时, 样品中出现少许 β -磷酸三钙(β -TCP)的衍射峰, 证明了此时 HAp 发生了部分分解。而当 rGO 加入量为 2wt% 和 5wt% 时, 制备产物完全表现出 HAp 的特征峰, 并无 β -TCP 物相出现。已有文献表明^[20], HAp 在高温下会脱羟基, 分解产生 β -TCP。由此可以推断: PAS 烧结前期的活化阶段, 脉冲电流产生的等离子体使得 HAp 过热活化, 促使 HAp 脱羟基分解。而 rGO 纳米薄片可以起到将 HAp 晶粒隔离包裹的作用, 有效地抑制了 HAp 高温时的相分解, 从而提高其结构稳定性。

为了进一步验证 rGO 对 HAp 相分解的抑制作用, 对所制备的样品进行 Raman 光谱表征, 如图 3 所示。由图可见, rGO 在 1350 和 1580 cm^{-1} 处具有 2 个比较明显的特征峰, 分别对应 rGO 的 D 峰和 G 峰^[21]。在 rGO/HAp(rGO 添加量分别为 2wt% 和 5wt%) 两个样品中, 均可观察到 962.2 cm^{-1} 处强而尖锐的谱峰, 这是磷酸盐中 P-O 键的对称伸缩振动 ν_1 引起的, 表明 HAp 符合标准化学计量比(Ca/P 原子比为 1.67)^[22]。但在 rGO 添加量为 0 和 1wt% 样品中, P-O 键的对称伸缩振动峰向高波段移动, 分别出现在 969.6 cm^{-1} 和 971.1 cm^{-1} , 说明此时合成的产物偏离 HAp 的标准化学计量比, 可能衍生为其他钙磷化合物。同时, 950.3 cm^{-1} 处出现的谱峰代表 $[\text{PO}_4]$ 的 ν_1 振动模式^[23], 这是 β -TCP 区别于 HAp 所独有的。此外, 从局部放大图可以发现, rGO 的特征峰依然存在, 特别是在 rGO 添加量为 5wt% 时, 峰形较明显, 间接证明了 rGO 的存在可以抑制 HAp 的分解。

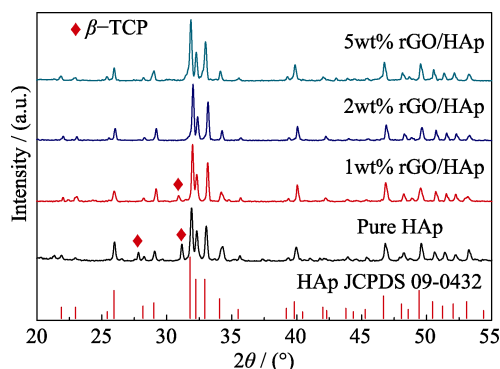


图 2 rGO/HAp 复相生物陶瓷的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of rGO/HAp composite bioceramics

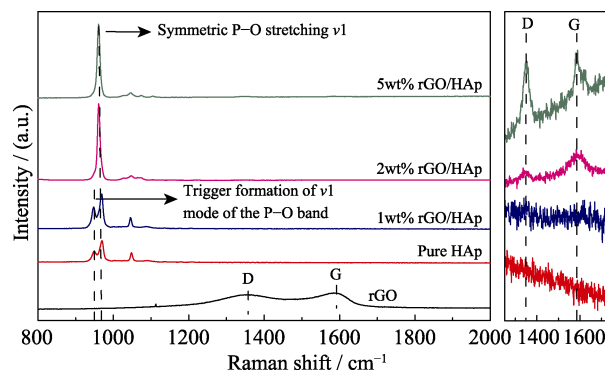


图 3 rGO/HAp 复相生物陶瓷的 Raman 光谱图

Fig. 3 Raman spectra of rGO/HAp composite bioceramics

2.3 rGO/HAp 复相生物陶瓷的元素面分布分析

图 4 表示 2wt% rGO/HAp 复相生物陶瓷断面 SEM 照片及 EDS 图谱。从图 4(a)中可以看出, 2wt% rGO/HAp 的组分晶粒紧密嵌合, 界面相互作用强, 致密度较高, 片状 rGO 从 HAp 基体中脱粘并拔出, 起到很好的增韧效果, 这与图 1(c)描述的基本一致。为了研究 rGO 在 HAp 基体中的分散效果, 对样品进行 EDS 分析。从图 4(b)可以看出, 基体主要由 C、O、P、Ca 等元素组成, 其中 Ca/P 原子比为 1.64, 接近 HAp 的理论比值, 说明 PAS 烧结后, 样品几乎没有发生分解。C 与 O 元素的存在证明了 GO 前驱体还原不彻底, 或者 PAS 烧结过程中 rGO 发生了部分氧化。此外, 从图 4(c)~(e)中可以看出, 石墨烯在 HAp 基体中分散性良好, 这对提高复相陶瓷综合性能是至关重要的。

2.4 rGO/HAp 复相生物陶瓷的生物活性评价

将制备得到的样品浸泡于 SBF 溶液 14 d 评价其生物活性, 图 5 为 rGO/HAp 复相生物陶瓷表面矿化产物的 LSCM 照片。从图 5(a)中可以观察到, 纯相 HAp 表现出优异的生物活性, 这是 HAp 的组成及结构所决定的。随着 rGO 添加量的增加, 复合材料的生物活性表现出先降低再逐渐升高的趋势, 当 rGO 加入量为 2wt% 和 5wt% 的时候, 样品表面磷灰石层的最大沉积厚度分别达到 19.8 和 30.0 μm , 相比纯相 HAp 致密陶瓷表现出更加优越的生物活性。证明了 rGO 的添加并未对 HAp 的生物活性产生影响, 反而会进一步改善 HAp 基体的生物活性。

进一步采用 SEM 表征矿化后样品的表面沉积物, 如图 6 所示。可以看出, 矿化后, 复相陶瓷表面出现大量均一的类骨磷灰石沉积产物, 从图 6(b)的局部放大照片可以看出, 表面沉积物是由大量片状晶体相互交织构成, 呈三维多孔网状结构, 与骨组织工程支架极为相似, 这种类骨磷灰石沉积层可以诱导更多的成骨细胞在其表面增殖与分化^[24], 表现出较好的生物活性。

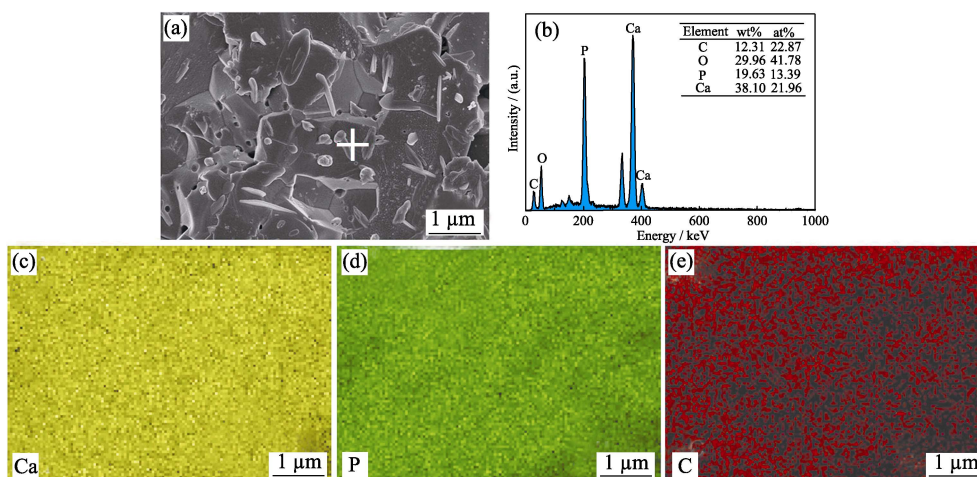


图 4 2wt% rGO/HAp 复相生物陶瓷的断面 SEM 照片及 EDS 图谱

Fig. 4 SEM images and EDS spectra of fracture surface of 2wt% rGO/HAp composite bioceramics

(a) SEM images; (b) EDS spectra; Elemental mappings of (c) Ca, (d) P, and (e) C elements

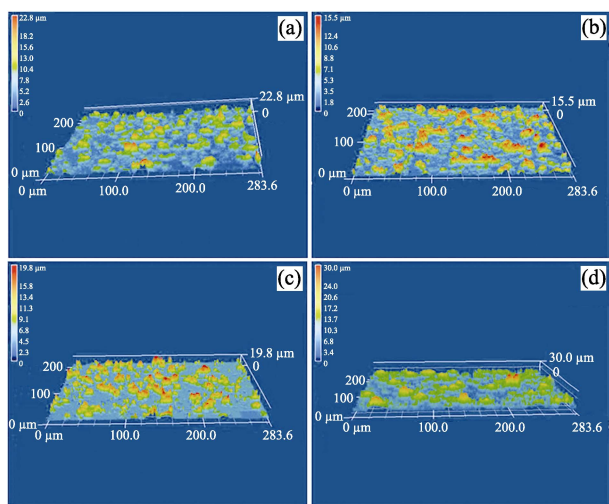


图 5 rGO/HAp 复相生物陶瓷表面矿化产物的 LSCM 照片

Fig. 5 LSCM images of mineralization products on the surface of rGO/HAp composite bioceramics

(a) Pure HAp; (b) 1wt% rGO/HAp; (c) 2wt% rGO/HAp; (d) 5wt% rGO/HAp

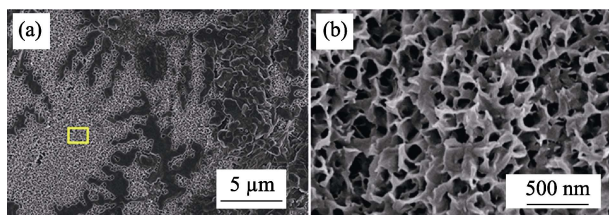


图 6 2wt% rGO/HAp 复相生物陶瓷表面沉积物的 SEM 照片

Fig. 6 SEM images of deposition on the surface of 2wt% rGO/HAp composite bioceramics

(a) Morphology of the surface sediment after mineralization; (b) Partial enlarged drawing

2.5 rGO/HAp 复相生物陶瓷的力学性能分析

图 7 为 rGO/HAp 复相生物陶瓷维氏硬度与断裂韧性的变化曲线。观察压痕照片首先可以看出, 随着 rGO 添加量的增大, 压痕尺寸先减小后逐渐增大, 在 2wt% rGO/HAp 样品中, 压痕对角线平均尺寸达

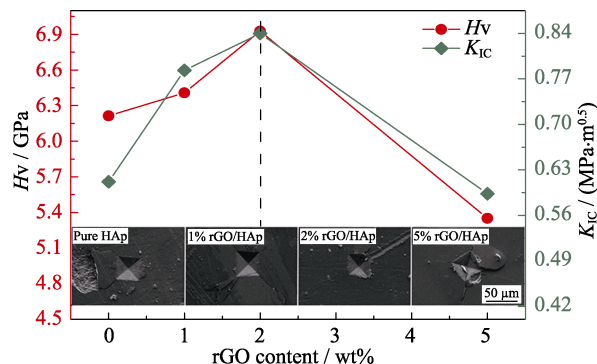


图 7 rGO/HAp 复相生物陶瓷维氏硬度与断裂韧性变化曲线

Fig. 7 Vickers hardness and fracture toughness of rGO/HAp composite bioceramics

到最小值, 为 54.38 μm , 且几乎看不到裂纹扩展, 表现出较好的力学性能。从图中可以看出, 随 rGO 含量的增多, 样品的硬度及断裂韧性均呈现出先升高, 后急剧降低的变化趋势。其中, 添加 2wt% rGO 的复相陶瓷表现出最佳的力学性能, 硬度与断裂韧性分别达到 6.97 GPa 和 0.84 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, 较纯相 HAp 陶瓷提高了 11.5% 和 37.3%。因此, 利用 rGO 增韧增强 HAp 生物陶瓷是完全可行的, 结合图 4(a) 的分析可以推断, rGO 的拔出效应^[25]是导致复合材料综合力学性能提高的主要原因。

3 结论

本研究通过等离子活化烧结成功制备了 rGO/HAp 复相生物陶瓷, 系统研究了 rGO 的添加对 HAp 基体物相结构、生物活性和力学性能的影响。得出以下结论:

1) rGO 具有良好的生物相容性, 对 HAp 优异的生物活性几乎没有影响。

2) rGO 可以有效改善 HAp 陶瓷的高温结构稳定性, 抑制 HAp 的分解与相转变。

3) 添加 2wt% rGO 的复相陶瓷表现出最佳的力学性能, 硬度与断裂韧性分别达到 6.97 GPa 和 $0.84 \text{ Mpa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 较纯相 HAp 陶瓷提高了 11.5% 和 37.3%。经研究 rGO 的拔出效应是导致 HAp 陶瓷综合力学性能提高的主要原因。

参考文献:

- [1] YU P, BAO R Y, SHI X J, *et al.* Self-assembled high-strength hydroxyapatite/graphene oxide/chitosan composite hydrogel for bone tissue engineering. *Carbohydrate Polymers*, 2017, **155**: 507–515.
- [2] 徐晓宙. 生物材料学. 北京: 科学出版社, 2006: 70–75, 159–169.
- [3] DOU J H, ZHANG C Y, CHEN C Z, *et al.* Effects of sintering temperature on the properties of alumina/hydroxyapatite composites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017, **84**(1): 23–27.
- [4] HU Z, TONG G, LIN D, *et al.* Graphene-reinforced metal matrix nanocomposites—a review. *Materials Science & Technology*, 2016, **32**(9): 930–953.
- [5] GAO C D, LIU T T, SHUAI C J, *et al.* Enhancement mechanisms of graphene in nano-58S bioactive glass scaffold: mechanical and biological performance. *Scientific Reports*, 2014, **4**: 4712–1–10.
- [6] GURUNATHAN S, KIM J H. Synthesis, toxicity, biocompatibility, and biomedical applications of graphene and graphene-related materials. *International Journal of Nanomedicine*, 2016, **11**: 1927–1945.
- [7] CRISAN L, CRISAN B, SORITAU O, *et al.* In vitro study of biocompatibility of a graphene composite with gold nanoparticles and hydroxyapatite on human osteoblasts. *Journal of Applied Toxicology*, 2015, **35**(10): 1200–1210.
- [8] LEE S K, KIM H, SHIM B S. Graphene: an emerging material for biological tissue engineering. *Carbon Letters*, 2013, **14**(2): 63–75.
- [9] ZHU K P, SUN J, YE S, *et al.* A novel hollow hydroxyapatite microspheres/chitosan composite drug carrier for controlled release. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31**(4): 434–442.
- [10] LIN J, CHEN X Y, HUANG P. Graphene-based nanomaterials for bioimaging. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2016, **105**: 242–254.
- [11] WANG M H, ZHONG H B, FAN Y C, *et al.* Spark plasma sintering of bioactive $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2017, **32**(8): 825–830.
- [12] ERIKSSON M, LIU Y, HU J F, *et al.* Transparent hydroxyapatite ceramics with nanograin structure prepared by high pressure spark plasma sintering at the minimized sintering temperature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**(9): 1533–1540.
- [13] HAN Y H, KIM B N, YOSHIDA H, *et al.* Spark plasma sintered superplastic deformed transparent ultrafine hydroxyapatite nanoceramics. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, **115**(3): 174–184.
- [14] CHAMPION E. Sintering of calcium phosphate bioceramics. *Acta Biomaterialia*, 2013, **9**(4): 5855–5875.
- [15] ZHOU X J, ZHANG J L, WU H X, *et al.* Reducing graphene oxide via hydroxylamine: a simple and efficient route to graphene. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(24): 11957–11961.
- [16] LIU Y, ZHANG B, ZHANG L F, *et al.* Effect of hydrothermal etching processes on morphology and bioactivity of hydroxyapatite. *Journal of Synthetic Crystals*, 2016, **45**(2): 441–446.
- [17] 宋江凤. 羟基磷灰石陶瓷及其复合材料的烧结行为及力学性能研究. 长沙: 中南大学硕士学位论文, 2012.
- [18] ZHANG L, LIU W W, YUE C G, *et al.* A tough graphene nanosheet/hydroxyapatite composite with improved *in vitro*, biocompatibility. *Carbon*, 2013, **61**(11): 105–115.
- [19] BAJPAI I, KIM D Y, HAN Y H, *et al.* Directional property evaluation of spark plasma sintered GNPs-reinforced hydroxyapatite composites. *Materials Letters*, 2015, **158**: 62–65.
- [20] LIU Y, SHEN Z J. Dehydroxylation of hydroxyapatite in dense bulk ceramics sintered by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society*, 2012, **32**(11): 2691–2696.
- [21] BONG S, KIM Y R, KIM I, *et al.* Graphene supported electrocatalysts for methanol oxidation. *Electrochemistry Communications*, 2010, **12**(1): 129–131.
- [22] BUZNIK V M, KOZLOVA S G, GABUDA S P, *et al.* Structural changes in carbonated hydroxyapatite at high temperatures as probed by ^1H NMR and Raman spectroscopy. *Doklady Chemistry*, 2007, **413**(1): 64–67.
- [23] LOPES J H, MAGALHAE J A, GOUUEIA R F, *et al.* Hierarchical structures of β -TCP/45S5 bioglass hybrid scaffolds prepared by gelcasting. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2016, **62**: 10–23.
- [24] LIU H Y, XI P X, XIE G Q, *et al.* Simultaneous reduction and surface functionalization of graphene oxide for hydroxyapatite mineralization. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116**(5): 3334–3341.
- [25] ZHU J T, WONG H M, YEUNG K W K, *et al.* Spark plasma sintered hydroxyapatite/graphite nanosheet and hydroxyapatite/multiwalled carbon nanotube composites: mechanical and *in vitro* cellular properties. *Advanced Engineering Materials*, 2011, **13**(4): 336–341.