

DOI:10.16356/j.1005-2615.2025.01.014

压电-光催化作用对 CaP 在 TC4 表面 ZnO 纳米棒阵列上的沉积机制

陈天濠, 周清, 许晓键

(南京航空航天大学机电学院, 南京 210016)

摘要: 由于钛合金(TC4)的表面惰性,其作为骨植入材料在生物相容性方面存在局限性。本文采用水热生长法在 TC4 表面成功构建了具有压电和光催化特性的 ZnO 纳米棒阵列涂层。在模拟体液中进行的仿生矿化实验中,通过对样品表面施加振动和紫外光照射,探究压电-光催化共同作用下对磷酸钙(CaP)的沉积的影响,提出了一种新的仿生矿化沉积 CaP 的方法。结果表明:氧化锌的压电-光催化共同作用显著增强了 CaP 的沉积量,优于单独压电或光催化作用下的沉积量。此外,单独的振动或紫外光照也表现出较未处理样品更高的 CaP 沉积量。本文在钛合金片表面制备了 ZnO 纳米棒阵列,并提出了一种利用压电-光共同作用增强 CaP 沉积的方法,为涂层技术及生物医用材料的进一步开发应用提供了一种新思路。

关键词: TC4; 氧化锌; 压电-光催化; 磷酸钙; 仿生矿化

中图分类号: TB333 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-2615(2025)01-0139-08

Deposition Mechanism of CaP on ZnO Nanorod Arrays on Surface of TC4 Alloy via Piezoelectric-Photocatalytic Effect

CHEN Tianhao, ZHOU Qing, XU Xiaojian

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: The surface inertness of titanium alloy (TC4) presents limitations in terms of biocompatibility when used as a bone implant material. A hydrothermal growth method is employed to successfully construct a ZnO nanorod array coating on TC4 surfaces, exhibiting piezoelectric and photocatalytic properties. In biomineralization experiments conducted in simulated body fluid, effects of combined piezo-photocatalysis on the deposition of calcium phosphate (CaP) are investigated by applying vibration and ultraviolet (UV) light irradiation to the sample surfaces. A novel method for biomimetic deposition of CaP is proposed. The results show that the combined piezo-photocatalytic action of zinc oxide significantly enhances the deposition amount of CaP, outperforming the deposition achieved by either piezoelectric or photocatalytic action alone. Additionally, both isolated vibration and UV illumination demonstrate higher CaP deposition amounts compared with untreated samples. This research has prepared ZnO nanorod arrays on titanium alloy sheets and proposes a method utilizing the combined piezoelectric-photocatalytic effect to enhance CaP deposition, offering a new perspective for the further development and application of coating technologies and biomedical materials.

Key words: TC4 alloy; zinc oxide; piezoelectric-photocatalysis; calcium phosphate (CaP); biomimetic mineralization

收稿日期:2024-07-21;修订日期:2024-10-15

通信作者:周清,男,副教授,E-mail:anzhouqing@nuaa.edu.cn。

引用格式:陈天濠,周清,许晓键. 压电-光催化作用对 CaP 在 TC4 表面 ZnO 纳米棒阵列上的沉积机制[J]. 南京航空航天大学学报(自然科学版),2025,57(1):139-146. CHEN Tianhao, ZHOU Qing, XU Xiaojian. Deposition mechanism of CaP on ZnO nanorod arrays on surface of TC4 alloy via piezoelectric-photocatalytic effect[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics(Natural Science Edition),2025,57(1):139-146.

TC4(Ti-6Al-4V)因具备高的比强度、良好的生物相容性而被作为骨植入替代物应用于生物医学领域^[1-2]。但传统的钛合金表面是惰性的,并不利于细胞黏附和生物活性物质沉积,尤其是作为硬组织替代物植入人体时,与骨组织的结合性较差^[3-4]。因此,在其表面制备磷灰石涂层是改善钛合金生物活性的有效途径之一。仿生矿化法^[5]是将基体浸入模拟体液在生物环境相近的条件下沉积磷灰石的方法。Youn等^[6]通过化学气相沉积法将重组BMP-2(骨形态发生蛋白)连接在钛植入物表面,显著促进成骨分化和钙沉积。由于生物体内无机相占骨骼质量的50%~90%,磷酸钙(CaP)是组成无机相的主要成分^[7],通过仿生矿化法沉积的CaP常见的相包括:羟基磷灰石(Hydroxyapatite, HA)、磷酸三钙(Tricalcium phosphate, TCP)、磷酸氢钙(Calcium hydrogen phosphate, DCP)等,磷灰石的分子通式是 $M_{10}(RO_4)_6X_2$,其中M、R、X位可被多种离子占据。

纳米氧化锌(ZnO)为压电半导体材料,具有良好的压电性和光催化性。Xue等^[8]在对ZnO纳米线同时施加紫外光照及振动下,发现其对染料的降解效率远比单一紫外光下的降解效率要高,经研究分析得出压电势可以增强ZnO纳米线的光催化活性。而作为骨植入物涂层表面,ZnO的纳米形貌有高的比表面积,并增加周围流体中蛋白质的吸附,促进成骨细胞的黏附、增殖及其分化过程^[9-10]。在纳米ZnO的制备工艺中,水热生长法^[11]能在较低温度下实现高质量的晶体生长,常用于制备具有特定方向性的纳米结构。Ning等^[12]通过设计不同形貌的ZnO来研究压电势和形貌之间的关系,实验结果表明纳米棒ZnO相较于纳米颗粒ZnO具有更高的压电催化活性。

本文旨在通过水热生长法在TC4表面制备ZnO纳米棒阵列涂层,探索了其在模拟体液中振动及紫外光照射下,ZnO压电-光催化协同作用对CaP沉积的影响。通过对比研究压电、光催化、压电-光催化协同作用下沉积CaP的物相结构、表面形貌、元素组成以及化学键构成等,为设计具有良好生物相容性新一代生物医用材料提供思路。

1 实 验

1.1 原料

所用原料,Zn(CH₃COO)₂·2H₂O(≥99.0%,质量分数,下同)、C₆H₁₂N₄(≥99.5%)、NaCl(≥99.5%)、NaHCO₃(≥99.5%)、KCl(≥99.5%)、Na₂HPO₄·2H₂O、MgCl₂·6H₂O、CaCl₂·2H₂O、Na₂SO₄、C₃H₅NaO₃、C₃H₆O₃均购自阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 ZnO纳米棒阵列制备

首先配置50 ml浓度为5 mM的Zn(CH₃COO)₂·2H₂O溶液(溶剂为乙醇),将经过乙醇、丙酮、去离子水超声清洗后的TC4薄片(10 mm×10 mm×0.2 mm)置于该溶液中静置10 s后取出,放入真空干燥箱内烘干,此过程重复5~10次。然后放入箱式热处理炉内在450 °C下保温3 h,TC4薄片表面获得均匀致密的ZnO薄膜作为种子层,为后续水热生长提供理想的晶体生长基底。配置等摩尔浓度(0.1 M)的Zn(CH₃COO)₂·2H₂O溶液和C₆H₁₂N₄溶液,将C₆H₁₂N₄溶液缓慢滴加至Zn(CH₃COO)₂·2H₂O溶液中并持续搅拌使之充分混合,作为ZnO种子层的生长液,将TC4薄片平铺的反应釜底部,有籽晶层的一面朝上,在95 °C下反应8 h,待自然冷却至室温后取出反复冲洗并120 °C干燥2 h,制得纳米棒阵列ZnO/TC4涂层。

1.2.2 模拟体液的配置

依次将5.261 g NaCl、2.268 g NaHCO₃、0.373 g KCl、0.178 g Na₂HPO₄·2H₂O、0.305 g MgCl₂·6H₂O、0.368 g CaCl₂·2H₂O、0.071 g Na₂SO₄、2.465 g C₃H₅NaO₃,加入到37 °C、1 L的去离子水中,配制出模拟体液(Simulated body fluid, SBF)。配置过程通过1 mol/L C₃H₆O₃调节溶液pH值为7.4。

1.2.3 沉积CaP

将TC4/ZnO固定在盛有模拟体液的水槽侧壁,并连接水泵模拟人体体液循环流动,另一侧固定扁平振动马达可以施加振动(10 Hz频率,1 mm振幅),水槽上方装有紫外灯能施加紫外光照射(波长257.3 nm),振动与施加紫外光照时间同步,样品在SBF溶液中前2 h不施加任何振动或紫外光照,后10 h中每小时施加1 min的振动或紫外光照,再静置于SBF溶液12 h后取出。实验分为4组,分别以Piezo+UV、Piezo、UV及Ref命名。Piezo+UV组为压电-光催化组,同时施加紫外光照射和振动;Piezo组为压电组,仅施加振动而不施加紫外光照;UV组为光催化组,仅施加紫外光照射而不施加压电;Ref组为参考组,不施加振动及紫外光照射。详情见表1。

表1 实验分组

Table 1 Experimental grouping

组名	是/否振动	是/否光照
Piezo+UV	√	√
Piezo	√	×
UV	×	√
Ref	×	×

1.3 表征

采用场发射扫描电镜(Rugulus-8100型)进行显微形貌观察;液氮制冷型能谱探测仪分(GENE-SIS2000XMS60)元素组成分析;X射线衍射仪(D8 ADVANCE型)进行物相分析;用 Cary 610/670型显微红外光谱仪进行 FT-IR 分析;采用 ESCALAB 250Xi 型 X 光电子能谱仪分析样品的化学组成。

2 结果和讨论

2.1 纳米棒阵列 ZnO 表征

图 1(a)所示为水热生长法制备的纳米棒阵列 ZnO 的 2θ 范围为 $20^\circ\sim 80^\circ$ XRD 图谱。由图中看出,在 2θ 为 31.71° 、 34.38° 、 36.18° 、 47.46° 、 62.76° 、 72.47° 、 76.78° 处衍射峰依次对应的晶面指数为 ZnO(100)、(002)、(101)、(102)、(103)、(004)、(202),与 PDF 卡(#36-1451)相符,其中 ZnO 在(002)晶面对应的衍射峰强度最大,这说明水热生长法制备的 ZnO 纳米棒沿 C 轴方向择优生长,同时(002)晶面对应的衍射峰尖锐且半高峰较窄,表明获得了结晶晶粒生长状况良好的 ZnO 六方纤锌矿结构。在 2θ 为 38.944° 、 55.251° 、 71.320° 处衍射峰对应钛的 PDF 卡(No.52-0861),这是由于 X 衍射深度超过氧化锌涂层厚度,导致部分钛基底被反映。图 1(b~d)展示了在 TC4 表面纳米棒阵列 ZnO 的表面及横截面微观形貌和 EDS 线扫描结果。从图 1(a~c)中可以看出,ZnO 呈现均匀的棒状阵列排布,其直径 $300\sim 400$ nm,长度 $2\sim 3$ μm ,可在 TC4 表面大面积生长,纳米棒形态均匀、表面光滑,生长方向基本与 TC4 薄片垂直,纳米棒截面呈现六边形,这是由于反应物浓度较大,使得 ZnO 晶体的生成速率加快,晶体在沿 C 轴方向生长的同时也在横向生长,是六方纤锌矿型 ZnO 的特征形貌^[13], (002)晶面用四轴晶面指数表示即为(0002)晶面,属于{0001}晶面族。表明所制备的 ZnO 涂层具有高度结晶性,这一特征确保 ZnO 具有良好的压电性和光催化性。图 1(d)展示了沿纳米棒阵列横截面的 EDS 线扫描结果,EDS 结果明确指出,在 TC4 基底与 ZnO 涂层界面处,锌(Zn)和氧(O)信号显著增强,且沿涂层深度方向保持相对均匀,证实了 ZnO 涂层的有效形成和元素分布的均一性。

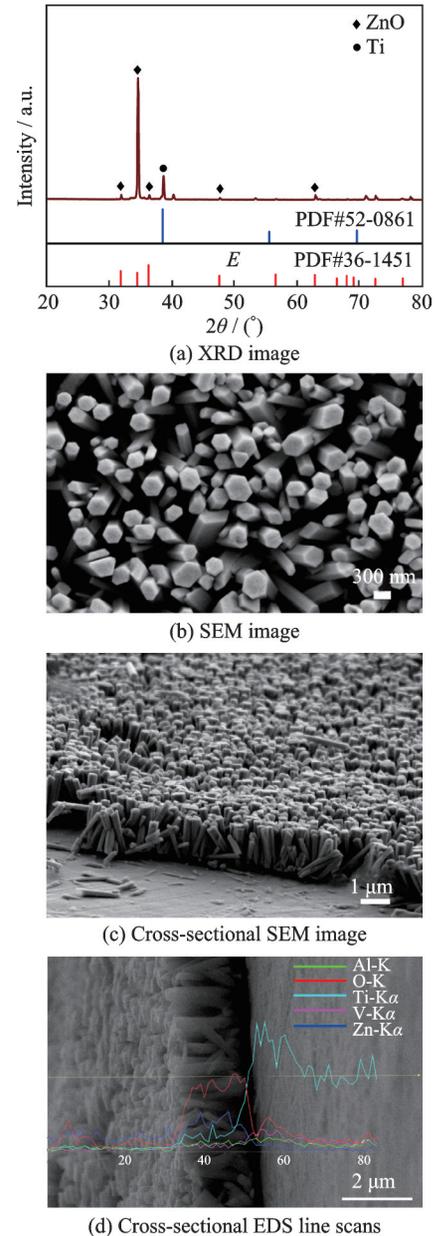


图 1 纳米棒阵列 ZnO 的 XRD、SEM 图像及横截面 EDS 线扫描图

Fig.1 XRD image, SEM images, and cross-sectional EDS line scans of ZnO nanorod arrays

2.2 TC4/ZnO 仿生矿化后的表征分析

2.2.1 SEM 及 EDS 结果分析

通过扫描电镜对仿生矿化后的各组样品表面微观形貌进行观测并进行 EDS 能谱分析其钙磷元素相对含量及其比值,结果如图 2 所示。从图中看出,4 组样品表面的 CaP 沉积均呈现出明显的微球状和片状结构,并在片状结构表面也沉积了一层纳米球形颗粒,其直径为纳米级,这与羟基磷灰石(HA)成核初期阶段的典型特征相符。

观察结果表明,与 Ref 组相比,施加压电或光催化作用的样品组(Piezo+UV、Piezo、UV 组)表面形成了更加均匀和致密的 CaP 沉积层。这种沉

积层几乎完全掩盖了底层的纳米棒阵列 ZnO, 表明了压电和光催化效应在促进 SBF 中 CaP 沉积方面的重要作用。进一步对比发现, 压电-光催化处理组 (Piezo+UV 组) 的 CaP 沉积厚度显著高于单独压电处理组 (Piezo 组) 和单独光催化处理组 (UV 组), 这表明压电与光催化的协同作用在促进 CaP 沉积方面具有更显著的诱导效应。同时, 值得注意的是, 包含光催化处理的组 (Piezo+UV 组和 UV 组) 的 CaP 沉积层都出现了些许裂纹。这一现象可能与光催化过程中产生的光生电子和空穴的迁移相关, 这些粒子的迁移可能导致羟基自由基的产生, 进而促进 CaP 的沉积。与此同时, 可能伴随活性氧的产生, 这些活性氧在释放过程中可能对沉积产生应力作用, 从而诱发了裂纹的形成。也同时考虑纳米棒阵列之间的缝隙可能影响磷酸钙的均匀

沉积, 导致局部应力集中, 或实验中 CaP 沉积后从水溶液中取出, 有一些水分存在于 CaP 沉积物之间, 在干燥过程中水分蒸发进而引发裂纹。通过表面 EDS 分析可以看出, Ref 组样品表面的 P、Ca 含量最低, 其 $Ca/P \approx 1.44$ 。UV 组样品表面的 P、Ca 含量高于 Ref 组而少于 Piezo+UV、Piezo 组, 说明在相同条件下, 压电效应对 TC4/ZnO 在 SBF 中沉积 CaP 效果优于光催化效应, 同时 Piezo+UV 组样品的 Ca、P 元素相对含量最高, 其 $Ca/P \approx 1.58$, 但仍然未到羟基磷灰石的 1.67 钙磷比, 结合之前的 SEM 图像可以分析得出, 由于在 SBF 中沉积时间较短, 大部分 CaP 未彻底转化为羟基磷灰石, 处于形核长大的阶段, 同时存在大量其他较低钙磷比的钙磷盐相沉积, 如磷酸氢钙 (DCP) 和磷酸三钙 (TCP) 等降低了钙磷比。

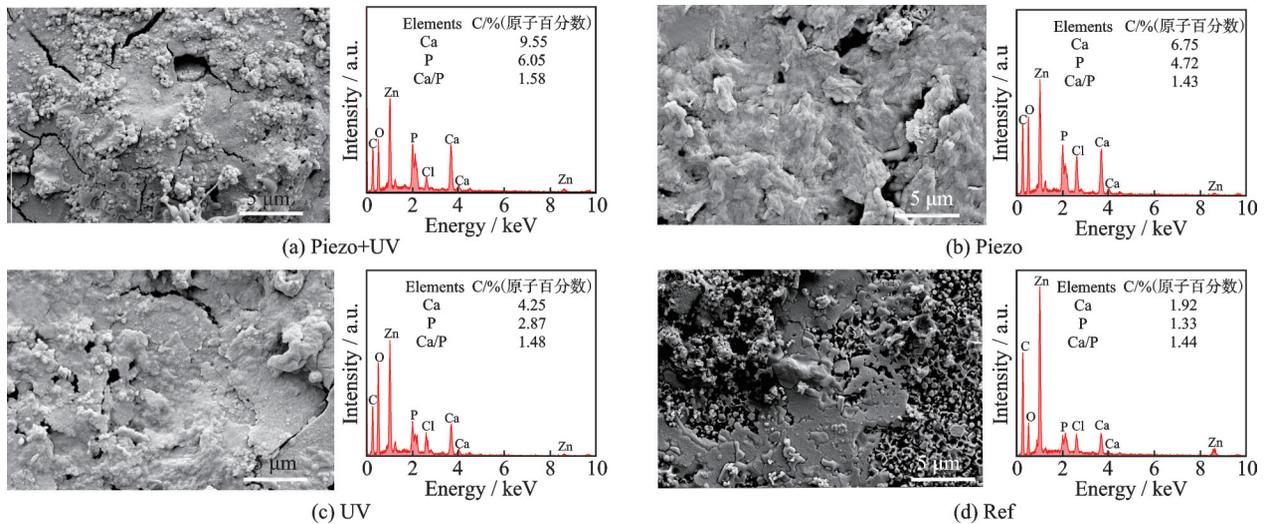


图 2 TC4/ZnO 仿生矿化后 4 组样品的 SEM 图像及 EDS 图谱

Fig.2 SEM images and EDS spectra of four groups of TC4/ZnO samples after biomimetic mineralization

2.2.2 XRD 结果分析

图 3 呈现了 4 组样品沉积层表面的 GIXRD (Grazing incidence X-ray diffraction) 图谱。从这些图谱中可以观察到, 在 SBF 中经过仿生矿化处理后, 样品表面出现了多个钙磷 (CaP) 化合物的特征峰。除了检测到 ZnO 的存在外, 还同时检测到了 HA、DCP 和 TCP 的峰。在一些位置, 这些峰出现了叠加现象。

通过与标准衍射卡 PDF#03-0747 进行对比, 可在 $2\theta = 32.053^\circ$ 、 32.902° 、 45.305° 、 53.21° 、 63.202° 的位置检测到 HA 的特征峰。HA 作为钙磷化合物中最常见的一种, 其晶体形态可以根据合成条件的不同而形成片状或针状结构。多项研究表明, HA 植入人体后能够选择性地吸附含有高羟基和磷酸基团的蛋白质, 以及富含丝氨酸和酸性氨基酸的蛋白质, 具有显著的骨诱导作用, 并表现出良好的生

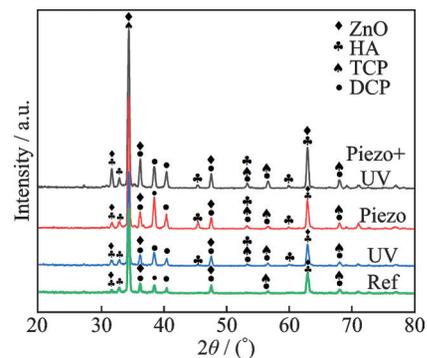


图 3 4 组 TC4/ZnO 仿生矿化后的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of four groups of TC4/ZnO samples after biomimetic mineralization

物相容性^[14-15]。

与标准衍射卡 PDF#03-0690 进行对比, 可在 $2\theta = 34.466^\circ$ 、 53.21° 、 56.402° 、 67.859° 的位置检测到 TCP 的特征峰。TCP 的形成表明, SBF 配方中

的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 HPO_4^{2-} 发生了离解, 生成了 PO_4^{3-} 。根据相关文献^[16], $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 在常温下的溶解度仅为 0.002 5 g/100 mL, 比 CaHPO_4 的溶解度要小。TCP 以两种同素异形体的形式存在, 其中 β -TCP 是低温多晶型物, 在 1 125 °C 高温时会转变为 α -TCP^[16]。尽管两者化学组成相同, 但它们的溶解度和晶体结构有所不同。密度泛函理论研究表明, β -TCP 具有骨传导和骨诱导的特性, 这是因为其相对于 HA 的界面能较低, 在人体内环境中能够诱导 HA 的沉积, 同时 β -TCP 具有良好的生物降解性, 主要成分为钙和磷, 化学成分和晶体结构与骨基质无机成分相似, 作为植骨材料具有缓慢释放出钙和磷酸离子的特点, 在体内可逐步代谢吸收, 减少因长期存留在体内产生的不良影响^[17]。

与标准衍射卡 PDF#02-1351 进行对比, 可在 $2\theta=36.19^\circ$ 、 38.438° 、 40.415° 、 47.568° 、 53.21° 、 56.402° 、 67.859° 的位置检测到 DCP 的特征峰。文献表明^[17], DCP 几乎不溶于水, 在 25 °C 时的溶解度仅为 0.02 g/100 mL, 它是钙磷化合物中合成最为容易的一种, 具有生物相容性、生物降解性和骨传导性, 在人体环境中能够转化为 HA^[18]。

结合之前的 EDS 能谱分析中检测到的 C 元素, 通过与标准衍射卡 PDF#04-0697 进行对比, 可在 $2\theta=31.703^\circ$ 、 33.026° 的位置发现碳酸盐磷灰石 ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3\text{OH})_2$) 的特征峰, 这表明 CO_3^{2-} 也参与了沉淀反应。

对比各组样品的衍射峰可以发现, Piezo+UV 组样品关于几种常见钙磷化合物的衍射峰明显高于其他 3 组, 并且 HA 的衍射峰数量比 Ref 组和 UV 组更多。这表明压电-光催化的协同作用不仅有利于钙磷化合物的沉积, 而且对 HA 的形核和生长也有明显的促进作用。同时, Piezo 组样品的钙磷化合物衍射峰高度也明显高于 Ref 组和 UV 组, 这表明在 ZnO 的压电作用下, 其表面集聚的负电荷对钙磷化合物的沉积具有明显的诱导作用。

2.2.3 XPS 结果分析

通过 X 射线光电子能谱(XPS)技术, 对 4 组样品的沉积层进行了全面的分析, 其结果如图 4 所示。图 4(a) 揭示了沉积层的主要元素组成, 包括氧(O)、碳(C)、钙(Ca)、磷(P)、锌(Zn)、氯(Cl)和钠(Na)。

在全谱图中, 除了预期的 O、C、Ca、P 和 Zn 元素外, 还观察到 Cl(来自 SBF) 和 Na 的特征峰。Na 元素的出现可能是由于局部离子浓度升高, 导致部分钠盐形核壁垒被突破, 从而在沉积层中产生少量局部沉淀。C 元素可能代表沉积物中存在碳酸磷灰石, 研究表明^[19-20], SBF 中的 CO_3^{2-} 可在磷灰石晶格

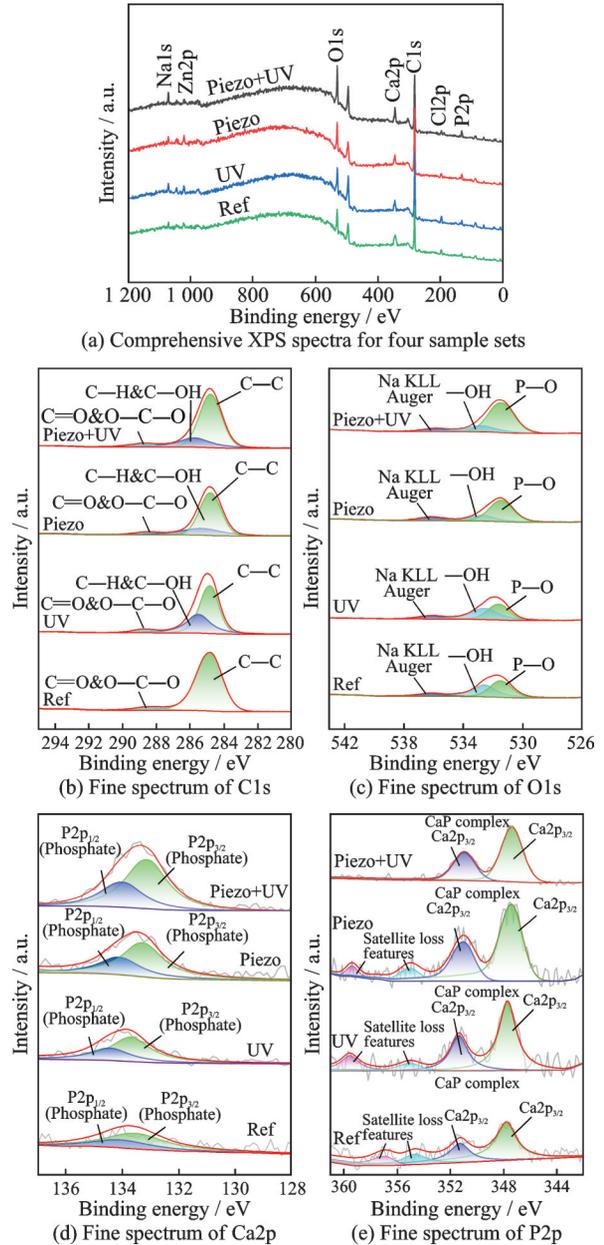


图 4 TC4/ZnO 沉积后的 XPS 图谱

Fig.4 XPS spectrum of deposition layer after TC4/ZnO immersion

的两个不同位置取代 OH^- , 生成 A 型碳酸化磷灰石 (SCHA), 其化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3)_{0.5}\text{OH}$, 或高碳羟基磷灰石 (HCHA), 化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{CO}_3$ 。此外, CO_3^{2-} 可在磷灰石取代 PO_4^{3-} 生成 B 型微碳羟基磷灰石, 化学式为 $\text{Ca}_{10}(\text{HPO}_4)_{0.5}(\text{CO}_3)_{0.5}(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ 。

C 1s 高分辨率分谱(图 4(b)), 在约 284.8 eV 处的峰被归因于 C—C 键合的碳, 作为能量校准的参考。此外, 在稍高的结合能处, 大约 286.2 eV 处观察到的峰表明存在 C—H 或 C—OH 功能团, 可能为水分子在磷灰石表面吸附, 形成氢键合的 C—OH 结构。进一步向高结合能方向移动, 到大约 288.6 eV 处, 对应于 C=O 或 O—C—O 基团, 可

能源自碳酸磷灰石中的碳酸根,其替代磷酸根基团中的氧原子,形成类似于 $P-O-C=O$ 结构,或是插入磷灰石结构中的钙离子层之间,形成类似于 $Ca-O-C=O$ 结构。对比可以看出,4组样品都有微弱的 $C=O$ 和 $O-C-O$,说明沉积物中含有微量的碳酸磷灰石。

O1s高分辨率分谱(图4(c))显示了两类峰型。位于529~530 eV的峰对应于晶格氧,代表了沉积层中稳定的氧原子,与磷酸钙化合物中的 $P-O$ 离子键形成相关。在531~533 eV的峰代表氧空位,这些缺陷在催化和电化学过程中可能扮演重要角色。同时,这个区域的峰也可能与羟基离子有关,它们与金属离子的结合较弱,需要更多能量移除氧原子的电子。此外,大约在536 eV处观察到的钠俄歇峰(Na KLL)证实了样品中钠元素的存在。对比4组样品,可以发现Piezo+UV组在529~530 eV的峰强度明显高于其余3组,可以推断Piezo+UV组样品含有更多的磷酸根基团,也证实其磷灰石含量高于其余3组。

Ca2p峰的反褶积(图4(d))结果显示,结合能约为350.6 eV的2p_{1/2}自旋分裂轨道和347.1 eV的2p_{3/2}自旋分裂轨道,表明Ca在磷酸钙涂层中以 Ca^{2+} 的化学态存在。对于部分样品,还观察到了较弱的卫星能量损失特征峰,这可能反映了 Ca^{2+} 的局部环境变化。通过对比峰强度可以看出,从Piezo+UV组到Piezo组再至UV组以及Ref组, Ca2p峰强度呈下降趋势,由此可再次说明压电-光催化协同作用对钙沉积的促进效果高于单一压电或光催化作用。

P2p峰(图4(e))显示了紧邻的自旋轨道谱($\Delta=0.87$ eV),表明磷酸盐的存在。观察到的不对称包峰可能是由于不同磷酸钙相的叠加,结合能位置约为133.4 eV。除Ref组以外,其余3组的P2p峰强度均呈现较高水平,也证明了压电和光催化作用对磷酸根基团的促进作用。

通过与国家标准与技术研究院(NIST)XPS数据库的对比,分析结果证实了沉积物主要为磷酸钙盐,包括羟基磷灰石、磷酸三钙、磷酸氢钙等,以及可能的碳酸磷灰石相。这些发现与EDS能谱分析和GIXRD物相分析结果相吻合。

2.2.4 傅里叶红外光谱结果分析

为进一步确定沉积物中的官能团,对4组样品进行傅里叶变换红外光谱检测(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)检测。

图5所示为TC4/ZnO涂层4组样品经过SBF浸泡沉积后的FT-IR光谱。在该光谱中,Piezo+UV组在3 283 cm^{-1} 处是O—H的伸缩振动吸收

峰,可能归因于羟基磷灰石和样品中吸附的水分子^[21]; 2 916 cm^{-1} 和2 842 cm^{-1} 处C—H的伸缩振动吸收峰,可能是来自SBF浸泡后的乳酸; 1 591 cm^{-1} 处是O—H的弯曲振动吸收峰; 1 428 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的伸缩振动吸收峰,代表样品中沉积生成了少量的碳酸磷灰石; 1 267 cm^{-1} 处是 PO_4^{3-} 的伸缩振动吸收峰, 1 117 cm^{-1} 处是 PO_4^{3-} 的反对称伸缩振动吸收峰; 837 cm^{-1} 处是 CO_3^{2-} 的弯曲振动吸收峰; 570 cm^{-1} 附近的峰是 PO_4^{3-} 的弯曲振动吸收峰,这是由于样品中存在的多种磷酸钙盐相互影响,导致此处出现多个小峰,从中也可再次印证前面的分析结论。对比图中4组数据可以看出, Piezo+UV组在3 283 cm^{-1} 处的O—H的伸缩振动吸收峰、1 591 cm^{-1} 处的O—H的弯曲振动吸收峰、1 428 cm^{-1} 处的 CO_3^{2-} 的伸缩振动吸收峰,以及570 cm^{-1} 位置的 PO_4^{3-} 的弯曲振动吸收峰强度均强于其余3组,也足以证明在压电-光催化作用下CaP的沉积优于单一的压电或光催化对CaP沉积的促进作用。

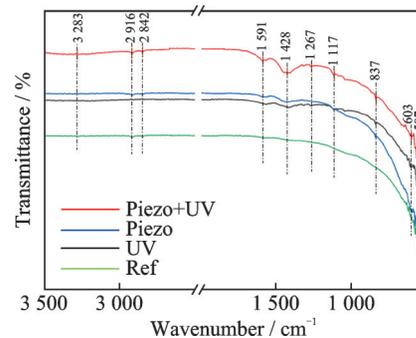


图5 TC4/ZnO经过SBF浸泡后的FT-IR光谱

Fig.5 FT-IR spectra of TC4/ZnO after immersion in SBF

2.2.5 压电-光催化对促进CaP沉积的机理分析

压电-光催化作用的协同影响主要是源于压电效应产生的极化电场与光催化过程中产生的光生电子和空穴的共同作用。纳米棒阵列ZnO由于其形貌均匀性和方向一致性的优势,使其产生压电效应时具有更高的压电势,其机理如图6所示。在紫外光作用下,ZnO的价带(VB)电子被激发至导带

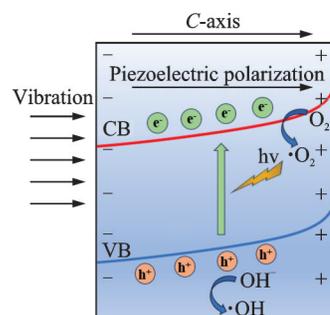


图6 压电-光催化机理

Fig.6 Piezoelectric-photocatalysis mechanism

(CB),形成电子-空穴对。当 ZnO 纳米棒阵列受到外加力的作用时,其内部产生的压电场对电子和空穴的分离与迁移产生直接驱动力,有效抑制了它们的复合,从而提高了光催化效率^[8]。

同时,压电效应增强了 ZnO 表面的电活性,改变了其电荷状态,进而影响了表面的亲疏水性^[22]和离子吸附行为。这一变化为 Ca^{2+} 和 PO_4^{3-} 在 ZnO 表面的富集创造了条件,促进了 CaP 前驱体的形成和结晶,形成局部过饱和状态^[20]。

3 结 论

通过在 TC4 薄片表面制备纳米棒阵列 ZnO 涂层,并将其浸泡于模拟体液中仿生矿化实验,本文深入探讨了 ZnO 的压电-光催化效应对 CaP 沉积的影响机制及其规律。微观结构表征结果表明,相较于单一振动或紫外光照射处理的样品,在振动与紫外光照协同作用下的样品表面观察到更多的 CaP 沉积。这一现象揭示了 ZnO 的压电-光催化效应之间存在相互促进的作用,且此协同效应明显优于单独的压电或光催化效应。

进一步分析发现,即使是单独的振动处理或紫外光照射处理的样品,其 CaP 沉积量也显著高于未经任何处理的空白组,从而证实了 ZnO 的压电效应和光催化效应均可显著促进 CaP 的形成。此外,本文还探讨了 ZnO 纳米棒的特定表面特性以及其在不同实验条件下的反应动力学,为理解压电和光催化协同效应提供了更深入的视角。

综上所述,TC4/ZnO 纳米复合材料在压电和光催化协同作用下显著促进了 CaP 的沉积,其效果不仅改善了材料表面的生物活性,也为涂层技术和生物医用材料的开发提供了有力的实验依据。未来的研究将进一步优化 ZnO 的纳米结构,探索其在其他生物医用领域的潜在应用,以期开发出性能更优异的生物活性材料。

参考文献:

- [1] LIU Y, RUI Z, CHENG W, et al. Characterization and evaluation of a femtosecond laser-induced osseointegration and an anti-inflammatory structure generated on a titanium alloy[J]. *Regenerative Biomaterials*, 2021, 8(2): rbab006.
- [2] SIDHU S S, SINGH H, GEPREEL M A. A review on alloy design, biological response, and strengthening of β -titanium alloys as biomaterials[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2021, 121: 111661.
- [3] LIANG J H, SONG R, HUANG Q L, et al. Electrochemical construction of a bio-inspired micro/nano-textured structure with cell-sized microhole arrays on biomedical titanium to enhance bioactivity[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 174: 1149-1159.
- [4] 王运锋,何蕾,郭薇.医用钛合金的研究及应用现状[J].*钛工业进展*, 2015, 32(1): 1-6.
WANG Yunfeng, HE Lei, GUO Wei. Research and application of medical titanium alloy[J]. *Titanium Industry Progress*, 2015, 32(1): 1-6.
- [5] 张华林,王凯戎,马海绒.仿生矿化 PLGA/MWNTs/HA 引导组织再生膜的细胞相容性研究[J].*哈尔滨医药*, 2017, 37(5): 401-403.
ZHANG Hualin, WANG Kairong, MA Hairong, et al. Study on cell compatibility of biomaterialized PLGA/MWNTs/HA guided tissue regeneration membrane[J]. *Harbin Medical Journal*, 2017, 37(5): 401-403.
- [6] YOUN Y H, LEE S J, CHOI G R, et al. Simple and facile preparation of recombinant human bone morphogenetic protein-2 immobilized titanium implant via initiated chemical vapor deposition technique to promote osteogenesis for bone tissue engineering application[J]. *Materials Science and Engineering: C*, 2019, 100: 949-958.
- [7] GOODMAN S B, YAO Z Y, KEENEY M, et al. The future of biologic coatings for orthopaedic implants[J]. *Biomaterials*, 2013, 34(13): 3174-3183.
- [8] XUE X Y, ZANG W L, DENG P, et al. Piezopotential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires[J]. *Nano Energy*, 2015, 13: 414-422.
- [9] SUN Z H, XIA R, SUN L, et al. TiO_2 nanotubes functionalized with recombinant human bone morphogenetic protein-2 enhance biological activity in vitro[J]. *Zhonghua Kou Qiang Yi Xue Za Zhi*, 2015, 50(8): 478-482.
- [10] AGHOLME F, MACIAS B, HAMANG M, et al. Efficacy of a sclerostin antibody compared to a low dose of PTH on metaphyseal bone healing[J]. *Journal of Orthopaedic Research*, 2014, 32(3): 471-476.
- [11] 金旭丹,杨晓康,魏芬绒,等.医用钛及钛合金表面改性材料与技术研究进展[J].*世界有色金属*, 2018(7): 265-266, 268.
JIN Xudan, YANG Xiaokang, WEI Fenrong, et al. Research progress of surface modification materials and technology for medical titanium and titanium alloys[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018(7): 265-266, 268.
- [12] NING X E, HAO A Z, CAO Y L, et al. Effective promoting piezocatalytic property of zinc oxide for degradation of organic pollutants and insight into piezocatalytic mechanism[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 577: 290-299.

- [13] 李宏宇. 水热法制备形貌可控的氧化锌纳米结构阵列的研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2011.
LI Hongyu. Study on the hydrothermal synthesis of morphology-controllable zinc oxide nanostructure arrays[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2011.
- [14] 白春华, 侯欢健, 杨小宁, 等. 钕掺杂羟基磷灰石的荧光及其生物矿化性能[J]. 无机化学学报, 2022, 38(11): 2154-2164.
BAI Chunhua, HOU Huanjian, YANG Xiaoning, et al. Fluorescence and biomineralization ability of erbium-doped hydroxyapatite[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2022, 38(11): 2154-2164.
- [15] 王雪峰, 牛小连, 秦苗, 等. 羟基磷灰石微球的制备及生物医学应用[J]. 功能材料, 2022, 53(3): 3039-3047.
WANG Xuefeng, NIU Xiaolian, QIN Miao, et al. Preparation and biomedical application of hydroxyapatite microspheres[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(3): 3039-3047.
- [16] 伞宏瞻. Ti-6Al-4V 合金表面钙磷复合涂层的构建与矿化行为[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.
SAN Hongshan. Construction and mineralization behavior of Ca-P composite coating on Ti-6Al-4V alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [17] IJIMA M, ONUMA K. Particle-size-dependent octacalcium phosphate overgrowth on β -tricalcium phosphate substrate in calcium phosphate solution[J]. Ceramics International, 2018, 44(2): 2146-2157.
- [18] 刘冰, 肖桂勇, 吕宇鹏. 纯钛表面磷酸氢钙-羟基磷灰石膜层的化学转化及成骨细胞反应[J]. 复合材料学报, 2017, 34(11): 2516-2522.
LIU Bing, XIAO Guiyong, LV Yupeng. Preparation and cytocompatibility of brushite-hydroxyapatite coating on Ti by chemical conversion[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2017, 34(11): 2516-2522.
- [19] 蔡银, 李平, 朱沛志. 在模拟体液中沉淀法制备碳酸根羟基磷灰石[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 50-55.
CAI Yin, LI Ping, ZHU Peizhi. Synthesis of carbonated hydroxyapatite in simulated body fluid SBF by precipitation method[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2016, 44(1): 50-55.
- [20] 魏大庆. Ti₆Al₄V 表面微弧氧化生物涂层结构修饰与磷灰石形成动力学[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
WEI Daqing. Structure modification and apatite formation kinetics of micro-arc oxidation biological coating on Ti₆Al₄V surface[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [21] MÜLLER L, MÜLLER F A. Preparation of SBF with different HCO₃⁻ content and its influence on the composition of biomimetic apatites[J]. Acta Biomaterialia, 2006, 2(2): 181-189.
- [22] FENG X J, FENG L, JIN M H, et al. Reversible super-hydrophobicity to super-hydrophilicity transition of aligned ZnO nanorod films[J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(1): 62-63.

(编辑: 胥橙庭)