

亲水聚多巴胺锌铵涂层的构建及其抗凝血性能研究

王坡, 刘壮*

(四川大学化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为了减少血液透析导管表面血栓的形成, 并提高其抗凝血性能, 使用多巴胺一锅法将多巴胺和锌铵混合溶液通过振荡的方式涂覆到聚氨酯膜表面, 构建了一种亲水的多巴胺锌铵(PDA/Zn)涂层。结果表明, PDA/Zn涂层表面均匀, 水接触角低于 10° 。亲水性能有效减少生物医学种植体与人体导管壁组织的摩擦, 从而减轻水肿和感染, 减轻患者痛苦。此外, PDA/Zn涂层由于具有亲水性和良好的抗凝性能, 可有效减少血栓的形成。该研究为新型亲水性抗凝涂层材料提供了新策略。

关键词: 亲水性; 抗凝; 涂层; 聚多巴胺

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)03-112-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.03.021

Construction of hydrophilic polydopamine/zinc coating and its anticoagulant performance

WANG Po, LIU Zhuang*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: To reduce the formation of thrombus on the surface of hemodialysis catheter and improve its anticoagulant properties, a hydrophilic polydopamine-zinc ammonium (PDA/Zn) coating is constructed by coating dopamine and zinc ammonium mixed solution on the surface of polyurethane membrane through shaking method via the dopamine one-pot method. Results show that the surface of PDA/Zn coating is uniform with a water contact angle lower than 10° . The hydrophilicity can effectively reduce the friction between biomedical implants and human conduit wall tissues, thereby reducing edema and infection, and relieving the pain of patients. Besides, PDA/Zn coating has good anticoagulant properties due to its hydrophilicity, which can effectively reduce the formation of thrombosis. This research work provides a new strategy for novel hydrophilic anticoagulant coating materials.

Key words: hydrophilicity; anticoagulant; coating; polydopamine

中心静脉导管插入是终末期肾病血液透析治疗中最常见侵入性操作之一^[1]。由于导管是浸入式植入体内^[2], 需要长时间地停留在血管内部, 导管与人体血管内壁组织产生摩擦, 容易产生损伤甚至发生感染和水肿, 令病人痛苦不堪。双腔导管所致的血栓及感染事件是血液透析最为常见的并发症之一^[3], 严重地影响血液透析的救治成功率, 病人也需要在术后口服抗生素药物。亲水涂层表面可以减轻摩擦避免感染和凝血, 因此获得亲水性抗凝血导管表面涂层十分重要。

聚多巴胺(PDA)中的阳离子相互作用可以使表面具有很高的亲水性, 且基于多巴胺的自聚合对材料的改性过程十分简单^[4]。多巴胺(DA)在碱性溶液中快速氧化自聚合, 在材料表面形成高黏性的PDA薄膜^[5]。其功能化修饰方法具有反应条件温

和、操作简单、表面二次化学反应活性高、生物相容性好^[6]、纳米修饰层厚度可控、无有毒有害物质添加等特点。PDA可以像贻贝一样在自然界中几乎所有的材料表面进行粘附^[7], 而广泛应用于材料表面的修饰和改性^[8-11]。锌是人体必需的微量元素, 具有促进成骨的作用^[12]。在水环境中水分子会被锌等金属原子吸引形成相互作用^[13], 表明 Zn^{2+} 与水的相互作用有利于亲水性能的提高。因此若能将在PDA和锌相结合, 有望在材料表面构建一种亲水的表面, 从而避免生物医学中器械与人体内部的摩擦, 减少发生感染以及水肿几率, 为材料表面在体内的抗凝血提供新的策略。

笔者将多巴胺和锌铵的混合溶液通过一锅法涂覆到聚氨酯材料表面^[14], 得到了一种具备亲水性能的抗凝血PU-PDA/Zn涂层, 该涂层表面表现出优

收稿日期: 2022-03-25; 修回日期: 2023-01-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(22022810, 21776182)

作者简介: 王坡(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为智能材料, 18080039354@163.com; 刘壮(1987-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为智能材料和膜器件, 通讯联系人, liuz@scu.edu.cn。

异的亲水性能。通过对 PU-PDA/Zn 进行抗凝血实验,结果表明其与空白聚氨酯(PU)以及 PU-PDA 膜相比具备更长的凝血时间,表现出良好的抗凝血性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

盐酸多巴胺(Sigmaaldrich, USA)、牛血清蛋白(BSA),北京百奥莱博科技有限公司生产;聚氨酯(PU),Schweitzer-Mauduit 生产。Tris-HCl(>98%)、氯化锌($ZnCl_2$)、氯化钙($CaCl_2$, AR),阿拉丁工业公司生产;生理盐水(氯化钠注射液,0.9%),四川科伦药业股份有限公司生产;凝血活酶时间(APTT)测定试剂盒(冻干型)、凝血酶原时间(PT)测定试剂盒(冻干型)、凝血酶时间(TT)测定试剂盒(冻干型),上海太阳生物技术有限公司生产;柠檬酸钠兔全血(新西兰大白兔),成都达硕实验动物有限公司生产;超纯水由 Milli-Q 系统(USA)Millipore 生产。

水浴振荡器(SHZ-B),常州冠军仪器制造有限公司生产;落地式离心机(SORVALL LYNX 4000 型),赛默飞世尔科技公司生产;台式扫描电子显微镜(TM3030),日立公司生产;能量色散 X 射线光谱仪(Model 550i),日立公司生产;原子力显微镜(MultiMode8),Bruker 布鲁克生产;接触角测量仪(DSA25 型),德国 KÜRSS 公司生产;Millipore Elix-10 纯水系统,Millipore 公司生产。

1.2 PU-PDA/Zn 涂层的制备

过量氨水与锌离子反应: $Zn^{2+} + 4NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O$ 具体步骤如下:

将 13.63 g $ZnCl_2$ 加入到 100 mL 的二次纯水中得到 1 mol/L 的 Zn^{2+} 溶液。取 59.78 mL 25% 氨水加入到 140.22 mL 的二次纯水中得到 4 mol/L 的氨水溶液。向 100 mL 1 mol/L Zn^{2+} 溶液逐渐加入 4 mol/L 的氨水溶液直至白色絮状物恰好消失,可得锌铵溶液,浓度为 0.435 mol/L。用 0.435 mol/L 锌铵溶液稀释得到浓度 0.08 mol/L 锌铵溶液备用。

PU-PDA/Zn 膜制备过程:取 4 mL 浓度为 0.08 mol/L 的锌铵溶液加入烧杯中,随后向其中加入 8 mg 多巴胺得到 2 mg/mL 的多巴胺锌铵溶液。4 mL 不加锌铵的 2 mg/mL 的多巴胺溶液(Tris-HCl, pH = 8.4)为对照组。将直径为 1.75 cm 的聚氨酯膜置于上述溶液中,25℃、转速为 85 r/min 下往复循环振荡涂层 24 h。涂层结束后用二次纯水反复多次冲洗涂层后聚氨酯膜得到 PU-PDA/Zn 涂层

材料以及对照组 PU-PDA 膜,自然风干备用。

1.3 PU-PDA/Zn 涂层的表征

利用界面张力仪(DSA25, Krüss GmbH Germany)对 PU、PU-PDA、PU-PDA/Zn 膜亲疏水性能进行分析;利用原子力显微镜(AFM)对 PU-PDA/Zn 涂层表面形貌进行表征;利用台式扫描电子显微镜(TM3030)和能量色散 X 射线光谱仪(EDX)对 PU-PDA/Zn 涂层的组成进行定性分析。

1.4 PU-PDA/Zn 涂层的抗凝血表征

1.4.1 PU-PDA/Zn 膜抗凝血定性表征

将直径为 1.75 cm 的 PU 膜、PU-PDA 膜和 PU-PDA/Zn 膜的聚氨酯涂层材料裁成小块后放入 96 孔板中,铺满孔底。将柠檬酸钠兔全血(新西兰大白兔)与 0.2 mol/L $CaCl_2$ 溶液混合(每 100 μ L 柠檬酸钠兔全血加入 10 μ L 0.2 mol/L $CaCl_2$ 溶液)。然后吸取 50 μ L 加入到含材料的 96 孔板中,间隔一定时间(1、3、5、7、10 min),立马加入生理盐水洗涤 3 次;拍照对比各孔的凝血效果。

1.4.2 PU-PDA/Zn 膜凝血指数(BCI)测定

将 PU 膜、PU-PDA 膜和 PU-PDA/Zn 膜材料裁成小块后放入 96 孔板中,铺满孔底;将 4 mL 柠檬酸钠兔全血加入到 5 mL 生理盐水中进行稀释,取 250 μ L 稀释过后的柠檬酸钠兔全血分别加入孔板中材料表面。然后迅速加入 20 μ L $CaCl_2$ (0.02 mol/L) 溶液;每隔 10、20、30、40、50 min 后迅速加入 100 μ L 蒸馏水终止凝血反应,然后在恒温水浴摇床中 37℃ 孵化 10 min;每组取上清液 200 μ L,加入到 96 孔板中,使用酶标仪在 540 nm 波长处测定 OD 值,并计算凝血指数(BCI):

$$BCI = (OD_t / OD_0) \times 100\% \quad (1)$$

式中: OD_t 和 OD_0 分别代表实验组和对照组的吸光度值。

1.4.3 PU-PDA/Zn 膜 APTT、PT、TT 的测定

凝血活酶时间(APTT)测定:将 PU 膜、PU-PDA 膜和 PU-PDA/Zn 膜铺满凝血杯底部,并加入 100 μ L 血浆;加入在 37℃ 下预温后的 APTT 试剂 100 μ L,并继续在 37℃ 孵育 5 min。然后,加入 37℃ 预温的 0.025 mol/L $CaCl_2$ 溶液 100 μ L,记录凝固时间。

凝血酶原时间(PT)测定:每瓶 PT 中实际加入 2.0 mL 的缓冲液,并轻轻摇匀溶解;将 PU 膜、PU-PDA 膜和 PU-PDA/Zn 膜铺满凝血杯底部,并加入 100 μ L 血浆,37℃ 孵育 3 min;加入 37℃ 预温后的 PT 试剂 200 μ L,记录凝固时间,即为 PT 值。

凝血酶时间 (TT) 测定: 每瓶标准试剂中加入 2.5 mL 的缓冲液, 静置 5~10 min 并轻轻摇匀; 将 PU、PU-DA、PU-PDA/Zn 膜铺满凝血杯底部, 并加入 200 μ L 血浆, 37 $^{\circ}$ C 孵育 3 min; 向凝血杯中加入 TT 试剂 0.2 mL 并记录凝固时间, 即为 TT 值。注意: 室温 $\geq 20^{\circ}$ C 时, TT 试剂直接使用; 室温 $< 20^{\circ}$ C 时, TT 试剂 25 $^{\circ}$ C 预温使用。

2 结果与讨论

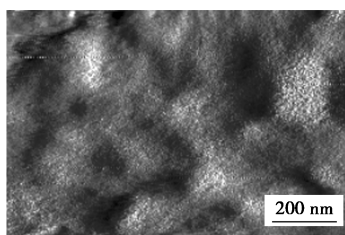
2.1 PU-PDA/Zn 涂层表征结果

PU、PU-PDA 和 PU-PDA/Zn 膜对应的水接触角如表 1 所示。从表 1 中可以看出, PU 的水接触角为 95.0 $^{\circ}$ 。经过多巴胺修饰后, PU-PDA 水接触角为 66.9 $^{\circ}$, 表明经过聚多巴胺涂层改善了 PU 膜的亲水性。而经过 PDA/Zn 涂层改性后的 PU-PDA/Zn 膜水接触角低于 10 $^{\circ}$, 表现出优异亲水性能。

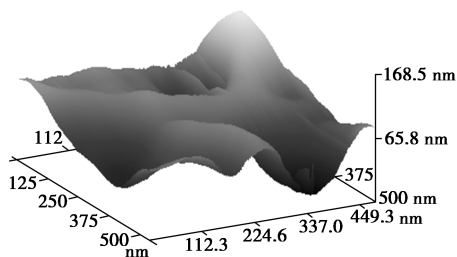
表 1 PU, PU-PDA, PU-PDA/Zn 膜水接触角值

	PU	PU-PDA	PU-PDA/Zn
水接触角/ $^{\circ}$	95.0	66.9	7.5

为了观察 PU-PDA/Zn 膜表面的结构, 利用原子力显微镜 (AFM) 对其表面进行了扫描, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, PU-PDA/Zn 涂层均匀, 扫描高度起伏最大为 168.5 nm, 表明 PDA/Zn 涂层具有均匀规整的表面。



(a) 表面形貌图



(b) 表面形貌 3D 图

图 1 PU-PDA/Zn 膜原子力显微镜 (AFM) 表征图

利用 EDX 元素分析软件对空白 PU、PU-PDA 以及 PU-PDA/Zn 膜进行元素定性分析, 以确定是否成功地将锌元素涂覆到 PU 表面, 结果如图 2 所

示。从图 2 中可以看出, PU、PU-PDA 膜 EDX 中未发现明显荧光, 其锌元素原子质量分数分别为 0.461% (误差为 0.47%) 和 0.815% (误差为 0.67%), 说明 PU 和 PU-PDA 膜表面并没有锌元素。PU-PDA/Zn 膜的 EDX 能谱图中均匀地分布着 Zn 的荧光, 其原子质量分数为 24.279% (误差为 2.763%), 说明聚多巴胺锌涂层成功涂覆到 PU 膜上。

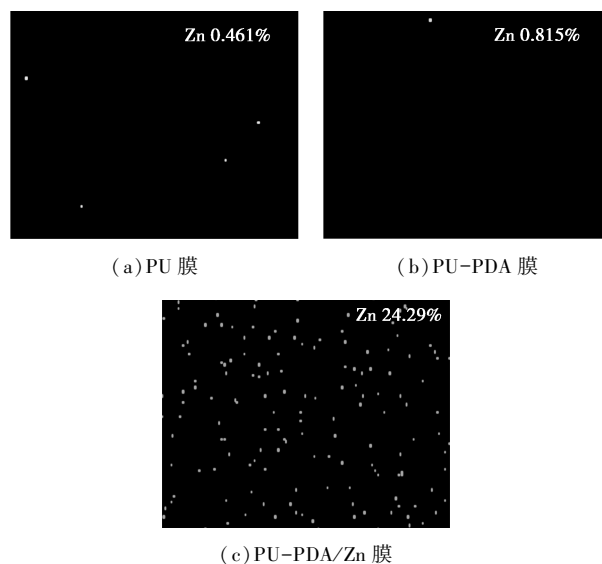
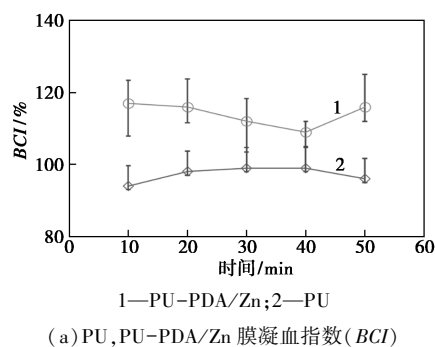


图 2 EDX 能谱图

2.2 PU-PDA/Zn 涂层抗凝血的表征

对 PU-PDA/Zn 膜进行了 BCI (凝血指数) 测试, BCI 越低则说明凝血速度越快, 抗凝血效果越差, 结果如图 3(a) 所示。从图 3(a) 中可以看出, 空白 PU 膜在不同时间下的 BCI 值均低于 100%, 表明 PU 膜并不具备良好的抗凝血功能; 而 PU-PDA/Zn 膜在不同时间下的 BCI 值均大于 110%, 说明 PU-PDA/Zn 膜具备一定的抗凝血功能。同时对空白 PU 膜以及 PU-PDA/Zn 膜使用枸橼酸钠兔全血做了定性凝血表征, 结果如图 3(b) 所示。从图 3(b) 中可以看出, 空白聚氨酯 (PU) 组在 3 min 时已经开始凝血, 而 PU-PDA/Zn 组能够与对照组一致, 并不会提前引起凝血, 其结果与 BCI 表征结果一致。



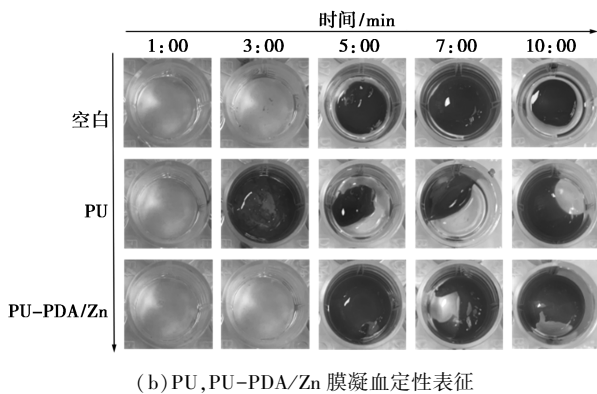


图3 凝血指数(*BCI*)随时间的变化情况及其凝血定性表征

活化部分凝血活酶时间(*APTT*)、凝血酶原时间(*PT*)以及凝血酶时间(*TT*)测定结果如表2所示。其中,*APTT*主要反映内源性凝血系统状况,常用于监测肝素用量,降低表示出现高凝血状态;*PT*主要反映外源性凝血系统状况,*PT*时间缩短表示血液出现高凝状态和血栓性疾病等;*TT*主要反映纤维蛋白原转为纤维蛋白的时间。*TT*时间增加一般指凝血酶原时间增长,凝血时间便随着增加,从而表现出一定的抗凝血性能。通过*APTT*测定试剂盒、*PT*测定试剂盒、*TT*测定试剂盒所测得PU膜、PU-PDA膜和PU-PDA/Zn膜凝血时间,其中纯柠檬酸钠兔全血为对照组。由表2中可以看出,PU-PDA/Zn膜将*APTT*由14.2 s提高至16.7 s,*PT*由7.7 s提高到9.4 s,*TT*由16.6 s提高至17.9 s。而PU膜和经过PDA修饰的PU-PDA膜对*APTT*、*PT*、*TT*未表现出明显的提升。表明与PU膜和PU-PDA膜相比,经过PDA/Zn修饰的PU-PDA/Zn膜可以提高凝血时间,具备很好的抗凝血性能,能够有效地防止血栓的形成。

表2 *APTT*、*PT*以及*TT*测定结果

	空白	PU	PU-PDA	PU-PDA/Zn
<i>APTT</i> /s	14.2	13.8	14.5	16.7
<i>PT</i> /s	7.7	7.8	7.5	9.4
<i>TT</i> /s	16.6	17.3	16.9	17.9

3 结论

综上所述,通过多巴胺-锅法将多巴胺和锌铵混合溶液涂覆到聚氨酯膜(PU)表面,构建了一种具备超亲水的PDA/Zn抗凝血涂层,该涂层表面均匀致密,其高度起伏在扫描处最大为168.5 nm。PDA/Zn涂层将PU表面的水接触角由95.0°降低

至10°以下,从而表现出良好的亲水性能。凝血实验结果显示,PDA/Zn涂层不会提前激活凝血因子引起凝血,且*ATPP*、*PT*和*TT*较空白组和PU膜均得到了较大提升,表明所制备的PDA/Zn涂层具备良好的抗凝血效果。该涂层作为一种具备超亲水性能和良好抗凝血效果的新型涂层,在生物医学植入物方面具备良好的应用前景。

参考文献

- [1] Ruesch S, Walder B, Tramer M R. Complications of central venous catheters: Internal jugular versus subclavian access—A systematic review[J]. Crit Care Med, 2002, 30(2): 454-460.
- [2] Lok C E, Huber T S, Lee T, et al. KDOQI clinical practice guideline for vascular access: 2019 update[J]. American Journal of Kidney Diseases, 2020, 75(4): S1-S164.
- [3] 邱承高, 张莹, 谢婉娜, 等. 血液透析患者中心静脉导管相关性感染的危险因素分析及临床治疗效果研究[J]. 中外医疗, 2020, 39(11): 40-45.
- [4] Sohail M A, Vachharajani T J, Anvari E. Central venous catheters for hemodialysis—the myth and the evidence[J]. Kidney Int Rep, 2021, 6(12): 2958-2968.
- [5] Katneni R, Hedayati S S. Central venous catheter-related bacteremia in chronic hemodialysis patients: Epidemiology and evidence-based management[J]. Nat Clin Pract Nephrol, 2007, 3(5): 256-266.
- [6] Ryu J H, Messersmith P B, Lee H. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2018, 10(9): 7523-7540.
- [7] 郭石菲, 谢锐, 汪伟, 等. 负载银纳米催化剂的聚多巴胺基微球的高效催化性能[J]. 化工进展, 2020, 39(1): 166-173.
- [8] D'Ischia M, Napolitano A, Ball V, et al. Polydopamine and eumelanin: From structure-property relationships to a unified tailoring strategy[J]. Acc Chem Res, 2014, 47(12): 3541-3550.
- [9] Waite J H. Mussel power[J]. Nat Mater, 2008, 7(1): 8-9.
- [10] Ju K Y, Lee Y, Lee S, et al. Bioinspired polymerization of dopamine to generate melanin-like nanoparticles having an excellent free-radical-scavenging property[J]. Biomacromolecules, 2011, 12(3): 625-632.
- [11] Fan H, Yu X, Liu Y, et al. Folic acid-polydopamine nanofibers show enhanced ordered-stacking via pi-pi interactions[J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4621-4629.
- [12] Dreyer D R, Miller D J, Freeman B D, et al. Elucidating the structure of poly(dopamine)[J]. Langmuir, 2012, 28(15): 6428-6435.
- [13] Zangmeister R A, Morris T A, Tarlov M J. Characterization of polydopamine thin films deposited at short times by autoxidation of dopamine[J]. Langmuir, 2013, 29(27): 8619-8628.
- [14] Liu Y, Ai K, Lu L. Polydopamine and its derivative materials: Synthesis and promising applications in energy, environmental, and biomedical fields[J]. Chem Rev, 2014, 114(9): 5057-5115.

(下转第121页)

高附加值的高碳数烃类的生成。适量 Pt 的添加能促进 CO 的转化,降低甲烷和低碳烯烃选择性。

参考文献

- [1] Andrei Y K. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 5(107): 1692-1744.
- [2] Dry M E. The Fischer-Tropsch process: 1950—2000[J]. *Catalysis Today*, 2002, 71(3): 227-241.
- [3] Jacobs G, Das T K, Zhang Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Support, loading, and promoter effects on the reducibility of cobalt catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 263-281.
- [4] Ledford J S, Houalla M, Petrakis L, *et al.* Influence of lanthanum oxide on the surface structure and Co hydrogenation activity of supported cobalt catalysts[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1989, 93(18): 6770-6777.
- [5] Brabant C, Khodakov A, Griboval-Constant A. Promotion of lanthanum-supported cobalt-based catalysts for the Fischer-Tropsch reaction[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2017, 20(1): 40-46.
- [6] Nikparsa P, Mirzaei A, Rauch R. Modification of Co/Al₂O₃ Fischer-Tropsch Nanocatalysts by Adding Ni: A Kinetic Approach[J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2016, 48(3): 131-143.
- [7] 李顺清, 雷廷宙, 朱金陵, 等. Cu-Ru-Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂费托合成生物质合成气性能研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(8): 2129-2132.
- [8] Xiong H, Zhang Y, Liew K, *et al.* Catalytic performance of zirconium-modified Co/Al₂O₃ for Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231(1): 145-151.
- [9] 阿古达木. 氧化钙、氧化钼对钴基费托合成催化剂的影响[D]. 武汉: 中南民族大学, 2009.
- [10] 徐东彦, 李文钊, 段洪敏, 等. Pt, Ru 和 Pd 助剂对 F-T 合成中 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 2005, 26(9): 780-784.
- [11] 李晨, 马向东, 应卫勇, 等. Co-Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 F-T 合成性能[J]. *石油化工*, 2008, 37(1): 34-38.
- [12] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 16-19.
- [13] 陈康伟, 熊文婷, 符继乐, 等. 合成气费托合成制重质烃 Ru-Co/SiC 催化剂的制备及性能[J]. *化工学报*, 2021, 72(7): 3648-3657.
- [14] Savost'yanov A P, Yakovenko R E, Sulima S I, *et al.* The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅⁺ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2017, 279(P1): 107-114.
- [15] Schanke D, Vada S, Blekkan E A, *et al.* Study of Pt-promoted cobalt CO hydrogenation catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1995, 156(1): 85-95.
- [16] Ma W, Jacobs G, Gao P, *et al.* Fischer-tropsch synthesis: Pore size and Zr promotional effects on the activity and selectivity of 25% Co/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475: 314-324.
- [17] 孙启文. 煤炭间接液化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 126.
- [18] 丁邦琴, 周杰, 朱蓓蓓, 等. 费托合成钴基催化剂载体研究进展[J]. *天然气化工—C1 化学与化工*, 2017, 42(4): 108-113.
- [19] Jacobs G, Das T K, Patterson P M, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis XAFS: XAFS studies of the effect of water on a Pt-promoted Co/Al₂O₃ catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 247(2): 335-343.
- [20] Park J Y, Lee Y J, Karandikar P R, *et al.* Ru promoted cobalt catalyst on γ -Al₂O₃ support: Influence of pre-synthesized nanoparticles on Fischer-Tropsch reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2011, 344(1-2): 153-160.
- [21] Jongsomjit B, Panpranot J, Goodwin J G. Co-support compound formation in alumina-supported cobalt catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2001, 204(1): 98-109.
- [22] Jacobs G, Patterson P M, Zhang Y, *et al.* Fischer-Tropsch synthesis: Deactivation of noble metal-promoted Co/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2002, 233(1): 215-226.
- [23] Ma W, Jacobs G, Keogh R A, *et al.* Fischer-tropsch synthesis: Effect of Pt promoter on activity, selectivities to hydrocarbons and oxygenates, and kinetic parameters over 15% Co/Al₂O₃ [J]. *Synthetic Liquids Production and Refining ACS*, 2012, (C): 127-153.
- [24] Gucci L, Bazin D, Kovács I, *et al.* Structure of Pt-Co/Al₂O₃ and Pt-Co/NaY bimetallic catalysts: Characterization by in situ EXAFS, TPR, XPS and by activity in Co (carbon monoxide) hydrogenation[J]. *Topics in Catalysis*, 2002, 20(1): 129-139.
- [25] Khodakov A Y, Peregryn B, Lermontov A S, *et al.* Transient studies of the elementary steps of Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Catalysis Today*, 2005, 106(1): 132-136.
- [26] Wang H, Zhou W, Liu J X, *et al.* Platinum-modulated cobalt nanocatalysts for low-temperature aqueous-phase fischer-tropsch synthesis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(10): 4149-4158. ■
- [17] Qaiser Fatmi M, Hofer T S, Rode B M. The stability of [Zn(NH₃)₄]²⁺ in water: A quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamics study[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12(33): 9713-9718.
- [18] Zhang X, Zhang Y C, Ma L X. One-pot facile fabrication of graphene-zinc oxide composite and its enhanced sensitivity for simultaneous electrochemical detection of ascorbic acid, dopamine and uric acid[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 227: 488-496. ■

(上接第 115 页)

- [15] Ding X, Zhang Y, Ling J, *et al.* Rapid mussel-inspired synthesis of PDA-Zn-Ag nanofilms on TiO₂ nanotubes for optimizing the antibacterial activity and biocompatibility by doping polydopamine with zinc at a higher temperature[J]. *Colloids Surf B Biointerfaces*, 2018, 171: 101-109.
- [16] Saino E, Grandi S, Quartarone E, *et al.* In vitro calcified matrix deposition by human osteoblasts onto a zinc-containing bioactive glass[J]. *Eur Cell Mater*, 2011, 21: 59-72.