

钛合金表面 GO/纳米 ZnO 复合涂层的制备及性能

胡勇^{1,2}, 胡永洪^{1,2}, 李申申^{1,2}, 张会莹^{1,2}, 褚成^{1,2}, 王力华^{1,2}

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 为了有效解决生物医用钛合金长期植入人体后, 易发生细菌感染和面临有害金属离子释放的问题, 采用水热反应和涂覆方法, 分别在聚多巴胺(PDA)预处理的 Ti6Al4V 合金表面制备了氧化石墨烯涂层(GP/T)和氧化石墨烯/纳米氧化锌复合涂层(GZP/T)。系统分析了 2 种涂层的物相结构、微观形貌及其在林格氏液中的耐腐蚀性能和大肠杆菌环境中的抗菌性能。结果表明: 聚多巴胺发挥“双面胶”桥接作用, 有效增强了涂层与基底间的化学键合; GP/T 涂层抗菌率随着 GO 浓度增大而增大; GZP/T 纳米复合涂层相较 Ti6Al4V 基材具有优异的耐蚀性, 该复合涂层中 ZnO 起主要抗菌作用。

关键词: Ti6Al4V; 氧化石墨烯(GO); 纳米氧化锌; 腐蚀性能; 抗菌活性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)08-2915-08

随着疾病或意外伤害等导致的硬组织损伤日益增多, 钛合金作为人工骨替代物, 由于具有优异的生物相容性、良好的机械性能, 在植入医学领域引起了极大的关注^[1]。增材制造技术的发展使得多孔钛合金加工成为可能, 该技术也有效解决了钛合金植入体存在的“应力屏蔽”问题^[2]。然而, 钛合金作为永久硬组织植入物, 在考虑其力学性能的同时还必须兼顾抗菌^[3]、耐腐蚀^[4]和促骨细胞生长等综合性能。表面涂层改性设计在优化钛合金的使用性能方面发挥着重要的作用^[5]。

当前, 研究人员通过将抗生素引入到钛合金表面以达到杀菌效果, 但抗生素的作用时间有限, 且易造成抗药性^[6]。氧化石墨烯(GO)和 ZnO 与抗生素相比属于一种新型的抗菌剂^[7]。学者^[8]研究表明, 氧化锌纳米涂层在镍钛合金表面具有良好的抗菌和耐摩擦性能。Azam 等^[9]认为, 氧化锌对革兰氏阳性和阴性 2 种细菌均表现出较强的抗菌活性, 且其抗菌活性随着纳米氧化锌尺寸的下降而提高。Nanda 等^[10]研究发现, GO 可以通过诱导大肠杆菌和粪肠球菌的细胞膜降解而导致细菌死亡。Wang 等^[11]指出, GO/ZnO 复合材料具有高效的抗菌率, 低浓度的 ZnO 和 GO 无明显细胞毒性。与此同时, GO 对 Zn²⁺离子溶出速率具有调控作用, 是一种理想的长期抗菌材料。然而, 在充分发挥 GO/ZnO 复合材料综合性能的同时, 如何进一步提高其与基底间牢固的化学结合是涂层设计

与表面改性领域的研究热点。受到自然界中海洋贻贝粘附现象的启发, 多巴胺因其结构中含有邻苯二酚基团又含有赖氨酸的氨基官能团, 被认为是仿生粘附剂的最佳替代材料^[12]。多巴胺能够在水溶液中发生氧化-交联反应, 以形成聚多巴胺薄膜在材料表面牢固附着^[13]。Cheng 等^[14]以 PDA 作为簇状 ZnO 纳米粒子的锚定剂, 通过无晶种介入的水热法在 PET 薄膜上制备了具有出色抗菌性的纳米 ZnO 涂层。

为此本实验采用水热合成和涂覆技术分别在 PDA 预处理的 Ti6Al4V 合金表面制备不同浓度的氧化石墨烯涂层(GP/T)和氧化石墨烯/纳米氧化锌复合涂层(GZP/T), 系统分析 2 种涂层的物相结构、微观形貌、及其在林格氏液中的耐腐蚀性能和大肠杆菌环境中的抗菌性能, 研究工作将为制备兼具耐腐蚀、抗菌功能的 Ti6Al4V 合金表面涂层提供理论和技术支持。

1 实验

1.1 实验原料

实验用 Ti6Al4V 合金(15 mm×15 mm×2 mm)购自中国东莞市冠跃金属材料(使用 SiC 砂纸(400#~3000#)对基材打磨后依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中超声清洗 15 min 并经 60 °C 干燥后待用)。以购自中国莱西市碳源商贸部 45 μm 石墨粉(99.95%)为原料, 使用高锰酸钾(KMnO₄), 浓硫

收稿日期: 2021-08-05

基金项目: 甘肃省科技计划(17ZD2GC011); 兰州理工大学红柳一流学科建设基金(CGZH001)

作者简介: 胡勇, 男, 1977 年生, 博士, 副教授, 兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050, E-mail: luthuyong@163.com

酸 (H₂SO₄) 和过氧化氢 (H₂O₂) 制备 GO 粉体。盐酸多巴胺 (DA-HCl) 和三羟基氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl) 分别为制备 PDA 的原材料和缓冲液, 氢氧化钠和盐酸调节 pH 值。以硝酸锌 (Zn(NO₃)₂·6H₂O) 和六次甲基四胺 (C₆H₁₂N₄) 为原料制备纳米 ZnO 涂层。实验中使用的所有药品均为商用市售分析纯试剂, 无需进一步纯化。

1.2 GP/T 涂层和 GZP/T 纳米复合涂层的制备

首先使用 PDA 对基材进行预处理 (图 1 所示)。在室温 (25 °C) 下, 使用分析天平称取 0.0788 g 三羟基氨基甲烷盐酸盐 (Tris-HCl) 搅拌溶解于约 30 mL 的去离子水中, 定容至 50 mL, 制成 10 mmol/L Tris 缓冲液。然后在上述缓冲液中加入 0.1000 g DA-HCl (多巴胺盐酸盐), 搅拌成 2 mg/mL 的多巴胺溶液, 用 1 mol/L NaOH 溶液调制, 得到满足多巴胺自聚合反应的碱性环境 (pH=8.5)。把前述待用的 Ti6Al4V 试样置于上述溶液中, 聚合反应 24 h 后用去离子水冲洗, 在 60 °C 干燥后记为 PDA/T 试样。

1.2.1 GP/T 涂层的制备

采用改进的 Hummers 方法^[15]制备 GO 粉体, 将 GO 粉体加入去离子水中超声分散 1.5 h, 然后用离心机对其进行 15 min 的离心操作, 分别制备 0.10、0.25、0.50 mg/mL 浓度的 GO 悬浮液。将上述浓度的 GO 悬浮液经过移液枪分别滴加到涂覆有 PDA 涂层的钛合金基材表面, 之后置于真空干燥箱中, 在 37 °C、25 kPa 环境下干燥 6 h, 获得 GP/T 涂层, 依次记作 0.10-GP/T、0.25-GP/T 和 0.50-GP/T 试样。

1.2.2 GZP/T 纳米复合涂层的制备

在 PDA 预处理过的基材上 (PDA/T), 通过水热反应^[16]制备纳米 ZnO 涂层 (ZP/T)。之后经过移液枪在 ZP/T 试样表面滴加不同浓度的 (0.10、0.25、0.50 mg/mL) GO 悬浮液, 并在 37 °C、25 kPa 条件下真空干燥 6 h, 获得 GZP/T 纳米复合涂层, 分别记

作 0.10-GZP/T、0.25-GZP/T、0.50-GZP/T 试样。涂层制备示意如图 2 所示。

1.3 涂层形貌、结构及官能团表征

X 射线衍射仪 (XRD, D8ADVANCE) 用于分析涂层的物相组成, 靶材为 Cu Kα (λ=0.154 18 nm), 2θ 范围 5°~80°。傅里叶变换红外光谱 (FTIR, 赛默飞 IS5) 测定涂层含有的官能团, 波数范围 4000~400 cm⁻¹。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Xflash 6|30) 观察涂层的表面形貌。

1.4 涂层耐腐蚀性能测试

利用电化学工作站 (CHI660E) 在装有林格氏液 (在 37 °C, pH=7.4±0.02 的 1 L 去离子水中加入 9.00 g NaCl, 0.43 g KCl, 0.20 g NaHCO₃, 0.24 g CaCl₂) 的石英电解池系统中测试各涂层试样的耐腐蚀性能。使用 Potentiostat/Galvanostat Autolab (型号 PGSTAT302N) 以饱和甘汞电极和金属铂电极分别作测试的参比与辅助电极, 以 1 mV/s 的恒定扫描速率测试极化曲线。测试样品侧面及背面用环氧树脂密封, 待测试样有效面积约为 1.78 cm², 所有测试结果均归一化到 1 cm² 进行计算。为确保数据的可靠性, 所有测试重复 3 次取均值, 并在屏蔽箱中进行以降低磁场干扰。

1.5 涂层抗菌性能测试

涂层抗菌性实验主要以 E.coli 菌株 (大肠杆菌) 为实验株, 鉴于报道已经证实 PDA 层对 E.coli 菌株不具有抗菌性, 而 GO 对金黄色葡萄球菌具有杀菌作用^[17], 因此以 PDA/T 做对照组, 采用贴膜法^[18] (GB/T21510-2008) 检验 GP/T 涂层和 GZP/T 纳米复合涂层的抗菌性能, 抗菌实验在甘肃省科学院完成。实验所需部分试剂如表 1 所示。抗菌率 η 通过公式 (1) 进行计算:

$$\eta = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (1)$$

式中: A、B 分别为对照组和实验组的活细菌平均菌落数。

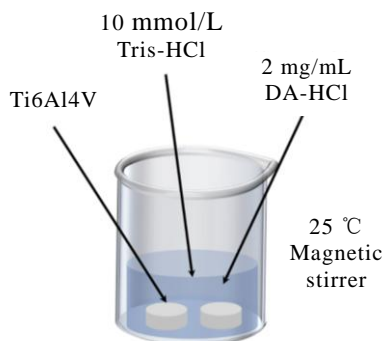


图 1 Ti6Al4V 合金表面合成聚多巴胺示意图

Fig.1 Polydopamine synthesis on Ti6Al4V alloy surface

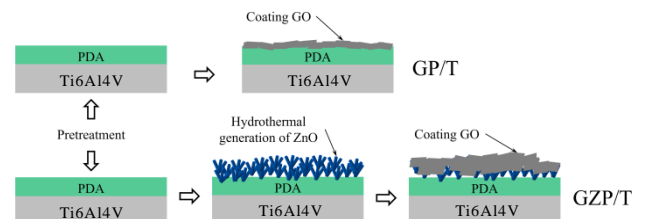


图 2 涂层制备示意图

Fig.2 Diagram of coating preparation

表 1 抗菌实验用试剂

Table 1 Reagents for antibacterial experiments

Reagent	Purity	Manufacturer
Peptone	BR	Zhiyuan Chemical
Beef cream	BR	Meryer
C ₁₂ H ₁₈ O ₉	BR	Zhiyuan Chemical
Na ₂ HPO ₄	AR, ≥99%	Sinopharm Chemical
KH ₂ PO ₄	AR, ≥98.0%	Sinopharm Chemical
Tween-80	CP	Sinopharm Chemical
Distilled water	Resistivity ≥5 MΩ·cm	South China Hi Tech

2 结果与讨论

2.1 GP/T 涂层与 GZP/T 纳米复合涂层的结构与形貌

2.1.1 GP/T 涂层结构与形貌

GP/T 涂层结构和主要官能团分别用 XRD 和 FTIR 进行表征。图 3 为各试样的 XRD 图谱, 从中可以看出, PDA 预处理后的试样 (图 3 中 b) 衍射峰强较裸基材 (图 3 中 a) 峰强整体降低, 其主要原因是 PDA 在基材表面形成了非晶态结构, 导致 Ti6Al4V 特征峰强减弱。同时, 没有除特征峰以外的其他峰出现, 这说明 PDA 层均匀致密分布在基材表面。涂覆不同浓度 (mg/mol) GO 的 0.10-GP/T 试样 (图 3 中 d)、0.25-GP/T 试样 (图 3 中 e) 和 0.50-GP/T 试样 (图 3 中 f) 相比于 PDA/T 试样, 在低衍射角 10.1° 附近出现新的特征峰, 对应于 GO (图 3 中 c) 的 (001) 晶面, 表明成功制备出 GP/T 涂层。

图 4 为各试样的 FTIR 谱图。从中可以看出, PDA/T 试样在 1504、1613、3356 cm⁻¹ 处的峰分别对应 PDA 酰胺基团中 N-H 剪切振动峰、N-H 弯曲振动峰、O-H 的伸缩振动峰, 证明成功制备出 PDA 涂

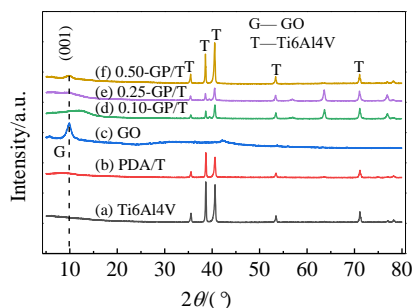


图 3 Ti6Al4V、PDA/T、GO、0.10-GP/T、0.25-GP/T 和 0.50-GP/T 试样的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of Ti6Al4V, PDA/T, GO, 0.10-GP/T, 0.25-GP/T and 0.50-GP/T samples

层。同时, GP/T 试样谱图较 PDA/T 在 1106, 1415, 1623 和 1745 cm⁻¹ 处出现新峰, 分别对应 C-O (烷氧基), C-O (环氧基), C=C 和 C=O 官能团的伸缩振动峰, 说明成功制备出具有富含氧官能团的 GP/T 涂层。

SEM 对试样的表面形貌表征如图 5 所示。从图 5a 中可以看出, 裸基材表面存在大量划痕等缺陷, 且凹凸不平较为粗糙。经过 PDA 对基材的预处理 (图 5b) 后, 表面划痕和沟槽明显变浅、缺陷减少, 整体变得平整光滑。表明在基材表面生成了一层致密的 PDA 膜。

图 6a 显示 0.10-GP/T 试样表面 GO 薄膜具有明显的褶皱结构, 褶皱现象归因于 GO 膜层的形成浓度的高低和膜层厚度的差异^[19]。从涂层透明度角度来看, GO 薄膜呈轻纱状半透明结构, 说明 GO 膜层厚度较薄; 0.50-GP/T 试样 (图 6c) 显示出较 0.10-GP/T 试样更显著的褶皱结构, 膜层颜色变深, 透明度下降, 表明此时 GO 膜层具有一定厚度。而

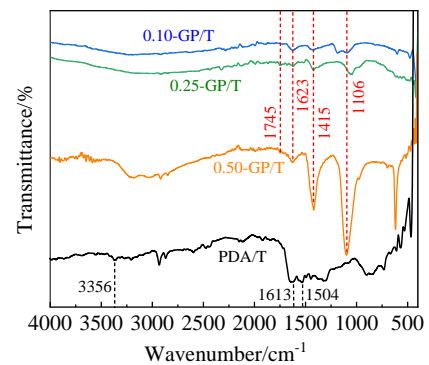


图 4 PDA/T、0.10-GP/T、0.25-GP/T 和 0.50-GP/T 试样的 FTIR 图谱

Fig.4 FTIR spectra of PDA/T, 0.10-GP/T, 0.25-GP/T and 0.50-GP/T samples

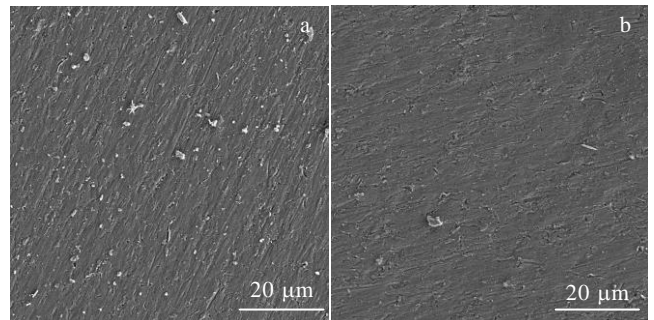


图 5 Ti6Al4V 试样和 PDA/T 试样的微观形貌

Fig.5 Morphologies of Ti6Al4V (a) and PDA/T (b) samples

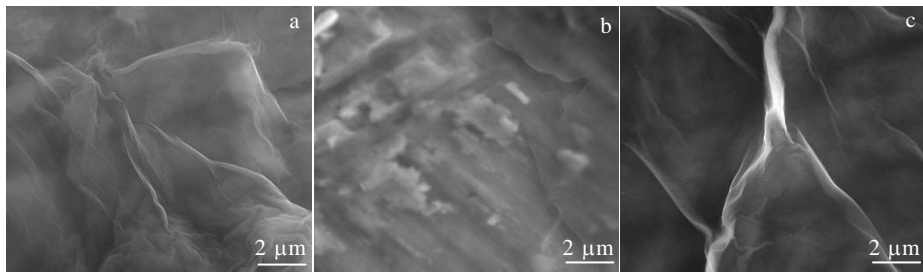


图 6 0.10-GP/T 试样、0.25-GP/T 试样、0.50-GP/T 试样的微观形貌

Fig.6 Morphologies of 0.10-GP/T (a), 0.25-GP/T (b), and 0.50-GP/T (c) samples

0.25-GP/T 试样 (图 6b) 则呈现出平滑的层状结构, 无明显褶皱情况, 与其余 2 种浓度 GO 涂层具有明显差异, 由此判断生成了均匀致密的 GP/T 涂层。

2.1.2 GZP/T 纳米复合涂层结构与形貌

GZP/T 纳米复合涂层结构和主要官能团表征结果如图 7、图 8 所示。通过水热反应在 PDA/T 试样上合成 ZP/T (ZnO/PDA) 纳米涂层。由图 7 可以看出, ZP/T 试样 (图 7 中 a) 特征 XRD 峰完全对应于标准 ZnO JCPDS 卡片 (No.36-1451) [20], 且无其他杂质相, 表明水热反应获得了生长良好的六方纤锌矿 ZnO 晶体。ZnO 涂层的成功制备以及多巴胺聚合形成 PDA 时产生的非晶结构使得 ZP/T 试样中基材衍射峰相较于 Ti6Al4V 基材 (图 7 中 e) 衍射峰整体相对降低。图 3 中 GO 膜层在 $2\theta=9.9^\circ$ 处出现衍射峰, 0.25-GZP/T 试样 (图 7 中 c) 和 0.50-GZP/T 试样 (图 7 中 d) 分别在 $2\theta=8.4^\circ$ 和 $2\theta=10.3^\circ$ 时出现特征峰, 表明成功制备了 GZP/T 纳米复合涂层。而 0.10-GZP/T 试样 (图 7 中 b) 在 $2\theta=10^\circ$ 附近没有检测到特征峰存在, 可能是 GO 浓度过低、片层较薄被其他峰掩盖导致的结果。

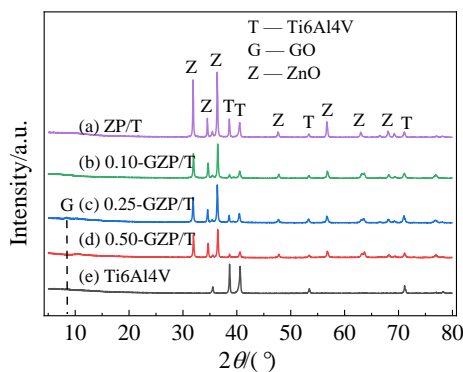


图 7 ZP/T、0.10-GZP/T、0.25-GZP/T、0.50-GZP/T、Ti6Al4V 试样的 XRD 图谱

Fig.7 XRD patterns of ZP/T, 0.10-GZP/T, 0.25-GZP/T, 0.50-GZP/T and Ti6Al4V samples

可以看出, 由图 8 的 PDA/T、ZP/T 和 GZP/T 试样的 FTIR 谱图可以看出, PDA/T 试样在 1289、1504、1613 和 3356 cm^{-1} 处的峰依次对应于 C-O 伸缩振动峰、N-H 剪切振动峰、N-H 弯曲振动以及 O-H 伸缩振动峰, 证明了 PDA 涂层的成功制备。同时 ZP/T 试样在 427 cm^{-1} 处出现属于 ZnO 中 Zn-O 振动吸收峰。GZP/T 试样相较于 ZP/T 试样, 在 1415、1635 和 1726 cm^{-1} 出现新峰, 表明 GZP/T 纳米复合涂层中含有丰富的官能团, 这将使得该涂层具有极好的生物相容性。

纳米复合涂层的表面微观形貌如图 9 所示。为了与 ZP/T 试样相比较, 在无 PDA 预处理的基材表面按照水热合成实验方法制备 ZnO 涂层 (图 9a Z/T 试样)。图 9a 显示基材表面由大量平铺 ZnO 棒分散堆积而成, 而经过 PDA 预处理的基材表面则生长出大量均匀分布的簇状纳米 ZnO 晶柱 (图 9b)。簇状纳米 ZnO 晶柱的形成可归因于 PDA 中含有的酚羟基能够螯合溶液中存在的 Zn^{2+} 离子, 从而为 ZnO 的形核提供了位点, PDA 的螯合作用增强了反应初始 ZnO 晶核的稳定性, 最终在基材表面形成大量的簇状纳米 ZnO。从 ZP/T 试样 (图 9c) 放大照片可以看出, 簇状纳米 ZnO 晶柱呈规则六棱柱型, 较单一 ZnO 棒直径明显变小, 较小的尺寸意味着簇状纳米 ZnO 具有较高的表面能和反应活性。GZP/T 试样 (图

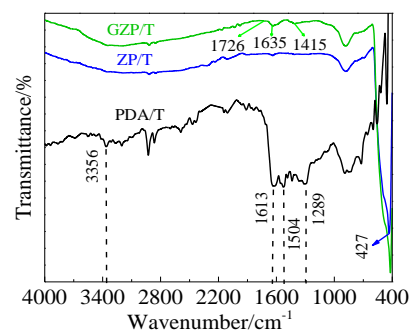


图 8 PDA/T、ZP/T、GZP/T 试样的 FTIR 谱图

Fig.8 FTIR spectra of PDA/T, ZP/T and GZP/T samples

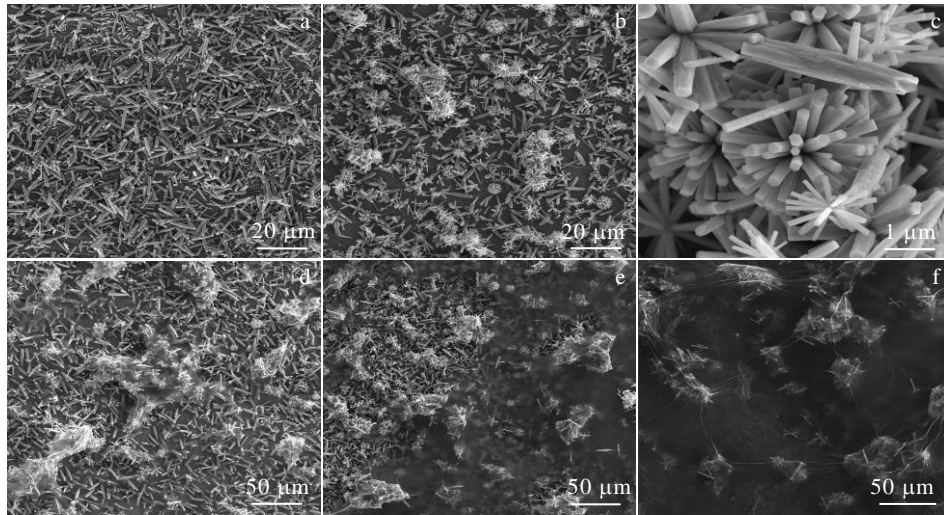


图 9 Z/T、ZP/T、0.10-GZP/T、0.25-GZP/T、0.50-GZP/T 试样表面微观形貌

Fig.9 Surface morphologies of Z/T (a), ZP/T (b, c), 0.10-GZP/T (d), 0.25-GZP/T (e), 0.50-GZP/T (f) samples

9d, 9e, 9f) 表面呈现出簇状纳米 ZnO 被 GO 膜层包裹覆盖的微-纳三维结构, 且随着 GO 悬浮液浓度的增大, GO 薄膜颜色逐渐变暗、膜层增厚, 对 ZP/T 涂层的覆盖程度增加。微-纳结构的 GZP/T 纳米复合涂层具有更大的比表面积, 同时, GO 和 PDA 的存在为涂层提供了更多的活性反应位点, 因此加速了与体液中离子、蛋白质等分子的交互作用。

2.2 GP/T 涂层和 GZP/T 纳米复合涂层的耐腐蚀性能

2.2.1 GP/T 涂层耐腐蚀性能

图 10 为开路电势稳定后基材和 GP/T 试样在 37 °C 林格氏溶液中的极化曲线, 表 2 为 GP/T 试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由极化曲线可以看出, 基材 (图 10 中 a) 腐蚀电位为 -0.602 V, 当涂覆 PDA

后 (图 10 中 b), 其 E_{corr} 值正移至 -0.395 V, i_{corr} 值相对于裸基材降低约 5 倍。这归因于均匀致密的 PDA 层隔绝了腐蚀性离子与基材接触, 进而提高了基材的耐蚀性。涂覆 0.10 mg/mL GO 悬浮液 (图 10 中 c) 后, 涂层 i_{corr} 值降低至 $0.73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 在所测试样中具有最低的 i_{corr} 值, 意味着耐蚀性最高。当增大涂覆 GO 悬浮液浓度后, 对应涂层的 i_{corr} 值分别为 $0.78 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (图 10 中 d) 和 $0.84 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (图 10 中 e), 与 0.10-GP/T 试样相比 i_{corr} 值有所升高, 这归因于高浓度的 GO 悬浮液形成的 GO 层具有更多缺陷, 为腐蚀液提供了接触通路。总体而言, GP/T 试样相较于基材具有较高的 E_{corr} 值和较低的腐蚀电流密度 i_{corr} 值, 因此具有良好的耐腐蚀性能。

2.2.2 GZP/T 纳米复合涂层耐腐蚀性能

图 11 为开路电势稳定后基材和 GZP/T 纳米复合涂层试样在 37 °C 林格氏溶液中的极化曲线, 表 3 为 GZP/T 纳米复合涂层试样的腐蚀电位和腐蚀电流密度。由极化曲线可知, PDA/T 和 ZP/T 试样的腐蚀电

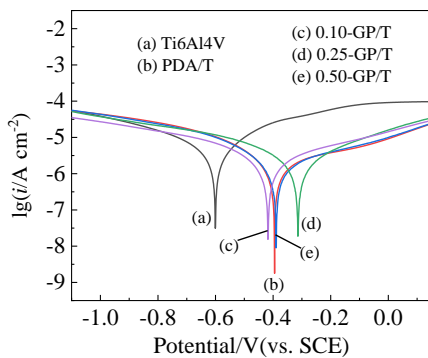


图 10 Ti6Al4V、PDA/T、0.10-GP/T、0.25-GP/T、0.50-GP/T 试样极化曲线

Fig.10 Polarization curves of Ti6Al4V (a), PDA/T (b), 0.10-GP/T (c), 0.25-GP/T (d), 0.50-GP/T (e) samples

表 2 Ti6Al4V 基材和 GP/T 涂层在林格氏液中的极化曲线参数

Table 2 Polarization curve parameters of Ti6Al4V substrate and GP/T coating in Ringer's solution

Samples	E_{corr}/V	$i_{corr}/\mu\text{A cm}^{-2}$
Ti6Al4V	-0.602	4.03
PDA/T	-0.395	0.80
0.10-GP/T	-0.390	0.73
0.25-GP/T	-0.314	0.78
0.50-GP/T	-0.418	0.84

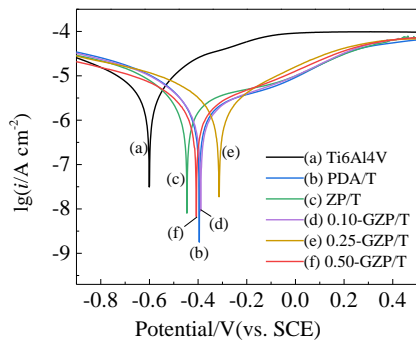


图 11 Ti6Al4V、PDA/T、ZP/T、0.10-GZP/T、0.25-GZP/T、0.50-GZP/T 试样极化曲线
Fig.11 Polarization curves of Ti6Al4V (a), PDA/T (b), ZP/T (c), 0.1-GZP/T (d), 0.25-GZP/T (e), 0.5-GZP/T (f) samples

表 3 Ti6Al4V 基材和 GZP/T 涂层在林格氏液中的极化曲线参数
Table 3 Polarization curve parameters of Ti6Al4V substrate and GZP/T coating in Ringer's solution

Samples	E_{corr}/V	$i_{corr}/\mu A \cdot cm^{-2}$
Ti6Al4V	-0.602	4.027
PDA/T	-0.395	0.804
ZP/T	-0.446	1.031
0.10-GZP/T	-0.387	0.795
0.25-GZP/T	-0.312	0.736
0.50-GZP/T	-0.407	0.860

位 (E_{corr}) 相对于基材 $-0.602 V$ 正移至 $-0.395 V$ 和 $-0.446 V$, 两者腐蚀电流密度 (i_{corr}) 较裸基材分别降低约 4 倍和 5 倍。由此可知, 均匀覆盖基底的 PDA 涂层以及 ZP/T 涂层都可以提高基材的耐蚀性。PDA/T 涂层上水热合成簇状纳米 ZnO 后, ZP/T 涂层 E_{corr} 值有所降低, 而 i_{corr} 值增加, 这源于 ZnO 涂层的非致密性和超亲水性造成耐蚀性能降低。涂覆不同浓度 GO 的试样 (图 11 中 d, e, f), 虽然较基底和 ZP/T 试样 E_{corr} 值增大, i_{corr} 值降低。但是, GO 浓度

过低时, 对腐蚀液阻隔作用有限, 而 GO 浓度过高时, 涂层缺陷增加, 也会降低阻隔效果。0.25-GZP/T 试样表现出最高的 E_{corr} 值 ($-0.312 V$) 和较小的 i_{corr} 值 ($0.736 \mu A/cm^2$)。这归因于适量的 GO, 一方面降低了 ZnO 涂层的润湿性; 另一方面 GO 膜层又对腐蚀液起到阻隔作用, 使其具有良好的耐腐蚀性能。通过极化曲线分析说明, GZP/T 纳米复合涂层显著提高了基材的耐腐蚀性能。

2.3 GP/T 涂层和 GZP/T 纳米复合涂层抗菌性能

2.3.1 GP/T 涂层抗菌性能

图 12 显示了 0.10-GP/T 和 0.50-GP/T 试样对 E.coli 的抗菌效果。从图中可以看出, 低浓度 GO 悬浮液制备的 0.10-GP/T 涂层 (图 12b) 与菌液接触培养 24 h 后, 培养皿表面平均活细菌菌落数约为 12, 较对照组 PDA/T 试样 (图 12a) 平均菌落数 141 明显降低, 大肠杆菌生长受到了明显的抑制。这表明真空干燥后的氧化石墨烯涂层具有良好的抗菌活性, 经计算其抗菌效率为 90.1%。对比发现, 0.5-GP/T 涂层 (图 12c) 抗菌活性进一步提高, 该涂层抗菌率高达 99.1%。

从抗菌率计算结果可以看出, GO 抗菌效果与其浓度正相关。相关研究表明, GO 的抗菌机制很大程度上归因于氧化应激 (产生活性氧 (ROS)) 和膜应力 (GO 片锋利边缘作用) 对细菌造成物理破坏作用或 GO 纳米片的柔性薄结构对细菌进行了包裹^[21]。与此同时, GO 具有二维蜂窝状疏水通道结构, 其边缘还具有亲水基团, 如先前通过 FTIR 所证实的 $-COOH$ 和 $-OH$ 基团, 该结构通常被称为 GO 的两亲性结构。两亲性结构帮助它们与生物分子如蛋白质, 脂质等相互作用, 并诱导细菌死亡。因此, GO 的抗菌活性会随着浓度的升高而增加, 通过增大 GO 浓度可以进一步提高改性涂层对 E.coli 的抗菌效果。

2.3.2 GZP/T 纳米复合涂层抗菌性能

GZP/T 纳米复合涂层抗菌效果如图 13 所示,

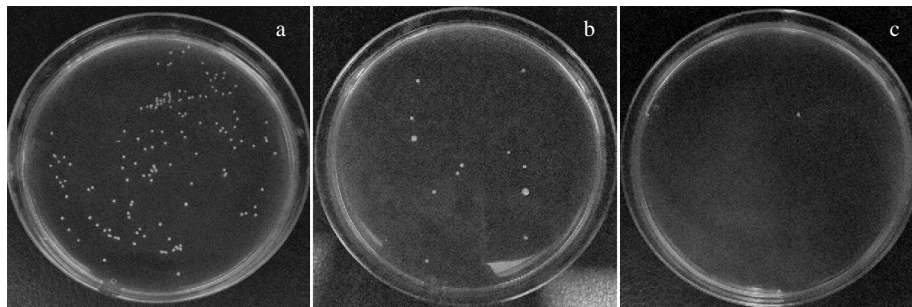


图 12 E. coli 菌液在 PDA/T、0.10-GP/T、0.50-GP/T 试样表面培养 24 h 后的抗菌实验平板培养菌落照片

Fig.12 Colony photos of E. coli bacterial solution cultured on the surface of PDA/T (a), 0.10-GP/T (b), 0.50-GP/T (c) samples after 24 h antibacterial plate culture

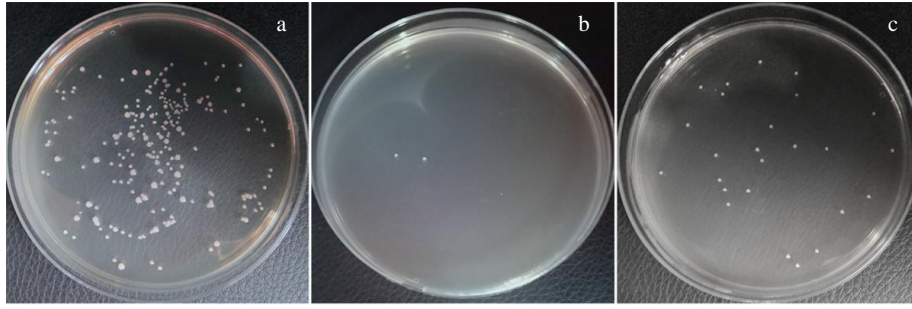


图 13 E. coli 菌液在 PDA/T、ZP/T、0.50-GZP/T 试样表面培养 24 h 后的抗菌实验平板培养菌落照片

Fig.13 Colony photos of E. coli bacterial solution cultured on the surface of PDA/T (a), ZP/T (b), 0.50-GZP/T (c) sample after 24 h antibacterial plate culture

PDA/T, ZP/T, 0.50-GZP/T 试样抗菌率统计数值如表 4 所示。PDA/T 试样表面 E. coli 平均菌落数为 222, 原位生长 ZnO 涂层后, E. coli 平均菌落数大幅减小到约为 5, ZP/T 试样对 E. coli 的抗菌率 η 为 97.75%, 抑菌作用明显。分析其抗菌效果产生的原因在于, 一方面高表面能的六棱柱型 ZnO 能与细菌细胞产生活性氧 (ROS) 破坏细菌的细胞膜而有效遏止细菌的增殖; 另一方面, ZnO 释放 Zn^{2+} 离子并经光诱导产生了 H_2O_2 , 从而损坏细菌结构。经过 GO 薄膜覆盖后形成的 0.50-GZP/T 试样, 其 E. coli 培养皿中平均菌落数为 28, 较 PDA/T 试样明显降低, 抗菌率 η 为 87.89%。文献[11]报道 Go/ZnO 复合材料具有协同抗菌的效果, 对比 0.50-GP/T 和 ZP/T 各自单独抗菌结果可以发现, 0.50-GZP/T 纳米复合涂层的协同抗菌效果略有下降, 其产生原因在于部分菌液被截留在浓度较高的 GO 薄膜表面, 无法与 ZnO 充分接触, 而 GO 含有丰富的碳元素, 为细菌生长提供了碳源, 因此造成抗菌效果的略微减弱。通过对比分析 ZP/T 和 0.50-GZP/T 涂层的抗菌效果表明, 复合涂层中纳米 ZnO 起到主要抗菌作用。同时, 应当注意到 GO 的特殊结构可以减缓 ZnO 的溶解, 从而赋予 GZP/T 涂层长期的抗菌性能。

表 4 PDA/T、ZP/T、0.50-GZP/T 试样分别对 E. coli 的抗菌率统计数值

Table 4 Statistical values of antibacterial rate of PDA/T, ZP/T and 0.50-GZP/T samples against E. coli

Sample	Mean \pm SD	Antibacterial ratio, η /%
PDA/T	222 \pm 9.64	—
ZP/T	5 \pm 2.51	97.75
0.50-GZP/T	28 \pm 3.51	87.89

3 结 论

1) 通过水热反应和涂覆技术, 在聚多巴胺预处理 Ti6Al4V 合金表面成功制备出氧化石墨烯涂层 (GP/T) 和氧化石墨烯/纳米氧化锌复合涂层 (GZP/T)。

2) 聚多巴胺在发挥“双面胶”桥接作用的同时, 有效通过官能团对金属离子的螯合作用, 增强了涂层材料与基底间的化学键合。

3) PDA/T 涂层中的 GO 层与 PDA 层具有协同耐蚀作用, 不同浓度的 GZP/T 涂层耐蚀性能相较于 Ti6Al4V 基材增加显著。0.25-GZP/T 试样表现出最高的 E_{corr} 值(-0.312 V)和较小的 i_{corr} 值(0.736 $\mu A/cm^2$)。

4) PDA/T 涂层抗菌率随着 GO 浓度升高而增加, 0.50-GP/T 试样对 E. coli 菌液抗菌率 η 高达 99.1%, 引入 GO 膜层后 0.50-GZP/T 试样抗菌率 η 为 87.89%, GZP/T 复合涂层中纳米 ZnO 起主要抗菌作用。

参考文献 References

- [1] Li Kewen, Wang Chunhui, Yan Jinhong. *Scientific Reports*[J], 2018, 8(1): 1843
- [2] Ren Xinming(任鑫明), Ma Beiyue(马北越), Zhang Bowen(张博文). *Rare Metals and Cemented Carbides*(稀有金属与硬质合金)[J], 2018, 46(1): 61
- [3] Zhu Liyu(朱立宇), Li Chao(李超), Wen Gang(文刚). *Progress in Modern Biomedicine*(现代生物医学进展)[J], 2019, 19(8): 1591
- [4] Ana Janković, Sanja Eraković, Miodrag Mitrić. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 624: 148
- [5] Zhang Huaifa(张怀法), Zhao Chaoyong(赵朝勇), Zhu Xiangdong(朱向东) *et al. Rare Metal Materials and*

- Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2011, 40(8): 1488
- [6] Jawaid Mohammad, Akil Ahmad, David Lokhat. *Graphene-based Nanotechnologies for Energy and Environmental Applications*[M]. Cambridge: British Library Press, 2019: 293
- [7] Shi Weijian(石伟健). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015
- [8] Mojgan Kachoei, Azin Nourian, Baharak Divband. *Nanomedicine*[J], 2016, 11(19): 2511
- [9] Ameer Azam, Adnan Memic, Habib. *International Journal of Nanomedicine*[J], 2012, 7: 6003
- [10] Nanda Sitansu Sekhar, Yi Dong Kee, Kim Kwangme-yung. *Scientific Reports*[J], 2016, 6(1): 28 443
- [11] Wang Yanwen, Cao Aoneng, Jiang Yu. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(4): 2791
- [12] Yang Qian(杨茜). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2014
- [13] Zhou Xiaoyue(周小越). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Changchun: Jilin University, 2015
- [14] Cheng Deshan, He Mantang, Li Wenbin. *Applied Surface Science*[J], 2019, 467-468: 534
- [15] Chen Qian(陈芊), Chu Yinghao(楚英豪). *Sichuan Chemical Industry*(四川化工)[J], 2016, 19(2): 14
- [16] Tong Yanhong, Liu Yichun, Dong Lin. *The Journal of Physical Chemistry B*[J], 2006, 110(41): 20 263
- [17] Wang Lei(王雷). *Thesis for Doctorate*(博士论文) [D]. Suzhou: Suzhou University, 2018: 41
- [18] GB/T 21510-2008[S]. 2008
- [19] Martin Oschatz, Pascaline Pr eb, Susanne D orfler. *Carbon*[J], 2016, 105: 314
- [20] Duo Shuwang, Li Yangyang, Liu Zhao. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 695: 2563
- [21] Yu Chenhao, Chen Geyun, Xia Mengying. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2020, 191: 111 009

Preparation and Properties of Graphene Oxide/Nano-Sized Zinc Oxide Composite Coating on Titanium Alloys

Hu Yong^{1,2}, Hu Yongqi^{1,2}, Li Shenshen^{1,2}, Zhang Huiying^{1,2}, Chu Cheng^{1,2}, Wang Lihua^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

(2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: In order to effectively solve the problem of bacterial infection and the release of harmful metal ions after long-term implantation of biomedical titanium alloys in the human body, graphene oxide coating (GP/T) and graphene oxide/nano-zinc oxide composite coating (GZP/T) were prepared on the surface of Ti6Al4V alloy pretreated by polydopamine (PDA) with hydrothermal reaction and coating methods. The phase structure, microstructure, corrosion properties in Ringer's solution and antibacterial properties in Escherichia coli environment of the two coatings were analyzed. The results show that polydopamine plays the role of "double-sided tape" bridging and effectively enhances the chemical bond between the coating and the substrate. The antibacterial rate of GP/T coating increases with GO concentration increasing. The GZP/T nanocomposite coating has superior corrosion resistance compared with Ti6Al4V substrates, and the ZnO in the composite coating plays a major antibacterial effect.

Key words: Ti6Al4V; graphene oxide (GO); nano-sized zinc oxide; corrosion performance; antimicrobial activity

Corresponding author: Hu Yong, Ph. D., Associate Professor, School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, P. R. China, E-mail: luthuyong@outlook.com