

钛表面压电 BaTiO₃ 涂层的形貌、晶相控制合成

郑亚飞¹, 张鑫媛², 王菁¹, 张薇¹, 刘利鹏¹, 安维康¹, 焦华², 马楚凡¹

(1. 第四军医大学 口腔医院修复科 军事口腔医学国家重点实验室 国家口腔疾病临床医学研究中心

陕西省口腔医学重点实验室, 陕西 西安 710032)

(2. 西安理工大学 材料科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘要: 加速和改善骨结合过程是口腔种植领域的研究热点, 电刺激成骨是其中的研究方向之一, 但外源性电刺激目前还存在很多缺陷。鉴于骨本身具有压电特性, 如能在钛种植体表面制备压电材料涂层, 从而产生内源性电刺激来促进成骨就具有重要研究意义。BaTiO₃ 作为一种环境友好的无铅压电材料, 其四方相具备压电效应, 生物相容性良好, 负荷条件下可以促进成骨。本研究首先利用阳极氧化技术在钛种植体表面制备了形貌和结构优化的 TiO₂ 纳米管涂层, 进而利用水热反应将 TiO₂ 纳米管涂层转化为 BaTiO₃ 涂层, 通过优化实验参数并设置极限浓度探索出具有压电效应的四方相 BaTiO₃ 涂层的合成条件, 并进行了表面形貌、晶相等表征和分析, 结合有限元分析模拟计算验证涂层颗粒压电势。期望为种植体表面改性提供新的思路和方法。

关键词: 种植体; 表面改性; 压电效应; 钛酸钡; 四方相

中图分类号: TG174.451

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)02-0581-07

种植修复已成为牙列缺损和牙列缺失治疗的常规方法之一。自 20 世纪 60 年代末、70 年代初 Branemark 和 Schroeder 等实验奠定种植体骨结合理论以来, 口腔种植已经取得了长足的发展, 在临床上取得了很好的应用效果, 长期生存率表现优异。但仍然存在着实际骨结合率仅 30%~70%、骨愈合时间长达 3~6 个月、各种原因导致骨吸收等问题^[1]。因此, 如何加速和改善骨结合过程、如何长期保持种植体与软硬组织的良好结合并避免并发症的出现一直是口腔种植领域的研究热点^[2]。而电刺激成骨是探索解决该问题的研究方向之一。外部施加电刺激如直流电^[3]、电场^[4]、电磁场^[5]在骨折损伤中能促进骨愈合, 在骨移植中能有效地辅助骨修复。但外部施加电刺激存在潜在的安全隐患, 如皮肤烧伤、触电、以及患者依从性不一等问题^[6], 这导致其实际应用受到限制。

骨具有压电效应, 那能否应用压电材料产生内源性电刺激来促进成骨就成为一个令人感兴趣的研究方向。1980 年, Park 等^[7]开始了压电材料的体内研究, 发现良好的生物相容性是材料生物学应用的基础和前提。BaTiO₃ 其四方相具有压电效应^[8], 而且是一种环境友好的无铅压电材料, 已有文献^[9-11]证实 BaTiO₃ 具有

很好的生物相容性, 在负荷条件下能促进体内成骨^[12]。因此, 本课题组在前人研究的基础上^[13], 提出了在钛种植体表面构建具有纳米结构、压电效应的 BaTiO₃ 涂层的设想, 期望可以促进种植体的骨结合。Tang 等^[14]利用微弧氧化和水热转化做了类似研究, 但他们未曾探讨所合成 BaTiO₃ 的形貌和晶相结构等问题。电学性能来源于外来电场极化, 实际应用中衰减, 研究存在缺憾。

本研究首先在钛表面通过阳极氧化的方法制备了纳米管涂层, 其次利用水热反应转化为 BaTiO₃ 涂层, 通过参数优化, 探索了各条件下立方相、尤其极限条件下四方相 BaTiO₃ 纳米结构的合成及机理, 最终在钛表面获得了具有四方相 BaTiO₃ 的涂层。期望能为种植体表面改性探索出一条新的思路和方法。

1 实验

以直径 10 mm, 厚 1.5 mm 钛片(商用 IV 级纯钛, 宝钛集团)为试件, 依次用 400#、800#、1000#、1200#、1500#、2000#砂纸进行抛光, 用丙酮、无水乙醇、去离子水依次超声荡洗 15 min, 平摊晾干备用。取乙二醇(上海麦克林生化科技有限公司)360 mL、甲醇(天津市富宇精细化工有限公司)20 mL、去离子水 20 mL、

收稿日期: 2020-04-11

基金项目: 国家自然科学基金(31470929, 81970971)

作者简介: 郑亚飞, 男, 1992 年生, 硕士生, 第四军医大学口腔医院修复科, 陕西 西安 710032, 电话: 029-84776467, E-mail: doctorzhengyf@163.com

氟化铵(上海麦克林生化科技有限公司) 2.0 g 制备阳极氧化电解液, 以碳棒为阴极, 钛片为阳极, 间距 5 cm, 置于塑料烧杯中并用磁力搅拌器持续搅拌。阳极氧化系统(安泰信直流稳压电源 TPR6010S)设置电压为 40 V, 阳极氧化时间为 1 h。反应结束, 用去离子水冲洗晾干, 蒸汽清洗机(P-011)清洗 10 s, 在 Ti 片表面制得 TiO_2 纳米管。

称取适量 BaCl_2 (上海麦克林生化科技有限公司), 溶于 20 mL 去离子水中, 混匀; 称取适量 NaOH(上海麦克林生化科技有限公司)缓慢加入 40 mL 去离子水中, 混匀。将 BaCl_2 溶液加入 NaOH 溶液中, 磁力搅拌 15 min。随后加入到 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 其中阳极氧化试样预置于釜底, 于电热鼓风干燥箱(101-0AB 天津市泰斯特仪器有限公司)中控温控制。反应结束自然降温, 取出, 水洗, 醇洗, 自然晾干。第 1 部分, 将实验温度设置在 230 °C, 钡源(BaCl_2)量为 0.02 mol, 通过改变反应时间(24、48、72 h)及反应环境中碱量以探索时间和碱量对 BaTiO_3 产物的影响; 在碱量方面, 在保证强碱的基础上考虑到 NaOH 的溶解性, 碱量只考虑 2 组, 即 20 和 30 g 组。第 2 部分, 在控制反应温度(230 °C)及反应时间(48 h)的基础上调控钡源的量, 分低 BaCl_2 组(0.001 25、0.002 50、0.003 75、0.0050 mol 组)和高 BaCl_2 组; 考虑到 BaCl_2 的溶解性, 高 BaCl_2 组仅探索至 0.04 mol。设置极限条件, 探索钡/钛比接近 1:1 时碱量对 BaTiO_3 产物的影响, 具体见 2.2.3 BaCl_2 极限量下不同 NaOH 量对 BaTiO_3 产物的影响。

采用 XRD-7000 X 射线衍射仪(西安理工大学)分析产物的物相组成, 测试条件为 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射, 最大管电压 60 kV, 最大管流 80 mA, 扫描速率 8°/min, 扫描角度为 20°~80°。采用场发射扫描电子显微镜(JEOL JSM-4800, 日本奥林帕斯)观察表面微观形貌, 操作电压为 10 kV, 为提高清晰度, BaTiO_3 试样喷金 100 s。

利用 COMSOL 软件进行了有限元计算, 以分析实验数据与理论计算之间的关系, 理论验证压电涂层的压电势。

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米管的形貌表征

图 1 为 TiO_2 纳米管表面微观形貌。其中图 1a 为高分辨率图像, 可见纳米管垂直钛基底生长, 管口呈均匀圆形, 管径约 80 nm; 图 1b 为低分辨率图像, 可见, 纳米管生长均匀, 无剥脱, 无纳米草结构。

2.2 BaTiO_3 涂层的表面形貌与晶相表征

2.2.1 时间和碱量对 BaTiO_3 产物的影响

图 2 为 BaTiO_3 涂层的场发射扫描电镜(FESEM)图像。其中图 2a、2c、2e 为 NaOH 20 g 时分别在 24、48、72 h 的微观形貌; 图 2b、2d、2f 为 NaOH 30 g 时分别在 24、48、72 h 的微观形貌。除 c 组颗粒直径近 100 nm、有呈多面体趋势外, 其余各组颗粒大小相近, 呈近似球形, 直径约 50 nm。从形貌观察来看, 当 NaOH 为 30 g 时, 随着时间的变化, 产物的形貌均为球形, 而当 NaOH 为 20 g 时, 随着时间的变化, 产物形貌有从球形转变为多面体再转变为球形的趋势。

图 3 为 XRD 分析结果。从 XRD 图谱可见, 产物仅可见 BaTiO_3 和钛的峰, 且就各组峰值相对强度而言, BaTiO_3 峰值明显高于钛峰, 某种程度上说明 BaTiO_3 产物有一定厚度; 就整体而言, 各组结果无差异, 衍射图谱与标准卡(JCPDS: 31-0174)对应, 即就物质性质而言, 合成产物均为 BaTiO_3 , 但相结构为立方相。

结合形貌和 XRD 图谱分析可知, 反应时间和碱量在某种程度上均影响 BaTiO_3 产物形貌: 碱量过高, 以及反应时间较长或者反应时间较短均会产生形貌为球形、晶相为立方相的 BaTiO_3 产物。这可能和水热条件较温和而 BaTiO_3 立方相在室温较稳定有关, Kang 等^[15]也曾报道过这一现象。由于 BaTiO_3 只在四方相时具有压电效应, 因此为获得四方相的 BaTiO_3 涂层, 又进行了以下的研究。

2.2.2 BaCl_2 的量对 BaTiO_3 产物的影响

图 4 为不同量 BaCl_2 下 BaTiO_3 涂层的场发射扫描

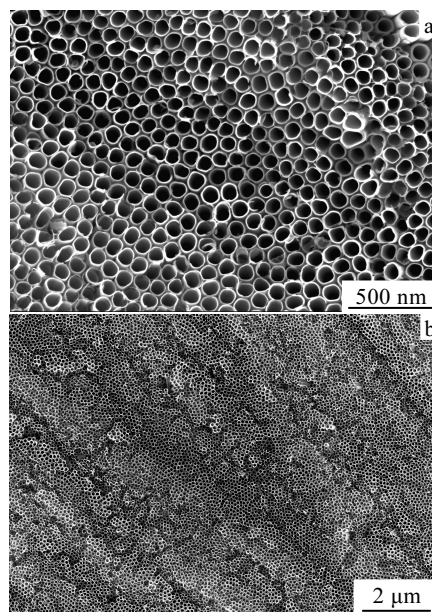
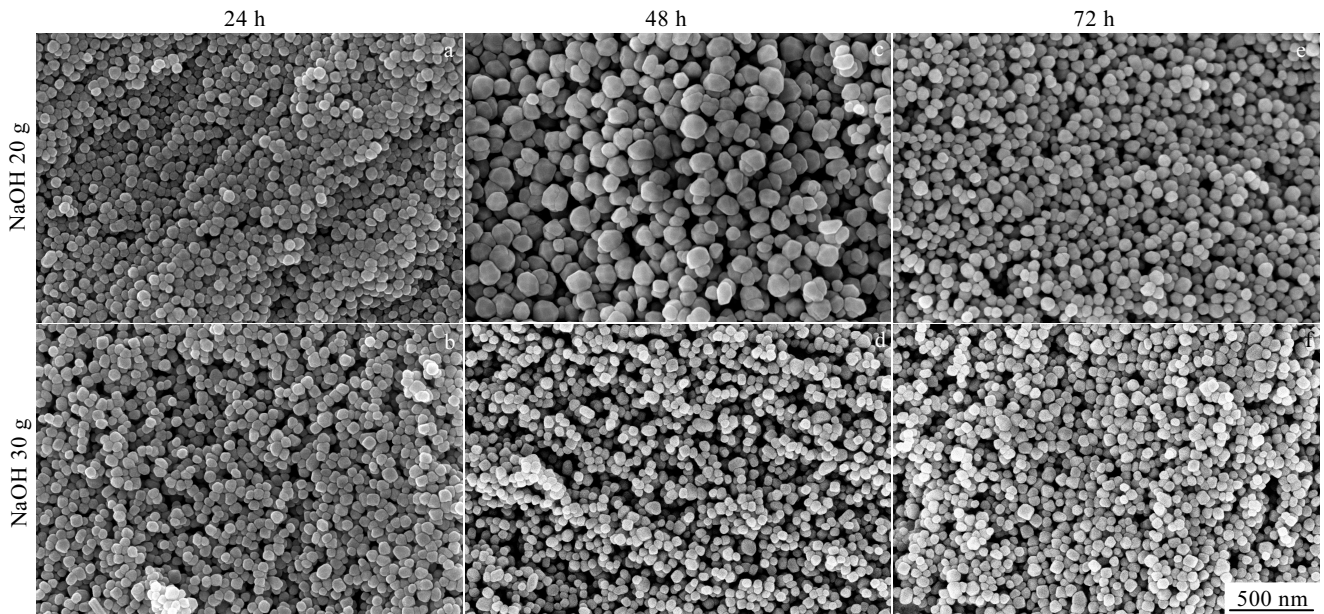
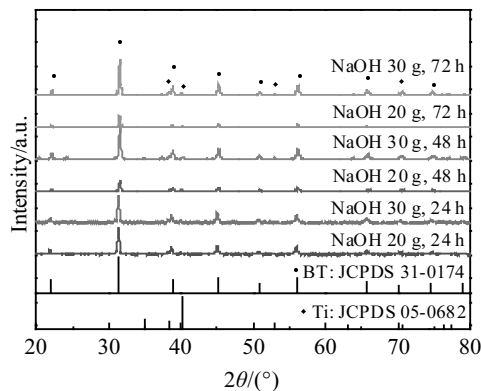


图 1 TiO_2 纳米管的表面微观形貌

Fig.1 Surface morphologies of titanium dioxide nanotube

图 2 不同时间和碱量处理后 BaTiO₃ 涂层的场发射扫描电镜图像Fig.2 FESEM morphologies of BaTiO₃ coatings after different time and NaOH amounts treatment图 3 不同时间和碱量处理后 BaTiO₃ 涂层的 XRD 图谱Fig.3 XRD patterns of BaTiO₃ coatings after the different time and NaOH amounts treatment

电镜图像。图 4e 为 0.02 mol 组表面微观形貌, 以此为对照组; 图 4a、4b、4c、4d 为低 BaCl₂ 即 0.001 25、0.002 50、0.003 75、0.0050 mol 组表面微观形貌; 图 4f 为高 BaCl₂ 组即 0.04 mol 组表面微观形貌。可见随着 BaCl₂ 量的降低, BaTiO₃ 颗粒有趋于多面体的趋势, 且颗粒逐渐长大, 而高 BaCl₂ 组即 f 组与标准组即 e 组形貌无明显区别。

图 5 为不同量的 BaCl₂ 下 BaTiO₃ 涂层的 XRD 图谱。a、b、c、d 为低 BaCl₂ 组, 其衍射结果无差异,

与标准卡 (JCPDS: 31-0174) 对应, 即就物质性质而言, 合成产物均为 BaTiO₃, 但相结构为立方相, 其中 a 组在 45° 附近有分峰趋势, 但不明显。f 为高 BaCl₂ 组 XRD 图谱, 与标准卡 (JCPDS: 31-0174) 对应, 即为立方相结构。在高 BaCl₂ 时 BaTiO₃ 性质形貌未发生变化, 而低 BaCl₂ 时, BaTiO₃ 晶相性质虽未发生变化, 但形貌上有趋于多面体的趋势, 即 BaCl₂ 在极低量时对产物形貌会有影响。

本实验中 BaTiO₃ 的合成以钛基底上阳极氧化生成 TiO₂ 纳米管为钛源, 其量较低。降低 BaCl₂ 量的过程, 实质是调整反应原材料钡/钛比的过程。据文献^[16,17]报道, 钡/钛比影响水热反应 BaTiO₃ 产物的晶相, 且其比例接近 1:1 时, 有利于合成四方相 BaTiO₃^[18], 本实验结果再次证实了这一点。在晶相方面, 考虑到四方相 BaTiO₃ 晶相结构钛离子有轴向偏移^[19], 宏观物质表现为各向异性, 即表现为非球形, 此现象已有文献报道^[17]。在本实验结果中, a 组形貌趋于多面体和 45° 处峰趋于分峰, 正是其晶相和形貌对应的事实证明。

2.2.3 BaCl₂ 极限量下, 二次水热反应不同 NaOH 量对 BaTiO₃ 涂层形貌和晶相的影响

极限量条件下的反应, 即 BaCl₂ 量极低至钡/钛摩尔比接近 1:1 时发生的反应, 可得到四方相 BaTiO₃。为此, 在初次反应完全进行的基础上, 清洗试件及反应釜上残余的钡盐, 再重新在强碱高温环境下进行反应。具体条件如下: 首先选取温度 230 °C, 碱 20 g,

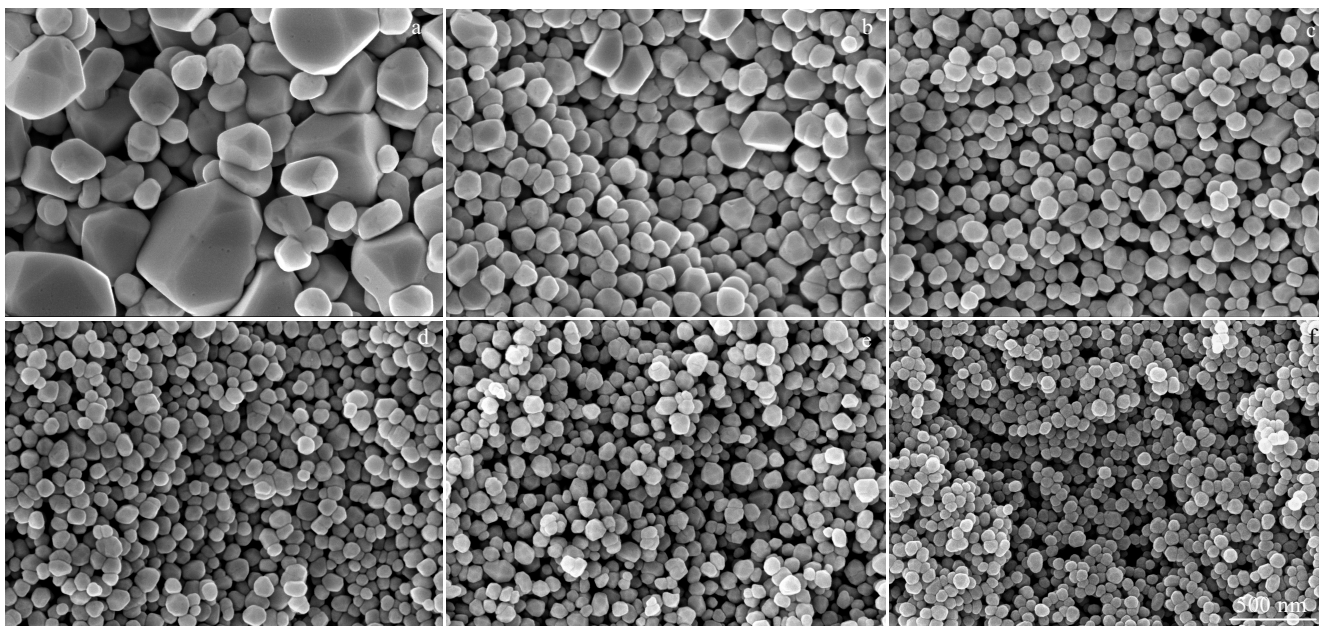


图 4 不同量 BaCl₂ 下 BaTiO₃ 涂层的场发射扫描电镜图像

Fig.4 FESEM morphologies of BaTiO₃ coatings after reaction with different amounts of BaCl₂: (a) 0.001 25 mol, (b) 0.002 50 mol, (c) 0.003 75 mol, (d) 0.0050 mol, (e) 0.02 mol, and (f) 0.04 mol

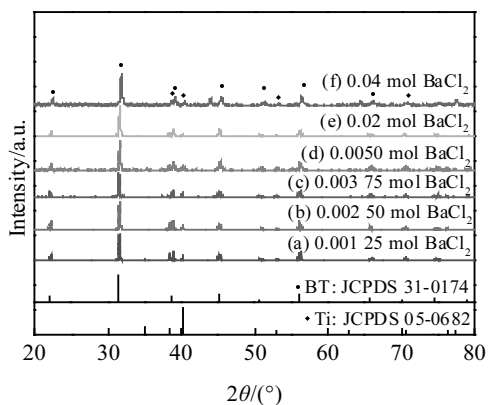


图 5 不同量 BaCl₂ 下 BaTiO₃ 涂层的 XRD 图谱

Fig.5 XRD patterns of BaTiO₃ coatings after reaction with different amounts of BaCl₂

反应时间为 24 h 进行初次反应。此时钡钛量已定，可单独考虑 NaOH 的影响，分别在碱量为 6、8、10、15、20、30、40、50 g 时进行二次反应。

图 6 为各组试样微观形貌。其中图 6a、6b、6c、6d、6e、6f、6g、6h 分别代表碱量为 6、8、10、15、20、30、40、50 g 组。图 7、图 8 为各组 XRD 图谱。图 7 中插图为 b 组在 44°~46° 放大图。可见在碱量过

低时，如 a 组，微观形貌同图 4 对照组，为近似球形。而在适当碱量，如 b、c 组，BaTiO₃ 有呈立方体形貌趋势，b 组更加明显。而碱量较高时，BaTiO₃ 有类似熔融表现，如 d、e、f、g、h 组。就 XRD 图谱而言，其中 b 组即 8 g 组更接近预期，其衍射结果表明 45° 存在分峰，经 JADE 软件分析及与标准 PDF 卡片 75-0462 进行比对，计算得 $a=b=0.3999$ nm, $c=0.4029$ nm, $c/a=1.007$ 。BaTiO₃ 由立方相向四方相转变时，晶格发生一定程度的畸变， c/a 会发生变化，使 c 轴延长， a 轴变短，即 $c/a > 1$ ^[20]，结合 45° 双峰的出现，可以判定四方相 BaTiO₃ 的合成。已知同等条件下碱量不同，反应釜内压力不同^[21]，四方相的合成与反应釜内压力有关^[22]，这可能是反应结果不同的原因。

2.3 压电涂层的有限元分析

图 9 为不同尺寸 BaTiO₃ 颗粒压电势模拟计算结果。图 9a、9b 分别为边长 120 和 700 nm 立方体 BaTiO₃ 颗粒压电势模拟计算结果，图 9c 为二者混合压电势模拟计算结果。从图 6 中 b 组可以看出，主要有 2 种尺寸的立方体状 BaTiO₃ 凌乱分布，构成了宏观状态下钛片上的 BaTiO₃ 涂层。使用 Image-Pro Plus 测量，小颗粒立方体边长约 120 nm，大颗粒立方体边长约 700 nm。通过使用有限元模拟软件 (COMSOL) 对钛片上的 BaTiO₃ 颗粒进行压电势模拟计算，分别构建边长 120 和 700 nm

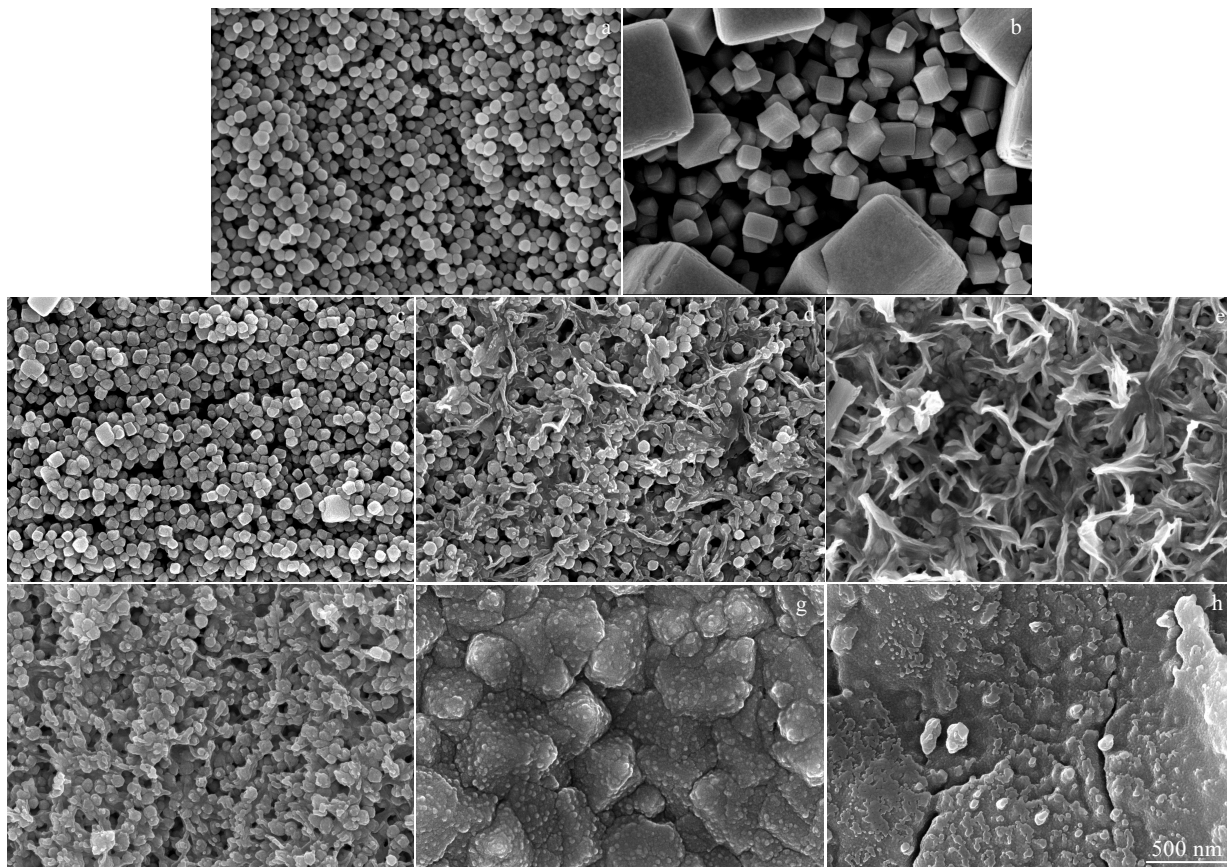


图 6 BaCl₂ 为极限量时不同碱量下二次水热反应后 BaTiO₃ 涂层的场发射扫描电镜图像

Fig.6 FESEM morphologies of BaTiO₃ coatings after secondary hydrothermal reaction with BaCl₂ content of the limit amount and different NaOH amounts: (a) 6 g, (b) 8 g, (c) 10 g, (d) 15 g, (e) 20 g, (f) 30 g, (g) 40 g, and (h) 50 g

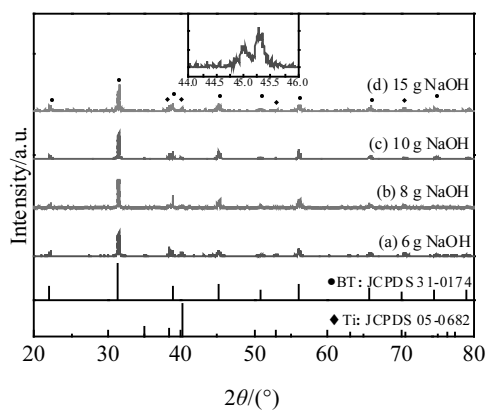


图 7 BaCl₂ 为极限量时不同碱量下二次水热反应后 BaTiO₃ 涂层的 XRD 图谱 (插图为 b 组 45° 局部放大)

Fig.7 XRD patterns of BaTiO₃ coatings after secondary hydrothermal reaction with BaCl₂ content of the limit amount and different NaOH amounts (the inset is an enlarged view of line b at 45°)

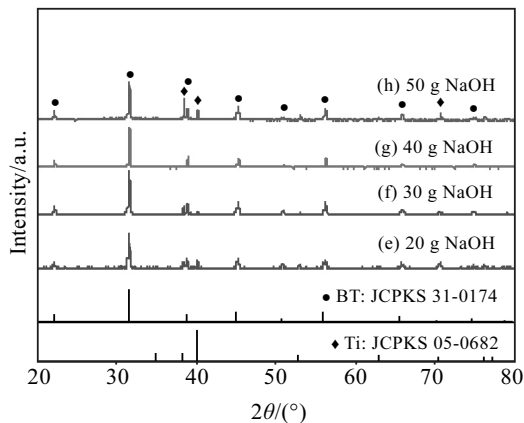


图 8 BaCl₂ 为极限量时不同碱量下二次水热反应后 BaTiO₃ 涂层 XRD 图谱

Fig.8 XRD patterns of BaTiO₃ coatings after secondary hydrothermal reaction with BaCl₂ content of the limit amount and different NaOH amounts

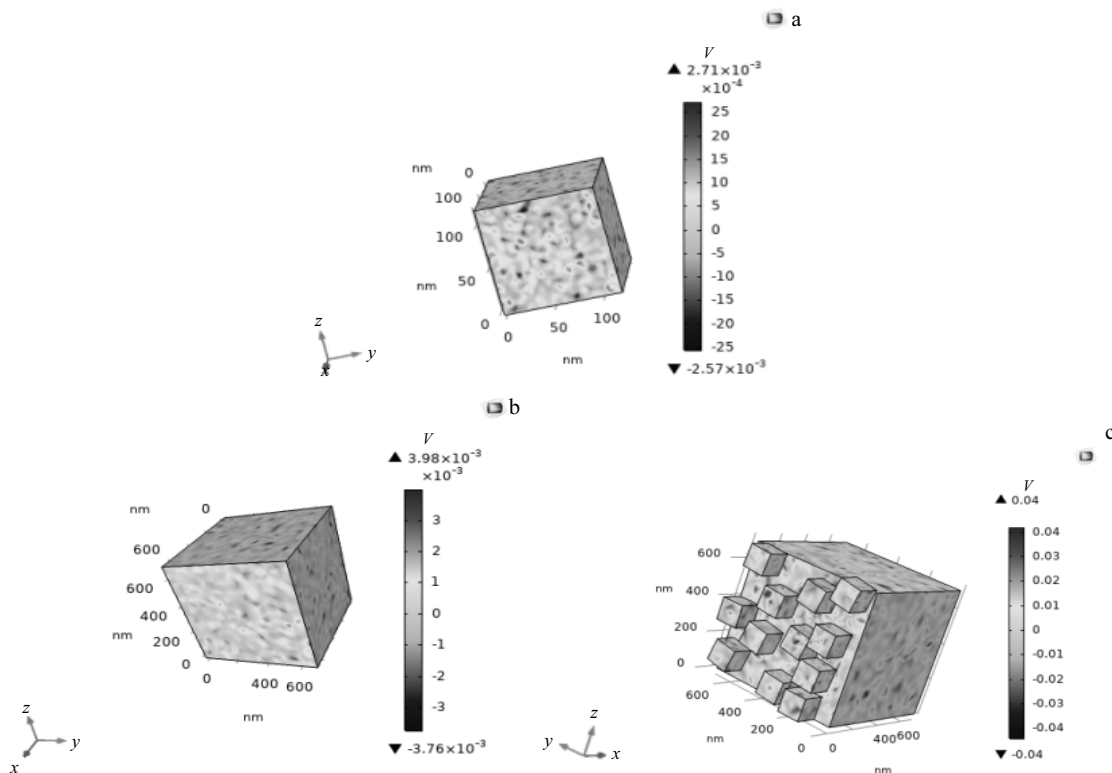


图 9 COMSOL 对不同尺寸 BaTiO₃ 颗粒模拟计算的结果

Fig.9 COMSOL simulated calculation results of BaTiO₃ particles with different cube side lengths: (a) 120 nm, (b) 700 nm, and (c) compound cube model

的立方体状 BaTiO₃。可以看出，700 nm 立方体 BaTiO₃ 颗粒的压电势(3.98×10⁻³ V)高于 120 nm 立方体 BaTiO₃ 颗粒压电势 (2.71×10⁻³ V)。再对二者的复合进行模拟，假想大尺寸的立方体状 BaTiO₃ 覆盖在凌乱分布的小尺寸 BaTiO₃ 表面。通过模拟结果可以看出，压电势高达 0.04 V，说明二者可以有效地复合，对各自的压电势不会产生抑制。在机械变形或外加电场的作用下，材料正负电荷中心分离，产生压电势，是四方相 BaTiO₃ 非中心对称晶体结构压电材料的一种特性。

3 结 论

1) 通过控制合成参数，在 BaCl₂ 为极限量时进行二次水热反应，进一步通过控制 NaOH 的量，在钛基底上完成了四方相 BaTiO₃ 的合成。

2) 经有限元分析进行压电势理论验证，即实现在钛种植体表面构建具有压电特性的 BaTiO₃ 涂层，为后续生物学研究奠定了模型基础。

参考文献 References

[1] Rüdiger J, Dimakis A, Thoneick M *et al. Clinical Oral Implants Research*[J], 2009, 20 (S4): 185

[2] Bosshardt D D, Chappuis V, Buser D. *Periodontology*[J], 2017, 73(1): 22

[3] Song J K, Cho T H, Pan H *et al. Bioelectromagnetics*[J], 2009, 30(5): 374

[4] Shayesteh Y S, Eslami B, Dehghan M M *et al. Journal of Prosthodontics*[J], 2007, 16(5): 337

[5] Wang J, An Y, Li F *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2014, 10(2): 975

[6] Gittens R A, Olivares-Navarrete R, Tannenbaum R *et al. Journal of Dental Research*[J], 2011, 90(12): 1389

[7] Park J B, Von Recum A F, Kenner G H *et al. Journal of Biomedical Materials Research*[J], 1980, 14(3): 269

[8] Shokrollahi H, Salimi F, Doostmohammadi A. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*[J], 2017, 74: 365

[9] Dubey A K, Thirivikraman G, Basu B. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*[J], 2015, 26(2): 103

[10] Ciofani G, Ricotti L, Canale C *et al. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2013, 102: 312

[11] Zanfir A V, Voicu G, Busuioc C *et al. Materials Science and Engineering C*[J], 2016, 62: 795

- [12] Tang Y, Wu C, Wu Z *et al. Scientific Reports*[J], 2017, 7: 43 360
- [13] Padture N P, Wei X. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 86(12): 2215
- [14] Tang Y, Wu C, Tian P *et al. Ceramics International*[J], 2020, 46(3): 4006
- [15] Kang S O, Park B H, Kim Y I. *Crystal Growth and Design*[J], 2008, 8(9): 3180
- [16] Wu M, Long J, Wang G *et al. Journal of the American Ceramic Society*[J], 2004, 82(11): 3254
- [17] Bao N, Shen L, Srinivasan G *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2008, 112(23): 8634
- [18] Lin Z H, Yang Y, Wu J M *et al. The Journal of Physical Chemistry Letters*[J], 2012, 3(23): 3599
- [19] Jiang B, Iocozzia J, Zhao L *et al. Chemical Society Reviews* [J], 2019, 48(4): 1194
- [20] Smith M B, Page K, Siegrist T *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2008, 130(22): 6955
- [21] Walton R I, Millange F, Smith R I *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2001, 123(50): 12 547
- [22] Kajiyoshi K, Ishizawa N, Yoshimura M. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 1991, 74(2): 369

Morphology and Crystal Phase Control of Piezoelectric BaTiO₃ Coating on Titanium Surface

Zheng Yafei¹, Zhang Xinyuan², Wang Jing¹, Zhang Wei¹, Liu Lipeng¹, An Weikang¹, Jiao Hua², Ma Chufan¹

(1. State Key Laboratory of Military Stomatology, National Clinical Research Center for Oral Diseases, Shaanxi Key Laboratory of Stomatology, Department of Prosthodontics, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: Accelerating and improving the process of osseointegration is a research hotspot of oral implantology, and electrical stimulation of osteogenesis is one of the research directions. In view of the bone's piezoelectric properties and the defects of exogenous electrical stimulation, the application of piezoelectric materials to generate endogenous electrical stimulation for promoting osteogenesis is of great significance. As an environmental-friendly lead-free piezoelectric material, BaTiO₃ has a piezoelectric effect in the tetragonal phase. Especially it has good biocompatibility and can promote bone formation under load conditions. Anodic oxidation technology and hydrothermal reaction was used in this research to construct a BaTiO₃ piezoelectric coating on the titanium surface. By optimizing the experimental parameters and setting the limit concentration, the synthesis conditions of the tetragonal BaTiO₃ coating was obtained. Meanwhile, the piezoelectric potential of coating particles was verified by finite element simulation. By modifying the surface of the dental implant, a new method to promote implant osseointegration was provided.

Key words: implant; surface modification; piezoelectric effect; barium titanate; tetragonal phase

Corresponding author: Ma Chufan, Professor, Department of Prosthodontics, School of Stomatology, The Fourth Military Medical University, Xi'an 710032, P. R. China, Tel: 0086-29-84776467, E-mail: machufan@fmmu.edu.cn