

喷雾干燥法制备含铈生物玻璃微球及其体外生物活性

陈宝龙¹, 胡亚萍¹, 朱 敏¹, 朱钰方²

(1. 上海理工大学材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘 要: CaO-SiO₂-P₂O₅ 体系生物玻璃微球在骨修复材料领域具有应用前景。适量铈离子可赋予生物玻璃抗氧化、抗炎、促血管生成等功能特性。通过喷雾干燥法制备了不同铈离子含量的生物玻璃(Ce-BG)微球粉体材料, 研究了 Ce 含量对 Ce-BG 微球的物相组成、降解性能以及体外生物活性的影响。结果表明: Ce-BG 微球表面光滑, 球形度高, 元素分布均匀; BG 微球中添加 Ce 会生成 CePO₄ 及 CeO₂ 相, 且随 Ce 含量提高, Ce-BG 微球降解速率变慢, 降解产物引起环境 pH 值升高逐渐减缓。Ce 与 Ce+Ca 的摩尔比为 0.03:1.00 的 Ce-BG 微球浸泡在 Tris-HCl 缓冲液中 7 d 后 pH 值最低。不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球都具有良好的体外诱导磷灰石沉积的能力。

关键词: 生物玻璃; 铈; 喷雾干燥; 微球

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)10-2527-09

网络出版时间: 2023-08-04



Preparation and *In Vitro* Bioactivity of Cerium-Incorporated Bioglass Microspheres via Spray Drying Method

CHEN Baolong¹, HU Yaping¹, ZHU Min¹, ZHU Yufang²

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Bioglass (BG) microspheres with a constitution of CaO-SiO₂-P₂O₅ demonstrate promising applications in bone repair. It has been proved that the cerium ion incorporation in bioglass structure can provide materials with additional antioxidant, anti-inflammatory and angiogenesis functions. In this study, cerium-incorporated bioglass (Ce-BG) microspheres were prepared via a spray drying process. The effects of Ce content on the phase composition, degradation performance and *in vitro* bioactivity of Ce-BG microspheres were investigated. The results show that all microspheres are uniform in element distribution with relatively smooth surfaces and a high degree of sphericity. The Ce incorporation introduces a small amount of CePO₄ and CeO₂ crystalline phases. Along with the increase of Ce content, the degradation rate of Ce-BG microspheres slows down, and the effect of degradation products on the increase of environmental pH value is alleviated, and the pH value was found to be the lowest after 7 d of immersion for Ce-BG microspheres with mole ratio of Ce and Ce+Ca of 0.03:1.00 in Tris-HCl buffer. Ce-BG microspheres with different Ce content have good ability to induce apatite deposition *in vitro*.

Keywords: bioglass; cerium; spray drying; microspheres

以 SiO₂-CaO-P₂O₅ 组成为代表的生物玻璃(BG), 是一种广泛应用于骨修复领域的生物活性材料, 可通过在体液中反应形成类骨磷灰石表面层与骨组织产生化学结合, 从而获得高生物活性^[1]。在 BG 结构中引入功能性元素或离子是调控 BG 的物理、化

学及生物学性能的有效手段之一。研究证实, 相关离子从 BG 材料中释放所产生的离子效应意义重大。例如, 钒(V)离子有利于促进细胞的生长和增殖^[2], 硅(Si)离子可刺激血管生成^[3], 银(Ag)离子有利于抗炎和抗菌^[4]。铈(Ce)因为其特有的生物学性能, 近些

收稿日期: 2023-03-27。 修订日期: 2023-05-10。

基金项目: 国家自然科学基金(52072246)。

第一作者: 陈宝龙(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 朱 敏(1985—), 女, 副研究员;

朱钰方(1976—), 男, 研究员。

Received date: 2023-03-27. Revised date: 2023-05-10.

First author: CHEN Baolong (1997—), male, Master candidate.

E-mail: 1362299424@qq.com

Correspondent author: ZHU Min (1985—), female, Ph.D., Associate Professor;
ZHU Yufang (1976—), male, Professor.

E-mail: mzhu@usst.edu.cn; zhuyufang@mail.sic.ac.cn

年备受研究者的关注。例如, Zheng 等^[5]报道了 Ce-MBG 纳米颗粒具有促进成骨细胞增殖和抗氧化及抗菌作用。Deliormanli 等^[6]将氧化铈掺杂进 45SBG 中, 发现 45SBG 机械性能随掺杂量的增大而提高。Malavasi 等^[7]发现在合适的浓度内, 引入 Ce 元素可以提高羟基磷灰石(HA)的生成量, 提高生物活性, 促进细胞增殖。Nourmohammadi 等^[8]发现氧化铈纳米颗粒通过氧化应激和癌细胞凋亡发挥抗癌作用。Xiang 等^[9]研究发现氧化铈可以通过激活间充质干细胞的钙通道来改善骨移植物的血管化。因此, 调控制备具有合适组成的含铈生物玻璃(Ce-BG)材料在骨组织修复领域具有现实意义^[10]。

BG 粉体材料的主要合成方法包括熔融法^[11–12]和低温凝胶-溶胶法^[13–15]。熔融法具有耗能高, 生物活性低等缺点^[16]。溶胶-凝胶法可在较温和的条件下制备更高活性和均一性的 BG 粉体, 但仍存在制备周期长、需要有机溶剂等缺点^[16]。喷雾干燥技术是指将溶液、悬浮液、乳浊液或者浆状物快速加热和冷却制备粉状、颗粒状、空心球或团粒状的连续过程, 具有耗时短、可批量生产、干燥过程中可调节颗粒大小等优点。Chou 等^[17]采用喷雾干燥法制备了 $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ 体系的 58S、68S、76S 的微米级 BG 粉体, 平均粒径 6~9 μm 。Molino 等^[18]通过喷雾干燥得到了掺铈的球形介孔 BG 粉体, 其表面积可超过 150 m^2/g 。因此, 本工作提出采用喷雾干燥含铈前驱体溶液的方法来制备 Ce-BG 微球粉体材

料, 讨论了不同 Ce 含量对 Ce-BG 微球的物相组成、降解性能以及体外生物活性的影响。

1 实验

1.1 原料

嵌段共聚物 P123 (重均分子量 5 800), 硝酸(HNO_3 , $\geq 68.0\%$, 质量分数, 下同), 正硅酸四乙酯(TEOS, 98.0%), 磷酸三乙酯(TEP, 99.8%), 氯化钠(NaCl , 99.5%), 碳酸氢钠(NaHCO_3 , 99.8%), 氯化钾(KCl , 99.8%), 磷酸氢二钾($\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.0%), 氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%), 盐酸(HCl , 36.0%~38.0%)氯化钙(CaCl_2 , 96.0%), 硫酸钠(Na_2SO_4 , 99.0%)和三羟基氨基甲烷 $[\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{OH})_3]$, 99.0%, 均购自于国药集团化学试剂有限公司。四水合硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, 99%和六水合硝酸铈 $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, 99%购自天津市大茂化学试剂厂。所有化学药品未经进一步纯化即使用。

1.2 制备方法

1.2.1 前驱体溶液的配制 将一定量 P123 和 TEOS 在 $\text{pH}=2$ 的 HNO_3 水溶液中水解至澄清后, 按照三元组分的摩尔比为 $n(\text{Si}):n(\text{Ca}):n(\text{P})=80:15:5$ 的组成比例, 添加 TEP 混合搅拌 30 min; 最后加入 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 继续搅拌至完全溶解。保持 $(\text{Ca}+\text{Ce})$ 摩尔分数为 15%不变, 改变其中 $\text{Ce}/(\text{Ca}+\text{Ce})$ 的摩尔比含量(1%、2%、3%)。不同 Ce 含量的 Ce-BG 前驱体溶液配方如表 1 所示。

表 1 不同 Ce 含量的 Ce-BG 前驱体溶液配方

Table 1 Ce-BG precursor solution formulations with different Ce amounts

Sample	$m(\text{P123})/\text{g}$	$m(\text{TEOS})/\text{g}$	$m(\text{TEP})/\text{g}$	$m(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})/\text{g}$	$m(\text{H}_2\text{O})/\text{g}$
BG	4.00	6.70	0.73	1.42	0	50.00
1% Ce-BG	4.00	6.70	0.73	1.33	0.17	50.00
2% Ce-BG	4.00	6.70	0.73	1.23	0.35	50.00
3% Ce-BG	4.00	6.70	0.73	1.14	0.52	50.00

1.2.2 微球制备 采用喷雾干燥前驱体溶液法制备不同 Ce 含量的 BG 微球, 所用喷雾干燥设备为瑞士 Buchi 公司 B-290 喷雾干燥仪。喷雾干燥过程中的不同工艺参数将会影响 BG 微球粒径, 如进气风量增大, BG 微球的整体粒径减小、粒径分布变窄; 前驱体溶液浓度增大, BG 微球的整体粒径增大、粒径分布变宽。基于本课题组前期工作^[19], 本工作采用的相关工艺参数如下: 喷头内径 1.8 mm; 空压机出口压力 0.6~0.8 MPa; 进样口温度 220 $^{\circ}\text{C}$; 进料速率 3.0 mL/min ; 循环率 100%; 进气流量 667 L/h 。

收集的 Ce-BG 微球置于马弗炉中煅烧, 升温速率设置为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 升温至 700 $^{\circ}\text{C}$ 后保温 5 h。

1.2.3 体外诱导磷灰石沉积 采用模拟体液(SBF)进行体外矿化实验以研究不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球体外诱导类骨磷灰石沉积的能力。SBF 中各无机离子的浓度与人体血浆中各离子的浓度相近, 根据 Kukubo 方法配制^[20]。称取 9 份煅烧后的 Ce-BG 微球分别浸泡在 $\text{pH}=7.4$ 的 SBF 中, 质量浓度为 1 mg/mL , 并将离心管静置于 37 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中。分别浸泡 2、4、8、12 h 和 1、2、3、5、7 d 后取出; 然后抽滤收集并

干燥矿化后的微球。为研究不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的周围环境 pH 值的变化, 将 Ce-BG 微球以 1 mg/mL 的比例浸泡于 Tris-HCl 溶液(pH=7.4)并静置于 37 °C 烘箱中, 分别浸泡 2、4、8、12 h 和 1、2、3、5、7 d 后测试溶液的 pH 值, 3 组平行实验同时进行。

1.3 样品表征

采用扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss SIGMA 300)观察微球表面形貌并用能谱仪(EDS, 德国 Zeiss SIGMA 300)对微球进行微区成分分析。利用 Image J 软件对微球 SEM 照片进行粒度统计。利用 X 射线衍射仪(XRD, 日本 SHIMADZU-6100)和 Fourier 变换红外光谱仪(FTIR, 美国赛默飞世尔 Nicilet 6700)对 Ce-BG 微球的矿化情况进行物相和化学结构分析。

2 结果与讨论

2.1 Ce-BG 微球的表征

图 1 和图 2 分别为利用喷雾干燥法制备的不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的 SEM 照片与粒径统计图。从图 1 可见, 不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的微观形貌与空白组 BG 微球相似, 微球表面光滑, 球形度

高。粒径分布图(图 2)显示, 相同的喷雾干燥过程得到 Ce-BG 微球的粒径分布范围相似, 均在 0~5 μm , 大部分微球粒径集中在 0~3 μm 。

图 3 为不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的元素分布图。从图 3 可见, 不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球表面的 O、Si、P、Ca 和 Ce 元素分布均匀。因此, 以上结果表明通过喷雾干燥法可以制备出表面光滑、粒径分布较窄、元素分布均匀的 Ce-BG 微球, 且不同 Ce 含量对 Ce-BG 微球的表面形貌和元素分布无明显影响。

图 4a 为不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的 XRD 谱。由图 4a 可见, BG 微球只在 $2\theta=15^\circ\sim 35^\circ$ 范围有宽化的馒头峰, 表明 700 °C 煅烧处理后的 BG 粉体为无定形态。随着添加的 Ce 含量增加, Ce-BG 微球的 XRD 谱中出现明显的衍射峰, 即有结晶相生成。对 Ce-BG 微球的 XRD 谱进行分析, 可以判断生成的结晶相为磷酸铈(CePO_4 , JCPDS 73-0478)和二氧化铈(CeO_2 , JCPDS 89-8436)。 CeO_2 常被用作掺杂剂以增强 BG 的抗氧化性能, 通过减少氧自由基的生成和中和作用来减轻氧化应激和炎症反应, 具有抗炎和抗菌作用^[21]。随着 Ce 含量增加, Ce-BG 微球

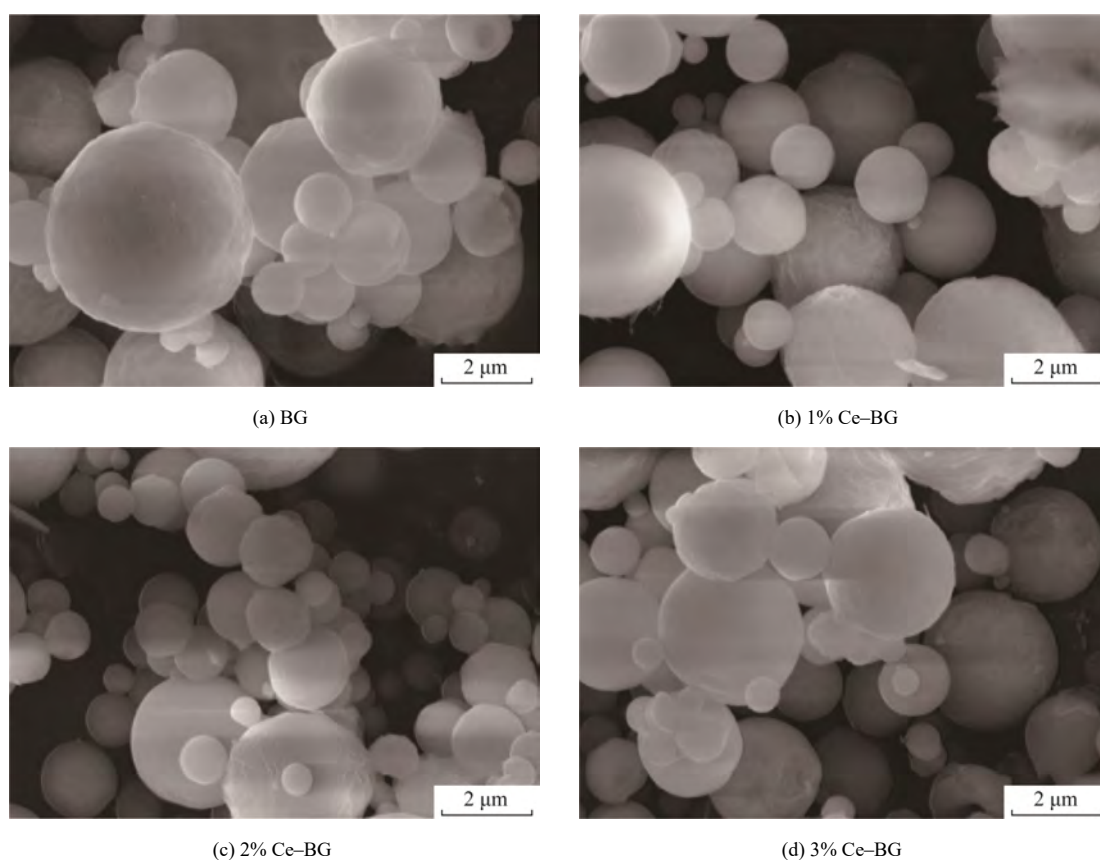


图 1 喷雾干燥法制备的不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of Ce-BG microspheres prepared by spray drying method with different Ce amounts

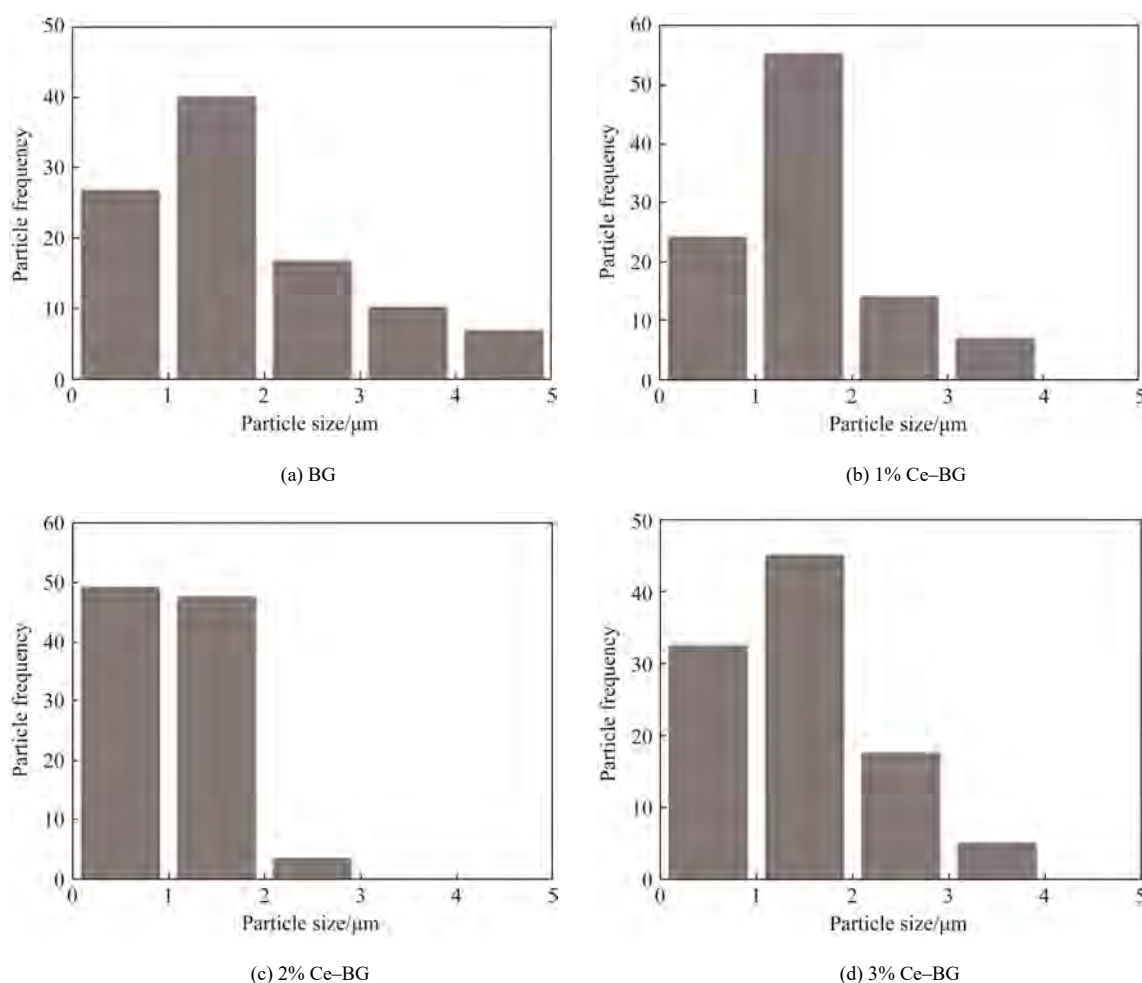


图2 喷雾干燥法制备的不同Ce含量的Ce-BG微球的粒径统计图

Fig. 2 Particle size distributions of Ce-BG microspheres prepared by spray drying method with different Ce amounts

中生成的 CePO_4 和 CeO_2 结晶性越好,并在一定程度上提升微球的机械性能^[6]。因此,添加适量的Ce离子可以替代BG中的一部分Ca离子,进一步提高其抗氧化性能。图4b为不同Ce含量的Ce-BG微球的FTIR图谱。由图4b可见,在 1641 cm^{-1} 处因为空气中水分原因,出现了O—H的伸缩振动峰,而在 805 cm^{-1} 和 1110 cm^{-1} 左右处出现的较强Si—O—Si的伸缩振动峰和在 460 cm^{-1} 左右处出现的Si—O—Si的弯曲振动峰,都与BG的成分一致。

2.2 Ce-BG微球的体外矿化,降解, pH值变化

图5和图6分别为Ce-BG微球在模拟体液中浸泡7d后的SEM照片及EDS分析图谱。由SEM照片可见,4组微球浸泡在SBF中7d后,微球原本光滑的表面均形成一层厚厚的针状和块状的沉积物。进一步使用能谱仪对微球表面的沉积物进行分析,结果表明BG微球表面的Ca/P摩尔比为1.56,而1% Ce-BG、2% Ce-BG和3% Ce-BG微球表面

的(Ca+Ce)/P摩尔比分别为1.69、1.66、1.69。这些比值与HA的Ca/P理论值1.67非常接近,表明Ce-BG微球表面的沉积晶体为HA。图7为不同Ce含量的Ce-BG微球在SBF中分别浸泡1d和7d后的FTIR谱。从图7可见,在 1100 、 1022 cm^{-1} 处出现 PO_4^{3-} 的不对称伸缩振动,在 550 、 598 cm^{-1} 处出现面内弯曲振动,也证明了HA的存在。以上结果说明浸泡SBF后的Ce-BG微球表面均有羟基磷灰石的沉积,表明Ce-BG微球具有诱导羟基磷灰石沉积的能力,展现出良好的体外生物活性。

图8为BG、1% Ce-BG、2% Ce-BG、3% Ce-BG微球在SBF中浸泡不同时间的XRD谱。从图8可见,4组微球在浸泡SBF后,在 $2\theta=25.9^\circ$ 、 31.8° 、 39.8° 、 49.5° 出现了HA的特征峰,可以判定BG微球和3组Ce-BG微球表面都有HA的沉积 $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})]$, JCPDS 09-0432;并且随着浸泡时间的增加,HA的衍射峰逐渐增强,说明生成的HA越多,结晶性越好。

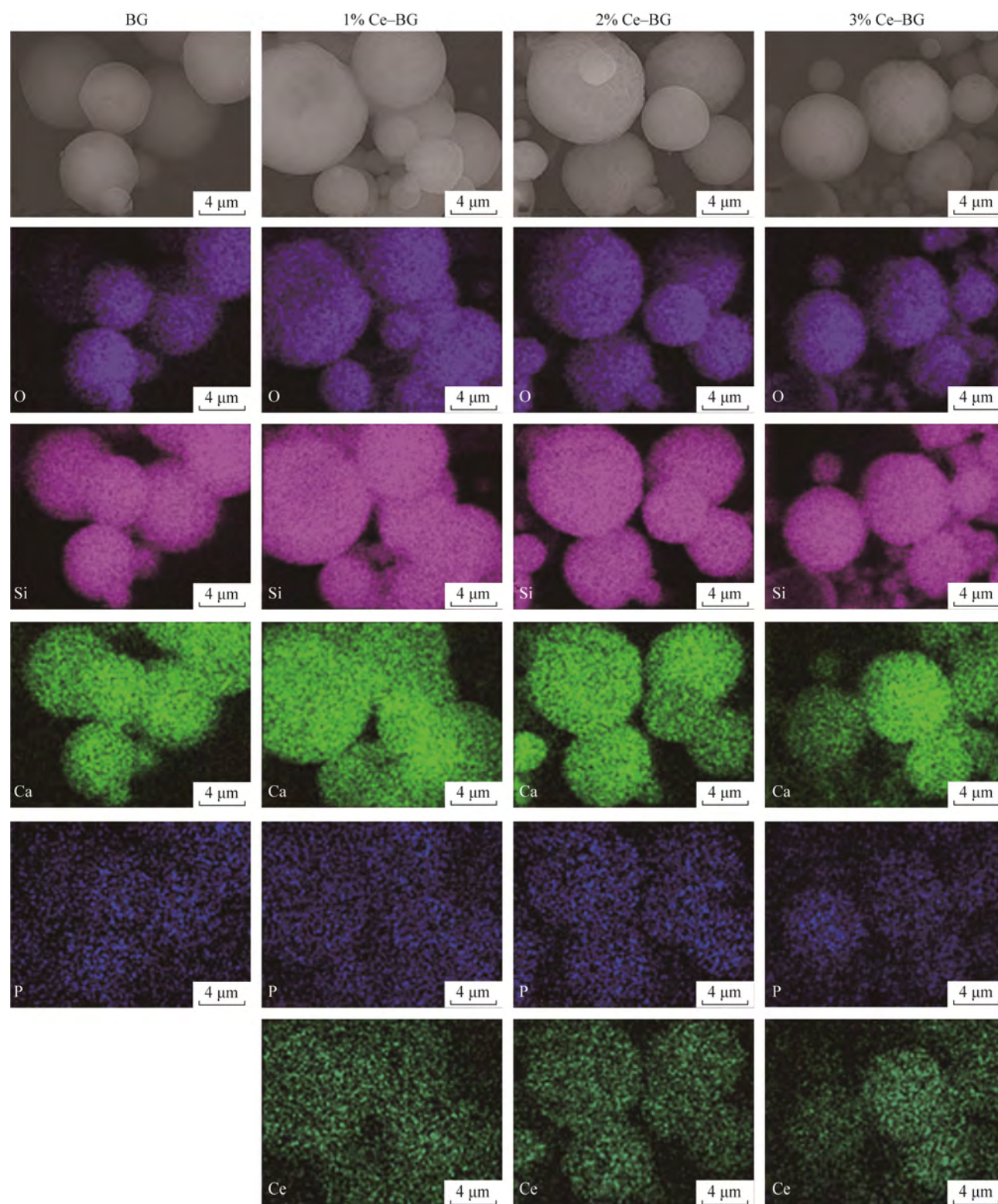
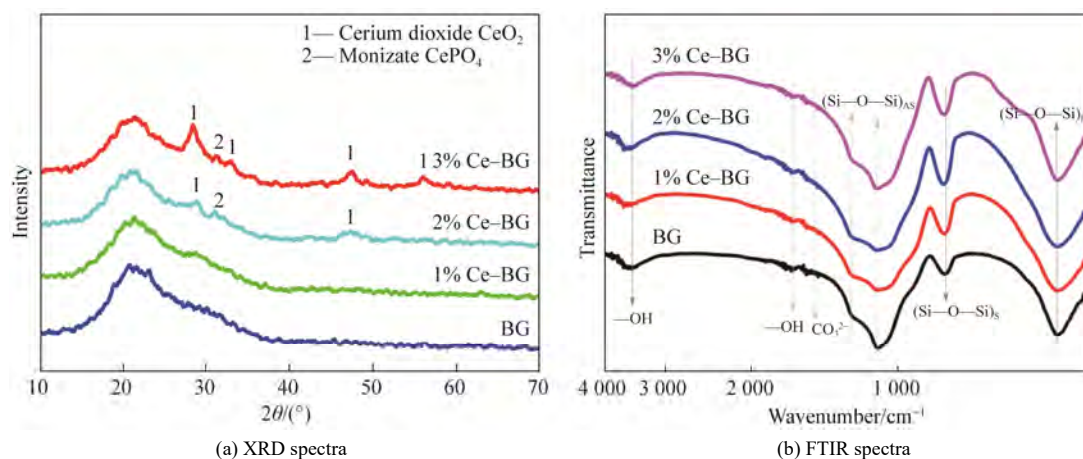


图 3 不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球的元素分布图

Fig. 3 Elemental mapping images of Ce-BG microspheres with different Ce amounts

图 9 为不同 Ce 含量的 Ce-BG 微球浸泡在 Tris-HCl 缓冲液中的 pH 值变化图。从图 9 可见，Ce-BG 微球浸泡在 Tris-HCl 缓冲液时，其溶液 pH

值随着时间的延长逐渐增加，24 h 内增加速率最快，后续 2~7 d 内增加逐渐变慢，最终浸泡 BG、1% Ce-BG、2% Ce-BG 和 3% Ce-BG 微球的溶液 pH



AS is symmetrical stretching vibration; S is symmetrical stretching vibration; B is bending vibration.

图4 不同铈含量 Ce-BG 微球的 XRD 谱和 FTIR 谱

Fig. 4 XRD patterns and FTIR spectra of Ce-BG microspheres with different Ce amounts

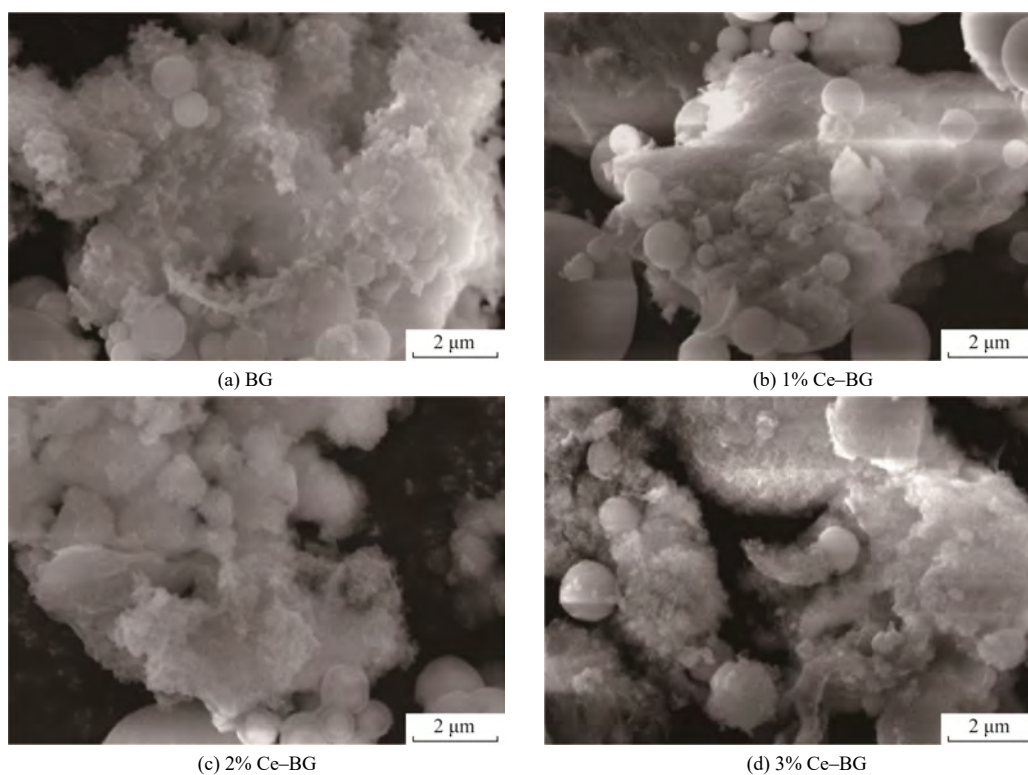
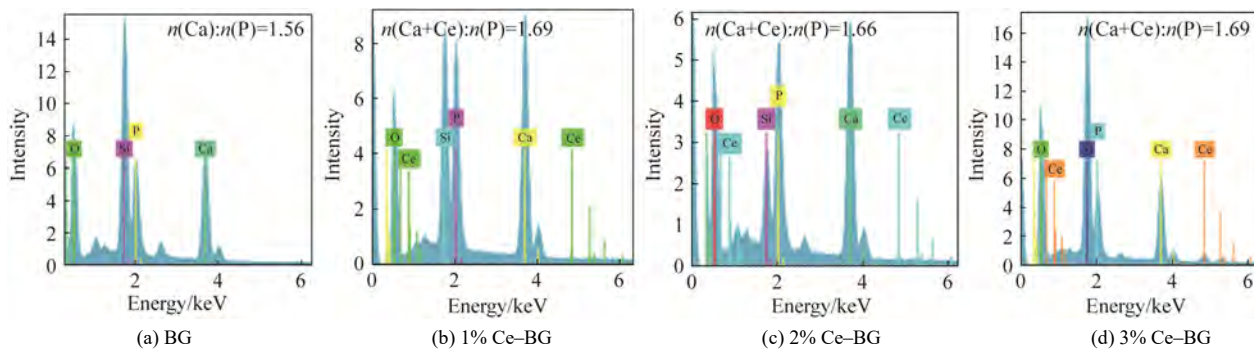


图5 Ce-BG 微球在模拟体液中浸泡 7 d 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of Ce-BG microspheres soaked in simulated body fluid (SBF) for 7 d



n is mole.

图6 Ce-BG 微球在模拟体液中浸泡 7 d 的 EDS 分析图谱

Fig. 6 EDS analysis of Ce-BG microspheres soaked in SBF for 7 d

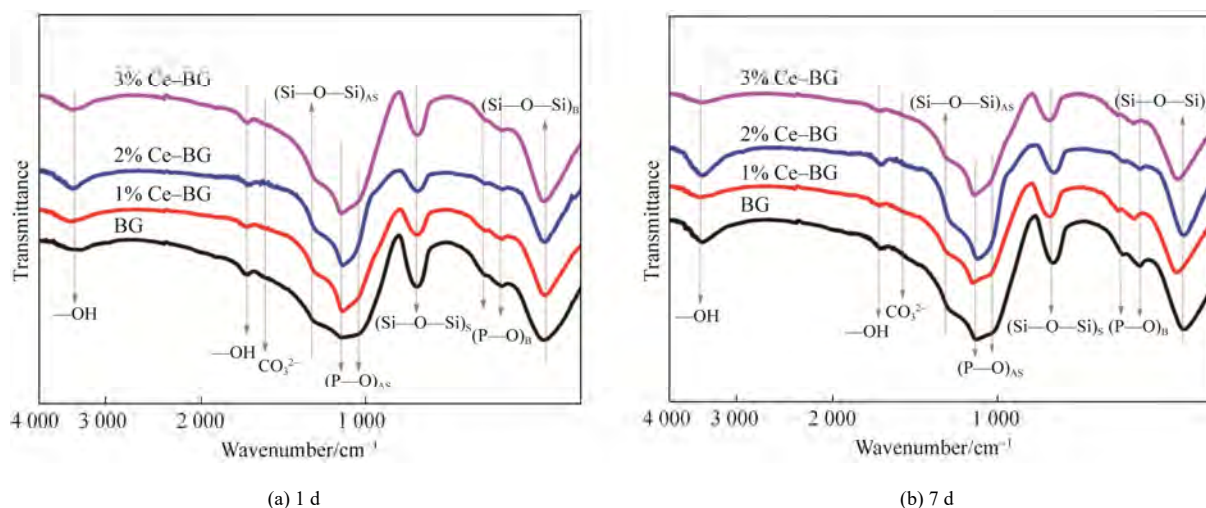


图 7 Ce-BG 微球在模拟体液中浸泡 1 d 和 7 d 的 FTIR 谱

Fig. 7 FTIR spectra of Ce-BG microspheres after soaking in SBF for 1 d and 7 d, respectively

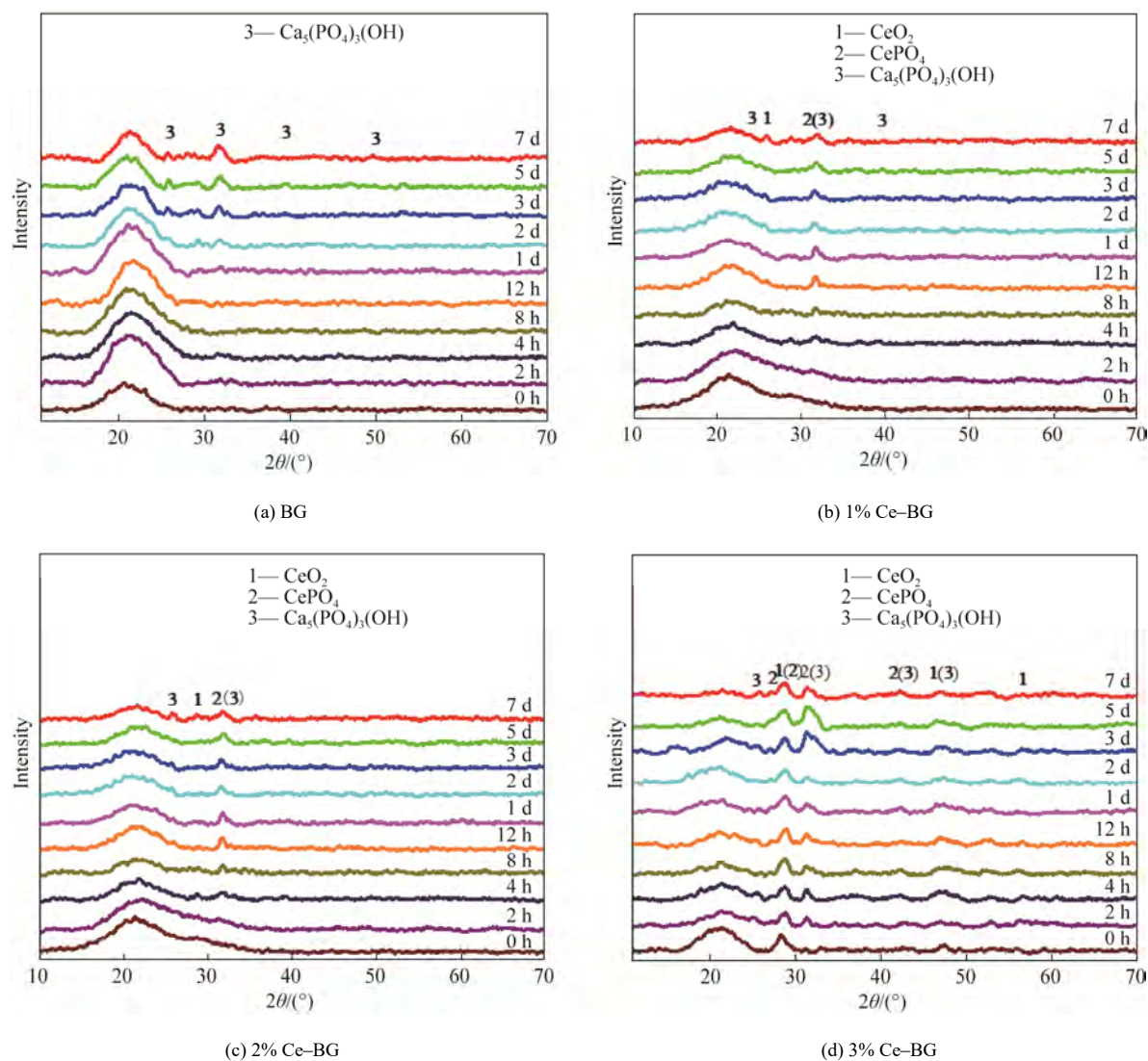


图 8 Ce-BG 微球在模拟体液中浸泡 7 d 过程中不同时间点的 XRD 谱

Fig. 8 XRD patterns of Ce-BG microspheres at different time points during 7 d soaking in SBF

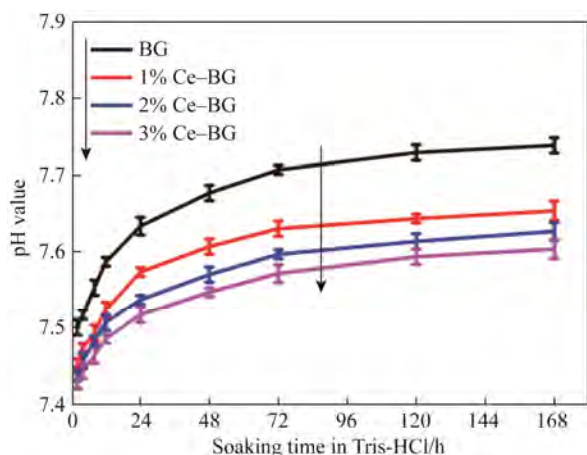


图9 Ce-BG微球在Tris-HCl缓冲液浸泡不同时间后的溶液pH值变化

Fig. 9 pH value changes of the Tris-HCl buffer after soaking with Ce-BG microspheres for different times

值稳定于 7.74 ± 0.01 , 7.65 ± 0.01 , 7.63 ± 0.01 和 7.60 ± 0.01 。Ce-BG微球中Ce含量提高,其浸泡溶液最终稳定pH值降低。分析因为Ce-BG微球在浸泡Tris-HCl缓冲液中时,会缓慢降解并释放Ca离子和Ce离子,并发生水化反应使得pH值升高。结合图4可得出结论,随Ce含量的增加,Ce-BG微球的结晶相增多,微球降解速率变得缓慢,溶解出的Ca离子和Ce离子越来越少,溶液最终稳定的pH值越低。Ce的掺杂提高玻璃网络的稳定性,降低了离子释放速率^[22]。这种可控释放的特性可以提高Ce-BG微球的生物相容性和持续性,从而更好地满足临床应用需求。与Ce掺杂的生物活性玻璃纳米颗粒相比^[5],Ce-BG微球因其较大的粒径和二氧化铈与磷酸铈结晶相,具有更加可靠的降解速率,更好的机械支撑能力;不易穿透细胞膜和血脑屏障,对人体组织的损伤和毒性的风险更小,有望作为一种有应用前景的骨缺损修复材料。

3 结论

采用喷雾干燥法制备了具有球形形貌、尺寸分布较窄、元素分布均匀且良好生物活性的含Ce生物玻璃微球。Ce-BG微球中添加Ce引入了少量CePO₄及CeO₂晶相生成。随着Ce含量的提高,Ce-BG微球降解速率变慢,降解产物引起环境pH值增加的效应得到缓解。不同Ce含量的Ce-BG微球都具有良好的体外诱导磷灰石沉积的能力。因此,喷雾干燥制备的Ce-BG微球有望成为一种具有应用前景的骨缺损修复材料。

参考文献:

- [1] FILIP D G, SURDU V A, PADURARU A V, et al. Current development in biomaterials-hydroxyapatite and bioglass for applications in biomedical field: A review[J]. J Funct Biomater, 2022, 13(4): 248.
- [2] LI J F, LI J Y, WEI Y H, et al. Ion release behavior of vanadium-doped mesoporous bioactive glass particles and the effect of the released ions on osteogenic differentiation of BMSCs via the FAK/MAPK signaling pathway[J]. J Mater Chem B, 2021, 9(37): 7848–7865.
- [3] SHI M, ZHAO F J, SUN L Y, et al. Bioactive glass activates VEGF paracrine signaling of cardiomyocytes to promote cardiac angiogenesis[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2021, 124: 112077.
- [4] CIRALDO F E, SCHNEPF K, GOLDMANN W H, et al. Development and characterization of bioactive glass containing composite coatings with ion releasing function for antibiotic-free antibacterial surgical sutures[J]. Materials, 2019, 12(3): 423.
- [5] ZHENG K, TORRE E, BARI A, et al. Antioxidant mesoporous Ce-doped bioactive glass nanoparticles with anti-inflammatory and pro-osteogenic activities[J]. Mater Today Bio, 2020, 5: 100041.
- [6] DELIORMANL A M. Synthesis and characterization of cerium- and gallium-containing borate bioactive glass scaffolds for bone tissue engineering[J]. J Mater Sci Mater Med, 2015, 26(2): 1–13.
- [7] MALAVASI G, SALVATORI R, ZAMBON A, et al. Cytocompatibility of potential bioactive cerium-doped glasses based on 45S5[J]. Materials, 2019, 12(4): 594.
- [8] NOURMOHAMMADI E, KHOSHDEL-SARKARIZI H, NEDAEINIA R, et al. Evaluation of anticancer effects of cerium oxide nanoparticles on mouse fibrosarcoma cell line[J]. J Cell Physiol, 2019, 234(4): 4987–4996.
- [9] XIANG J Y, LI J M, HE J, et al. Cerium oxide nanoparticle modified scaffold interface enhances vascularization of bone grafts by activating calcium channel of mesenchymal stem cells[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(7): 4489–4499.
- [10] ZAMBON A, MALAVASI G, PALLINI A, et al. Cerium containing bioactive glasses: A review[J]. ACS Biomater Sci Eng, 2021, 7(9): 4388–4401.
- [11] WERS E, OUDADESSE H, LEFEUVRE B, et al. Excess entropy and thermal behavior of Cu- and Ti-doped bioactive glasses[J]. J Therm Anal Calorim, 2014, 117(2): 579–588.
- [12] MEZAH F Z, GIROT A L, OUDADESSE H, et al. Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅: Influence of the synthesis process: Melting versus sol-gel[J]. J Non Cryst Solids, 2013, 361: 111–118.
- [13] DESHMUKH K, KOVÁŘÍK T, KŘENEK T, et al. Recent advances and future perspectives of sol-gel derived porous bioactive glasses: A review[J]. RSC Adv, 2020, 10(56): 33782–33835.
- [14] DURGALAKSHMI D, RAKKESH R A, ARUNA P, et al. Bioactivity and hemocompatibility of sol-gel bioactive glass synthesized under different catalytic conditions[J]. New J Chem, 2020, 44(48): 21026–21037.
- [15] ZHENG K, BOCCACCINI A R. Sol-gel processing of bioactive glass nanoparticles: A review[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2017, 249: 363–373.
- [16] CHEN X F, MENG Y C, LI Y L, et al. Investigation on

- bio-mineralization of melt and sol-gel derived bioactive glasses[J]. Appl Surf Sci, 2008, 255(2): 562–564.
- [17] CHOU Y J, HSIAO C W, TSOU N T, et al. Preparation and *in vitro* bioactivity of micron-sized bioactive glass particles using spray drying method[J]. Appl Sci, 2018, 9(1): 19.
- [18] MOLINO G, BARI A, BAINO F, et al. Electrophoretic deposition of spray-dried Sr-containing mesoporous bioactive glass spheres on glass-ceramic scaffolds for bone tissue regeneration[J]. J Mater Sci, 2017, 52(15): 9103–9114.
- [19] 胡亚萍, 田正芳, 朱敏, 等. 喷雾干燥可控制备生物玻璃微球及其体外生物活性研究[J]. 无机材料学报, 2020, 35(11): 1268–1276.
- HU Yaping, TIAN Zhengfang, ZHU Min, et al. J Inorg Mater (in Chinese), 2020, 35(11): 1268–1276.
- [20] KOKUBO T, TAKADAMA H. How useful is SBF in predicting *in vivo* bone bioactivity?[J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907–2915.
- [21] LI H Y, WANG Z L, SONG Q X, et al. Polyetheretherketone microspheres loaded with cerium dioxide nanoparticles mitigate damage from cellular oxidative stress and promote bone repair[J]. Mater Des, 2023, 225: 111426.
- [22] FRANCHINI M, LUSVARDI G, MALAVASI G, et al. Gallium-containing phospho-silicate glasses: Synthesis and *in vitro* bioactivity[J]. Mater Sci Eng C, 2012, 32(6): 1401–1406.

※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※ ※



朱钰方, 中国科学院上海硅酸盐研究所研究员, 博士生导师。中国医药教育协会生物医用材料与技术专委会副主任委员、中国硅酸盐学会青委会委员、中国生物材料学会生物陶瓷分会委员、*Applied Materials Today*、无机材料学报杂志编委。先后主持国家重点研发计划(课题)、国家自然科学基金、上海市科委和教委项目及其他科研课题十余项。在国内外学术刊物发表 SCI 论文 180 余篇, 引用 10 000 余次。主要研究方向为无机生物材料。



朱敏, 上海理工大学材料与化学学院副教授, 博士生导师。中国医药教育协会生物医用材料与技术专委会委员、无机材料学报杂志青年编委。先后主持国家自然科学基金、上海市科委和教委项目六项。在国内外学术刊物发表 SCI 论文 40 余篇。主要研究方向为生物材料、纳米材料。



陈宝龙, 上海理工大学材料学硕士研究生, 研究方向为硬组织工程生物陶瓷材料。所在课题组研究项目包括: 介孔基生物陶瓷及复合材料的可控制备与性能研究; 利用 3D 打印技术开发功能性生物陶瓷用于药物输运、组织修复与再生研究。