

# 密度可控钛纳米棒阵列的制备及其矿化性能研究

钟梅玲<sup>1</sup>, 谭帼馨<sup>2</sup>, 尹兆益<sup>3</sup>, 于鹏<sup>1</sup>, 王晓岚<sup>1</sup>, 余遵雄<sup>1</sup>, 宁成云<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

(2. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

(3. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

**摘要:**通过控制电解液中的草酸含量,在医用纯钛表面构建密度可控的钛纳米棒阵列。利用场发射扫描电镜(FE-SEM)和原子力显微镜(AFM)对钛表面纳米棒阵列形貌和密度进行了表征,并在模拟体液(2SBF)中对其矿化性能进行研究。结果表明:钛纳米棒阵列密度随着草酸含量的增加而增大,钛表面构建纳米棒阵列结构有利于类骨钙磷矿物的沉积,当纯钛表面纳米棒阵列密度为 $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10}/\text{cm}^2$ 时,在模拟体液中矿化性能优异,可见这种结构有利于材料与骨组织形成骨性结合,提高临床疗效。

**关键词:**钛纳米棒阵列;密度可控;仿生矿化;阳极氧化

**中图分类号:** TG146.2<sup>+</sup>3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2015)08-2053-05

钛基骨修复材料表面的纳米拓扑结构特征与天然骨相似,这将有利于材料表面新骨形成,促进骨整合,并直接影响植入体的生物相容性和生物活性,因此,钛表面纳米拓扑结构的可控制备是钛基骨修复材料临床应用的关键<sup>[1,2]</sup>。电化学阳极氧化法是一种钛表面纳米结构制备的有效处理方法,其特点在于操作简单,且能够在大面积内通过调控电化学反应参数制备精确可控的纳米拓扑结构<sup>[3]</sup>。通常,钛基骨修复材料的骨整合性能是通过材料在模拟体液中沉积类骨磷灰石的能力来表征。类骨磷灰石的成核速度越快,说明材料与周围骨形成骨整合能力强,能够提高与邻近骨组织的矿化速度。研究表明钛表面纳米拓扑结构会直接影响类骨磷灰石的沉积能力<sup>[4,5]</sup>,Y. Liang等<sup>[6]</sup>通过阳极氧化处理在钛表面构建不同长度的纳米管,研究表明纳米管形貌能加快类骨磷灰石成核速度,改善纯钛的生物活性。H. Tsuchiya等<sup>[7]</sup>报道了当纳米管的长度为2 μm时能更快地诱导类骨磷灰石成核。另有研究表明通过阳极氧化法在钛表面制备钛酸盐纳米线<sup>[8]</sup>、TiO<sub>2</sub>纳米管<sup>[9]</sup>和TiO<sub>2</sub>纳米棒<sup>[10]</sup>等特定尺寸的纳米结构,能够促进类骨磷灰石在其表面生长,增强与骨组织的结合力,且明显地提高钛表面的生物活性。但是,目前对Ti纳米棒阵列作为生物活性骨修复材料的报道还非常少,还未见钛纳米棒阵列密度对其表面诱导类骨磷灰石成核能力影响的报道。

本研究采用阳极氧化法通过控制电解液中草酸含

量,在医用纯钛表面构建密度可控的钛纳米棒阵列,研究了不同密度钛纳米棒阵列在模拟体液中的矿化性能,为开发和优化新型钛基骨修复材料的表面功能化构建与临床应用提供研究基础和理论依据。

## 1 实验

实验基体材料选用规格为35 mm×35 mm×0.1 mm的医用纯钛(99.9%,宝鸡市启辰新材料科技有限公司),分别经去离子水、无水乙醇、丙酮各超声清洗20 min,除去钛片表面的油污和附着物,然后用去离子水冲洗表面。采用体积比为1:1的HF和HNO<sub>3</sub>混合液抛光,去离子水冲洗表面后烘干待用。常温下采用阳极氧化恒流法(200 mA),在NH<sub>4</sub>F和H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>的混合电解液中制备钛纳米棒阵列。通过改变电解液中的H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>含量来制备不同密度的钛纳米棒阵列。

选取纯钛和不同密度钛纳米棒阵列样品在模拟体液中进行仿生矿化研究,比较其矿化性能。取纯钛作为对照组编号为a,不同密度的样品编号见表1。参考Kokubo等研究<sup>[11]</sup>配制模拟体液(2SBF),将样品浸入模拟体液(2SBF)中,并放置于恒温摇床内恒温37℃进行矿化,分别在第3、5 d取出样品,用去离子水缓缓冲洗样品并烘干待用。

采用场发射扫描电镜(SEM, Nova Nano SEM430, FEI, Netherlands)表征钛表面的不同密度钛纳米棒阵列及矿化后样品表面类骨磷灰石层的表面形貌;利用

收稿日期: 2014-08-25

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2012CB619100); 国家自然科学基金项目(51372087, 51072057)

作者简介: 钟梅玲,女,1991年生,硕士生,华南理工大学材料科学与工程学院,广东 广州 510641,电话: 020-22236088

原子力显微镜 (AFM, SPM-9600, SHIMADZU, Japan) 研究各试样表面的粗糙度; 采用能谱仪 (EDS, INCA X-act, Oxford) 分析试样矿化后表面的化学元素含量; 通过拉曼光谱 (Raman, HJY, France) 分析钛表面矿化层的基团; X 射线衍射仪 (XRD, D8ADVANCE, German) 研究矿化后材料表面的相组成, 扫描范围 10°~70°, 扫描速率 2°/min。

## 2 结果与分析

### 2.1 电解液中草酸含量对钛纳米棒阵列密度的影响

课题组前期研究<sup>[12]</sup>发现常温下, 在  $\text{NH}_4\text{F}$  和  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的混合电解液中施加恒定电流, Ti 不断地被氧化为  $\text{TiO}_2$  膜层, 而生成的  $\text{TiO}_2$  膜层又易于被电解液中大量的  $\text{F}^-$  完全腐蚀, 在原  $\text{TiO}_2$  膜层处留下凹坑, 最终导致生成 Ti 纳米棒阵列。上述化学反应方程式如式 (1)、(2)。当  $\text{H}^+$  浓度增大时, 由于  $\text{F}^-$  的刻蚀作用会在钛片底部形成更多的凹坑, 从而使钛纳米棒阵列的密度增大, 并且  $\text{H}^+$  浓度在孔的顶部和底部存在差异导致孔局部酸化, 加快了  $\text{F}^-$  对孔底部的溶解速度, 从而使纳米棒阵列生长。

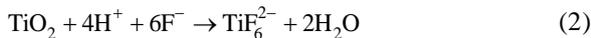
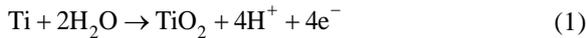


图 1 为纯钛和不同密度钛纳米棒阵列的 SEM 照片。阳极氧化前, 纯钛经过酸蚀后为微米级的台阶形貌, 如图 1a 所示。阳极氧化是在 200 mA 的恒流模式下, 反应时间为 30 min, 电解液中  $\text{NH}_4\text{F}$  的含量固定在 1.45%, 研究  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  含量变化对样品表面密度的影响, 所制备样品表面形貌的 SEM 照片如图 1b、1c 所示。当草酸含量为 0.48% (质量分数) 时, 钛片表面形成大小均一、定向排列的纳米棒阵列, 此时长度约为 100 nm, 密度为  $(0.88 \pm 0.02) \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ; 增大草酸含量为 0.72% 时, 钛纳米棒阵列长度几乎不变, 密度增大为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ; 继续增大草酸含量至 1.93% 时, 长度依旧约为 100 nm, 钛纳米棒阵列密度继续增大达到  $(4.51 \pm 0.05) \times 10^{10} / \text{cm}^2$ 。对比图 1b、1d 可发现草酸含量增大时, 电解液 pH 减小, 制备出的纳米棒阵列密度逐渐增大。结果表明电化学阳极氧化法中  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是影响钛纳米棒阵列密度的重要因素, 可通过控制  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  含量在钛表面构建不同密度的钛纳米棒阵列。

### 2.2 不同密度钛纳米棒阵列的粗糙度分析

材料表面纳米拓扑结构会对体外钙磷矿化沉积、蛋白吸附以及细胞学行为等生物学效应产生影响, 从而影响骨整合速度<sup>[13]</sup>。研究发现, 生物材料纳米粗糙度微小的变化也会对细胞的粘附、随后的铺展及细胞的分化产生影响<sup>[14]</sup>。阳极氧化前后样品表面  $1 \mu\text{m} \times 1$

$\mu\text{m}$  范围的表面粗糙度参数 ( $R_a$ 、 $R_q$ ) 列于表 2, 由结果可知, 钛表面不同密度的纳米棒阵列粗糙度相较于纯钛对照样有所降低, 说明钛表面亚微米台阶存在一定程度的刻蚀, 并在氟离子的刻蚀下构建出钛纳米棒阵列结构, 在钛表面  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  范围内具有明显的纳米形貌。

### 2.3 不同密度钛纳米棒阵列对类骨磷灰石层沉积能力的影响

图 2a1、2a2 是只经酸洗处理后的纯钛基体在仿生矿化液中矿化 3 d 和 5 d 的 SEM 照片, 研究结果表明, 在纯钛表面矿化 3 d 后未出现钙磷盐的沉积; 5 d

表 1 纯钛及不同密度试样分组

Table 1 Grouping of pure Ti and Ti nanorod arrays with varied densities

Sample	Content of oxalic acid, $\omega/\%$	Density of titanium nanorod arrays/ $\times 10^{10} \text{ cm}^2$
a	—	—
b	0.48	$0.88 \pm 0.02$
c	0.72	$1.79 \pm 0.04$
d	1.93	$4.51 \pm 0.05$

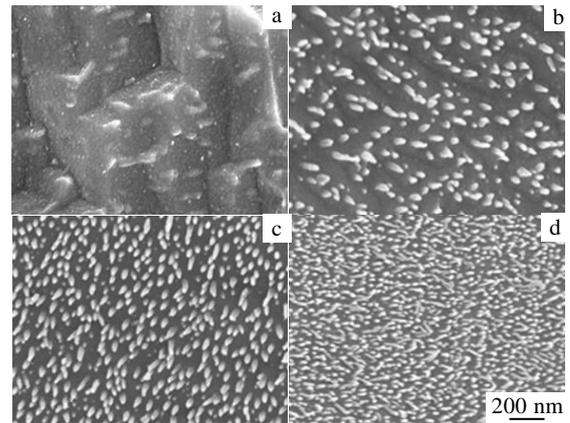


图 1 纯钛和不同密度钛纳米棒阵列的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of pure Ti and Ti nanorod arrays with varied densities: (a) pure titanium for control, (b) titanium nanorod array with low density, (c) titanium nanorod array with medium density, and (d) titanium nanorod array with high-density

表 2 纯钛和不同密度钛纳米棒阵列的纳米粗糙度值

Table 2 Nanoscale roughness of pure Ti and Ti nanorod arrays with varied densities

Sample	a	b	c	d
$R_a/\text{nm}$	31.963	16.488	23.871	13.41
$R_q/\text{nm}$	41.383	20.665	28.771	16.884

后开始观察到钙磷盐的沉积。经阳极氧化处理后的各试样在模拟体液中浸泡 3 d 后的表面形貌有较大的差别。最大密度钛纳米棒阵列表面 (d 组) 有少量颗粒状的沉积物, 颗粒分布不均匀 (图 2d1)。最小密度钛纳米棒阵列表面 (b 组) 有分布均匀的沉积物, 沉积物布满整个表面, 但是沉积物的颗粒尺寸较小 (图 2b1)。中等密度钛纳米棒阵列表面 (c 组) 已被一层均匀的沉积物覆盖, c 组与 b 组相比, 表面的颗粒尺寸更大, 并且表面的颗粒已经形成空间上的相互连接, 比较紧凑 (图 2c1)。经阳极氧化处理后的各试样在 2SBF 中浸泡 5 d 后, 可以观察到随着浸泡时间的延长, 类骨磷灰石晶核体积逐渐增大 (图 2b2、2c2、2d2)。

实验结果表明, 通过调节电解液中的草酸含量获得一定密度的钛纳米棒阵列结构, 能促进类骨磷灰石在钛表面沉积, 是由于纳米棒阵列增大了钛表面的比表面积, 且纳米材料表面与天然骨相似, 这将有利于钙磷矿物在材料表面沉积。矿化 5 d 后 EDS 结果表明钙磷比分别为 1.5、1.51 和 1.6, 为类骨磷灰石<sup>[15]</sup>。纯钛表面几乎没有纳米结构, 故其诱导钙磷盐沉积的能力较差。当钛片表面纳米棒阵列密度为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2$  时, 更易于类骨磷灰石的沉积, 是由于不同密度钛纳米棒阵列表面的纳米粗糙度不同。样品表面的相对粗糙度大小为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2 > (0.88 \pm 0.02) \times 10^{10} / \text{cm}^2 > (4.51 \pm 0.05) \times 10^{10} / \text{cm}^2$ , 类骨磷灰石层沉积的速率随纳米棒表面相对粗糙度的增大而增大。粗糙度大能有效地增大结晶表面积, 增加样品表面与仿生矿化液的接触面积, 从而吸附更多的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  成核, 成核速度越快, 类骨磷灰石矿物沉积的越多, 这是造成钛表

面类骨磷灰石形貌差异的主要原因。此外, 不同矿化时间获得的类骨磷灰石结晶的体积大小也不同是因为晶核形成后不断生长融合, 随着浸泡时间的延长, 形成的矿化层厚度增加。

图 3 为纯钛和不同密度钛纳米棒阵列在 2SBF 中矿化 5 d 后的沉积类骨磷灰石样品的拉曼 (Raman) 图谱。图 3 中纯钛对照组样品 a 的表面在模拟体液中矿化 5 d 后, 拉曼光谱中未检测到  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征散射峰, 表明没有形成类骨磷灰石层; 然而, 不同钛纳米棒阵列样品表面在模拟体液中矿化 5 d 后, 通过拉曼光谱分析, 在位置为 427.5、449.2、581.6、605.5、961.3、1002、1045、1074  $\text{cm}^{-1}$  等处检测到  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征散射峰<sup>[16]</sup>, 说明在模拟体液中矿化后获得的沉积层为类骨磷灰石层 (图 3 中 b、d)。由图可见不同密度钛纳米棒阵列的  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征散射峰强度不同, 钛纳米棒阵列密度为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2$  时,  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征散射峰强度最高, 表面形成的类骨磷灰石矿化层中  $\text{PO}_4^{3-}$  的溶度较大, 说明此时矿化层较厚, 和 EDS 结果一致。

图 4 为不同密度钛纳米棒阵列样品表面在模拟体液中矿化 5 d 后的 XRD 图谱。分析结果表明有类骨羟基磷灰石矿化产物生成。从图中可以看出, 在  $2\theta$  角为  $38.4^\circ$ ,  $40.2^\circ$  和  $53^\circ$  时可观察到钛的特征衍射峰<sup>[17]</sup>, 在  $2\theta$  为  $25.9^\circ$ ,  $28.7^\circ$ ,  $32.1^\circ$ ,  $46.8^\circ$ ,  $49.5^\circ$  和  $64.2^\circ$  几处主要的衍射峰与羟基磷灰石样品的标准图谱基本一致<sup>[18]</sup>, 表明本实验条件下沉积的涂层是类骨羟基磷灰石, 和拉曼 (Raman) 结果一致。不同钛纳米棒阵列样品矿化 5 d 后 XRD 的特征衍射峰位置一致, 但钛纳米棒阵列密度为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2$  时, 在其表面形成的类骨磷灰石

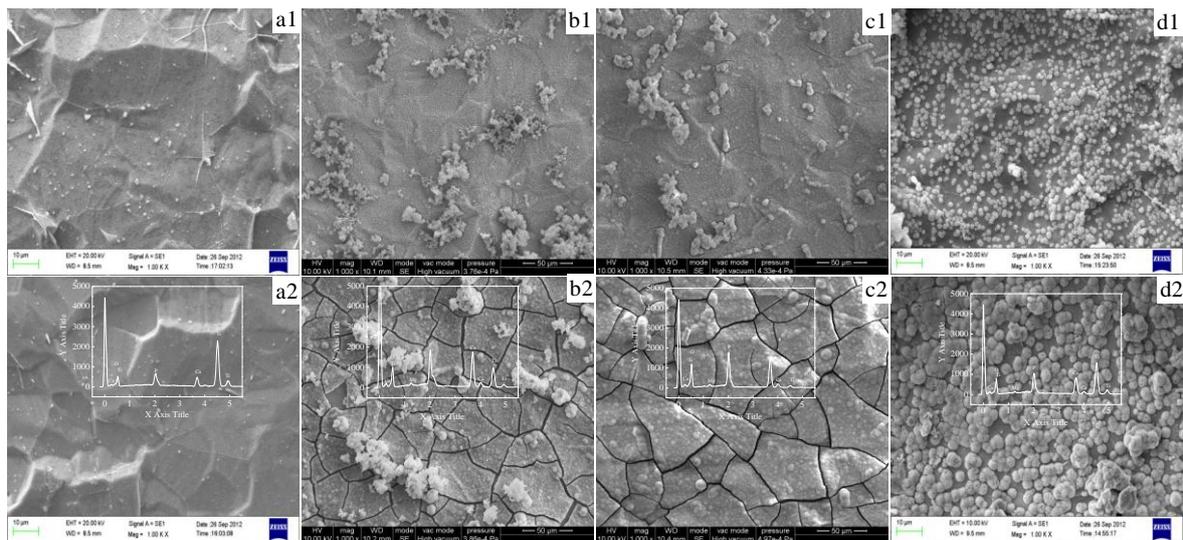


图 2 纯钛和不同密度钛纳米棒阵列在 2SBF 中矿化 3d、5d 后的 SEM 照片和 EDS 图谱

Fig.2 SEM images and EDS patterns of pure Ti and Ti nanorod arrays with varied densities soaked in 2SBF for 3 d (a1, b1, c1, d1) and 5 d (a2, b2, c2, d2)

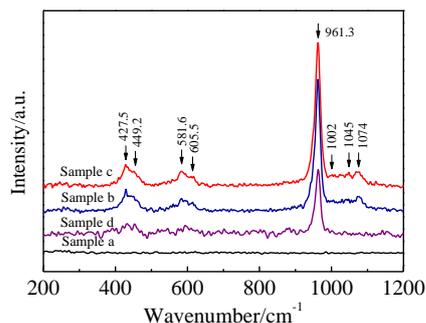


图 3 纯钛和不同密度钛纳米棒阵列在 2SBF 中矿化 5 d 后沉积类骨磷灰石样品的拉曼图谱

Fig.3 Raman spectra of apatite-precipitated samples on the pure Ti and Ti nanorod arrays with varied densities after soaking in 2SBF for 5 d

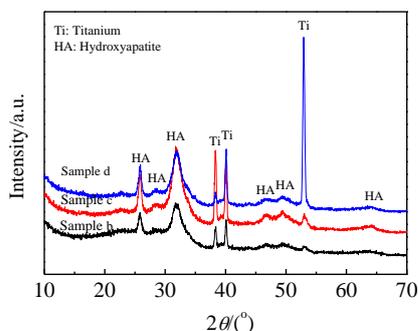


图 4 不同密度钛纳米棒阵列在 2SBF 中矿化 5 d 后沉积类骨磷灰石样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD pattern of apatite precipitated on the Ti nanorod arrays with varied densities after soaking in 2SBF for 5 d

衍射峰更尖锐，表明形成的类骨磷灰石的结晶度最高，而该试样 Ti 特征衍射峰在  $2\theta$  角为  $53^\circ$  时比较弱，这是由于生成的类骨磷灰石层较厚，和 EDS 结果一致。

### 3 结 论

1) 通过控制电解液中草酸含量，在纯钛表面构建密度可控的钛纳米棒阵列。

2) 钛纳米棒阵列的密度影响其诱导类骨磷灰石沉积的能力，在密度为  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10} / \text{cm}^2$  时，能够促进类骨磷灰石在试样表面的沉积，展现出优异的促成骨生物活性。在 2SBF 中浸泡 5 d 后，其表面被类骨磷灰石层覆盖，类骨磷灰石的结晶度较高，钙磷比为 1.51。

### 参考文献 Reference

[1] Divya Rani V, Vinoth-Kumar L, Anitha V *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(5): 1976

[2] Facca S, Lahiri D, Fioretti F *et al. ACS Nano*[J], 2011, 5(6): 4790

[3] Lee C, Kim H, Ahn H S *et al. Applied Surface Science*[J], 2012, 258(22): 8724

[4] Li Xiang(李 祥), Wang Chengtao(王成焘), Wang Lin(王 林) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(10): 1697

[5] Li Guangzhong(李广忠), Zhang Wenyan(张文彦), Han Jianye(韩建业) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2010, 39(7): 1206

[6] Liang Y, Yang X, Cui Z *et al. Current Nanoscience*[J], 2010, 6(3): 256

[7] Tsuchiya H, Macak J M, Müller L *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2006, 77(3): 534

[8] Chen C Y, Ozasa K, Katsumata K I *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2012, 116(14): 8054

[9] Kunze J, Müller L, Macak J M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2008, 53(23): 6995

[10] Zhang Q. *Journal of Dispersion Science and Technology*[J], 2010, 31(10): 1358

[11] Kokubo T, Takadama H. *Biomaterials*[J], 2006, 27(15): 2907

[12] Huang S, Ning C, Peng W *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2012, 17(4): 14

[13] Lin K, Xia L, Gan J *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2013, 5(16): 8008

[14] Brunetti V, Maiorano G, Rizzello L *et al. Proceedings of the National Academy of Sciences*[J], 2010, 107(14): 6264

[15] Pattanayak D K, Kawai T, Matsushita T *et al. Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2009, 20(12): 2401

[16] Liao Hui(廖 慧). *Study of Nano-hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrate by Electrochemical Deposition*(电化学沉积纳米羟基磷灰石涂层的研究)[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2005

[17] Gao W, Feng B, Ni Y *et al. Applied Surface Science*[J], 2010, 257(2): 538

[18] Hu Haobing(胡皓冰), Lin Changjian(林昌健), Cheng Fei(陈菲) *et al. Electrochemistry*(电化学)[J], 2002, 8(3): 288

## Preparation and Mineralization Properties of Titanium Nanorod Arrays with Controllable Density

Zhong Meiling<sup>1</sup>, Tan Guoxin<sup>2</sup>, Yin Zhaoyi<sup>3</sup>, Yu Peng<sup>1</sup>, Wang Xiaolan<sup>1</sup>, Yu Zunxiong<sup>1</sup>, Ning Chengyun<sup>1</sup>

(1. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

(2. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(3. Kunming University of Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Ti nanorod arrays with controllable density on titanium surfaces were prepared by tuning the content of oxalic acid. The field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and atomic force microscope (AFM) were used to analyze the topography and density of titanium nanorod arrays. Bioactivity was investigated by immersing the samples in a simulated body fluid (2SBF) for 3 and 5 d. Results demonstrate that the different densities of nanorod arrays result from the change of the concentration of H<sup>+</sup>. The approach herein can be developed to be a facile nanotechnology for nano-functionalization of titanium. The structure of titanium nanorod arrays promotes the growth of calcium phosphate on the surface of the titanium, the mineralization ability is the best at density of  $(1.79 \pm 0.04) \times 10^{10}/\text{cm}^2$ . By this token, the nanostructure facilitates the osseointegration between the bone tissue and implant, and subsequently improves the performance in clinic.

**Key words:** titanium nanorod array; controllable density; mineralization; anodization

---

Corresponding author: Ning Chengyun, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, P. R. China, Tel: 0086-20-85261559, E-mail: imcyning@scut.edu.cn