

钛表面含硅羟基磷灰石涂层的电化学合成和表征

李登虎¹ 林 军² 林东洋¹ 王小祥^{*1}

(¹ 浙江大学材料科学与工程学系, 杭州 310027)

(² 浙江大学医学院附属第一医院口腔科, 杭州 310003)

摘要: 在含有 Ca^{2+} , PO_4^{3-} 以及 SiO_3^{2-} 的电解液中, 通过电化学恒电位方法, 在工作电压为 3 V 温度为 85 °C 的条件下沉积 1 h, 于钛表面上制得含硅羟基磷灰石涂层。通过电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP)、扫描电镜(SEM)、X-射线衍射(XRD)、探针式轮廓仪(SP)、红外光谱(FIR)对涂层进行分析。结果表明: 电化学恒电位方法可制得 Si 饱和含量为 0.55wt% 左右的 Si-HA 涂层, Si 以 SiO_4^{4-} 形式取代 PO_4^{3-} 进入 HA 晶格, 造成羟基磷灰石中 OH^- 减小以维持电荷平衡。另外, 电解液中 Si 元素的存在抑制涂层中 HA 晶体的生长, 使涂层变薄, 且当电解液中 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{S}}+n_{\text{P}})$ 达到 20% 时 Si-HA 晶体形貌由单独的棒状转变为根部相连的树枝状。

关键词: 羟基磷灰石; 硅掺杂; 电化学沉积; 涂层

中图分类号: TB333; O646

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1027-06

Synthesis and Characterization of Silicon-Substituted Hydroxyapatite Coating by Electrochemical Deposition on Ti Substrate

LI Deng-Hu¹ LIN Jun² LIN Dong-Yang¹ WANG Xiao-Xiang^{*1}

(¹ Department of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

(² Department of Stomatology, The First Affiliated Hospital, College of Medicine, Zhejiang University, Hangzhou 310003, China)

Abstract: Silicon-substituted hydroxyapatite coatings were prepared on titanium substrate with electrochemical deposition technique in electrolytes containing Ca^{2+} , PO_4^{3-} and SiO_3^{2-} ions. The deposition was all conducted at a constant voltage of 3.0 V for 1 h at 85 °C. The as-prepared coatings were examined by inductively coupled plasma (ICP), X-ray diffraction(XRD), stylus profiler(SP), Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), field-emission-type scanning electron microscope (SEM). The results show that the silicon amount in Si-HA coatings deposited by electrochemical method can reach to a saturation level of around 0.55wt%, and the substitution of silicate for phosphate in the form of SiO_4^{4-} results in loss of some OH^- to maintain the charge balance. Additionally, the presence of silicon ions in electrolytes inhibits HA crystals growth in coatings, leading to decrease of coating thickness and transformation of rod-like crystals into dendritic crystals in the electrolyte of 20% molar ratio silicon.

Key words: hydroxyapatite; silicon-substitution; electrodeposition; coating

羟基磷灰石(hydroxyapatite, HA)是人和动物骨骼、牙齿的主要无机成分,具有良好的生物相容性和化学稳定性,植入人体后,能与人体骨骼组织形成化学键合,因此被广泛应用于钛和钛合金表面涂层,以增加钛和钛合金的表面生物活性^[1-2]。但相

对于生物玻璃或 A-W 玻璃陶瓷等生物活性材料,纯 HA 与骨组织之间的反应性较低,前期与骨发生整合的速率也相对较低,致使病人治愈时间加长^[3]。另外,作为磷酸钙中最稳定的相,纯 HA 在体内的吸收度低,长时间的遗留会造成种植体在体内的固

收稿日期:2010-12-09。收修改稿日期:2011-01-25。

国家自然科学基金(No.50571088)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: msewangxx@zju.edu.cn

定缺陷^[4]。在实际人骨中,其矿物相往往是含有碳酸根、钠、镁、硅、锌、锶等掺杂离子的 HA。为了改善纯 HA 的生物活性,其中一种方法就是得到成分与实际骨成分相同的 HA,即向 HA 中掺杂这些离子。而在这些掺杂元素中,硅普遍被认为是人体必需元素,Carlise 的研究表明硅对早期的骨矿化过程和软组织的形成起着非常重要的作用^[5]。体内和体外实验研究已经证明在 HA 中掺杂硅元素能够有效的提高成骨细胞的活性并且骨的生长速率要比纯 HA 高 14.5%^[6-7]。

现有的制备含硅羟基磷灰石($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$, Si-HA)涂层方法中,仿生法周期过长^[8],等离子体喷涂不能对复杂形状的种植体进行作业^[9],激光熔覆法容易出现局部区域温度过高导致涂层分解^[10]。近年来,在 HA 涂层的制备方法中,电化学方法由于其成本低廉、反应条件温和、沉积效率高、非线性工艺、成分可控等优点^[11],受到了学者们广泛的重视。Jiao 等^[12]已成功的在钛基体上采用电化学方法制备出含镁 HA 涂层,表明了电化学方法是一种有效的制备掺杂离子 HA 涂层的方法。目前此方法制备掺杂离子 HA 涂层还未被广泛研究,特别是制备掺杂阴离子(硅酸根)HA 涂层。本文利用电化学恒电位方法,以 CaCl_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaCl 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在钛表面制备含硅 HA 涂层,系统的研究了该方法中电解液所含硅含量对涂层结构的影响,并对原因进行了初步探讨。

1 实验方法

1.1 电化学合成 Si-HA 涂层

尺寸为 10 mm×10 mm×1 mm 商业用的纯钛经 400# 到 800# 砂纸打磨,经丙酮清洗后,用体积比 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=1:3:10$ 酸液酸蚀 1 min,最后用去离子水清洗,并接在阴极上,阳极采用铂电极。电解液用分析纯 CaCl_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaCl 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制。其中 Ca^{2+} 浓度固定为 $1.2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,沉积过程中假定 Si 元素取代 HA 中的 P 元素,固定 $(\text{PO}_4^{3-} + \text{SiO}_3^{2-})$ 浓度为 $0.72 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,并调整 $\text{SiO}_3^{2-}/(\text{PO}_4^{3-} + \text{SiO}_3^{2-})$ 物质的量比 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 分别为 0%、1%、2%、3%、4%、5%、10%、20%、30%,Cl⁻ 浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 用以增加溶液的导电性。电化学工作站(CHI1140A)工作电压恒定设定为 3.0 V,电极距离控制在 2 cm,用盐酸氨水调节所有电解液 pH=6,并将温度都设为 85 ℃,沉积时间均为 1 h。

1.2 Si-HA 涂层的表征

涂层元素含量用 XPS 型等离子电感耦合原子发射光谱(ICP-AES,美国热电公司)测定,测试时将涂层溶解到 25 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 中(每个 ICP 测试样品溶解 5 片涂层)。用 Philips XD-98 X 射线衍射仪(XRD, Cu 靶 $K\alpha$ 线,电压 40 kV,管流 40 mA,步长 0.020,扫描速度 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$)检测物相。涂层厚度用 Dektak 3 探针式轮廓仪检测。涂层用刀片刮下,加入 KBr 压片处理,用 AVATAR 傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)表征化学基团。最后用 Hitachi S4800 型场发射扫描电镜(SEM)观测涂层表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 沉积涂层元素含量分析

实验测定 Ca、P、Si 3 个元素的含量,以 Ca^{2+} 离子浓度为标准,涂层总量假设沉积涂层全部为纯 HA 计算,最终涂层中的 Si 含量数据如图 1 所示。由图可见,当电解液中 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 低于 3% 时,所得涂层中 Si 含量随电解液中 Si 含量的增加呈直线上升趋势。而当电解液中 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 超过 3% 后,所得涂层中的 Si 含量增加开始变缓,并逐渐趋向饱和状态,在电解液的 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 为 10% 的时候达到饱和值(大约 0.55 wt%)。而在 10% 以后,继续增加电解液中的 Si 含量,涂层中的 Si 含量维持不变。此结果表明电化学恒电位方法可制备 Si-HA 涂层,且涂层中 Si 含量可控。涂层中除 Si 含量以外, $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 比也非常重要。该比值在电解液中 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 小于 20% 时,与涂层中 Si 的含量表现出相同的趋势,但在 20% 以后,却呈现上升趋势,可能与涂层中 Si-HA 晶体结晶度下降有关。

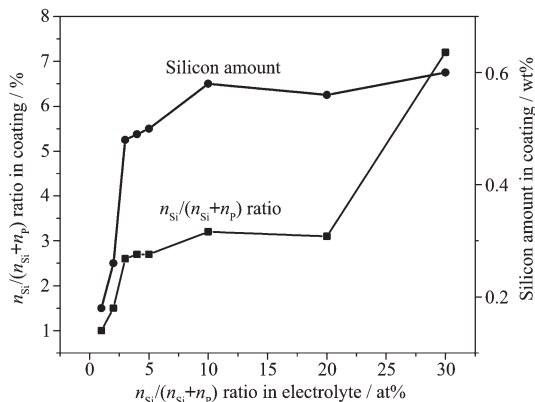


图 1 涂层中的 Si 成分分析

Fig.1 Measured Si wt% and $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ ratio in coatings

与等离子喷涂^[9]所得 Si-HA 涂层的 Si 掺杂水平

(大于 1wt%) 相比, 本方法所制得的涂层 Si 含量偏低, 说明电化学恒电位方法在本实验条件中较难引入大量 Si 元素到 HA 涂层。其原因可能是: (1) Si 离子半径比 P 离子半径大很多, Si 离子进入到 HA 中 P 离子的位置需要很高的能量, 其他高 Si 含量的 Si-HA 制备方法中都会涉及到高温处理工艺, 以此来提高 HA 中的 Si 含量, 而本方法中 85 °C 的温度条件较难满足此需求; (2) 由于硅酸根离子带负电, 阴极附近会排斥硅酸根离子, 导致钛基体附近硅酸根离子的浓度过低, 从而影响最终涂层的 Si 含量。然而, HA 中高 Si 含量并不意味着高的生物性能。Carlise 已经证明, 在早期的骨钙化过程中, 检测到 Si 的最高含量为 0.5wt%^[5]。Vallet-Regi 等^[13]指出 0.5wt% 的 Si 含量已足够产生非常重要的生物改性。Hing 等通过为期 12 周的小模型研究, 证明了 Si 含量为 0.8wt% 时, 骨的形成是最佳的^[14]。此外若材料中含有太多的 Si, 会在局部区域产生过高的 Si 浓度, 对周围的组织产生毒害^[15]。

2.2 沉积涂层物性分析

图 2 是涂层的 XRD 图。图中 XRD 的主要峰值(除钛基体外)与 HA 的 PDF 卡片 No.9-432 的峰吻合, 电解液中 Si 元素的添加并没有使涂层出现如 Ca_2SiO_3 的杂相, 涂层主要晶体相为 HA。当电解液中 Si 含量增加时, 涂层中 HA 主要峰型的相对强度逐渐减弱, 特别是 HA 的 (002) 峰。原因可能有: (1) 涂层的 Si-HA 结晶度下降, 晶体特征减少, 出现非晶; (2) Si-HA 涂层的总含量减小, 涂层变薄, 使得衍射峰强度减小。此外, 较强 (002) 晶面峰表明了 HA 晶体是沿 c 轴方向垂直于钛基体表面择优生长。

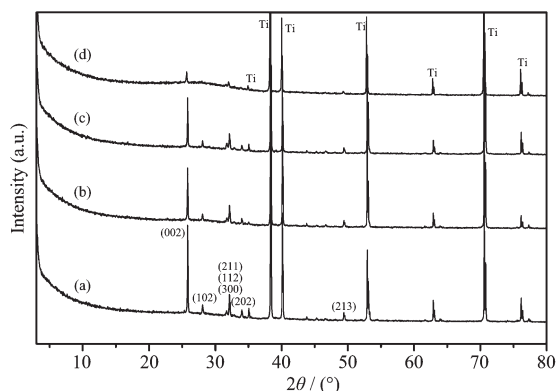


图 2 涂层 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of the coatings deposited on titanium in the electrolytes with various $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ molar ratio: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%

涂层的厚度变化如图 3 所示, 从图中可以看出, Si 元素的添加使得涂层厚度逐渐变薄, 纯 HA 的厚度在 3.7 μm 左右, 再添加 5% 和 10% $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 的 Si 后, 涂层厚度分别减少到 2 μm 和 1.4 μm , 而在含 20% $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 的 Si 的电解液中制得的 Si-HA 涂层厚度低至 0.7 μm 。在大部分的 Si-HA 制备方法中, Si 元素的存在会抑制 HA 晶体的生长, 使 Si-HA 晶粒尺寸减小。涂层厚度变化表明在电化学沉积中, HA 择优生长方向 (002) 方向生长(即沿涂层厚度方向)抑制作用要比其他方向强, Si 含量越多, 抑制作用越明显, 涂层越薄。此抑制作用被认为是引起 XRD 图中 HA 峰型相对强度降低的主要原因, 且亦有可能是导致涂层中 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 比上升的原因之一。

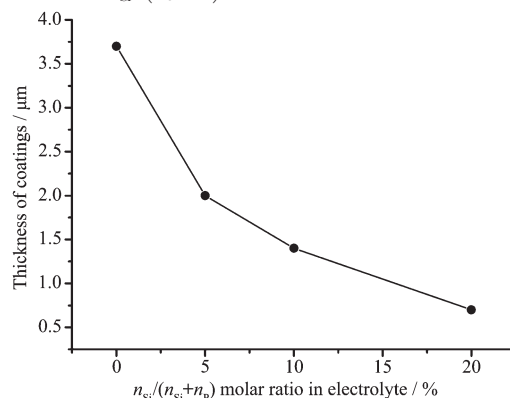


图 3 涂层的厚度变化

Fig.3 Change of coatings thickness

涂层的 FTIR 图谱如图 4 所示。HA 典型的吸收峰在各个涂层中都能被观测到, 630、3 570 cm^{-1} 为 OH^- 的特征峰, 507、603、1 089、1 038 和 962 cm^{-1} 为 PO_4^{3-} 的特征峰。另外在 1 456、1 410 和 875 cm^{-1} 为

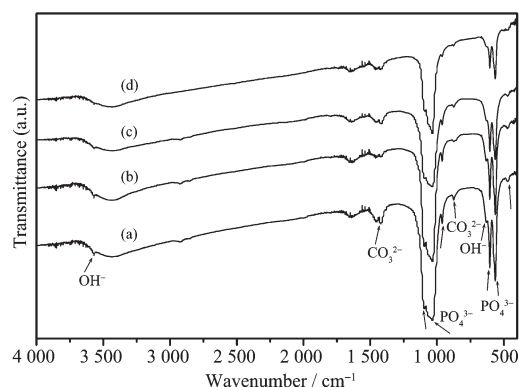


图 4 涂层的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of deposits scraped from the titanium surface under different preparation conditions with various $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ molar ratio: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%

CO_3^{2-} 的特征峰,表明所制得的 HA 涂层为含碳酸根的 HA。

对比纯 HA 和 Si-HA 涂层的 FTIR 图谱,结果显示 Si 元素的添加修正了 $800\sim 1\,100\text{ cm}^{-1}$ 和 $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 的 PO_4^{3-} 特征峰,并随着 Si 含量的增加, 962 cm^{-1} 和 470 cm^{-1} 的 PO_4^{3-} 峰强度减小。 OH^- 在 $3\,570\text{ cm}^{-1}$ 和 630 cm^{-1} 的峰也随着 Si 含量的增加逐渐的减小。这与 Gibson 等^[16]提出的 Si 掺杂 HA 电荷平衡理论模型非常吻合。在该电荷平衡理论模型中, Si 首先以 SiO_4^{4-} 形式存在,取代部分 PO_4^{3-} ,然后与 PO_4^{3-} 一起生成 Si-HA,由于电荷平衡的需要,会丢失部分的 OH^- ,造成 Si-HA 与纯 HA 相比 PO_4^{3-} 和 OH^- 相应的减少。由于 SiO_4^{4-} 与 PO_4^{3-} 价态差异, SiO_4^{4-} 取代 PO_4^{3-} 是耦合的^[17],这也是涂层中 Si 元素含量能有饱和值并且偏低的一个重要原因。

在 FTIR 图谱中未发现 Si-O 键的存在,可能是其峰位与强 HA 峰重合无法分峰,尤其是在 Si-O 键振动强烈的区域 $1\,100$ 和 $1\,085\sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 之间^[18],

还有可能是 Si 含量太少导致 Si-O 键峰难以辨认。图谱中出现的碳酸根峰,可能是由涂层制备过程中电解液中吸收的 CO_2 参与电沉积反应所得^[19]。涂层中碳酸根的存在可能会阻止硅酸根进入 HA 晶格,因为碳酸根比硅酸根更容易进入 HA 的晶格^[17,20],碳酸根的出现可能也是导致涂层中 Si 含量偏低的一个原因。

2.3 涂层形貌分析

涂层的微观形貌见图 5,涂层由规则的六棱柱棒状晶体组成,六棱柱晶体直径大约为 100 nm ,是典型的 HA 晶体形貌。当电解液中加入少量 Si 时,晶体仍保持单独的六棱柱形貌,晶体尺寸没有变化,只引起晶体排列更加紧密。而当电解液中 Si 元素含量达到 20% 时,涂层中的 HA 晶体形貌开始由单独的六棱柱棒状晶体转变为根部连接在一起的树枝状晶体,但树枝状晶体的前端六棱柱部分尺寸仍维持不变,如图 4(d) 所示。树枝状晶体出现的原因可能与 Si 元素对涂层 HA 晶体生长起抑制作用

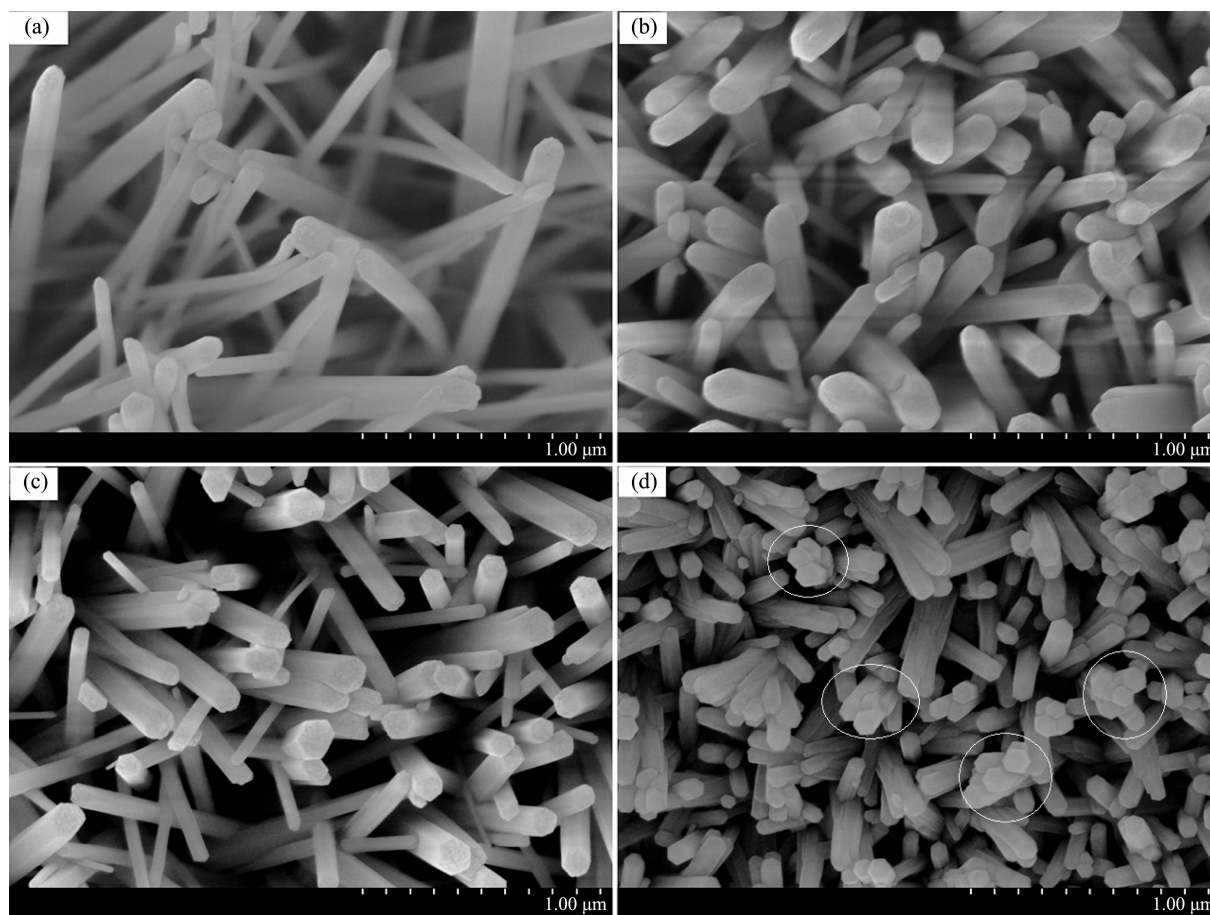


图 5 涂层的表面微观形貌

Fig.5 SEM images of the coatings prepared under different $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ molar ratio: (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%, (d) 20%

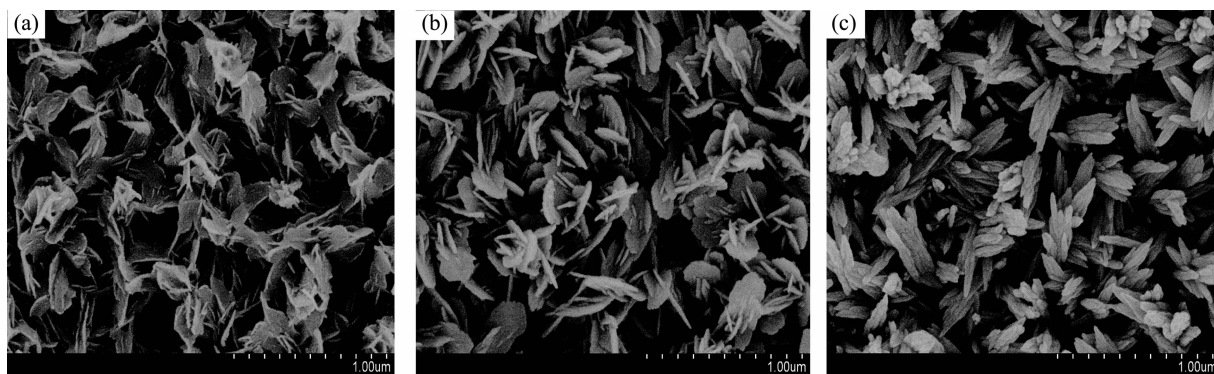


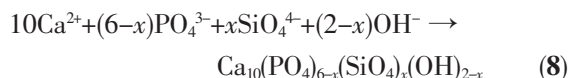
图6 树枝状晶体的早期生长过程 SEM 图

Fig.6 SEM images of the coatings of dendritic crystals at primary stage: (a) 8 min, (b) 10 min, (c) 12 min

有关,其前期生长过程如图6所示。从图中可以看出,HA并不是直接在钛基体上形核然后长大,而是先以片状磷酸八钙(OCP)前躯体的形式存在,该前躯体已在很多文献中报道过^[21]。在持续的电化学过程中OCP再转变为HA,并且单片OCP可转变为多个HA。单片片状OCP晶体转变为多个纳米棒状HA晶体后,由于这些棒状晶体处在纳米级别容易团聚,加上Si元素的抑制作用,HA晶体纵向生长缓慢,导致沉积完后的棒状HA晶体未完全分离,但在长时间的沉积过程中完成横向生长,进而出现前端六棱柱尺寸未变的树枝状晶体。该结果与XRD图中(002)峰相对强度逐渐降低结果一致。

2.4 沉积过程分析

根据上述分析,电化学恒电位沉积过程中,钛基体表面发生的反应如下^[8,22]:



反应开始先电解水产生 OH^- ,由于 OH^- 得存在将会产生 PO_4^{3-} 。同时, SiO_3^{2-} 与 H_2O 反应,最终以 SiO_4^{4-} 形式存在在电解液中。最后在钛基体上形成 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{SiO}_4)_x(\text{OH})_{2-x}$ 化合物,也就是Si-HA涂层。

3 结论

通过电化学恒电位方法,以 CaCl_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 NaCl 和 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料,在钛基体上成功

合成Si-HA涂层:涂层中Si元素含量偏低,在电解液中 $n_{\text{Si}}/n_{(\text{Si}+\text{P})}$ 达到10%时,涂层Si含量达到饱和值0.55wt%左右,继续增加电解液中Si含量,涂层中Si含量维持不变,但涂层中的 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 会进一步增加;电解液中Si元素以 SiO_4^{4-} 形式存在,取代 PO_4^{3-} ,进入HA的晶格,HA丢失部分 OH^- 以维持电荷平衡;电解液中Si元素的存在会抑制涂层中HA晶体的生长,特别是垂直钛基体的方向,导致涂层变薄,且由于该抑制作用,当电解液中的 $n_{\text{Si}}/(n_{\text{Si}}+n_{\text{P}})$ 为20%时,涂层中Si-HA晶体的形貌从单独的棒状转变为根部相互连接的树枝状。

参考文献:

- [1] Ye W, Wang X X. *Mater. Lett.*, **2007**,**61**:4060-4065
- [2] Ma M H, Ye W, Wang X X. *Mater. Lett.*, **2008**,**62**:3875-3877
- [3] Pietak A M, Reid J W, Stott M J, et al. *Biomaterials*, **2007**, **28**:4023-4032
- [4] Mastrogiacoma M, Muraglia A, Komlev V, et al. *Orthod. Craniofacial. Res.*, **2005**,**8**:277-284
- [5] Carlisle E M. *Science*, **1970**,**167**:279-280
- [6] Patel N, Best S, Bonfield W, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2002**,**13**:1199-1206
- [7] Gibson I, Hing J A, Best S, et al. *Bioceramics*, **1999**,**12**:191-194
- [8] Zhang E, Zou C, Zeng S. *Surf. Coat. Technol.*, **2009**,**203**:1075-1080
- [9] Tang Q, Brooks R, Rushtion N, et al. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2010**,**21**:173-181
- [10] Yang Y L, Paital S R, Dahotre N B. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **2010**,**21**:2511-2521
- [11] YANG Cheng-Xin(杨成鑫), LIN Dong-Yang(林东洋), JIANG Yong(江勇), et al. *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailiao Xuebao)*,

- 2010,5**(2):206-210
- [12]Jiao M J, Wang X X. *Mater. Lett.*, **2009,63**:2286-2289
- [13]Vallet-Regí M, Arcos D. *J. Mater. Chem.*, **2005,15**:1509-1516
- [14]Hing K, Revell P, Smith N, et al. *Biomaterials*, **2006,27**:5014-5026
- [15]Nagase M, Abe Y, Chigira M, et al. *Biomaterials*, **1992,13**:172-175
- [16]Gibson I, Best S, Bonefield W. *J. Biomed. Mater. Res. A*, **1999,44**:422-428
- [17]Tang X L, Xiao X F, Liu R F. *Mater. Lett.*, **2005,59**:3841-3846
- [18]Andersson J, Areva S, Spliethoff B, et al. *Biomaterials*, **2005,26**:6827-6835
- [19]Rößler S, Sewing A, Stölzel M, et al. *J. Biomed. Mater. Res. A*, **2002,64**:653-663
- [20]TANG Xiao-Lian(唐晓恋), XIAO-Xiu-Feng(肖秀峰), LIU Rong-Fang(刘榕芳). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2005,21**(10):1500-1504
- [21]Xin R L, Leng Y, Wang N. *J. Cryst. Growth*, **2006,289**:339-344
- [22]Lin D Y, Wang X X. *Surf. Coat. Tech.*, **2010,204**:3205-3213