

声波激发钛表面 ZnO 压电性对 CaP 沉积的影响



张亮亮, 周清*, 谢明礼, 陈天濠

南京航空航天大学机电学院, 江苏南京 210016

摘要: 骨矿化过程受到压电性的作用。钛及钛合金作为生物医用材料, 由于其优良的机械性能及生物学性能被广泛用作植入体材料, 其本身不具备压电性, 在钛表面制备一层具备良好压电性的氧化锌薄膜, 有利于增强骨矿化的能力。本文研究体外环境中, 声波激发的钛表面氧化锌压电性对 CaP 沉积的影响, 为改善钛合金表面生物活性提供新的思路。以氯化锌和氢氧化钠为原料采用水热合成法在 TC4 薄片上制备了一层致密的纳米氧化锌薄膜。并用准静态法测量了氧化锌薄膜压电常数 d_{33} 的大小, 通过扁平马达振动器产生声波振动, 激发氧化锌薄膜压电性, 进行仿生矿化实验, 研究氧化锌的压电性及马达不同振动时间对 CaP 沉积的影响。结果显示: 用此方法制备出的氧化锌薄膜结晶性良好, 纯度高多为多边形片状, 长度在 200-300nm 不等, 纵向压电常数 d_{33} 在 $2.13-3.68\text{pC N}^{-1}$ 。振动样品表面比未振动表面沉积了更多的 CaP, 多以 CaHPO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为沉积产物, 1h 内振动 30s (共 12h) 的浸泡样品沉积效果最佳。

关键词: 氧化锌; 压电性; 钛植入体; 羟基磷灰石

DOI: [10.57237/j.se.2023.01.003](https://doi.org/10.57237/j.se.2023.01.003)

Effect of Piezoelectricity of ZnO on CaP Deposition on Titanium Surface by Acoustic Excitation

Zhang Liangliang, Zhou Qing*, Xie Mingli, Chen Tianhao

Mechanical and Electrical College, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China

Abstract: The process of bone mineralization is affected by piezoelectricity. As biomedical materials, titanium and titanium alloys are widely used as implant materials due to their excellent mechanical and biological properties. They do not have piezoelectric properties. The preparation of a layer of zinc oxide film with good piezoelectric properties on the surface of titanium is conducive to enhancing the ability of bone mineralization. In this paper, the effect of the piezoelectricity of zinc oxide on the deposition of CaP on the surface of titanium alloy excited by sound waves in vitro was studied, providing a new idea for improving the surface bioactivity of titanium alloy. A dense nano ZnO film was prepared on TC4 sheet by hydrothermal synthesis using zinc chloride and sodium hydroxide as raw materials. The piezoelectric constant d_{33} of zinc oxide thin film was measured by quasi-static method. The piezoelectric property of zinc oxide thin film was stimulated by acoustic vibration generated by a flat motor vibrator. The biomimetic mineralization experiment was carried out to study the piezoelectric property of zinc oxide and the effect of different vibration time of the motor on CaP deposition. The results show that the ZnO thin films prepared by this method have good crystallinity,

*通信作者: 周清, anzhouqing@nuaa.edu.cn

high purity and are mostly hexagonal sheets, with the length ranging from 200nm to 300nm, and the longitudinal piezoelectric constant d_{33} is $2.13\text{--}3.68\text{pC N}^{-1}$. More CaP was deposited on the vibrating sample surface than on the non vibrating surface, and CaHPO_4 and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ were mostly used as the deposition products. The immersion sample that vibrated for 30s within 1h (12h in total) had the best deposition effect.

Keywords: Zinc Oxide; Piezoelectricity; Titanium Implants; Hydroxyapatite

1 引言

人体骨骼的压电效应有助于新骨的生长[1, 2], 钛和钛合金以其良好的机械性能和耐蚀性应用于医用生物植入物的制造中[3-5], 在钛片上制备生物压电材料由于具有与人体骨骼相似的压电效应同样受到广泛的关注[6]。

1957 年 Fukada 等[7]发现骨骼的压电效应, Park 等[8]首次尝试使用压电材料作为骨植入物。目前生物压电材料研究主要集中在钛酸钡 (BaTiO_3) 陶瓷和聚偏氟乙烯 (PVDF) 等。Park 等[9]通过体外仿生矿化实验发现, 浸泡 30 天后 CaP 主要沉积在带有负电荷一侧, 厚度可达 $0.8\text{--}0.9\mu\text{m}$, 表明 Ca^{2+} 等阳离子被钛酸钡陶瓷负电荷一侧所吸引沉积在其表面, 促进了 CaP 的沉积。Tang 等[10]又采用微弧氧化法和水热法在医用钛合金上制备了 $\text{TiO}_2\text{--BaTiO}_3$ 涂层。经电场极化, 采用循环应力加载装置对涂层进行周期性机械加载进行仿生矿化浸泡实验。研究发现, 负电荷一侧可以吸引 Ca^{2+} 聚集在涂层表面, 有利于磷灰石的沉积, 提高了钙磷比, 促进了磷灰石的结晶。Hwangbo 等[11]采用静电喷涂沉积方法将 BaTiO_3 薄膜涂在钛植入物表面, 在体外仿生矿化试验中, 研究了在高于居里温度的极化处理后形成 CaP 的能力。结果显示, 钛种植体上未极化的 BaTiO_3 层部分被 Na、Cl 覆盖, 极化后的 BaTiO_3 层全部被叶状 CaP 覆盖。Zanfir 等[12]合成了新型胶原-羟基磷灰石/钛酸钡 (Coll-HA/BT) 复合材料, 体外实验显示该材料具有良好的骨诱导性能。Wu 等[13]以二氧化钛纳米管为过渡层在钛表面制备了 PVDF 涂层, 体外浸泡实验, 并通过生理加载装置模拟人体快速行走时承载骨的压力和频率进行生理极化, 发现生理极化组在模拟体液 (SBF) 中浸泡 14 天后矿化能力比其他组更高。

相较于钛酸钡和 PVDF, 具备良好压电性能的 ZnO 安全无毒, 材料来源广泛, 具有可降解性, 其中锌元素也是人体必须的微量元素之一[14]。2021 年, 李晶莹

等[15]对多孔氧化锌-羟基磷灰石 (ZnO-HA) 复合材料体内生物安全性研究发现 ZnO-HA 复合材料能更好地促进骨修复。

本研究以氯化锌和氢氧化钠为原料, 采用水热合成法在 TC4 片表面制备氧化锌薄膜, 准静态法测量其纵向压电常数 d_{33} , 通过体外仿生矿化实验研究 TC4 表面氧化锌薄膜的压电性对 CaP 沉积的影响。

2 实验部分

2.1 氧化锌薄膜的制备

裁剪厚 0.2mm 的 TC4 薄片至 $10\times 10\text{mm}$, 分别用无水乙醇, 去离子水超声震动清洗 15min, 室温干燥。0.02mol 氯化锌溶于 80ml 去离子水中, 充分搅拌至完全溶解, 加入 0.06mol 氢氧化钠搅拌充分, 在 120°C 真空干燥箱中水热处理 12h, 后取出空气中冷却至室温, 收集乳白色沉淀, 分别用去无水乙醇, 去离子水清洗, 并放入去离子水中备用。用双圈定性滤纸过滤沉淀, 采用旋转涂覆法 (转速: 2600r/min) 在 TC4 片表面涂覆一层乳白色沉淀, 放入 80°C 的干燥箱中干燥 30min, 然后在 400°C 的箱式热处理炉中退火 1 个小时, 随炉冷却 24h。

2.2 TC4 表面氧化锌薄膜压电性测量

准静态法测量氧化锌薄膜的 TC4 薄片纵向压电常数 d_{33} , 参照现行国家标准 GB/T 3389.2-1999 压电陶瓷材料性能测试的静态测试原理 $d_{33}=Q/F_z$, 电荷量 Q 的测量方式如图 1 所示; 纵向压力 F_z 使用 MV 桥式称重传感器测量, 测量过程中录取施加 F_z 过程中 MV 桥式称重传感器示数变化视频, 逐帧查找最大值并记录, 测量前在样片表面涂覆一层导电胶以提高薄膜导电性, 实验装置导线全为屏蔽线, 测量三个样品, 每个样品测量五次。

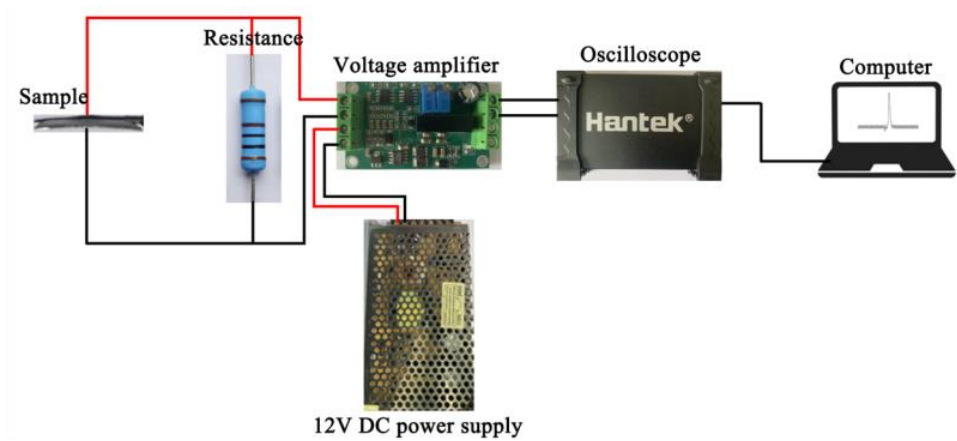


图 1 电荷量测量装置示意图

2.3 仿生矿化实验

参考 Tas [16]的模拟体液配方（表 1）配置模拟体液（SBF），该配方相较于传统模拟体液配方将乳酸钠（ $C_3H_5NaO_3$ ）代替原来的三（羟甲基）氨基甲烷（ $(CH_2OH)_3CNH_2$ ）做缓冲剂，把乳酸（ $C_3H_6O_3$ ）代替原来的盐酸（HCl）。此配方解决了传统 SBF 中 Cl^- 浓度高于人体血浆中 Cl^- 浓度的问题，将 Cl^- 浓度从原来的 125mM 降至 103mM。

实验使用 83×83×83mm 立方水槽，水槽一侧粘接一扁平马达振动器。扁平马达利用转子质量偏心产生振动，频率 180Hz，振幅不到 1mm，另一侧连接水泵，并调节水泵使得管道中模拟体液流速为 20cm/s,流量为 7.70mL/s，并在内侧竖立一 3D 打印挡板，将样品放入

挡板中间，接着将配置好的模拟体液经过针管针头过滤器过滤后注入玻璃槽中，如图 2 所示。

表 1 模拟体液中加入试剂及用量

| 试剂 | 化学式 | 用量/g |
|---------|--|-------|
| 氯化钠 | NaCl | 5.261 |
| 碳酸氢钠 | NaHCO ₃ | 2.268 |
| 氯化钾 | KCl | 0.373 |
| 二水磷酸氢二钠 | Na ₂ HPO ₄ 2H ₂ O | 0.178 |
| 六水氯化镁 | MgCl ₂ 6H ₂ O | 0.305 |
| 二水氯化钙 | CaCl ₂ 2H ₂ O | 0.368 |
| 硫酸钠 | Na ₂ SO ₄ | 0.071 |
| 乳酸钠 | C ₃ H ₅ NaO ₃ | 2.465 |
| 乳酸 | C ₃ H ₆ O ₃ | - |

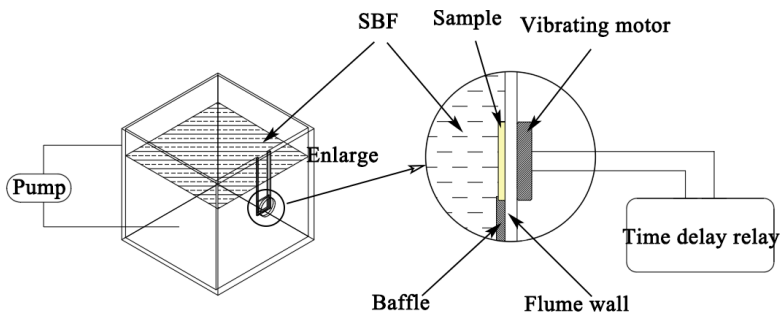


图 2 仿生矿化实验装置示意图

浸泡前将扁平马达振动器与预先设置好通断时间的延时继电器相连。立方水槽置于 37.5℃ 的恒温水浴锅中，浸泡完成后清洗试样进行扫描电镜观察。振动情况设置如图 3 所示，V12-i 表示浸泡总时长 12 小时，前两小时无振动，后续每小时分别振动 0-180s，本实

验分组如表 2 所示。

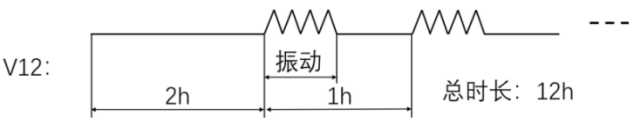


图 3 振动时间示意图

表 2 实验分组

| 分组 | 振动 | 浸泡时长 |
|-------|------|------|
| V0-0 | 0s | 0 |
| V12-0 | 0s | 12h |
| V12-1 | 30s | 12h |
| V12-2 | 60s | 12h |
| V12-3 | 180s | 12h |

3 实验结果

3.1 压电性

示波器上记录的电压信号波形如图 4（a）所示，记波形为 $V(t)$ ，电压放大器放大倍数 K ，电阻 R ，则电荷量 Q 计算公式为：

$$Q = \int I(t)dt = \int \frac{V(t)}{KR} dt \tag{1}$$

桥式称重传感器测得质量为 M ，当地重力加速度为 g ，则纵向压电常数 d_{33} 的计算公式为：

$$d_{33} = \frac{Q}{F_z} = \frac{\int V(t)dt}{KRMg} \tag{2}$$

利用 Origin 软件对波峰进行积分记为 A ，考虑到测量过程中噪声的影响测量结果有一定误差，则选取相同长度的非波峰区域积分记为误差，如图 4（b）所示，通过式（2）计算纵向压电常数 d_{33} 。本地的重力加速度 g 为 9.795m/s^2 ，电阻 R 为 $10.15\text{M}\Omega$ ，电压放大倍数 K 为 500。对三个样品分别测量 5 组，结果如表 3 所示。

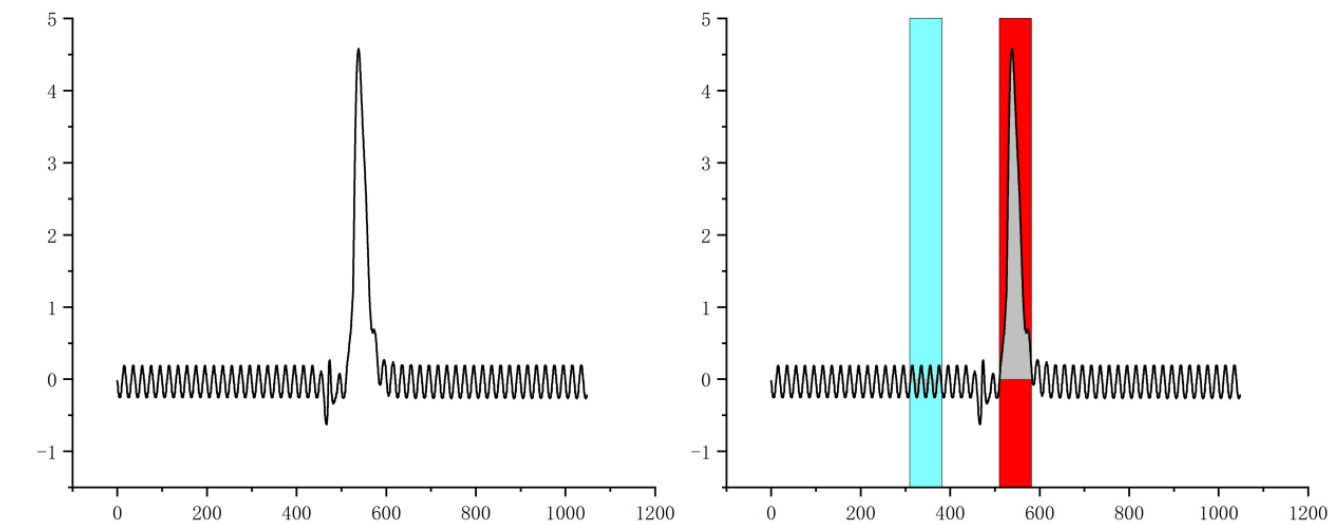


图 4 （a）电压信号波形；（b）波形积分

表 3 压电常数 d_{33} 测量数据

| 样品号 | 测量次数 | M/kg | $A/\text{v ms}$ | 误差 $A/\text{v ms}$ | F_z/N | $d_{33}/\text{pC N}^{-1}$ | 误差 $d_{33}/\text{pC N}^{-1}$ |
|-----|------|---------------|-----------------|--------------------|----------------|---------------------------|------------------------------|
| 1 | 1 | 1.267 | 166.046 | 8.918 | 12.638 | 2.589 | 0.139 |
| | 2 | 0.964 | 168.644 | 24.263 | 9.616 | 3.456 | 0.497 |
| | 3 | 1.175 | 110.863 | 26.317 | 11.721 | 1.864 | 0.442 |
| | 4 | 1.046 | 102.954 | 20.113 | 10.434 | 1.944 | 0.380 |
| | 5 | 1.308 | 93.700 | 19.199 | 13.047 | 1.415 | 0.290 |
| 2 | 1 | 0.665 | 169.656 | 30.771 | 6.633 | 5.040 | 0.914 |
| | 2 | 1.178 | 164.286 | 18.836 | 11.751 | 2.755 | 0.316 |
| | 3 | 1.147 | 110.208 | 33.081 | 11.441 | 1.898 | 0.570 |
| | 4 | 0.898 | 238.003 | 21.324 | 8.958 | 5.235 | 0.469 |
| | 5 | 0.868 | 142.470 | 25.654 | 8.658 | 3.242 | 0.584 |
| 3 | 1 | 0.785 | 100.986 | 8.005 | 7.830 | 2.541 | 0.201 |
| | 2 | 0.816 | 114.001 | 11.720 | 8.140 | 2.760 | 0.284 |
| | 3 | 1.105 | 154.582 | 1.983 | 11.022 | 2.764 | 0.035 |
| | 4 | 0.872 | 270.743 | 24.832 | 8.698 | 6.133 | 0.563 |
| | 5 | 1.104 | 67.049 | 13.704 | 11.012 | 1.200 | 0.245 |

考虑到测量过程可能带来误差去除测量结果中每个样品测量 d_{33} 的最大组和最小组，得出样品 1、2、3 的 d_{33}

分别是 $2.132^{+0.330}_{-0.320}$, $3.679^{+0.603}_{-0.603}$, $2.588^{+0.173}_{-0.173}$ 。则用该方法制备的氧化锌薄膜压电常数 d_{33} 在 $2.13\text{-}3.68\text{pC N}^{-1}$ 范围, 约大于羟基磷灰石的纵向压电常数 ($1.5\text{-}2.4\text{pC N}^{-1}$) [17]。

本实验测量 TC4 表面 ZnO 薄膜压电性有一定误差, 其误差来源主要有两个方面: (1) 示波器测量电荷量 Q 时噪声带来的误差, 其为主要误差。(2) MV 桥式称重传感器显示刷新率以及精度误差。

3.2 仿生矿化 SEM 表征

图 4 (a) 显示水热合成法制备 ZnO 薄膜其表面微观形貌。可以看到, ZnO 形状较为规则, 结晶性良好, 为片状或棒状。片状 ZnO 多为多边形结构, 它们平摊

或竖立在基体表面, 片尺寸约 200-300nm, 少量低于 100nm。棒状 ZnO 长度在 200-300nm, 直径约 40nm。

(b)、(c)、(d)、(e) 为浸泡后的试样 SEM 图像, V12-0 组中可以看到部分 CaP 沉积物微球嵌入 ZnO 薄膜基底的空隙处, 其尺寸大小几百个纳米左右, 微球数量并不多, 仅仅几个微球聚集在一起。V12-1 组中明显看出多数 CaP 沉积物微球聚集在一起, 覆盖了基体较大的一块连续区域, 微球略小于 V12-0 组, 这是较多微球在此处形核长大, 最后聚集的结果, 说明该组沉积物形核数量更多, 沉积效果较 V12-0 组更好。V12-2 和 V12-3 组中可以看出沉积物微球已经附着在凸起的片状氧化锌上, 并包裹在其周围, 这说明沉积物与 ZnO 薄膜基体结合良好。

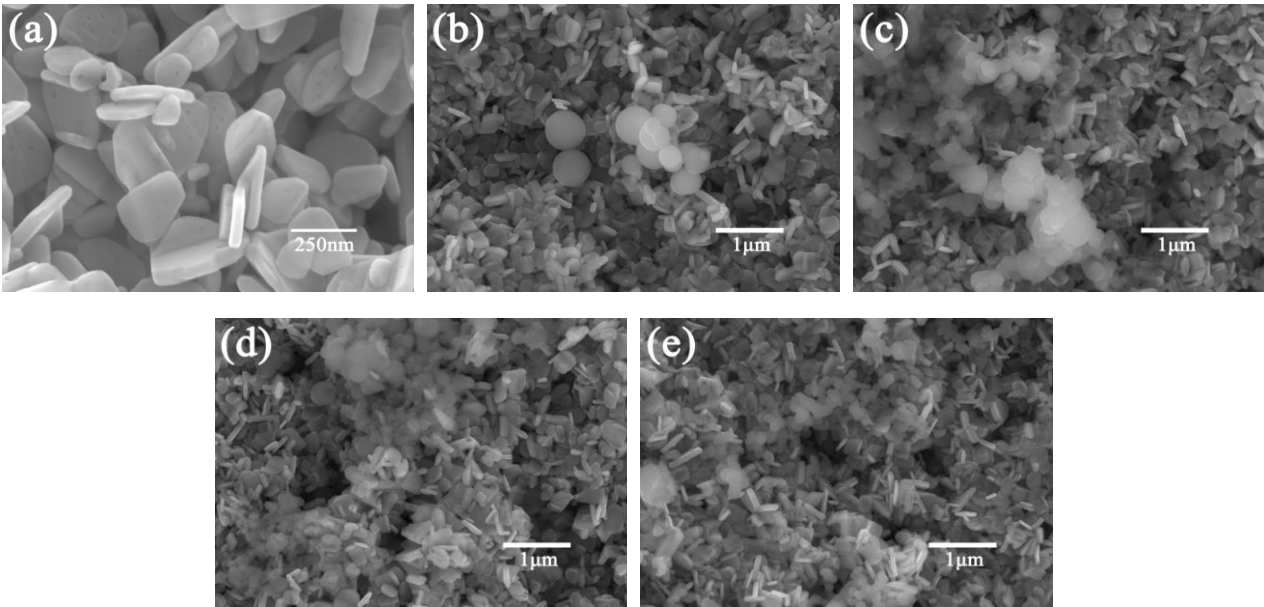


图 5 试样表面 SEM 形貌(a) V0-0; (b) V12-0; (c) V12-1; (d) V12-2; (e) V12-3

表 4 中给出了浸泡组各试样沉积物微球处 EDS 元素分析结果, 表中可以看出, 试样表面主要成分为 C、O、Zn、P、Ca 等, 其中 Zn 元素和 O 元素占比最高, 并未检测到 Ti 元素, 说明 ZnO 薄膜已覆盖基体。并在 V12-1 组和 V12-3 组检测到了少量 Cl 元素, 可能来自模拟体液中 Cl 元素的沉淀, 表 6 还给出了沉积产物聚集区域钙磷比值, 其中 V12-0 组钙磷比最大, 其次是 V12-2

组, 但都未达到羟基磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) 的钙磷比 1.67, 这说明沉积物并非只含羟基磷灰石这一相, 可能有钙磷比更小的钙磷盐相的沉积, 比如磷酸氢钙 (CaHPO_4), 磷酸钙 ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 等, 此外 EDS 元素含量中显示有 C 元素, 因此推测羟基磷灰石中的 OH^- 可能被 CO_3^{2-} 所取代生成微碳酸化磷灰石 (SCHA), 其化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$ 。

表 4 试样表面沉积产物聚集区 EDS 元素分析 (at.%)

| | CK | OK | Cl K | PK | Ca K | Zn K | Ca/P |
|-------|-------|-------|------|------|------|-------|------|
| V12-0 | 10.58 | 58.24 | 0.00 | 1.92 | 2.49 | 26.77 | 1.30 |
| V12-1 | 10.40 | 52.14 | 0.54 | 5.58 | 6.45 | 24.90 | 1.16 |
| V12-2 | 10.28 | 48.68 | 0.00 | 1.29 | 1.52 | 38.23 | 1.18 |
| V12-3 | 3.98 | 20.78 | 4.42 | 3.01 | 3.50 | 64.31 | 1.16 |

3.3 仿生矿化 GIXRD 表征

图 6 中展示了不同组别 GIXRD 分析结果, 未浸泡的 V0-0 组中在 $2\theta=31.75^\circ$ 、 $2\theta=34.44^\circ$ 、 $2\theta=36.25^\circ$ 、 $2\theta=47.54^\circ$ 、 $2\theta=56.55^\circ$ 、 $2\theta=62.87^\circ$ 、 $2\theta=66.39^\circ$ 、 $2\theta=67.92^\circ$ 、 $2\theta=69.06^\circ$ 、 $2\theta=72.61^\circ$ 、 $2\theta=76.95^\circ$ 十一个位置出现特征峰, 使用标准对比卡 PDF#05-0664 进行对比, 分别与 ZnO (100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(200)、(112)、(201)、(004)、(202) 晶面完全对应, 这说明该方法制备的 ZnO 薄膜纯度非常高, 几乎不含其余杂质。浸泡后组别出现了新的特征峰, 与标准对比卡 PDF#02-1351 对比, 在 V12-1、V12-2、V12-3 组中 $2\theta=38.44^\circ$ 处检测到 CaHPO_4 特征峰, CaHPO_4 的生成是模拟体液中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 Ca^{2+} 及

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 HPO_4^{2-} 反应生成, CaHPO_4 几乎不溶于水, 在 25°C 时的溶解度只有 $0.02 \text{ g}/100 \text{ mL}$ 。与标准对比卡 PDF#02-0786 对比, 在 V12-0、V12-1、V12-2、V12-3 组中 $2\theta=40.23^\circ$ 处检测到 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 特征峰, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 生成说明模拟体液中 HPO_4^{2-} 发生了离解生成了 PO_4^{3-} 。常温下, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 溶解度仅 $0.0025 \text{ g}/100 \text{ mL}$, 较 CaHPO_4 更小。研究表明[18], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 是羟基磷灰石 (HA) 的前驱体。与标准对比卡 PDF#03-0747 对比, 仅在 V12-1 组中 $2\theta=45.305^\circ$ 处检测到 HA 特征峰。这也解释了 EDS 元素分析中多组钙磷比达不到 1.67, 是由于沉积物多以 CaHPO_4 和 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 为主。同时在该位置与标准对比卡 PDF#04-0697 对比, 显示出现碳酸盐磷灰石 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ 的峰说明 CO_3^{2-} 参与了沉淀。

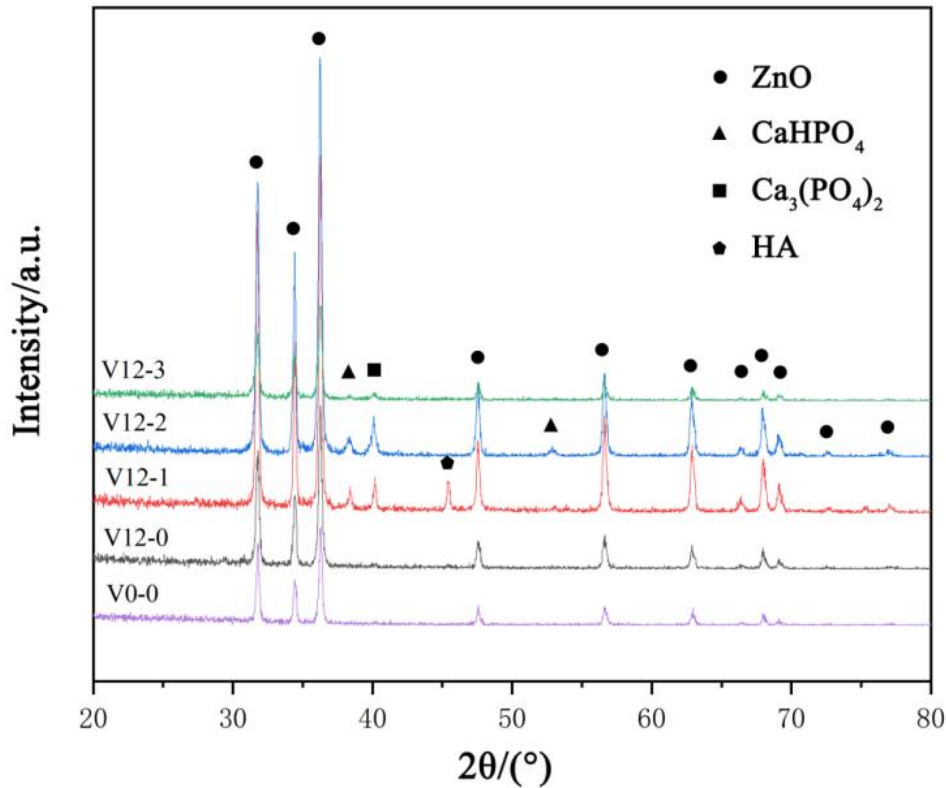


图 6 试样表面 GIXRD 图谱

4 讨论分析

在 SBF 中主要沉积物的反应如下:

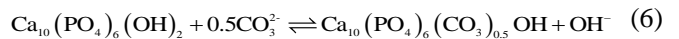
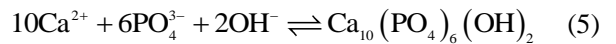
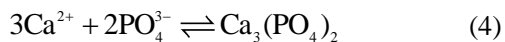
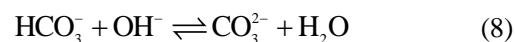
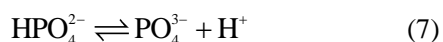


表 5 中给出了模拟体液中参与沉淀的各离子浓度, 其中 H^+ 和 OH^- 离子浓度均由模拟体液的 pH 为 7.4 计算获得, PO_4^{3-} 浓度通过知 HPO_4^{2-} 离解反应平衡常数 pK_1 为 12.19 [19], 模拟体液中 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 用量为 1mM, 并根据平

平衡常数式 (9) 计算获得。SBF 呈微碱性, CO_3^{2-} 通过 HCO_3^- 与 OH^- 反应生成, 反应平衡常数 pK_2 为 10.25 [19]。NaHCO₃ 用量为 27mM, 并根据平衡常数式 (10) 计算获得。



$$\text{pK}_1 = -\log([\text{PO}_4^{3-}][\text{H}^+]/[\text{HPO}_4^{2-}]) \quad (9)$$

$$\text{pK}_2 = -\log([\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]) \quad (10)$$

表 5 SBF 中部分离子浓度 (mol L^{-1})

| 离子 | Ca^{2+} | H^+ | HPO_4^{2-} | PO_4^{3-} | OH^- | CO_3^{2-} |
|----|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 浓度 | 2.50×10^{-3} | 3.98×10^{-8} | 1.00×10^{-3} | 1.62×10^{-8} | 2.51×10^{-7} | 3.81×10^{-19} |

模拟体液对于羟基磷灰石是过饱和的, 过饱和度 S 计算公式[20]如式 (11) 所示:

$$S = (IP / K_{sp})^{1/n} \quad (11)$$

式 (11) 中 IP 为离子活度, K_{sp} 为溶解度积, n 为离子数。并给出模拟体液中沉积物 IP 计算公式。

CaHPO₄:

$$IP = [\text{Ca}^{2+}][\text{HPO}_4^{2-}]y_2^2 \quad (12)$$

Ca₃(PO₄)₂:

$$IP = [\text{Ca}^{2+}]^3[\text{PO}_4^{3-}]^2y_2^3y_3^2 \quad (13)$$

HA:

$$IP = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{OH}^-]^2y_1^2y_2^{10}y_3^6 \quad (14)$$

SCHA:

$$IP = [\text{Ca}^{2+}]^{10}[\text{PO}_4^{3-}]^6[\text{CO}_3^{2-}]^{0.5}[\text{OH}^-]y_1y_2^{10.5}y_3^6 \quad (15)$$

四式中 y_z 指活度系数 (y_1 为一价离子活度系数, y_2 为二价离子活度系数, 以此类推), z 表示价态, 根据德拜-休克尔理论[18]:

$$-\log y_z = Az^2[I^{1/2}/(1+I^{1/2})-0.3I] \quad (16)$$

式 (16) 中常数 A 等于 0.515。I 为 SBF 中总的离子活度, 由式 (17) 计算得出。

$$I = 0.5 \sum z_i^2 c_i \quad (17)$$

式 (17) 中 z_i 是 i 离子的电荷, c_i 是它的浓度, 单位为 mol/L。计算得出 Tas 的模拟体液配方总的离子活度 I 为 0.509mol/L。

表 6 SBF 中沉积产物的 IP , K_{sp} , S 及离子积 Q

| | IP | K_{sp} | S | Q |
|---|-------------------------|-------------------------|-------|------------------------|
| CaHPO ₄ | 2.05×10^{-7} | 1.00×10^{-9} | 14.31 | 2.50×10^{-6} |
| Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 3.46×10^{-28} | 2.07×10^{-33} | 11.08 | 4.10×10^{-24} |
| HA | 1.00×10^{-99} | 6.31×10^{-118} | 10.26 | 1.09×10^{-86} |
| SCHA | 1.80×10^{-102} | 2.51×10^{-116} | 6.19 | 8.45×10^{-88} |

表 6 给出了 CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂、HA、SCHA 离子活度 IP , 过饱和度 S , 溶度积 K_{sp} , 及离子积 Q , 其中溶度积 K_{sp} 为查阅文献[19][21]所得, 离子积 Q 根据沉积产物离子积计算公式所得。计算结果中可以看出, CaHPO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 的过饱和度要大于 HA 和 SCHA。由经典形核理论可知, 过饱和度越大, 成核速率越快 [22]。因此 CaHPO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 会优先生成, 这也证实了前文结论, 沉积产物中主要以 CaHPO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 为主。其中 SCHA 最小其原因可能是 pH 过低导致模拟体液中 CO_3^{2-} 浓度过小。四种物质在模拟体液中的离子

积 Q 都大于溶度积 K_{sp} , 表示都能产生沉淀。

ZnO 表面压电作用主要通过影响局部 Ca^{2+} 浓度, 影响 CaP 化合物的沉积, 如图 7 所示。ZnO 压电薄膜上表面在压力的作用下产生负电荷, 模拟体液中 Ca^{2+} , 在库仑力的作用下, 聚集在 ZnO 薄膜表面, 导致局部 Ca^{2+} 浓度的增加, 使得 CaP 化合物离子活度 IP 增加, 间接促进了过饱和度 S 的增加, 从而提高 CaP 沉积物形核速率。其次对已经生成的 CaHPO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂, 局部 Ca^{2+} 浓度的增加促进其向 HA 转变。

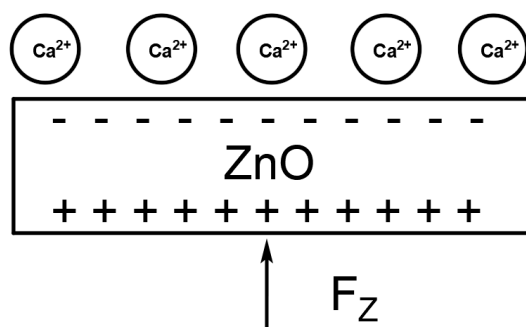


图7 氧化锌压电性的作用

5 结论

为探究钛表面 ZnO 压电性对 CaP 沉积的影响, 水热合成法制备了 ZnO 薄膜, 并设计搭载了压电常数测量装置及仿生矿化实验装置, 并分析了沉积产物的过饱和度, 研究结果如下:

- (1) 水热合成法在 TC4 合金表面制备了具备优良结晶性, 高纯度的 ZnO 薄膜, ZnO 多为多边形片状, 尺寸在 200-300nm 不等。准静态法测量试样纵向压电常数 d_{33} 的大小在 2.13-3.68pC N⁻¹ 范围。
- (2) 浸泡 12h, 振动 30s/h 组在一定程度上促进了 CaP 的形核长大和聚集, 沉积速度也有所增加, 沉积产物多以 CaHPO₄、Ca₃(PO₄)₂ 和 HA 为主, GIXRD 物相分析显示 CO₃²⁻ 参与沉积反应。
- (3) 模拟体液中 CaHPO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 过饱和度大于 HA 和 SCHA, 析出速率更快。ZnO 薄膜表面负电荷在库仑力的作用下提高局部 Ca²⁺ 浓度, 提高 CaHPO₄、CaHPO₄ 和 HA 离子活度 IP , 间接提高其过饱和度 S , 加速形核, 促进 CaHPO₄、CaHPO₄ 和 HA 的生成。

参考文献

- [1] Tandon B, Blaker J J, Cartmell S H. Piezoelectric materials as stimulatory biomedical materials and scaffolds for bone repair [J]. Acta Biomaterialia, 2018, 73: 1-20.
- [2] Ribeiro C, Correia D M, Rodrigues I, et al. In vivo demonstration of the suitability of piezoelectric stimuli for bone reparation [J]. Materials Letters, 2017, 209: 118-121.
- [3] Hotchkiss K M, Reddy G B, Hyzy S L, et al. Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation [J]. Acta Biomaterialia, 2016, 31: 425-434.
- [4] Ibrahim E, Omar O, Christer D, et al. Guided bone regeneration: materials and biological mechanisms revisited [J]. European Journal of Oral Sciences, 2017, 125 (5): 315-337.
- [5] Jing Z H, Zhang T, Xiu P, et al. Functionalization of 3D-printed titanium alloy orthopedic implants: a literature review [J]. Biomedical Materials, 2020, 15 (5): 052003-.
- [6] Metwally S, Stachewicz U. Surface potential and charges impact on cell responses on biomaterials interfaces for medical applications [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 104: 109883-109883.
- [7] Fukada E, Yasuda I. On the Piezoelectric Effect of Bone [J]. Journal of the Physical Society of Japan, 1957, 12 (10): 1158-116.
- [8] Park J B, Recum A F, Kenner G H, et al. Piezoelectric ceramic implants: A feasibility study [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1980, 14 (3): 269-277.
- [9] Park Y J, Hwang K S, Song J E, et al. Growth of calcium phosphate on poling treated ferroelectric BaTiO₃ ceramics [J]. Biomaterials, 2002, 23 (18): 3859-3864.
- [10] Yufei Tang et al. Fabrication and induced mineralization of bio-piezoelectric ceramic coating on titanium alloys [J]. Ceramics International, 2020, 46 (3): 4006-4014.
- [11] S. Hwangbo and S. D. Kim and K. S. Hwang. In-vitro calcium phosphate formation on electrostatic sprayed - perovskite BaTiO₃ layer on Ti implant after poling treatment [J]. Ceramics International, 2015, 41 (2): 2462-2466.
- [12] Zafir A V, Voicu G, Busuioc C, et al. New Coll-HA/BT composite materials for hard tissue engineering [J]. Materials Science and Engineering C-Materials for Biological Applications, 2016, 62: 795-805.
- [13] Wu C, Tang Y F, Mao B B, et al. Improved hydrophilicity and durability of polarized PVDF coatings on anodized titanium surfaces to enhance mineralization ability [J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2021, 205: 111898-111898.
- [14] Su Y C, Cockerill I, Wang Y D, et al. Zinc-Based Biomaterials for Regeneration and Therapy [J]. Trends in Biotechnology, 2019, 37 (4): 428-441
- [15] 李晶莹, 朱斌, 张玉勤, 等. 多孔氧化锌羟基磷灰石复合材料的体内生物安全性研究 [J]. 中国修复重建外科杂志, 2021, 35 (07): 847-854.
- [16] Tas A C. The use of physiological solutions or media in calcium phosphate synthesis and processing [J]. Acta Biomaterialia, 2014, 10 (5): 1771-1792

- [17] Gandhi A A, Wojtas M, Lang S B, et al. Piezoelectricity in Poled Hydroxyapatite Ceramics [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2014, 97 (9): 2867-2872.
- [18] Jiang S Q, Pan H H, Chen Y, et al. Amorphous calcium phosphate phase-mediated crystal nucleation kinetics and pathway. [J]. Faraday discussions, 2015, 179: 451-61.
- [19] Müller L, Müller F A. Preparation of SBF with different HCO_3^- content and its influence on the composition of biomimetic apatites. [J]. Acta biomaterialia, 2006, 2 (2): 181-9.
- [20] Zhu P X, Masuda Y, Yonezawa T, et al. Investigation of Apatite Deposition onto Charged Surfaces in Aqueous Solutions Using a Quartz-Crystal Microbalance [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86 (5): 782-790.
- [21] 万梦娇, 王长秋, 孟繁露, 等. pH 值对模拟体液中羟磷灰石晶体生长的调控 [J]. 岩石矿物学杂志, 2015, 34 (06): 950-956.
- [22] Yoreo J J, Vekilov P G. Principles of Crystal Nucleation and Growth [J]. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 2003, 54 (1): 57-93.