

纯钛表面立方介孔 SiO₂ 薄膜诱导沉积碳磷灰石层

张珍容¹, 姚异渊¹, 罗凯¹, 万隆¹, 刘宣勇²

(1. 湖南大学 材料科学与工程学院, 长沙 410082; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用浸渍-提拉法在预处理纯钛表面制备立方介孔 SiO₂ 薄膜, 通过评价体外诱导类骨碳磷灰石层形成能力研究其生物活性。利用小角 X 射线衍射、傅立叶变换红外光谱、N₂ 吸附、电镜和能谱等测试技术对模板剂去除前后、模拟体液浸泡前后介孔薄膜结构、组成与形貌进行了研究; 利用固体表面 Zeta 电位仪研究薄膜表面荷电性质。结果表明, 介孔薄膜具有三维立方介孔结构, 在模拟体液(1.5SBF)中浸泡 14 d 即能诱导碳磷灰石层在其表面沉积, 显示出良好的生物活性。介孔薄膜独特的孔道结构以及孔表面 Si-OH 在体液中呈负电性对其生物活性起关键作用。

关键词: 纯钛; 立方相; 介孔 SiO₂ 薄膜; 浸渍-提拉; 碳磷灰石

中图分类号: TQ127 文献标识码: A

Cubic Mesoporous Silica Thin Films Coated on Titanium to Induce Carbonated Hydroxyapatite Deposition

ZHANG Zhen-Rong¹, YAO Yi-Yuan¹, LUO Kai¹, WAN Long¹, LIU Xuan-Yong²

(1. College of Materials Science and Technology, Hunan University, Changsha 410082, China; 2. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Cubic mesoporous silica thin films were synthesized on pure titanium by dip-coating method and then their bioactivity were evaluated through the induced deposition of bone-like carbonated hydroxyapatite (CHA) layer *in vitro*. The composition, microstructure and morphology of the films were characterized by small-angle X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectrum, nitrogen adsorption, electron microscopes and energy dispersive spectroscopy, etc. The surface Zeta potential of the films was investigated by electrokinetic analyzer for solid surface analysis. The results reveal that the films have three-dimensional cubic mesostructure. The mesoporous silica films are covered with a thin CHA layer after being soaked in a simulated body fluid (1.5 SBF) for 14 d, indicating its good bioactivity. The unique mesostructure and the presence of abundant electronegative silanol groups in physiological solution may be responsible for the bioactivity.

Key words: pure titanium; cubic phase; mesoporous silica thin films; dip-coating; carbonated hydroxyapatite

金属钛作为生物医用材料, 具有生物相容性好、弹性模量低、强度高和比重小等优点。然而, 钛在空气中缓慢氧化形成的 TiO₂ 膜虽一定程度上阻止了金属离子溶出, 但与机体组织难以形成骨性结合。涂覆生物活性涂层是改善钛植入效果的有效途径之一。

通常采用溶胶-凝胶、蒸发诱导自组装、气相

沉积、阳极氧化、微弧氧化、电化学沉积、等离子体喷涂以及等离子体浸没离子注入/沉积等方法^[1]在钛表面涂覆各种生物活性涂层, 如羟基磷灰石(HA)涂层^[2]、硅灰石涂层^[3]、磷酸钙涂层^[4]、TiO₂涂层^[5-6]、ZrO₂涂层^[7]、SiO₂涂层^[8-9]、HA/TiO₂^[10]、HA/ZrO₂^[11]、聚乳酸/CaO-SiO₂^[12]等等。研究表明,

收稿日期: 2015-01-20; 收到修改稿日期: 2015-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(81271704) National Natural Science Foundation of China(81271704)

作者简介: 张珍容(1976-), 女, 博士研究生. E-mail: zhangzr@hnu.edu.cn

通讯作者: 万隆, 教授. E-mail: wanlong1799@163.com

采用溶胶-凝胶法制备钛基 SiO_2 涂层,不仅可以改善材料的生物活性,还可以实现涂层组成和结构的可控制备。刘榕芳等^[13]采用溶胶-凝胶法在多孔钛表面涂覆 SiO_2 薄膜,经模拟体液浸泡14 d即能诱导磷灰石形成,表明薄膜具有良好的生物活性。相比之下,介孔 SiO_2 薄膜由于具有孔道规整有序,孔径可调且分布均一等特点,使得其比传统溶胶-凝胶法制备的 SiO_2 薄膜具有更优异的性能,如低的折射率和低介电常数等^[14],在催化、膜分离、光学材料、微电子和传感器等领域有广泛的应用前景^[15]。此外,介孔 SiO_2 薄膜还具有在生物材料领域应用的可能性,如Gomez-Vega等^[16]采用旋转涂覆法在 TiAl_6V_4 基底上制备了介孔 SiO_2 薄膜,模拟体液浸泡15 d诱导了磷灰石层在其表面沉积,但文中未阐述磷灰石的形成机制。

本工作采用浸渍-提拉法在纯钛表面制备三维孔道结构的介孔 SiO_2 薄膜,探讨了薄膜的形貌、结构和组成。通过体外诱导沉积类骨碳磷灰石层来研究其生物活性,并阐述其生物活性机理。

1 实验方法

1.1 样品制备

(1) 基片的预处理:将纯钛(牌号 Ti-4N, 西北有色金属研究院,纯度 99.5%)裁剪成一定大小,依次用丙酮和二次蒸馏水超声波清洗 5 min,然后在 5 mol/L HNO_3 和 4wt% HF ($V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}=1:3$)混合酸中刻蚀 30 s,再用二次蒸馏水超声波清洗 5 min,晾干。

(2) 介孔薄膜的制备:以正硅酸乙酯(TEOS)为硅源,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,0.1 mol/L 稀盐酸为催化剂。将TEOS、EtOH、 H_2O 和HCl等按一定比例混合后,80℃下回流90 min,冷却后加入适量稀HCl,搅拌均匀后在50℃陈化30 min,冷却后加入一定量CTAB的醇溶液,搅拌使之充分溶解,最终各组分的摩尔比为TEOS:EtOH: H_2O :HCl:CTAB=1:22:5:0.004:0.1。配制好的溶胶在80℃陈化48 h后,以预处理纯钛为基片,用浸渍-提拉机镀膜,提拉速率为50 $\mu\text{m/s}$,然后在150℃热处理12 h,得到薄膜样品。为了获得更厚的薄膜,重复上述过程3次。

将薄膜样品垂直浸泡到一定体积的0.5 mol/L 盐酸乙醇溶液中70℃萃取36 h,取出样品,用无水乙醇反复洗涤后再进行真空干燥。将薄膜从基片上刮下来,分别采用溶剂萃取和焙烧(500℃焙烧6 h,升温速率1℃/min)的方法去除模板剂。

1.2 生物活性评价

参考文献[17]配制模拟体液(SBF),为了缩短模拟体液浸泡周期,将钙磷离子浓度扩大为人体血浆所含相应离子浓度的1.5倍,其它离子浓度与人体血浆所含相应离子浓度相同,将所配制的模拟体液记为1.5SBF。

将薄膜样品垂直浸泡到一定体积的1.5SBF中,在电热恒温培养箱中36.5℃下浸泡14 d,每2 d更换1次模拟体液以保持各离子浓度不变。浸泡完毕,取出试样、洗净、晾干。

1.3 表征与测试

用X射线衍射仪(D8-advance, Bruker, Japan)分析模板剂去除前后、模拟体液浸泡前后试样的物相结构,Cu靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,扫描范围 $1^\circ\sim 10^\circ$,步长 0.002° 。用傅立叶变换红外光谱仪(WQF-410, 北京)分析模板剂去除与否。用全自动比表面和孔隙度分析仪(Tri-Star II 3020, Micromeritics, America)测定薄膜样品 N_2 吸附/脱附等温线,样品在120℃真空干燥2 h,再在180℃脱气6 h,真空度为6.65 Pa;分别采用BET (Brunauer-Emmett-Teller)和BJH (Barrett-Joiner-Halenda)方法测定比表面积和孔径。用场发射扫描电镜(S-4800, Hitachi, Japan)观察模拟体液浸泡前后薄膜样品的微观形貌,用配套的能谱仪(Oxford, UK)分析薄膜表面沉积物的元素组成。用高分辨透射电镜(JEM-3010, JEOL, Japan)观察薄膜样品的高分辨像。用固体表面Zeta电位仪(SurPASS, Anton Parr, Austria)测定薄膜表面Zeta电位,以0.9wt% NaCl生理溶液作流动电解液,用0.1 mol/L HCl和NaOH溶液调节电解液的pH。

2 结果与讨论

介孔薄膜较介孔粉体的聚合度低,且基片与薄膜之间热膨胀系数存在差异,采用溶剂萃取的方法去除模板剂既可克服高温焙烧对薄膜有序性结构产生的破坏作用,萃取后的模板剂还可回收利用。小角X射线衍射是研究介孔有序性结构广泛使用的表征手段。图1是模板剂去除前后薄膜样品的小角XRD图谱,由图可见,溶剂萃取和焙烧后的薄膜样品均在 $2\theta=2^\circ\sim 3^\circ$ 之间出现衍射峰,表明模板剂去除后仍较好地保持了介孔结构。与未去除模板剂样品相比(图1a),萃取后样品的衍射峰仅向高角区偏移 0.09° ,衍射峰变锐,衍射强度提高,表明溶剂萃取不仅对样品晶胞尺寸的影响较小,还提高了介孔结构的有序性(图1b)。而焙烧后样品的衍射峰向高角区偏移 0.50° ,衍射强度显著降低,表明焙烧使

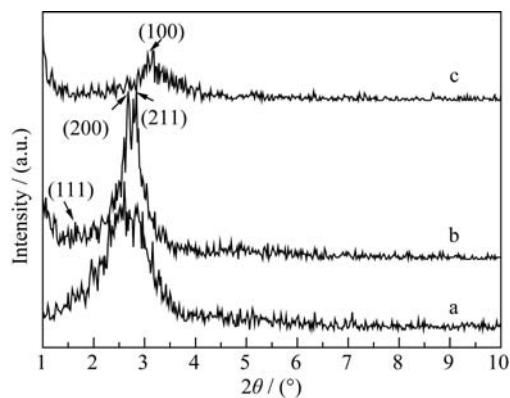


图1 (a) 未去除模板剂, (b) 萃取和(c) 焙烧薄膜样品的小角 XRD 图谱

Fig. 1 Small-angle X-ray diffraction patterns of the films peeled off from the as-synthesized (a), extracted (b) and calcined (c) samples

样品的晶胞尺寸收缩变小, 介孔有序性结构遭到了一定程度的破坏(图 1c)。

值得一提的是, 采用焙烧法去除模板剂, 得到的是典型的六方介孔 SiO_2 薄膜; 而采用溶剂萃取法去除模板剂, 获得的却是立方介孔 SiO_2 薄膜。究其原因, 当基片从溶胶中均匀提拉时, 随着乙醇等有机溶剂的挥发, 表面活性剂胶束与硅酸盐低聚物之间的协同自组装作用促成了液晶相形成, 此时生成的硅酸盐骨架比较柔顺和松散^[18-19]。在用 0.5 mol/L 酸性醇溶液萃取去除模板剂的过程中, 随着溶剂不断挥发, 水解持续进行, 孔壁中硅酸根的聚合度提高, 最终形成了三维孔道结构的立方介孔薄膜。由于三维孔道相互连通, 便于物质在其中的运输, 从而有利于薄膜的实际应用。Lu 等^[20]以 CTAB 为模板剂合成的介孔 SiO_2 薄膜虽具有立方相结构, 但它是通过热处理过程中由六方相产生的相变行为形成的。本实验通过正确地选取制备参数, 在用酸性醇溶液萃取除去表面活性剂的过程中, 调控硅酸盐低聚物与表面活性剂胶束之间的协同自组装作用, 在纯钛表面构建了立方介孔 SiO_2 薄膜。

模板剂去除前后薄膜样品的 FT-IR 光谱如图 2 所示。与未去除模板剂样品相比(图 2a), 萃取或焙烧样品在 2972、2856 和 1485 cm^{-1} 处 C-H 键的三个吸收带完全消失, 表明模板剂成分已完全去除。此外, 硅醇键 Si-OH 的特征吸收带通常在 960 cm^{-1} 处出现, 萃取样品在此处有较强吸收(图 2b), 而焙烧样品此处的吸收带较弱(图 2c), 表明萃取样品表面存在较多的 Si-OH 基团, 而焙烧样品表面的 Si-OH 基团较少。由小角 XRD 图谱和 FT-IR 光谱分析可知, 溶剂萃取法优于焙烧法, 它在完全除去模板剂的同时, 不仅较好地保持了介孔有序性结构, 还获得了三维孔结构的立方介孔薄膜。

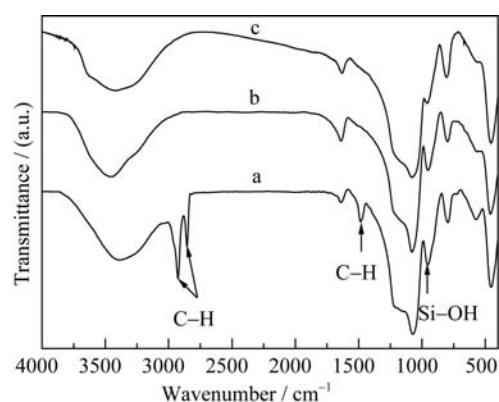


图2 (a) 未去除模板剂, (b) 萃取和(c) 焙烧介孔 SiO_2 薄膜样品的 FTIR 光谱

Fig. 2 FTIR spectra of the mesoporous silica films peeled off from the as-synthesized (a), extracted (b) and calcined (c) samples

图 3 是萃取后薄膜样品的 N_2 吸附/脱附等温线及孔径分布, 由图可见, 低压段($P/P_0=0.0\sim0.1$)偏 Y 轴, 说明样品与 N_2 有较强作用力。由孔径分布图可知, 样品中存在少量微孔(孔径 $<2\text{ nm}$), 微孔存在时由于微孔内强吸附势, 吸附曲线起始时呈 IUPAC 分类中的 Langmuir I 型, 吸附量平缓增加, 此时 N_2 分子以单层到多层吸附在孔的内表面。中压段($P/P_0=0.2\sim0.8$)为 N_2 在样品孔道内的冷凝积聚, 图中虽有较大吸附量, 但吸附-脱附等温线几乎重合, 未出现明显的滞后环。这可能是由于样品的有效孔半径只有几个吸附质分子大小, 不会产生毛细管凝聚现象, 因此没有出现明显的滞后环。当孔径为 2~3 nm 时, MCM-41 介孔材料也存在类似的现象。当 $P/P_0=0.10\sim0.30$ 时, 由 Kelvin 方程计算出 BET 比表面积为 487.96 m^2/g , BJH 最可几孔径为 2.5 nm。高压段($P/P_0=0.9\sim1.0$)可粗略地看出粒子堆积程度, 取 $P/P_0=0.9$ 时 N_2 吸附量的冷凝值计算出总孔容为 0.24 cm^3/g 。薄膜样品的介孔率由公式(1)计算得出。

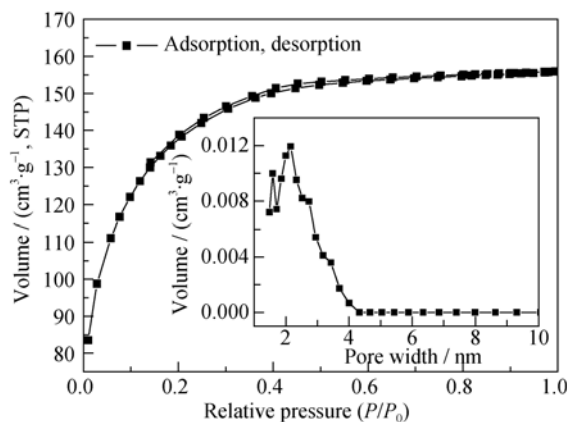


图 3 萃取后薄膜样品的 N_2 吸附/脱附等温线及孔径分布图
Fig. 3 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and the corresponding pore size distribution curve (inset) of the film peeled off from the extracted sample

$$\text{介孔率} = \frac{\text{总孔容} - \text{微孔孔容}}{\text{总孔容}} = \frac{0.24 - 0.08}{0.24} \times 100\% = 67\% \quad (1)$$

图 4 是萃取后薄膜样品的 HRTEM 照片与傅立叶变换图, 由图可以看出, 薄膜具有长程有序的孔道结构。对 HRTEM 图进行傅立叶变换, 通过调节入射电子束的方向, 观察到一维条纹像和一维电子衍射斑点(图 4a), 二维晶格像及六角形电子衍射斑点(图 4b); 此外, 还观察到三维晶格像及矩形电子衍射斑点(图 4c), 显示出立方相的结构特征, 这与小角 XRD 的结果一致, 证明在用酸性醇溶液萃取去除模板剂的过程中, 形成了三维立方介孔结构。由于立方相具有孔道连通的特性, 较六方相更有利于物质在其中的运输。由 EDS 分析得知(图 4d), 薄膜主要由 Si 和 O 元素组成, C 和 Cu 系制样过程中引入的杂质元素。

将钛片垂直插入到 SiO_2 溶胶-凝胶中, 用浸渍-提拉机镀膜, 图 5 所示是浸渍-提拉 1、2、3 次薄膜样品的表面形貌, 由图可见浸提 1 次所得薄膜表面疏松, 呈条块状分布, 基底清晰可见(图 5a); 浸提 2 次, 薄膜呈致密化趋势, 条块之间开始联接, 但仍未将基底完全覆盖(图 5b); 浸提 3 次, 所得薄膜平整、致密, 基底被薄膜完全覆盖(图 5c), 薄膜表面出

现的微裂纹是由于干燥过程中脱水收缩引起的。由 EDS 分析得知(图 5d), 薄膜由 Si 和 O 元素组成, 基底 Ti 的衍射峰强而锐, 表明膜相对较薄。

模拟体液浸泡初期磷灰石的形成能力是衡量薄膜生物活性的主要依据之一, 以碳磷灰石(CHAP)沉积速度和微观结构来评价材料体外生物活性^[21]。将浸提 3 次薄膜样品浸泡到 1.5SBF 中 14 d, 利用 FESEM 和 EDS 研究薄膜表面沉积物形貌和元素组成, 如图 6 所示。由图可见, 薄膜表面诱导沉积的薄层将基底完全覆盖, 该薄层化合物的微结构呈细针状(图 6a₁), 尺寸较大的球晶聚集成大的晶簇群, 疏松地堆积在薄层表面(图 6a₂)。高倍率下观察发现, 球晶同样是由细长的针状微晶构成的(图 6a₃)。对晶簇群进行 EDS 分析(图 6b)得知, 谱图中除出现 Ti、O、Si 元素的峰外, 还出现了明显的 Ca 和 P 元素的峰, 由 Ca、P 原子百分比计算出 Ca/P 的比值为 1.65, 由此推断在 1.5SBF 中浸泡 14 d, 薄膜表面诱导沉积的是含有 Ca 和 P 的化合物。

将薄膜表面沉积物刮下, 与 KBr 混合后压片, 利用 FTIR 分析沉积物的化学组成, 如图 7 所示。介孔 SiO_2 薄膜(图 7a)和纳米羟基磷灰石(图 7b, 西安瑞林生物科技有限公司生产, 纯度>99%)作对比。由

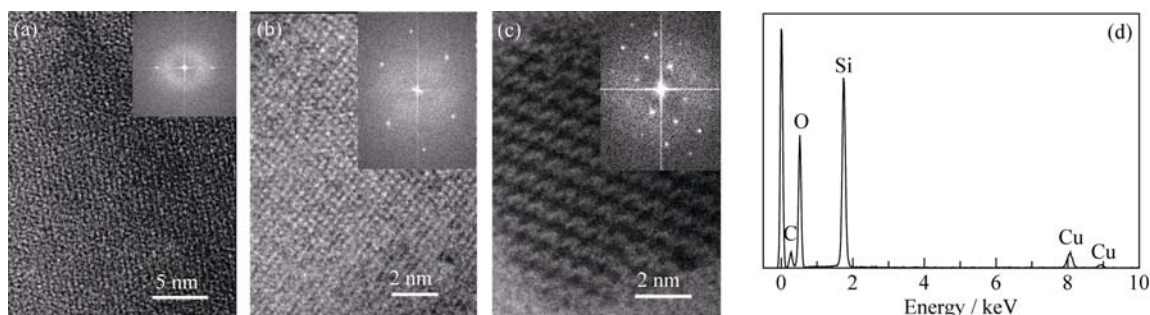


图 4 萃取后薄膜样品的 HRTEM 照片与傅立叶变换图

Fig. 4 HRTEM images and Fourier transform of the extracted films

(a) One-dimensional lattice and diffraction spot; (b) Two-dimensional lattice and hexagonal diffraction spot; (c) Three-dimensional lattice and matrix diffraction spot, and (d) EDS analysis

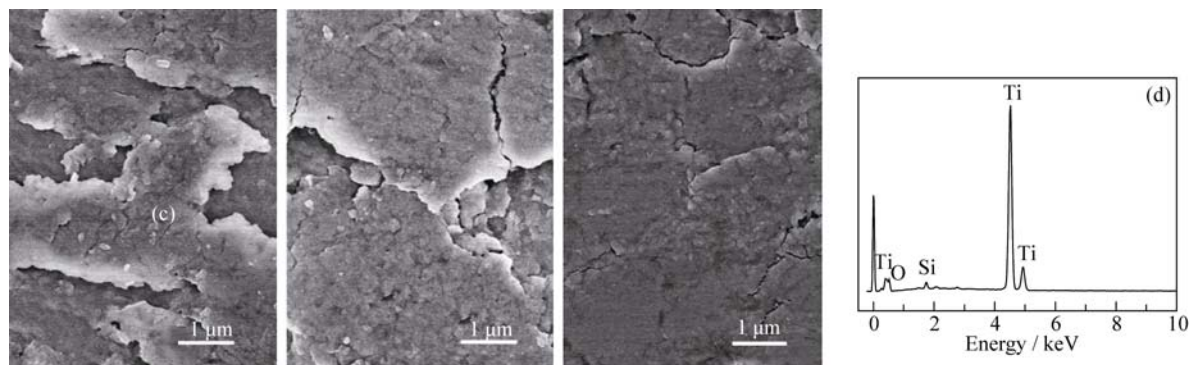


图 5 钛片在 SiO_2 溶胶-凝胶中浸渍-提拉 1 次(a)、2 次(b)和 3 次(c)所得薄膜表面形貌和 EDS 图谱(d)

Fig. 5 Surface morphologies of the extracted films on Ti substrate by dip-coating method for one time (a), two times (b), three times (c) and EDS pattern of the sample in (d)

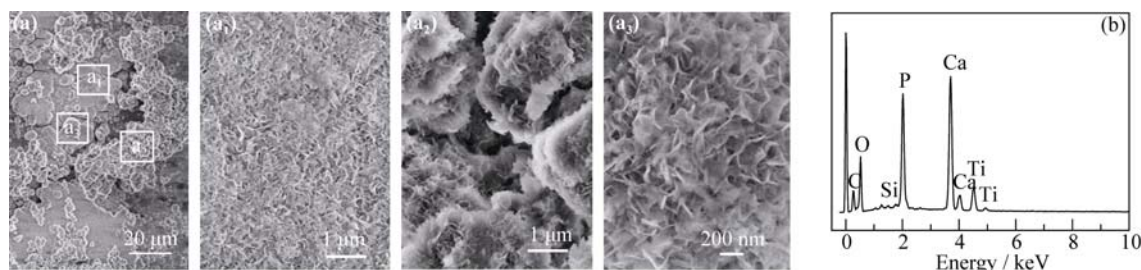


图6 1.5SBF 浸泡 14d 后薄膜表面沉积物的形貌和 EDS 图谱

Fig. 6 Surface morphologies and EDS analysis of the deposition on the mesoporous silica films after soaking in 1.5SBF for 14 d

(a) Surface morphologies of the deposition on the films at low magnification, (a₁) The thin layer with needle-like formation covering the films, (a₂) The Ca-P layer with spherical formation gathering on the thin layer, (a₃) The same surface at higher magnification, a spherical texture with needle-like formation can be observed, and (b) EDS spectrum of spherical formation

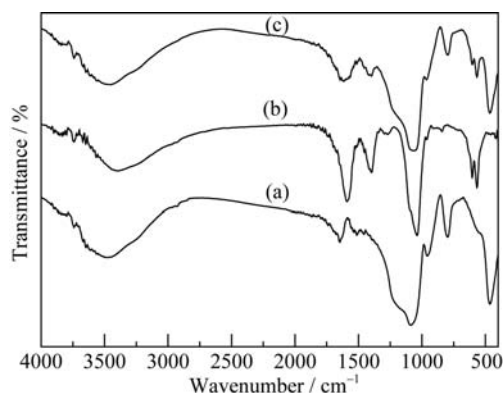


图7 (a) 介孔SiO₂薄膜、(b) 纳米羟基磷灰石和(c) 薄膜表面沉积物的FTIR光谱

Fig. 7 FTIR spectra of (a) mesoporous silica films peeled off the substrate, (b) nano-hydroxyapatite powder, and (c) the deposition on the films soaked in 1.5SBF for 14 d

图可见, 薄膜表面沉积物在 567 和 603 cm⁻¹ 吸收峰是由 PO₄(ν₄)中的 P-O 变形振动引起的, 1065 cm⁻¹ 吸收峰是由 PO₄(ν₃)中的 P-O 伸缩振动引起的; 1411 和 1452 cm⁻¹ 处是 CO₃²⁻ 振动吸收峰, 该双峰的出现是 CO₃²⁻ 进入磷灰石结构的重要标志, 因此诱导生成的化合物应是含有少量碳酸根的磷酸钙层。据文献报道^[22], 人体硬组织的无机成分中含有 3%~5% 的 CO₃²⁻, 因此诱导生成的含少量碳酸根的羟基磷灰石与天然骨接近。

为了进一步研究薄膜表面沉积物的物相结构, 对其进行 XRD 分析, 如图 8 所示。图 8 中除出现了 SiO₂ 的衍射峰外, 还在 2θ=26°和 32°处出现了羟基磷灰石的特征峰, 结合能谱和红外分析结果, 可以确证在介孔 SiO₂ 薄膜表面形成的沉积物是类骨磷灰石。

采用流动电位法测定薄膜表面 Zeta 电位, 探讨薄膜表面 Zeta 电位与电解液 pH 的关系。由 Helmholtz-Smoluchowski 方程计算得出 Zeta 电位值:

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \times \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \times \kappa \quad (2)$$

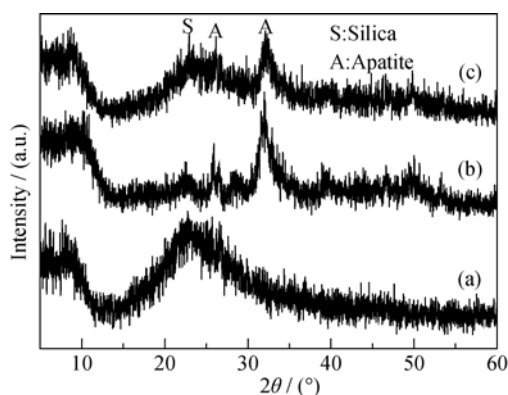


图8 (a)介孔SiO₂薄膜、(b)纳米羟基磷灰石和(c)薄膜表面沉积物的XRD图谱

Fig. 8 XRD patterns of mesoporous silica films peeled off the substrate (a), nano-hydroxyapatite powder (b), and the deposition on the films soaked in 1.5SBF for 14 d (c)

其中, ζ—Zeta 电位, dU/dp—流动电位与压力差的比值, η—粘度, ε×ε₀—表面介电常数, κ—电导率。

图9是介孔SiO₂薄膜表面Zeta电位与电解液pH的关系, 由图可见, 随着电解液pH从3调变到10, 薄膜表面Zeta电位先减后增, 当pH=7.14时, 表面Zeta电位达到最低值。研究表明, 在中性的生理溶液中, 介孔 SiO₂ 薄膜表面富集的硅羟基团带有微弱的负电荷, 通

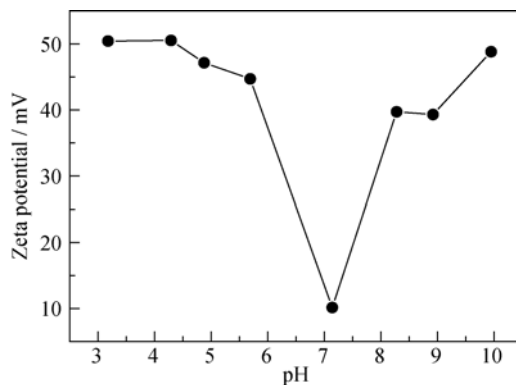


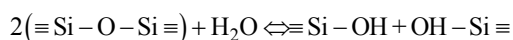
图9 介孔SiO₂薄膜表面Zeta电位与电解液pH的关系

Fig. 9 Zeta potential vs. electrolyte's pH of the mesoporous silica films

过静电引力吸引体液中的 Ca^{2+} 而成为形核质点, 然后 Ca^{2+} 进一步束缚体液中的 PO_4^{3-} , 导致Ca、P在体液中很快达到过饱和, 从而诱导磷灰石在其表面沉积。

磷灰石从模拟体液中沉积一般包括磷酸钙相前驱体成核、晶核聚集、晶体生长, 向磷灰石相转化等几个步骤^[13]。因此, 介孔 SiO_2 薄膜诱导形成CHA层主要经历如下过程, 如图10所示。

(1) 羟基化。在模拟体液浸泡初期, 液固界面处液相中的 H_2O 分子进攻介孔 SiO_2 薄膜的 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 网络, $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ 桥键被打断形成大量的 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, 反应过程如下:



(2) 无定形磷酸钙形成。 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ 在模拟体液($\text{pH}=7.4$)中带有微弱的负电荷, 从而通过静电引力吸引溶液中的 Ca^{2+} , Ca^{2+} 进一步束缚溶液中的 PO_4^{3-} , 导致Ca、P在溶液中很快达到过饱和, 从而聚集形成无定形磷酸钙;

(3) CHA的结晶和生长。随着浸泡时间的延长, OH^- 、 CO_3^{2-} 等离子从模拟体液中引入, 磷酸钙由初期的无定形态矿化为与人体骨成分相似的CHA微晶, CHA微晶一旦形成, 就可以通过消耗周围溶液中的 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 而自发长大。除此以外, 薄膜的多孔结构和大的比表面积大大增加了材料与1.5SBF的接触面积, 介孔形成的凹陷区也有利于局部 Ca^{2+} 、 PO_4^{3-} 离子的过饱和, PO_4^{3-} 和 OH^- 与体液中的 CO_3^{2-} 交换, 从而促进了类骨磷灰石的形成^[23]。

综上所述, 介孔 SiO_2 薄膜独特的三维孔道结构、富集在孔表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 成为形核质点是其具有良好生物活性的关键。

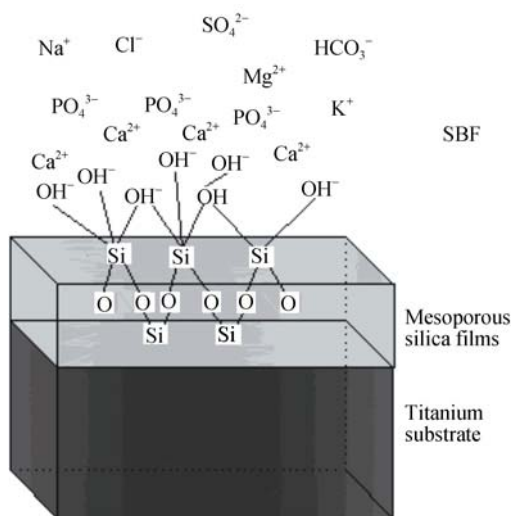


图10 介孔 SiO_2 薄膜诱导碳磷灰石层形成过程示意图

Fig. 10 Schematic illustration for the growth of carbonated hydroxyapatite layer on the mesoporous silica films after soaking in a simulated body fluid

3 结论

采用浸渍-提拉法在纯钛表面制备了三维立方介孔 SiO_2 薄膜。体外生物活性评价结果表明, 薄膜样品浸泡在1.5SBF中14 d, 即诱导形成了碳磷灰石沉积层。介孔 SiO_2 薄膜独特的孔道结构、富集在孔表面的 $\text{Si}-\text{OH}$ 成为形核质点, 从而诱导类骨磷灰石成核, 使其具有良好的生物活性。

参考文献:

- [1] CAO HUI-LIANG, LIU XUAN-YONG, DING CHUAN-XIAN. Progress in surface modification of titanium alloys for biomedical applications. *Materials China*, 2009, **28**(9/10): 9–17.
- [2] PAITAL S R, DAHOTRE N B. Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: materials, performance factors, and methodologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2009, **66**(1/2/3): 1–70.
- [3] LIU X Y, DING C X, WANG Z Y. Apatite formed on the surface of plasma-sprayed wollastonite coating immersed in simulated body fluid. *Biomaterials*, 2001, **22**: 2007–2012.
- [4] RAKNGARM A, MUTOH Y. Electrochemical depositions of calcium phosphate film on commercial pure titanium and Ti-6Al-4V in two types of electrolyte at room temperature. *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**(1): 275–283.
- [5] CUI X, KIM H M, KAWASHITA M, *et al.* Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation. *Dental Materials*, 2009, **25**(1): 80–86.
- [6] LIU X Y, ZHAO X B, CHU P K, *et al.* Plasma-treated nanostructured TiO_2 surface supporting biomimetic growth of apatite. *Biomaterials*, 2005, **26**: 6143–6150.
- [7] WANG G C, LIU X Y, DING C X, *et al.* In vitro bioactivity and phase stability of plasma-sprayed nanostructured 3Y-TZP coatings. *Acta Biomaterialia*, 2009, **5**(6): 2270–2278.
- [8] SZILI E J, KUMAR S, SMART R S C, *et al.* Plasma enhanced chemical vapour deposition of silica onto titanium: analysis of surface chemistry, morphology and hydroxylation. *Surface Science*, 2008, **602**(14): 2402–2411.
- [9] SZILI E J, KUMAR S, VOELCKER N H, *et al.* Generation of a stable surface concentration of amino groups on silica coated onto titanium substrates by the plasma enhanced chemical vapor deposition method. *Applied Surface Science*, 2009, **255**(15): 6846–6850.
- [10] LIU RONG-FANG, XIAO XIU-FENG, LIN LAN, *et al.* Study on the bonding strength and thermal stability of electrodeposition HA/ TiO_2 composite coating. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2004, **20**(2): 225–230.
- [11] ZHENG XUE-BIN, DING CHUAN-XIAN. Plasma sprayed HA/ ZrO_2 composite coatings. *Journal of Inorganic Materials*, 2000,

- 15(2):** 341–346.
- [12] LI JIN-BO, LIU XUAN-YONG, LI WEI-FENG, *et al.* Preparation and characterization of bioactive poly (Lactic Acid)/SiO₂-CaO composite membranes. *Journal of Inorganic Materials*, 2011, **26(9)**: 998–1002.
- [13] GAO YAN-JIAO, LIU RONG-FANG, XIAO XIU-FENG. Preparation and bioactivity of silica films coated on titanium. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2006, **23(3)**: 313–318.
- [14] SHEN J, OUYANG L, LIN X J, *et al.* Preparation of low-k and low-n mesoporous silica films via Sol-Gel process. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2008, **37(Suppl. 2)**: 76–79.
- [15] YANG BO, LI XIAO-FEI, HU PENG-HUI, *et al.* Preparation and application of SiO₂ mesoporous thin films. *Guangzhou Chemical Industry*, 2013, **41(12)**: 29–31.
- [16] GOMEZ-VEGA J M, HOZUMI A, SUGIMURA H, *et al.* Ordered mesoporous silica coatings that induce apatite formation *in vitro*. *Adv. Mater.*, 2001, **13(11)**: 822–825.
- [17] KOKUBO T, KUSHITANI H, SAKKA S, *et al.* Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 1990, **24(6)**: 721–734.
- [18] YU YI-XUAN, LIU JIAN, CAI QIANG, *et al.* Synthesis and characteristic of pore size-tailored self-supporting mesoporous-film via solvent evaporation induced self-assembly. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, **31(11)**: 2136–2140.
- [19] ZHAO LI, YU JIA-GUO, ZHAO XIU-JIAN, *et al.* Research and development of mesoporous nanostructured materials. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2004, **33(1)**: 5–10.
- [20] LU Y F, GANGULI R, DREWIENF C A, *et al.* Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by Sol-Gel dip-coating. *Nature*, 1997, **389(6649)**: 364–368.
- [21] ZHAO LI, LIN KAI-LI, CHANG JIANG. Microstructure and formation of HCA on the surface of bioactive ceramics. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, **6(18)**: 1280–1286.
- [22] HAN JI-MEI, LI YU-BAO, LIANG XIN-JIE, *et al.* Comparison of compositional and structural characterizations of synthetic nano-hydroxyapatite and mineral phase from human teeth. *Journal of Functional Materials*, 2005, **36(7)**: 1069–1071.
- [23] ZHONG J P, GREENSPAN D C. Processing and properties of Sol-Gel bioactive glasses. *J. Biomed. Mater. Res. B: Appl. Biomater.*, 2000, **53(6)**: 694–701.