

## 含柠檬酸根电解液中钛表面电解沉积羟基磷灰石晶体的动力学过程

杨成鑫, 林东洋, 江 勇, 王小祥

(浙江大学 材料科学与工程系, 杭州 310027)

**摘要:** 在含 0.6 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$  离子和 0.36 mmol/L  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  离子的电解液中加入 2.4 mmol/L 柠檬酸根离子进行钛表面阴极电沉积。结果表明柠檬酸根离子延长了 HA 晶体的形核孕育期, 并且晶体形貌由规则的六棱柱变化为细尖锥状。通过沉积电流, 涂层增重, 晶形变化等规律对整个沉积过程做出阶段性划分(吸附期、孕育期、爆发生长期、次层生长期和平衡期), 并对各阶段的微观过程生长机理进行了探讨, 尝试建立了含柠檬酸根电解液中电沉积 HA 晶体的生长模型。

**关键词:** 羟基磷灰石; 柠檬酸根; 电解沉积; 钛

中图分类号: TB333

文献标识码: A

### Dynamic Effect of Citrate on Electrolytic Deposition of Hydroxyapatite on Ti Surface

YANG Cheng-Xin, LIN Dong-Yang, JIANG Yong, WANG Xiao-Xiang

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** During electrolytic deposition process of hydroxyapatite (HA) on Ti surface, 2.4 mmol/L citrate is added into the electrolyte containing 0.6 mmol/L  $\text{Ca}^{2+}$  ion and 0.36 mmol/L  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  ion. The results show that the incubation period of the HA is prolonged significantly, and the HA crystals take the morphology of needlelike cone rather than the typical hexagonal prism. Through analyzing the deposition current, coating weight increment and crystal morphology changes, the whole deposition process is divided into 5 procedures: adsorption period, incubation period, eruptive growth period, extra-layer growth period and balanced growth period. Based on the further discussion of micro-mechanism of each period, the HA crystal growth model during electrolytic deposition process is proposed.

**Key words:** hydroxyapatite; citrate; electrolytic deposition; titanium

金属材料具有优良的力学性能, 但其生物活性较差。而羟基磷灰石 (hydroxyapatite,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO})_6(\text{OH})_2$ , 简称 HA)<sup>[1-2]</sup>, 具有十分优良的生物相容性、生物活性以及骨传导性能, 但 HA 力学性能不佳, 脆性大、强度低。于是, 在金属植入体表面涂覆 HA, 可望得到力学性能优良和生物相容性良好的骨组织修复材料<sup>[3]</sup>。电解沉积法具有沉积效率高、反应条件温和、以及能在复杂外形的表面进行沉积等优点, 近年来得到广泛的重视<sup>[4-5]</sup>。本课题组在前期工作中研究了在钛表面沉积纳米级 HA 的工艺方法和 HA 晶体的生长过程<sup>[6-7]</sup>, 并且证实此种工艺方法下所得 HA 涂层相

比于仿生法涂层具有更优良的生物学性能<sup>[8]</sup>。

柠檬酸盐占人体新鲜骨重量的 1%, 是人骨中一种重要的微量成分<sup>[9-10]</sup>。目前, 已有一些研究报道了柠檬酸根作为一种抑制剂对湿法制备 HA 粉末的颗粒大小、形貌和结晶度会产生影响<sup>[11-12]</sup>, 但尚未见柠檬酸根用于电沉积的报道。且现有的报道多侧重研究加入柠檬酸根后对 HA 晶体的尺寸、结晶度等最终状态的影响, 而从动力学角度考虑整个电沉积过程及柠檬酸根在此过程中的作用机理的研究甚少。本工作通过在原有工艺基础上在电解液中加入柠檬酸根, 多角度对比考察了柠檬酸根加入前后 HA 成核生

收稿日期: 2009-05-27, 收到修改稿日期: 2009-09-05

基金项目: 国家自然科学基金(50571088)

作者简介: 杨成鑫(1984-), 男, 硕士研究生. E-mail: chengxin1984@gmail.com

通讯联系人: 王小祥, 教授. E-mail: msewangxx@zju.edu.cn

长的变化. 在分析此变化过程时以沉积电流变化为主线, 对沉积过程做出阶段性划分, 并对每阶段的微观机理做了初步分析和模型猜想.

## 1 实验方法

用内径 8cm, 高 8.5cm 的聚四氟乙烯罐作为电解池; 在罐内壁每隔 60°镶嵌一根铂丝作为阳极; 阴极用纯钛片与表面经绝缘处理的钛丝焊接后悬垂在罐中央; 这样便构成均匀环形电解场. 钛片尺寸为 10mm × 10mm × 1mm, 经 800# 金相砂纸打磨后在  $V(\text{HNO}_3):V(\text{HF}):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:3:10$  的酸液中酸蚀 1min, 然后在去离子水中超声振荡清洗. 电解液用分析纯  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和  $\text{NaNO}_3$  配制, 配成后  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  的浓度分别为  $6 \times 10^{-4}$ 、 $3.6 \times 10^{-4}$  和 0.1mol/L (满足  $n(\text{Ca}):n(\text{P}) = 5:3$ ,  $\text{NaNO}_3$  用来增强溶液导电性). 在此电解液中加入柠檬酸三钠, 引入柠檬酸根至  $2.4 \times 10^{-3}$  mol/L. 将不含柠檬酸电解液与含柠檬酸根电解液均调至 pH = 6, 用 CHI1140A 型电化学工作站, 在 -1.5V (vs Ag/AgCl), 85℃ 水浴条件下进行电解沉积. 所得涂层用 Philips XD-98 X 射线衍射仪 (CuK $\alpha$ , 管压 40kV, 管流 40mA, 步长 0.020, 扫描速度 4°/min) 检测晶相; 用 AVATAR 傅立叶变换红外光谱仪表征化学基团; 用 SIRION-100 型场发射扫描电镜 (FESEM, 美国 FEI 公司) 观察微观形貌.

采用水质检测中常用的分光光度计法<sup>[13]</sup> 测量不同沉积时间下 Ti 表面沉积涂层的质量: 以含磷 5 $\mu\text{g/mL}$  的  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  为标准溶液, 分别取 0.5、1、2、5、10、15、20、25 和 30mL 加入 50mL 容量瓶中, 然后加入 6mL 1mol/L 硫酸, 2mL 30g/L 的钼酸铵溶液. 放置 15min 后再加入 100g/L 的抗坏血酸 1mL, 最终配成系列浓度的含磷标准显色溶液. 然后在 25℃ 恒温箱中放置 24h 后用 722s 型分光光度计在 830nm 波段测其吸光度. 重复多次试验, 取平均值后所得标准曲线如图 1 所示, 可以看到 P 含量和吸光度呈良好的线性关系, 相关系数达 0.99939. 然后将钛表面沉积的 HA 涂层用硫酸溶解后用相同方法配置显色溶液, 测得吸光度后可直接在标准曲线上读出溶液中磷浓度, 进而推算出单位钛表面沉积的 HA 质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积涂层物性分析

加入柠檬酸根后所得沉积涂层的 XRD 和 FTIR 图谱如图 2 所示. XRD 所示主要峰值与国际标准卡片 9-432 (羟基磷灰石) 的峰值吻合, 其 (002) 晶面出

现了择优生长; 红外光谱显示的峰值 563、603、961、1095 和 1048 $\text{cm}^{-1}$  为官能团  $\text{PO}_4^{3-}$  的特征峰, 630 和 3582 $\text{cm}^{-1}$  即为官能团  $\text{OH}^-$  的特征峰, 1638 和 3436 $\text{cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2\text{O}$  的特征峰. 测试结果确认在原工艺条件下加入柠檬酸根所得沉积涂层仍为 HA.

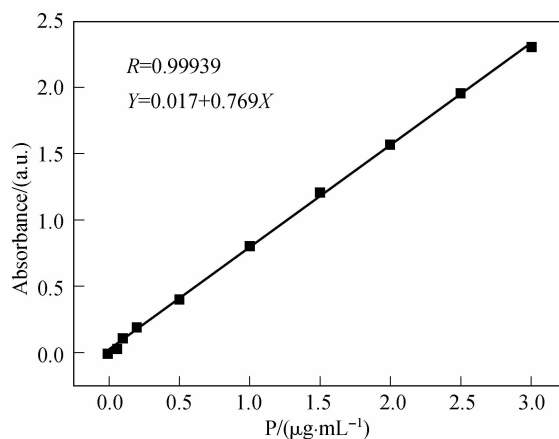


图1 磷的浓度-吸光度标准曲线

Fig. 1 The linear relationship curve between P concentration and solution absorbance

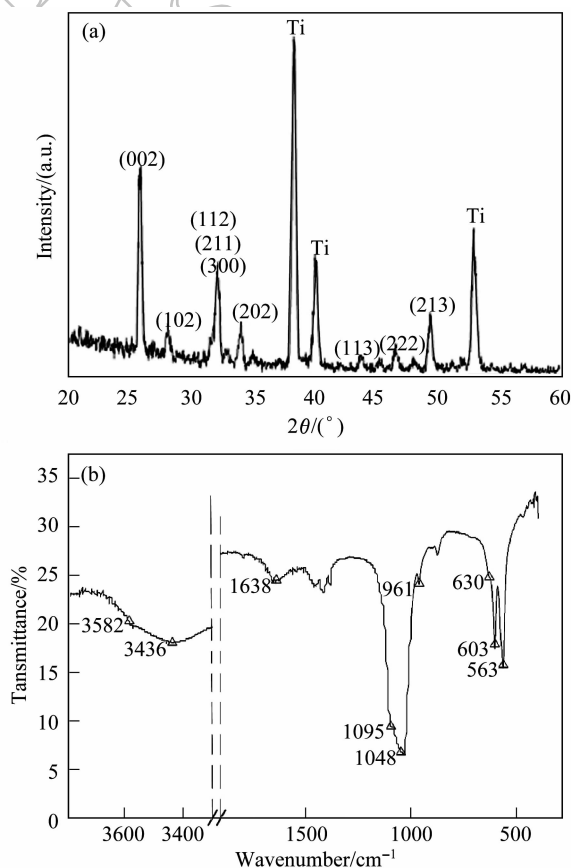


图2 含柠檬酸根电解液中所得涂层 XRD (a) 与 FTIR (b) 图谱

Fig. 2 XRD pattern (a) and FTIR spectrum (b) of the coatings deposited in electrolyte containing citrate

## 2.2 沉积过程分析

电化学工作站记录的沉积电流-时间曲线如图 3 所示. 可看到加入柠檬酸根后(曲线 4)相比于无柠檬酸根(曲线 3)沉积电流出现了明显变化: 电流在前 3min 下降(I 期); 3~30min 出现平台(II 期); 30~40min 高速增长(III 期); 40~70min 电流增速减缓(IV 期); 70min 以后电流逐渐下降(V 期). 对于产生以上变化的原因, 可以借助 SEM 及涂层生长曲线等方法对每一阶段的微观机理进行分析探讨.

I 期为吸附期, 即柠檬酸根在钛表面吸附造成电流下降. 图 4 为阴极极化曲线. 可知电解液中加入柠檬酸根后曲线斜率增大. 这说明升高相同电压时, 电流在含柠檬酸根电解液中的增量小于无柠檬酸根组, 也即增加相同的反应动力, 前者的反应速度增幅小<sup>[14]</sup>. 这说明柠檬酸根造成了电极反应难度的增加. 再看图 3 中曲线 1 和 2, 是不含磷元素电解液(blank solution)通电 2h、没有涂层生成时的电流记录, 可以看到加入柠檬酸根后电流下降一倍. 此空白溶液排

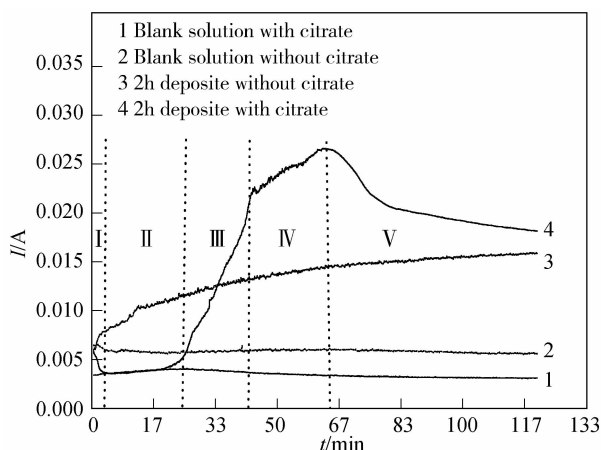


图 3 沉积过程电流-时间曲线  
Fig. 3  $I-t$  curves of the deposition

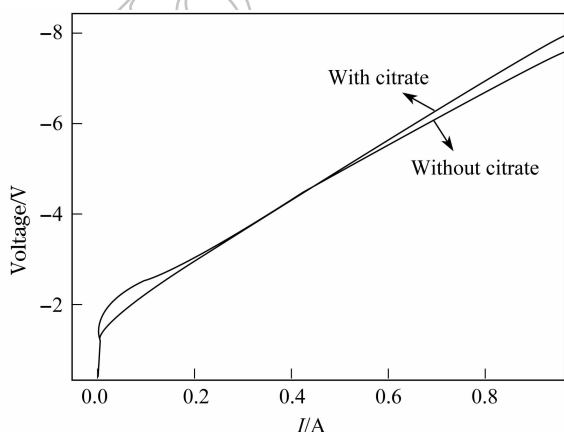


图 4 电解液中含柠檬酸根与不含柠檬酸根的阴极极化曲线对比

Fig. 4 Cathodic polarization curves in electrolytes with and without citrate

除了电解生成物对电流的影响, 其差别完全是由柠檬酸根引起. 柠檬酸根含有一个羟基, 而钛是亲水极性表面, 故而柠檬酸根很可能在钛电极表面吸附. 吸附降低了钛电极暴露在溶液中的面积, 并阻挡了氢离子向钛表面扩散, 使在钛表面的电极反应  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \uparrow$  难以发生, 导致单位面积钛表面析氢量下降, 因而沉积电流下降. 从晶体形貌上看(图 5(a)), 无柠檬酸组在 I 期已有较多小晶核生成; 而含柠檬酸根组仅有一些细小的形核点, 无晶状物质生成.

II 期为孕育期. 柠檬酸根在钛片的吸附速率与解附速率达到平衡时, 钛电极裸露面积恒定, 沉积电流曲线出现平台. 由于柠檬酸根带负电的羧基会受阴极的静电排斥, 而亲水的极性羟基会与钛表面的水化膜结合. 根据学者 Rhee 等<sup>[10]</sup>提出的猜想模型, 柠檬酸根可能会在钛表面形成如图 6 所示的定向规则吸

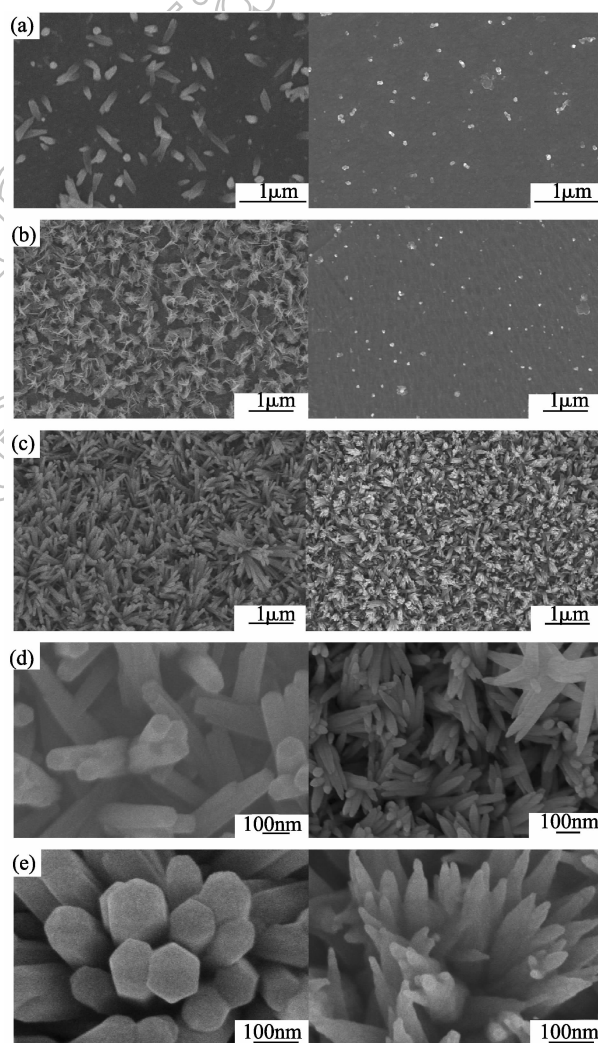
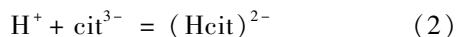
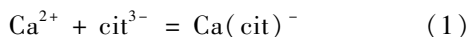


图 5 不含柠檬酸根(左)与含柠檬酸根(右)电解液中不同沉积时间下得到的 HA 形貌

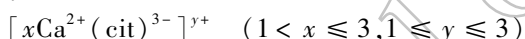
Fig. 5 HA crystal morphologies at different deposition time in electrolytes with(right) and without(left) citrate  
(a) I period; (b) II period; (c) III period; (d) IV period; (e) V period

附. 在此孕育期, 氢离子和钙离子展开对柠檬酸根的竞争:



反应(1)平衡常数  $\lg K = 3.29$ ; 反应(2)  $\lg K = 6.46$ <sup>[15]</sup>. 可知相同条件下氢离子比钙离子更容易与柠檬酸根结合. 电解液起始 pH 为 6, 此时柠檬酸根多以  $\text{Hcit}^{2-}$  形式存在<sup>[9]</sup>. 吸附在钛表面的柠檬酸根结合了氢离子, 而钙离子就不易与柠檬酸根结合, 从而难以在覆盖了柠檬酸根的钛表面沉积下来; 同时  $\text{Hcit}^{2-}$  还会对带负电的磷酸根静电排斥. 所以 HA 难以在钛表面形核(图 6 pH < 7). 所以在此孕育期间, 当无柠檬酸根组钛基底已被 HA 先驱相  $\text{OCP}^{[16-18]}$  布满时(图 5(b)左), 含柠檬酸根组仍无晶状物质生成(图 5(b)右). 此外, 在此孕育期间柠檬酸根也有可能发生其它一些复杂化学反应成为 HA 的生长模板<sup>[11]</sup>, 为后续爆发性生长提供条件.

Ⅲ期为爆发生长期. 图 5(c)右显示出在Ⅲ阶段含柠檬酸根组钛基底完全被 HA 晶体覆满, 用钼磷蓝分光光度法测得在此期间含柠檬酸根涂层质量出现突增(图 7). 产生这种现象可能是因为随着电解进行, 钛表面附近溶液 pH 升高, 在  $\text{pH} \geq 7$  时, 氢离子在与钙离子竞争柠檬酸根过程中逐渐丧失优势,  $\text{Hcit}^{2-}$  电离为  $\text{cit}^{3-}$ <sup>[9]</sup>, 而钙离子与柠檬酸根整合变为:



这个离子团带正电, 会吸附带负电的磷酸根离子, 成为 HA 的形核点. 这样柠檬酸根从排斥钙离子、抑制 HA 形核变为促进 HA 生长的角色, 这样加速了 HA 的形成<sup>[10]</sup>(图 6 pH > 7), 于是涂层质量突增. HA 的爆发生长需要消耗大量电解反应产物  $\text{OH}^{-}$  离子, 因此沉积电流也随之突增.

Ⅳ期为次层生长期. 经过Ⅲ期爆发生长后 HA 将钛表面覆满. 若无柠檬酸根存在, 则 HA 晶体长大成

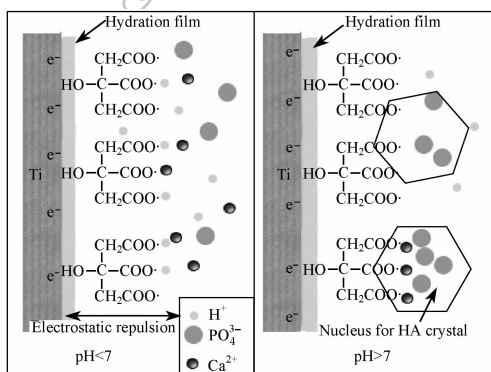


图6 柠檬酸根对 HA 形核影响模型示意图

Fig. 6 Schematic diagram of HA nucleation model in the presence of citrate

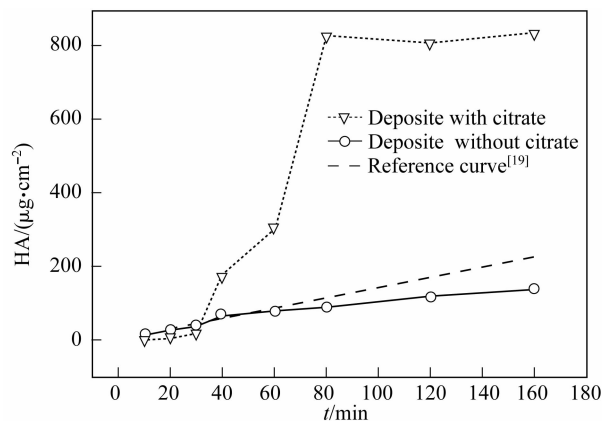


图7 不同沉积时间下单位钛表面 HA 生成量

Fig. 7 Amount of HA deposited on unit Ti surface as function of deposition time

为单一主导过程. 由于长大过程是线性的, 所以无柠檬酸根组涂层质量的增加近似为直线(图 7 中参考直线为 Eliaz 等<sup>[19]</sup>用石英微天平法测得与本实验相同条件下电解沉积 HA 的生长速率( $1.41 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ), 在 60min 内与本实验吻合良好, 60min 后本测试结果略小于参考直线, 但线性关系仍很明显). 但若有柠檬酸根存在, 情况就有所不同. 柠檬酸根在钛表面吸附, 同样会在已经生成的 HA 晶体表面吸附, 成为下一层 HA 的形核点, 进而长出次层晶体(图 5(d)右). 因在已生成的 HA 晶体上形核不如在钛板上形核量大, 所以在Ⅳ期沉积电流增长斜率有所减小.

柠檬酸根在 HA 晶体表面的吸附还造成了 HA 晶体形貌的改变. 由图 5(d)、(e)可以明显看到柠檬酸根离子使电解沉积获得的 HA 晶粒失去规则的六棱柱形貌, 代之以细尖锥状形貌, 并且晶粒更细小. 根据文献<sup>[20]</sup>, 柠檬酸根离子在 HA 晶体的  $\{0001\}$  面和  $\{1010\}$  面的吸附能分别为  $80 \text{ kJ/mol}$  和  $280 \sim 330 \text{ kJ/mol}$ , 所以柠檬酸根在  $\{1010\}$  面吸附更牢固, 使其生长受到更大抑制. 因此 HA 晶体会沿  $c$  轴生长<sup>[21-22]</sup>, 表现为拉长细尖锥状形貌, 晶体尺寸显著减小.

V 期为平衡期. HA 涂层在长到一定厚度后, HA 晶体的生长推进面距离钛电极变远, 则沉积 HA 晶体变困难; 同时晶体距离钛电极越远, 就意味着越深入电解液本体, 那么晶体溶解越快, 当 HA 生成与溶解达到平衡后涂层质量趋于稳定(见图 7, 80min 后含柠檬酸涂层质量趋于稳定). 到达平衡期后沉积所得涂层经肉眼观察比无柠檬酸根组更均匀细腻, 极有望得到更优异的临床使用价值.

### 3 结论

用电化学法在钛表面沉积 HA 的过程中, 往电解液中加入柠檬酸根会产生显著影响:

1) 沉积电流出现明显变化, 依电流的拐点可将沉积过程分为五个阶段——吸附期、孕育期、爆发生长期、次层生长期和平衡期。

2) 柠檬酸根的加入明显延长了 HA 形核孕育期, 在沉积的前 30min 都观察不到明显的晶体。

3) 在 30min 后晶体爆发性生长, 涂层质量突增。

4) 在 HA 生长过程中, 柠檬酸根会吸附在 HA 晶体表面, 使 HA 晶体变细小, 横截面直径由 100nm 下降至 40 ~ 50nm, 晶体形貌由六棱柱状变为尖锥细棒状。

## 参考文献:

- [1] Dorozhkin S V, Epple M. Biological and medical significance of calcium phosphates. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2002, **41**(17):3130-3146.
- [2] Hench L L. Bioceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1998, **81**(7):1705-1728.
- [3] 朱景川, 储成林, 尹钟大 (ZHU Jing-Chuan, *et al.*). 羟基磷灰石/钛生物功能梯度材料种植体与骨的结合强度. 稀有金属材料与工程 (Rare Metal Mat. Eng.), 2003, **32**(6):432-435.
- [4] 刘榕芳, 肖秀峰, 陈古镛. 钛/羟基磷灰石涂层的电沉积过程及其结构特征. 福建师范大学学报 (自然科学版), 2001, **17**(1):45-49.
- [5] 英国南安普顿电化学小组著, 柳厚田译. 电化学方法中的仪器方法. 上海: 复旦大学出版社, 1992:320.
- [6] Ye Wei, Wang Xiao-Xiang. Ribbon-like and rod-like hydroxyapatite crystals deposited on titanium surface with electrochemical method. *Mater. Lett.*, 2007, **61**(19):4062-4065.
- [7] Ma Meng-Han, Ye Wei, Wang Xiao-Xiang. Effect of supersaturation on the morphology of hydroxyapatite crystals deposited by electrochemical deposition on titanium. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(23):3875-3877.
- [8] Yang G L, He F M. Effects of biomimetically and electrochemically deposited nano-hydroxyapatite coatings on osseointegration of porous titanium implants. *Oral Surg. Oral Med. Oral Pathol. Oral Radiol. Endod.*, 2009, **107**(6):782-789.
- [9] López-Macipe A, Gómez-Morales J, Rodríguez-Clemente R. The role of pH in the adsorption of citrate ions on hydroxyapatite. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 1998, **200**(1):114-120.
- [10] Rhee S H, Tanaka J. Effect of citric acid on the nucleation of hydroxyapatite in a simulated body fluid. *Biomaterials*, 1999, **20**(22):2155-2160.
- [11] López-Macipe A, Gómez-Morales J, Rodríguez-Clemente R. Nanosized hydroxyapatite precipitation from homogeneous calcium/citrate/phosphate solutions using microwave and conventional heating. *Adv. Mater.* 1998, **10**(1):49-53.
- [12] Li Chengfeng, Meng Fantao. Nano-crystalline hydroxyapatite synthesized by neutralization with the assist of citric acid. *Mater. Lett.*, 2008, **62**(6/7):932-934.
- [13] 蔡明招. 分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2004:78-80.
- [14] 李 荻. 电化学原理, 修订版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999, **163**:196-198.
- [15] Martins M A, Santos C, Almeida M M, *et al.* Hydroxyapatite micro- and nanoparticles: nucleation and growth mechanisms in the presence of citrate species. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2008, **318**(2):210-216.
- [16] Brown W E, Smith J P, Frazier A W. Crystallographic and chemical relations between octacalcium phosphate and hydroxyapatite. *Nature*, 1962, **196**(15):1050-1055.
- [17] Xin Ren-Long, Leng Yang, Wang Ning. *In situ* TEM examinations of octacalcium phosphate to hydroxyapatite transformation. *J. Cryst. Growth*, 2006, **289**(1):339-344.
- [18] Lu Xiong, Leng Yang. Theoretical analysis of calcium phosphate precipitation in simulated body fluid. *Biomaterials*, 2005, **26**(10):1097-1108.
- [19] Eliaz N, Kopelovitch W, Burstein L. Electrochemical processes of nucleation and growth of calcium phosphate on titanium supported by real-time quartz crystal microbalance measurements and X-ray photoelectron spectroscopy analysis. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 2009, **89**(1):270-280.
- [20] Filgueirasa M R T, Mkhonto D, Leeuw N H. Computer simulations of the adsorption of citric acid at hydroxyapatite surfaces. *J. Cryst. Growth*, 2006, **294**(1):60-68.
- [21] Leeuw N H, Rabone J A L. Molecular dynamics simulations of the interaction of citric acid with the hydroxyapatite (0001) and (0110) surfaces in an aqueous environment. *Cryst. Growth Eng. Comm.*, 2007, **9**(12):1178-1186.
- [22] Jiang W G, Pan H H, Cai Y R, *et al.* Atomic force microscopy reveals hydroxyapatite-citrate interfacial structure at the atomic level. *Langmuir*, 2008, **24**(21):12446-12451.