

Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的制备、表征及其体外生物活性

王翠翠, 童晨光, 蔡安琦, 张意茹, 李新宇, 郭宏伟, 殷海荣

(陕西科技大学 材料科学与工程学院 陕西省无机材料绿色制备与功能化重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用两步水热处理的方法对钽进行表面改性, 在其表面获得具有较小棒间距的掺镁氧化钽纳米棒阵列。通过改变镁元素的掺杂量, 观察纳米棒形貌及微观结构的变化。在水热过程中, 最佳的乙酸镁溶液浓度为 0.05 mol/L, Mg 在氧化钽纳米棒膜层中的含量达到 4.25at%, 以 Mg²⁺形式掺杂入 Ta₂O₅ 纳米棒。使用 AFM 测量 Ta、Ta₂O₅ 纳米棒和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒样品的粗糙度, 发现相比于纯钽片, Ta₂O₅ 纳米棒涂层和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的粗糙度有所增加。ICP 结果表明, 生理盐水中镁离子的析出速率呈现先大幅度增加后变缓的趋势。在体外生物活性测试中, Ta₂O₅ 纳米棒涂层直到 12 d 后依然不能诱导出磷灰石; 而 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层表面不到 8 d 已经出现沉积磷灰石, Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层有效地改善了钽基体表面的生物活性。

关键词: 镁掺杂; 氧化钽纳米棒; 水热处理; 生物活性

中图分类号: TG174.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)05-1753-07

钽具有良好的物理性能和力学性能, 常用在骨科手术中, 如髋关节和膝关节置换术, 脊柱外科和骨移植替代品等^[1]。与钛、锆、镁及不锈钢等植入体相比, 钽表面形成的氧化钽薄膜使其具有良好的耐腐蚀性能^[2,3], 从而具有更好的生物相容性。尤其是多孔钽具有与骨相近的低弹性模量, 避免产生应力屏蔽, 因此具有很大的外科应用潜力。

然而, 钽不具有生物活性, 钽的生物活化是增强其骨诱导能力的必要条件。为了提高钽的生物活性, 研究者们对钽表面进行了各种表面改性, 包括碱热法改性^[4], 阳极氧化处理^[5]、磁控溅射法^[6]、微弧氧化法^[7-9]和溶胶凝胶法^[10]等。

植入材料的形貌(纳米棒、纳米颗粒、纳米管等)、化学成分等表面特征在调节细胞行为和骨组织反应方面起着重要作用。比如与相应的二维表面相比, ZnO 纳米花瓣结构^[11]和疏水性纳米柱^[12]有效促进了细胞的黏附、增殖和分化。与钽相比, 钽表面制备的直立 HA 纳米棒^[13,14]显著提高成骨细胞的存活率和增殖能力, 具有较好的磷灰石诱导能力。阳极氧化 Ta₂O₅ 纳米管膜层可以提高纯钽的生物活性和骨诱导性^[5]。因此, 具体材料表面的三维纳米结构形貌对细胞的行为有促进作用, 本研究期望在钽基体表面获得三维纳米棒状结构。

从表面化学成分设计角度来讲, 为了获得良好的骨整合性, 可选择具有促成骨特性的镁元素作为添加物或涂层成分。金属离子 Mg²⁺能够与影响细胞功能的关键生物大分子如蛋白质和核酸相互作用, 被认为是骨再生的治疗剂, 并且具有生物安全性, 对骨骼代谢至关重要, 在生物材料中掺杂镁离子将有利于骨形成^[15]。此外, 镁元素能赋予骨生物材料抗炎的特性^[16]。

本研究拟采用水热处理方法对钽进行表面改性, 在其表面获得具有较小棒间距的掺镁氧化钽纳米棒阵列, 以增强钽植入体表面成骨细胞黏附^[13]、增殖、分化能力及骨整合性, 从而提高钽表面的生物活性及成骨性能。

1 实验

1.1 实验仪器与药品

主要材料与药品有纯钽圆片、氢氟酸、双氧水、乙酸镁。本实验采用 X 射线衍射仪(日本理学, D/max-2200PC; 辐射源为 Cu K α , 电压 40 kV, 电流 40 mA)分析涂层的物相组成。利用高分辨场发射扫描电镜(FEI, Verios 460)观察样品表面形貌, 并利用 EDS 进行元素分析。采用透射电镜(TEM; JEOL JEM-2000FX, 200 kV)观察掺杂元素前后单根纳米棒

收稿日期: 2020-05-16

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(51801117); 陕西省自然科学基金青年基金(2018JQ8008); 西安市未央区科技计划(201706); 陕西省国际科技合作计划(2018KW-030); 陕西省重点研发计划(2017ZDXM-NY-048)

作者简介: 王翠翠, 女, 1988 年生, 博士, 陕西科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710021, E-mail: wangcuicui@sust.edu.cn

形貌及其高分辨像,并利用 EDS 分析纳米棒中的元素组成。通过 X 射线光电子能谱 (AXISULTRA, Kratos; Al-K α 射线单色源, 功率 100 W, C 1s 校对结合能 284.8 eV) 测定薄膜中的元素组成及化学状态。在乙酸镁溶液中水热前后的 Ta₂O₅ 纳米棒膜层表面官能团通过傅里叶变换红外光谱进行测试 (FTIR; Vertex70, Bruker, 德国)。通过电感耦合等离子体发射光谱 (ICP; ICAP 6300, THEM, USA) 测定掺镁样品在生理盐水中镁离子的析出浓度。利用原子力显微镜 (AFM, SPI3800N /SPA400) 测定纯钽及镁掺杂前后氧化钽纳米棒表面的粗糙度。

1.2 样品制备

将 $\Phi 10\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的纯钽圆片基体打磨、抛光、清洗之后烘干备用。在聚四氟乙烯水热反应釜内衬中注入 HF 和 H₂O₂ 的混合溶液, 浓度分别为 0.2 和 1 mol/L, 溶液填充度为 60%。然后进行第 1 步水热处理, 温度为 220 °C, 时间为 24 h。结束后, 将样品取出进行超声清洗并烘干备用。接下来将第 1 步水热处理得到的样品放入装有不同浓度乙酸镁溶液 (0.01, 0.05, 0.2, 0.3 mol/L) 的水热反应釜中, 200 °C 水热处理 2 h, 结束后取出, 用去离子水超声清洗掉表面的杂质并烘干备用。

1.3 体外元素析出测试

将样品浸泡在盛有 10 mL 0.9% 生理盐水的离心管中, 密封, 37 °C 培养箱中浸泡 0~28 d 后, 取出, 用电感耦合等离子—原子发射光谱 (ICP; ICAP 6300, THEM, USA) 测试生理盐水中 Mg 离子的浓度, 作为评价膜层中镁元素析出速率的指标。

1.4 体外生物活性测试

在 37 °C 的人工模拟体液 (SBF) 中进行类骨磷灰石的诱导实验, 模拟体液中的离子浓度分别为: Na⁺ 142.0, K⁺ 5.0, Mg²⁺ 1.5, Ca²⁺ 2.5, Cl⁻ 147.8, HCO₃⁻ 4.2, HPO₄²⁻ 1.0, SO₄²⁻ 0.5 mmol/L^[17]。浸泡特定时间后将样品取出, 去离子水冲洗, 干燥后备用。

2 结果与讨论

2.1 镁掺杂前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的结构分析

2.1.1 镁掺杂前后纳米棒涂层的物相分析

图 1 是纯钽、掺镁前 (即第 1 步水热后)、掺镁后 (即第 2 步水热后) 钽表面涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知, 在水热处理前, 即纯钽的图像上只有 Ta 的衍射峰, 在经过第 1 步水热后, 在掺镁前的图谱上出现了 Ta₂O₅ (JCPDS No. 01-025-922, $a=0.6198\text{ nm}$, $b=4.029\text{ nm}$, $c=0.3888\text{ nm}$) 的衍射峰, 说明在第 1 步水热处理后钽基体表面生成了 Ta₂O₅ 涂层。第 2 步

水热处理后, 再比较掺镁前和掺镁后的图谱, 可以看出在掺镁后涂层中并没有新的物相生成, 表明掺镁不会改变涂层物相。

使用 jade 软件对掺镁前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的晶胞参数计算结果表明 (表 1), Ta₂O₅ 纳米棒掺杂前晶胞参数为 $a=0.614\ 664\text{ nm}$, $b=4.093\ 293\text{ nm}$, $c=0.384\ 576\text{ nm}$, 晶胞体积为 $V=0.967\ 59\text{ nm}^3$; 掺杂 Mg 元素后的 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的晶胞参数为 $a=0.630\ 961\text{ nm}$, $b=4.026\ 86\text{ nm}$, $c=0.388\ 211\text{ nm}$, 晶胞体积为 $V=0.986\ 36\text{ nm}^3$ 。这一结果表明, 掺杂后的 Ta₂O₅ 晶体在 [100] 和 [001] 方向上晶胞参数略微增大, 而 [010] 方向上则略微减小, 其总的晶胞体积变大。

2.1.2 镁掺杂前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的形貌及能谱分析

图 2 为钽基体和掺镁前的 Ta₂O₅ 纳米棒的表面形貌。可以看出, 在掺镁前, 钽基体表面长出平均直径为 20~30 nm 的直立、均匀的 Ta₂O₅ 纳米棒。

图 3 为第 2 步水热过程中乙酸镁溶液浓度分别为 0.01、0.05、0.2 和 0.3 mol/L 时, Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的 SEM 形貌。从图 3 中可以看出随着乙酸镁溶液浓度的增加, Mg-Ta₂O₅ 纳米棒的直径相对于未掺杂镁元素之前变化不大。图 4 为掺镁前后 (0.05 mol/L) Ta₂O₅ 纳米棒涂层断口的 SEM 形貌。由图 4 可以直观地看出, 纳米棒长度约为 200 nm, 在掺镁后, Ta₂O₅ 纳米棒的长度没有发生明显变化, 且纳米棒膜层与钽基体之间结合紧密。

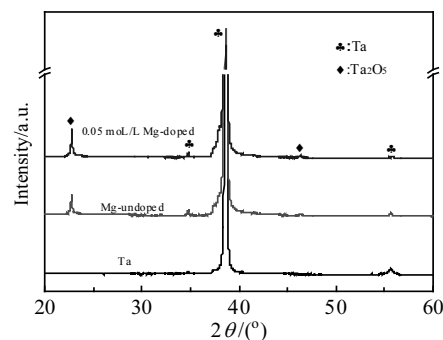


图 1 纯钽、掺镁前后钽表面涂层的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of Ta and the coatings before and after Mg doping

表 1 掺镁前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的晶胞参数

Table 1 Cell parameters of Ta₂O₅ nanorods before and after Mg doping (Mg-Ta₂O₅)

Sample	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm^3
Ta ₂ O ₅	0.614664	4.093293	0.384576	0.96759
Mg-Ta ₂ O ₅	0.630961	4.02686	0.388211	0.98636

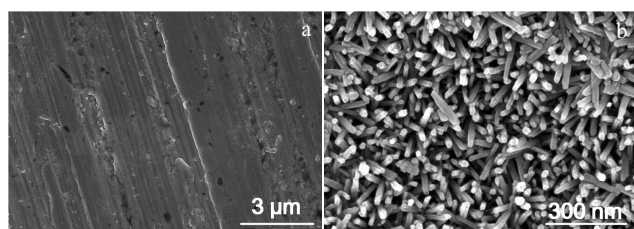
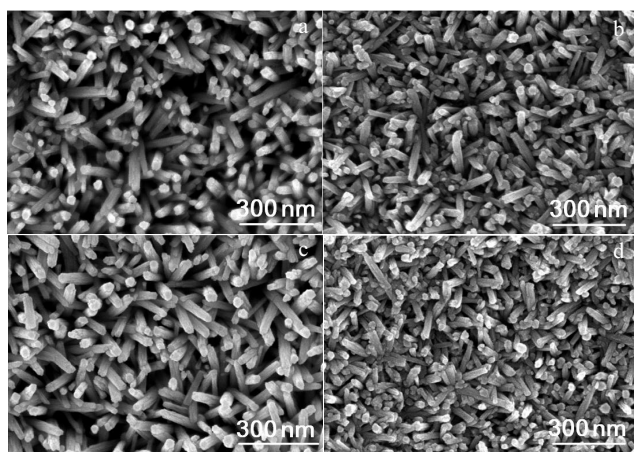
图2 纯钽、Ta₂O₅ 的表面形貌Fig.2 Surface morphologies of pure tantalum (a) and Ta₂O₅ nanorods (b)

图3 不同浓度条件下掺杂 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的 SEM 形貌

Fig.3 SEM morphologies of Mg-Ta₂O₅ nanorods after hydrothermal treatment in magnesium acetate solution with different concentrations: (a) 0.01 mol/L, (b) 0.05 mol/L, (c) 0.2 mol/L, and (d) 0.3 mol/L

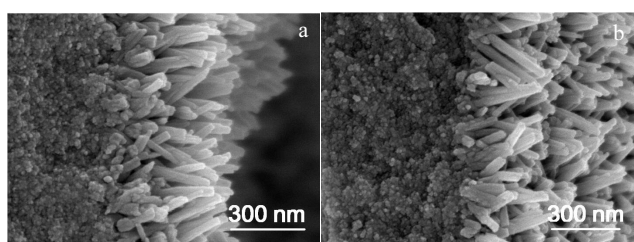
图4 掺镁前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层断口的 SEM 形貌Fig.4 SEM morphologies of fracture of Ta₂O₅ nanorods before (a) and after (b) Mg doping

图5为乙酸镁浓度分别为0.01、0.05、0.2和0.3 mol/L时, Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的能谱及对应的各元素含量。从图5可以看出, 当乙酸镁浓度为0.01 mol/L时, 镁元素的原子分数为2.90%, 说明在此条件下已经成功地将镁元素掺杂进 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层; 当乙酸镁浓度增至0.05 mol/L时, 镁元素的原子分数升至

4.25%; 当乙酸镁浓度继续增加至0.2 mol/L时, 镁元素的原子分数为4.65%; 当乙酸镁浓度增至0.3 mol/L时, 镁元素的原子分数为4.42%。由此可知, 随着乙酸镁水热溶液浓度的增加, 纳米棒中掺杂的镁元素的原子分数呈现先增高后逐渐稳定的趋势, 在乙酸镁浓度为0.05~0.3 mol/L范围时, 镁元素的原子分数基本不变。

本研究的目的是通过掺杂人体中微量元素之一镁来提高钽表面的生物活性, 所以希望在不破坏氧化钽纳米棒涂层形貌的前提下, 来尽可能地提高镁元素的掺杂量。通过上述结果分析可得, 在用水热法对氧化钽涂层进行镁元素掺杂的过程中, 当乙酸镁溶液浓度大于0.05 mol/L时氧化钽纳米棒的形貌没有变化, 即使浓度继续增加, 也无法掺入更多的镁元素, 所以我们最终选择0.05 mol/L为水热法掺杂镁元素的最佳乙酸镁溶液浓度。

2.1.3 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层元素分析

图6a为经过0.05 mol/L乙酸镁溶液水热处理后, Ta₂O₅ 纳米棒表面 XPS 谱图。Ta₂O₅ 纳米棒除含有主要的 Ta 和 O 元素外, 在0.05 mol/L乙酸镁溶液中经过水热处理后还含有 Mg 元素 (Mg 1s 和 Mg KLL 2 个峰)。图6b为 Mg 1s 的 XPS 高分辨率光谱, 从涂层表面检测到 Mg 1s 的峰值位于结合能 1304.4 eV (1s_{1/2}) 附近^[16], 表明 Mg 元素以 Mg²⁺ 的形式掺杂入 Ta₂O₅ 纳米棒结构中。

2.1.4 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层微观结构分析

图7为 Ta₂O₅ 和 Mg-Ta₂O₅ 单根纳米棒的明场像、能谱及高分辨像。从图中可以看出, Ta₂O₅ 纳米棒沿生长方向的晶面间距为 0.389 nm, 对应的是 (001) 晶面, 生长方向为 [001] 晶向; Mg-Ta₂O₅ 纳米棒 (001) 晶面的晶面间距为 0.399 nm, 即掺镁后 (001) 晶面的晶面间距变大, 这与表1掺镁前后 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的晶胞参数计算后, 在 *c* [001] 方向上晶胞参数略微变大结果相一致。图7b的能谱结果显示, Ta₂O₅ 纳米棒在乙酸镁溶液中水热处理后, 纳米棒中含有 Mg 元素。综上分析, 二次水热处理后, Mg 元素掺杂入氧化钽纳米棒中, 并且导致 Ta₂O₅ 纳米棒 (001) 晶面的晶面间距变大。

图8显示了在乙酸镁溶液中水热前后的 Ta₂O₅ 纳米棒膜层表面红外光谱图。在乙酸镁溶液中水热处理前, 在 440, 492, 536, 589, 630 及 650 cm⁻¹ 处对应的是 Ta-O 键的振动吸收峰^[18,19]; 掺镁后, 在 1051, 783 及 596 cm⁻¹ 处出现了对应于 Mg-O 键的振动吸收峰^[20,21]。上述对应于 Ta-O 键的振动吸收峰均向低波数偏移, 分别偏移至 427, 481, 522, 582, 623 及 639 cm⁻¹。以上结果表明, Mg 元素掺杂入 Ta₂O₅ 纳米棒中, 影响了 Ta₂O₅ 纳米棒的微观结构。

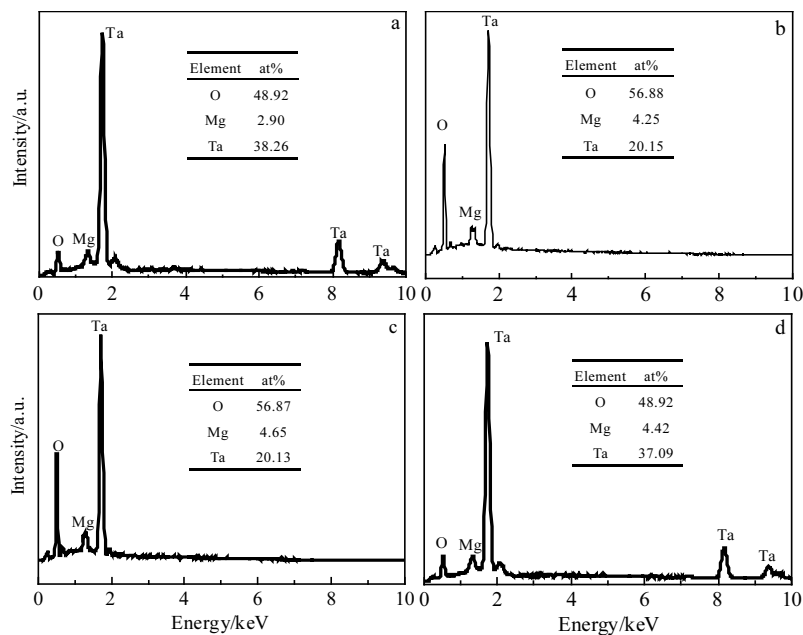


图 5 不同浓度条件下掺杂 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的 EDS 能谱及对应各元素含量

Fig.5 EDS spectra and the corresponding elements content of Mg-Ta₂O₅ nanorods after hydrothermal treatment in magnesium acetate solution with different concentrations: (a) 0.01 mol/L, (b) 0.05 mol/L, (c) 0.2 mol/L, and (d) 0.3 mol/L

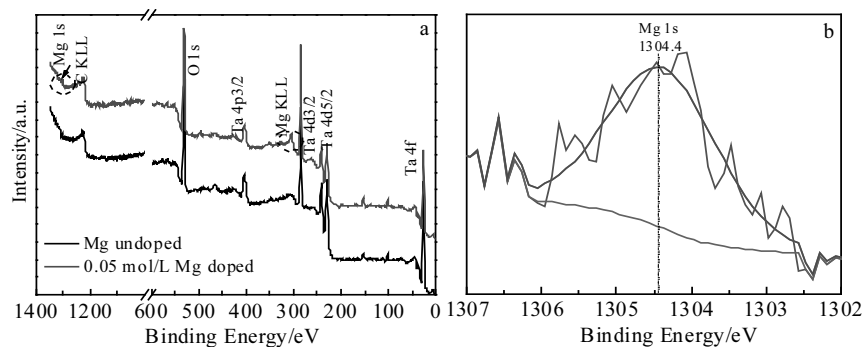


图 6 Ta₂O₅ 纳米棒涂层经 0.05 mol/L 乙酸镁溶液水热处理后的 XPS 图谱

Fig.6 XPS spectra of Ta₂O₅ nanorods (a) and Mg 1s (b) after hydrothermal treatment in 0.05 mol/L magnesium acetate solution

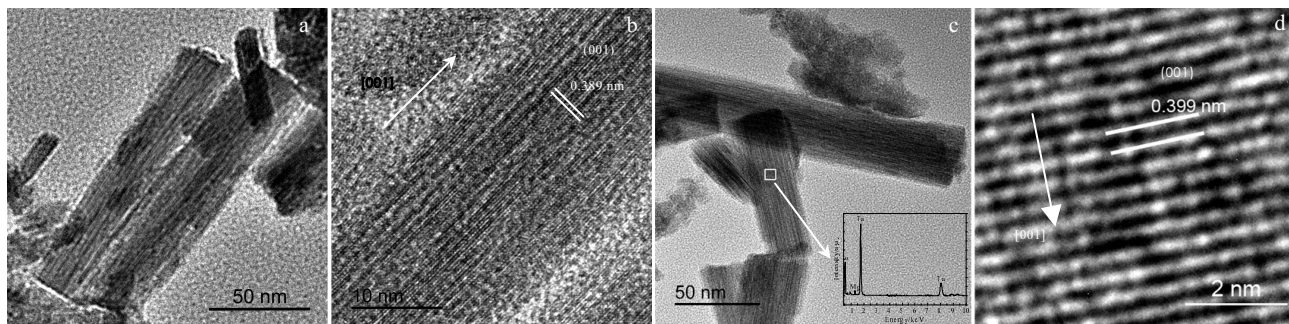


图 7 Ta₂O₅ 和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒的 TEM 明场像、HRTEM 像及 EDS 能谱

Fig.7 TEM bright field image (a) and HRTEM images (b) of Ta₂O₅ nanorods; TEM bright field image, EDS spectrum of box zone (c) and HRTEM image (d) of Mg-Ta₂O₅ nanorods

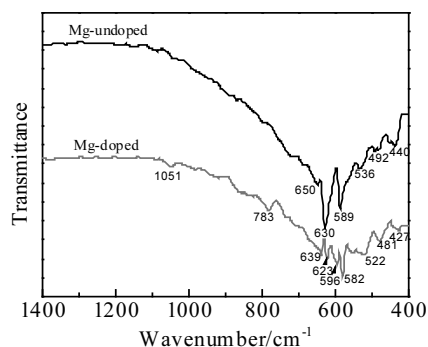


图 8 Ta₂O₅ 纳米棒涂层经过乙酸镁溶液水热前后的红外光谱
Fig.8 FTIR of Ta₂O₅ nanorods before and after hydrothermal treatment in magnesium acetate solution

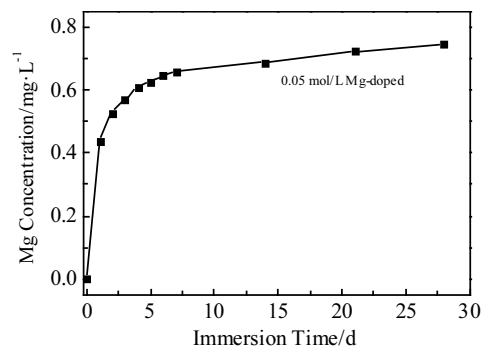


图 9 Mg-Ta₂O₅ 涂层在生理盐水中的 Mg²⁺析出变化曲线
Fig. 9 Mg²⁺ precipitation curve of Mg-Ta₂O₅ coating in normal saline (0~28 d)

2.2 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层元素析出分析

图 9 为 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层在生理盐水中浸泡后, 生理盐水中镁离子的浓度与浸泡时间的关系。由图可以看出, 在 0~7 d, 溶液里的镁离子浓度呈大幅度增加, 增加速率比较明显, 从 7 d 到 28 d 增加的速率变缓, 说明涂层的镁离子析出速率也趋于稳定。

2.3 粗糙度分析

图 10 为 AFM 测量 Ta、Ta₂O₅ 纳米棒和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒样品表面粗糙度的 3D 形貌。

由图 10 和表 2 可知, 相比于纯钽片, Ta₂O₅ 纳米棒涂层和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层的粗糙度增加。对于生

物硬组织替换材料来说, 粗糙度小不利于细胞粘附, 材料不易与生物体结合, 粗糙度大有利于细胞粘附, 并有助于细胞的增殖和分化。由此说明, 钽片经过两步水热处理, 表面生成 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒涂层后, 有利于其与生物体之间的相互作用, 表面的纳米结构相对于光滑表面来讲更有利于细胞的粘附、增殖及分化。

2.4 体外生物活性评价结果分析

植入体的磷灰石诱导能力在骨整合过程中起到了非常重要的作用, 因此我们评价了涂层在模拟体液中的磷灰石诱导能力。

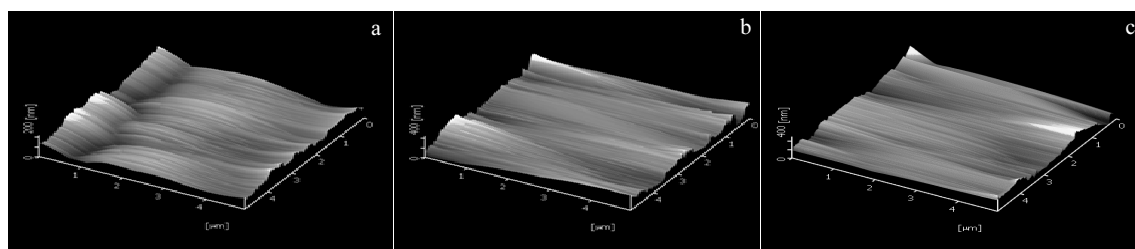


图 10 Ta、Ta₂O₅ 纳米棒和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒样品粗糙度测量的 3D 形貌
Fig.10 3D morphologies of roughness of Ta (a), Ta₂O₅ nanorods (b) and Mg-Ta₂O₅ (c) nanorod samples

表 2 Ta、Ta₂O₅ 纳米棒和 Mg-Ta₂O₅ 纳米棒样品的粗糙度
Table 2 Roughness of Ta, Ta₂O₅ nanorods and Mg-Ta₂O₅ nanorod samples

Sample	<i>R_a</i> /nm	RMS/nm	<i>R_z</i> /nm
Ta	24.7±1.4	31.4±1.4	127.0±10.9
Ta ₂ O ₅ nanorods	37.1±2.0	62.0±5.5	302.6±31.0
Mg-Ta ₂ O ₅ nanorods	33.9±3.2	58.4±1.4	272.7±7.8

2.4.1 Ta₂O₅ 纳米棒涂层的体外生物活性评价结果分析

目前对于钽金属表面生物活化改性后磷灰石诱导能力的报道中, 未经过任何处理的钽需要 4 周才能诱导出磷灰石^[4], 由此可见钽的生物活性极差。

图 11 为 Ta₂O₅ 纳米棒涂层在 SBF(simulated body fluid) 中浸泡 12 d 后的 SEM 形貌。由图 10 可以得出 Ta₂O₅ 纳米棒涂层表面没有任何新的物质生成, 表面呈光滑的纳米棒形貌, 在 SBF 中浸泡 12 d 后依然不能诱

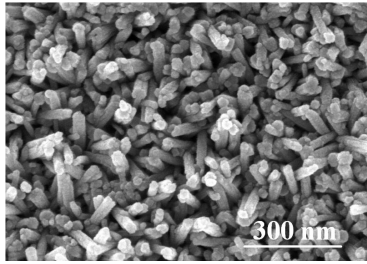


图 11 在 SBF 中浸泡 12 d 后的 Ta_2O_5 纳米棒涂层 SEM 形貌
Fig.11 SEM morphology of Ta_2O_5 nanorods after soaking in SBF for 12 d

导出磷灰石。

2.4.2 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层体外生物活性评价结果分析

图 12 为 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层在模拟体液中浸泡 8、10 和 12 d 后的表面 SEM 形貌。由图 12a₁ 和 12a₂ 可以明显看出, 涂层表面已经出现较多磷灰石, 说明在 SBF 中浸泡不到 8 d, $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层已经可以诱导出羟基磷灰石; 由图 12b 可以看出, 在 10 d 时, 涂层表面诱导出的磷灰石沉积物明显增多, 呈球状均匀分布在纳米棒涂层表面; 由图 12c 可以看出, 浸泡 12 d 后, 涂层表面已长满厚厚一层磷灰石, 沉积物已完全覆盖涂层表面。

图 13 为在 SBF 中浸泡 12 d 后的 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层的能谱。由于此时 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层诱导出的磷灰石膜层较厚, 将纳米棒完全覆盖, 所以能谱中 Mg 元素和 Ta 元素的含量极低。由图 13 可以得出 Ca/P 原子比为 1.28, 而正常羟基磷灰石的 Ca/P 原子比为

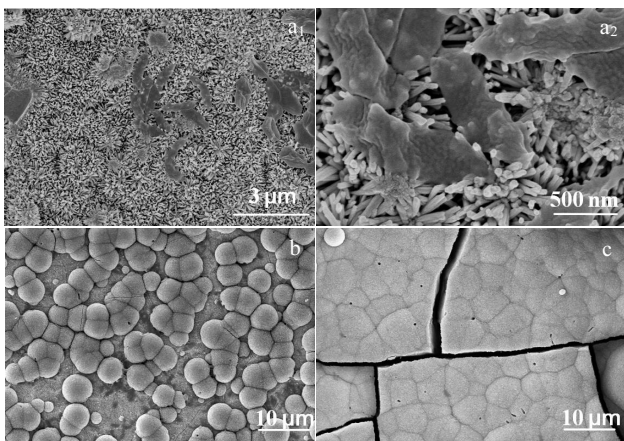


图 12 在 SBF 中浸泡 8、10 和 12 d 后的 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层 SEM 形貌
Fig.12 SEM morphologies of $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ nanorods after soaking in SBF for 8 d (a₁, a₂), 10 d (b) and 12 d (c)

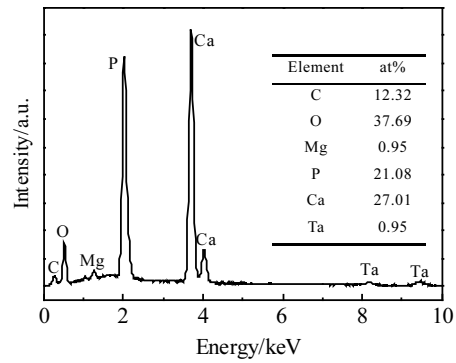


图 13 在 SBF 中浸泡 12 d 后的 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层能谱及对
应各元素含量

Fig.13 EDS spectrum and the corresponding elements content of $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ nanorods after soaking in SBF for 12 d

1.67, 因此可以得知, 涂层表面诱导出的磷灰石为缺钙的羟基磷灰石。

掺镁后 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层磷灰石诱导能力即体外生物活性明显增加, 可能归因于涂层中镁元素的析出促进了磷灰石的形核及生长。

3 结 论

1) 镁元素的掺杂不改变 Ta_2O_5 纳米棒的物相、直径、形状和长度。

2) 随着乙酸镁水热溶液浓度的增加, 纳米棒中掺杂的镁元素的原子分数呈现先增高后逐渐稳定不变的趋势, 在乙酸镁浓度为 0.05 mol/L 时, 镁元素的原子分数为 4.25%, 以 Mg^{2+} 形式掺杂入 Ta_2O_5 纳米棒中。

3) 相比于纯钽片, Ta_2O_5 和 $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层的粗糙度增加。

4) 随着浸泡时间的延长, 生理盐水中镁离子的析出速率呈现先大幅度增加后变缓的趋势。

5) $\text{Mg-Ta}_2\text{O}_5$ 纳米棒涂层与 Ta_2O_5 纳米棒涂层相比, 缩短了磷灰石的诱导时间, 有效地改善了钽基体表面的生物活性。

参考文献 References

- [1] Levine Brett Russell, Sporer Scott, Poggie Robert A *et al.* *Biomaterials*[J], 2006, 27(27): 4671
- [2] Bermúdez María-Dolores, Carrión Francisco J, Martínez-Nicolás Ginés *et al.* *Wear*[J], 2005, 258(1-4): 693
- [3] Kato Hirofumi, Nakamura Takashi, Nishiguchi Shigeru *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2000, 53(1): 28
- [4] Miyazaki Toshiki, Kim Hyun-Min, Miyaji Fumiaki *et al.* *Journal of Biomedical Materials Research*[J], 2000, 50: 35

- [5] Wang Na, Li Hongyi, Wang Jinshu *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2012, 4(9): 4516
- [6] Mediaswanti Kun, Wen Cuie, Ivanova Elena P *et al.* *International Journal of Surface Science and Engineering*[J], 2014, 8(2-3): 255
- [7] Wang Cuicui, Wang Feng, Han Yong. *Surface and Coatings Technology*[J], 2013, 214: 110
- [8] Wang Cuicui, Fan Zhibin, Han Yong. *Journal of Materials Chemistry B*[J], 2015, 27(3): 5442
- [9] Wang Cuicui, Wang Feng, Han Yong. *Applied Surface Science*[J], 2016, 361: 190
- [10] Li Yinli, Zhang Shuai, Guo Lijun *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2012, 95: 10
- [11] Park Jung Kyu, Kim Yong-Jin, Yeom Junseok *et al.* *Advanced Materials*[J], 2010, 22: 4857
- [12] Brammer Karla S, Choi Chulmin, Frandsen Christine J *et al.* *Acta Biomaterialia*[J], 2011(7): 683
- [13] Nasker Purnendu, Mukherjee Mayuri, Kant Shashi *et al.* *Ceramics International*[J], 2018, 44(17): 22 008
- [14] Yu Yadong, Zhu Yingjie, Qi Chao *et al.* *Journal of Colloid and Interface Science*[J], 2017, 496: 416
- [15] Huang Qianli, Li Xuezhong, Liu Tang *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 447: 767
- [16] Li Xuezhong, Huang Qianli, Liu Ling *et al.* *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*[J], 2018, 171: 276
- [17] Kokubo Tadashi, Takadama Hiroaki. *Biomaterials*[J], 2006, 27: 2907
- [18] Yang Shenghai(杨声海), Pan Zeqiang(潘泽强), Li Zhaohui(李朝晖) *et al.* *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程) [J], 2006, 35(4): 625
- [19] Wang Wen(王文), Zhou Yu(周玉), Jia Dechang(贾德昌) *et al.* *Journal of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐学报)[J], 2002, 30(1): 117
- [20] Liu Guoliang(刘国良), Zhu Yimin(朱一民), Fang Xin(房鑫) *et al.* *Journal of Northeastern University, Natural Science*(东北大学学报, 自然科学版)[J], 2010, 31(8): 1192
- [21] Wang Binbin(王彬斌), Lin Jingdong(林景东), Wan Shunli(万顺利) *et al.* *Environmental Science*(环境科学)[J], 2017, 38(7): 2859

Preparation, Characterization and in Vitro Bioactivity of Mg-Ta₂O₅ Nanorods

Wang Cuicui, Tong Chenguang, Cai Anqi, Zhang Yiru, Li Xinyu, Guo Hongwei, Yin Hairong

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi Key Laboratory of Green Preparation and Functionalization for Inorganic Materials, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: Tantalum was modified by two-step hydrothermal treatment, and magnesium-doped tantalum oxide nanorods with narrow rod spacing were obtained on the surface of tantalum. The morphology and microstructure of nanorods were observed with the change of the doping amount of magnesium. In the process of hydrothermal treatment, the best concentration of magnesium acetate solution is 0.05 mol/L, and the content of Mg in tantalum oxide nanorods reaches 4.25at%, and magnesium is doped in the form of Mg²⁺. The roughness was measured by AFM and the roughness of Ta₂O₅ nanorods and Mg-Ta₂O₅ nanorods is higher than that of pure tantalum. ICP results show that the precipitation rate of magnesium ions in normal saline increases greatly at first and then slows down. Ta₂O₅ nanorod could not induce apatite until 12 d while apatite deposits on the surface of Mg-Ta₂O₅ nanorod coating for less than 8 d in biological activity test. Mg-Ta₂O₅ nanorod coating effectively improves the biological activity of tantalum substrate.

Key words: Mg doping; Ta₂O₅ nanorods; hydrothermal treatment; biological activity

Corresponding author: Wang Cuicui, Ph. D., School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China, E-mail: wangcuicui@sust.edu.cn