

电沉积钙磷盐涂层及其影响因素的研究^{*}

张亚菲^{1,2}, 王卉¹, 杜荣归¹, 林昌健¹

(1. 厦门大学 化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 医学院生物医学工程研究中心, 福建 厦门 361005)

摘要: 发展在低温下电沉积钙磷盐的方法, 制备了可以提高医用钛表面生物活性的涂层。考察了电流密度和温度的变化对涂层性质和形貌的影响, 并应用扫描电镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)、傅立叶红外光谱(FT-IR)对合成的生物材料进行分析和表征, 探明了电沉积钙磷盐涂层主要因素的影响作用。结果表明, 反应温度可导致钙磷盐涂层的形貌和组成的变化, 电流密度则影响钙磷盐晶体的生长方向。

关键词: 磷酸八钙(OCP); 二水合磷酸氢钙(DCPD); 电沉积; 表面形貌

中图分类号: TQ174.6; O646 **文献标识码:** A

文章编号: 1001-9731(2008)03-0473-03

1 引言

含有钙磷盐涂层的复合材料常作为生物活性材料用于骨外科和整形外科, 其制备方法和性能的研究是开发生物材料的热门课题。从饱和溶液中制备的钙磷盐通常包括以下几种形式: 羟基磷灰石(HA), $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$; 磷酸三钙(TCP), $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$; 磷酸八钙(OCP), $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$; 和二水合磷酸氢钙(DCPD), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。这些材料具有良好的生物活性和骨传导性, 可以直接和骨组织结合, 因此, 钙磷盐涂层和骨组织之间可产生很强的相互作用力。但是, 单纯的钙磷盐材料有自身的缺陷, 即力学性能较差, 限制了其在人体中负载部位的使用。钛及其合金具有良好的耐腐蚀性、生物适应性、耐久性和优良的力学性能, 但不能直接和骨组织结合。为克服上述缺陷, 人们发展了在钛等金属表面涂覆钙磷盐涂层的方法, 这样可赋予制备的复合材料具有良好的力学性能和优良生物相容性^[1]。

近年来, 已发展了多种在金属表面制备钙磷盐涂层的方法, 如等离子喷涂法^[2]、爆炸喷涂法^[3]、电泳沉积法^[4]、离子束溅射法^[5]、烧结法^[6]、激光熔覆法^[7]、溶胶凝胶法^[8]和仿生合成法^[9]等。除了仿生合成法外, 其它方法均需要高温热处理, 易导致涂层晶相结构的破坏, 生物性能劣化, 严重影响了植入体在人体中的长期稳定性, 甚至导致植入手术失败。电化学沉积方法由于其沉积条件温和, 可控性强, 设备简单, 操作方便,

而且可适用于形状复杂和表面多孔的基底, 在近年来得到了较广泛的应用和发展^[10,11]。本工作目的在于研究低温下电沉积钙磷盐的方法及其主要技术参数的影响作用, 解释钙磷盐电沉积的形成机理。

2 实验

2.1 钛表面的预处理

采用纯钛作为基体, 材料预先加工成规格为 $10\text{mm} \times 15\text{mm} \times 2\text{mm}$ 的样品。使用前其表面先用水磨砂纸逐级(至 No. 1000)打磨抛光, 然后经丙酮、无水乙醇和纯水依次超声清洗后, 用 1% HF + 10% HNO₃ (分析纯)溶液进行酸洗, 自然晾干, 备用。

2.2 钙磷盐涂层的制备和表征

采用恒电流模式, 以钛样品为阴极, 铂片为阳极, 在水溶液体系中于钛表面制备钙磷盐涂层。以钙磷比例为 1.67 的水溶液为电解液, 即 $4.2 \times 10^{-2} \text{mol/L Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2.5 \times 10^{-2} \text{mol/L NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 溶液的 pH 值为 4.20, 在反应温度为 67℃, 电流密度为 0.47mA/cm^2 的条件下电沉积 20min^[12], 即可在钛表面制备钙磷盐涂层。

考察不同温度对沉积涂层的影响时, 只改变其反应温度, 即从 37~87℃, 每次改变 10℃, 其它条件不变。同理, 考察不同电流密度对涂层的影响时, 只改变其反应时的电流密度, 范围为 $0.25 \sim 2.00 \text{mA/cm}^2$ 。

涂层表面形貌的表征采用 LEO 1530 型场发射扫描电子显微镜; 涂层成分和结构的分析(XRD 和 FT-IR)所用的仪器有 Panalytical X'pert X 射线衍射仪和 FT-IR Spectrometer Spectrum 2000 傅立叶红外光谱仪。

3 结果与讨论

3.1 温度对电沉积钙磷盐涂层的影响

反应温度对钙磷盐涂层的形貌和性质均有明显影响。图 1 为不同反应温度下在钛表面制备的钙磷盐涂层的 SEM 照片。可以看出, 温度在 37℃时得到的涂层是一种片状晶体, 47℃时涂层形貌为不规则的散花状, 从 57℃开始出现孔状结构(可能是由于阴极表面析出氢气而产生的)而且随着温度的上升孔的直径逐渐变大, 以致于到 87℃后便看不出明显的孔状结构。

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20273055); 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2003A A302230)

收到初稿日期: 2007-07-25

收到修改稿日期: 2007-10-14

通讯作者: 杜荣归

作者简介: 张亚菲 (1983-), 女, 天津人, 在读硕士, 从事材料电化学和生物医用材料研究。

随着温度的上升晶体的尺寸也稍有增大。反应温度为 67℃ 时得到的是交联多孔状的磷酸八钙, 其晶粒为宽

约几百纳米的带状晶体。这种交联多孔状结构可能更利于细胞在其表面上粘附与增殖。

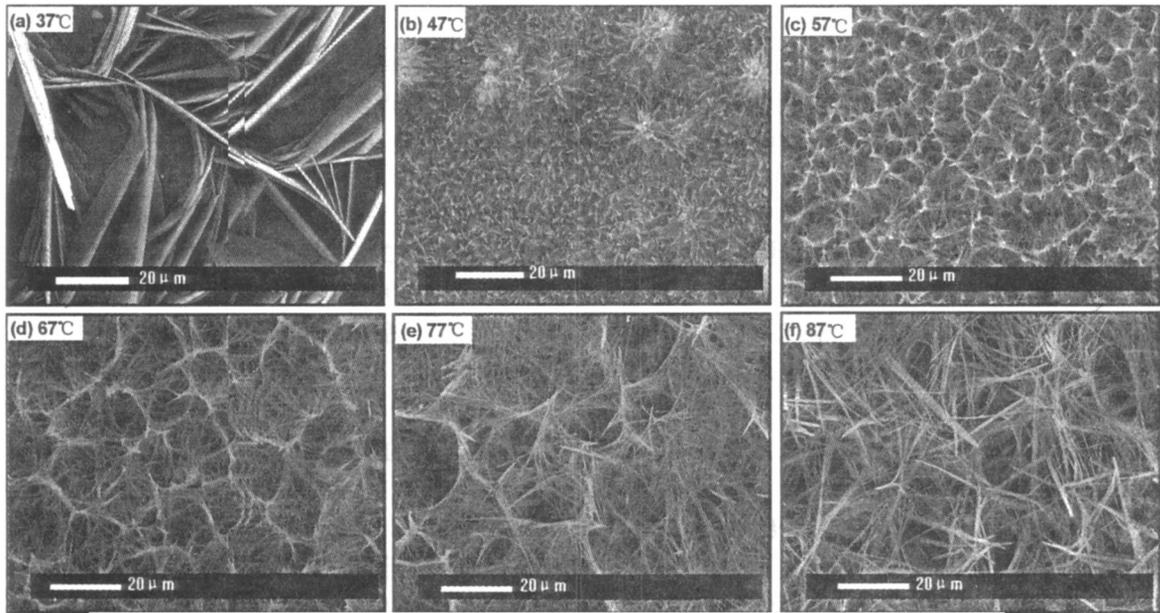


图 1 不同温度下制备的钙磷盐涂层的形貌变化

Fig 1 SEM images of calcium phosphate coatings prepared at different temperatures

从钙磷盐涂层的 XRD 图谱(图 2)可以看出, 37℃ 时获得的涂层有与其它温度时的涂层不同的 [020] 衍射峰, 此峰是二水合磷酸氢钙的特征峰, 由此可以初步判断出 37℃ 沉积的片状晶体主要是二水合磷酸氢钙。其它反应温度对应的涂层均有磷酸八钙(OCP)的特征峰([100]、[002]、[007], 其中 [007] 峰不明显), 表明其它温度下制备的主要是磷酸八钙涂层。从傅立叶红外光谱(图 3)也可以确定在 37℃ 时涂层的主要成分是二水合磷酸氢钙, 1384 cm^{-1} 的对应峰是 C—O, 1057、870 和 527 cm^{-1} 的相应的峰均为二水合磷酸氢钙的 HPO_4^{2-} 的特征峰。其它涂层均在 850~910 cm^{-1} 处有多个小峰, 这是磷酸八钙 HPO_4^{2-} 的特征谱峰, 而 1038、1025.36 cm^{-1} 等处的峰则是磷酸八钙 PO_4^{3-} 的特征峰^[13]。

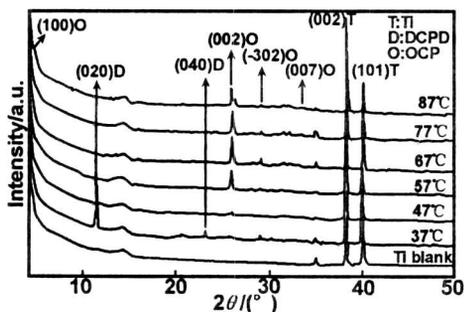


图 2 不同温度下制备的涂层 XRD 谱图

Fig 2 XRD patterns of calcium phosphate coatings prepared at different temperatures

在同样 pH 值的溶液中 (pH = 4.20), 当温度较低时, 二水合磷酸氢钙的溶度积常数最小, 也就是说形成的该晶体最稳定, 所以在上述反应温度为 37℃ 条件下, 制备的钙磷盐会形成二水合磷酸氢钙晶体^[14]。此

外, 实验表明在高于 87℃ 以上的反应温度时, 溶液中会出现沉淀, 这可能是由于反应温度升高, 电极表面析氢加快, 氢气泡的搅拌作用使结合不牢的沉积物脱落。同时, 由于析氢反应速率加快, 氢气泡阻碍了晶体在电极表面成核, 使晶体生长速率大于晶体成核速率的现象加剧。所以刚刚形成的磷酸八钙晶体就会迅速地脱落下来。

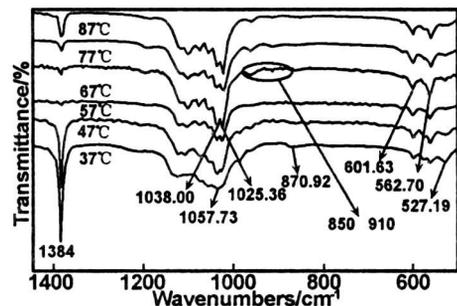


图 3 不同温度下制备的涂层红外光谱图

Fig 3 FTIR spectra of calcium phosphate coatings prepared at different temperatures

3.2 电流密度对涂层的影响

FTIR 和 XRD 分析结果表明, 制备钙磷盐涂层时控制电流密度的变化并没有导致涂层成分和晶型的变化。从 SEM 照片(图 4)可以看出, 随着电流密度的增大, 涂层的形貌由倒伏状转化为直立状。当电流密度为 0.25 mA/cm^2 时, 磷酸八钙晶体呈倒伏状, 并形成大小不均匀的孔状结构, 当电流密度增大到 1.50 mA/cm^2 时, 涂层呈直立状晶体。根据 XRD 测试结果(图 5)可以确认, 涂层形貌的转变过程, 磷酸八钙的 [002] 峰随着电流密度的增加而逐渐增强, 而且从电流密度为 0.75 mA/cm^2 起, 涂层还在 $2\theta = 16^\circ$ 附近出现了磷酸

八钙的[101]和[-101]峰,至电流密度为 $1.50\text{mA}/\text{cm}^2$ 时最明显,这也说明了涂层晶体随着电流密度的变化在纵向上的生长情况。这一现象可能与晶体的生长过程有关,当晶体的生长过程略快于成核过程的时候,会促进晶体在晶核的基础上生长,由此导致晶体在 c 轴方向择优生长^[15,16]。

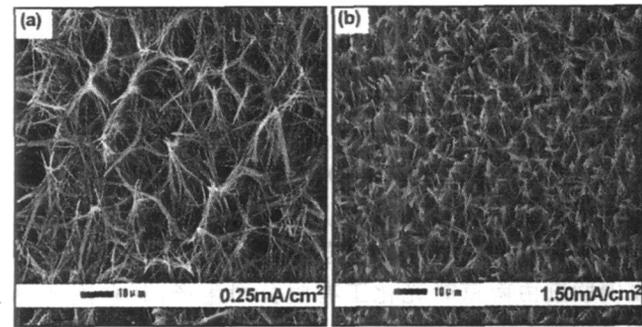


图4 不同电流密度下制备涂层的表面形貌

Fig 4 SEM images of calcium phosphate coatings at different current density

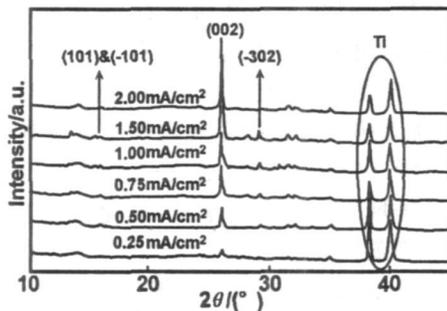


图5 不同电流密度下制备的钙磷盐涂XRD谱图

Fig 5 XRD patterns of calcium phosphate coatings prepared at different current density

4 结论

通过对电化学沉积钙磷盐主要影响因素的研究,发现了一定的电沉积钙磷盐的规律,有助于通过控制条件获得所需的钙磷盐晶体和形貌。结果表明,反应温度对钙磷盐的沉积影响显著,不同温度可导致钙磷

盐涂层的形貌和组成的变化。反应温度为 67°C 时得到的交联多孔状的磷酸八钙带状晶体可能更利于细胞在其表面上粘附与增殖。其它条件相同时,在较低的温度形成二水合磷酸氢钙,较高温度则形成磷酸八钙晶体。电流密度则影响钙磷盐的晶体的生长方向和涂层的形貌。电流密度为 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 时,制备的涂层主要成分为磷酸八钙,随着电流密度的增大涂层呈现由倒伏状转化为直立状的形貌,晶体在 c 轴方向择优生长。

参考文献:

- [1] Lin S J, LeGeros R Z, et al. [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2003, 66A(4): 819-828.
- [2] Knabe C, Berger G, et al. [J]. Biomaterials, 2004, 25(20): 4911-4919.
- [3] 王迎军, 宁成云, 等. [J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 1998, (26) 7: 124-129.
- [4] Almeida C C, Sena L A, et al. [J]. Key Engineering Materials, 2004, 254-256: 729-732.
- [5] Li X D, Weng J, et al. [J]. Biomaterials, 1997, 18(22): 1487-1493.
- [6] Arita H, Castano V M, et al. [J]. Journal of Materials Science Letters, 1995, 6(1): 19-23.
- [7] 高 镰, 宫本大树, [J]. 无机材料学报, 1997, 12(2): 129-133.
- [8] Hirai S, Nishinaka K, et al. [J]. Journal of the American Chemistry Society, 2004, 87(1): 29-34.
- [9] Song W H, Jun Y K, et al. [J]. Biomaterials, 2004, 25(17): 3341-3349.
- [10] Redepenning J, McIssac J P, et al. [J]. Chemistry of Materials, 1990, 2(6): 625-627.
- [11] Hu H B, Lin C J, et al. [J]. Materials Science & Engineering C, 2002, 20(1-2): 209-214.
- [12] Cheng X L, Filiaggi M, et al. [J]. Biomaterials, 2004, 25(23): 5395-5403.
- [13] Barrere F, Layrolle P, et al. [J]. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2001, 12(6): 529-534.
- [14] Zhang J M, Lin C J, et al. [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1998, 452(2): 235-240.
- [15] Wang S H, Shih W J, et al. [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2005, 25(14): 3287-3292.
- [16] 熊信柏, 李贺军, 等. [J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(1): 1363-1367.

Study on the preparation of calcium phosphate coatings on Ti substrate by electrochemical deposition under different conditions

ZHANG Ya-fei^{1,2}, WANG Hui¹, DU Rong-gui¹, LIN Chang-jian¹

(1. State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. Biomedical Engineering Research Center, College of Medicine, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: In this work, calcium phosphate coatings were prepared by the electrochemical deposition technique, and the effects of reaction temperature and current density on the preparation were studied. The coatings were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The results indicated that the temperature could affect the composition and structures of calcium phosphate coatings, but the current density affected the crystal growth mode and morphologies of the coatings.

Key words: octacalcium phosphate (OCP); dicalcium phosphate dehydrate (DCPD); electrochemical deposition; surface morphology