

文章编号:2095—0411(2015)01-0026-06

等离子喷涂 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 复合涂层的 结构及抗菌性能研究^{*}

赵晓兵,刘高鹏

(常州大学 材料科学与工程学院,江苏 常州 213164)

摘要:利用等离子喷涂技术在医用 Ti 合金表面制备 $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 复合涂层。采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对复合涂层进行表征。研究 CeO_2 含量对复合涂层的接触角、表面粗糙度、耐腐蚀和抗菌性能的影响。结果表明, $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 复合涂层主要由金红石型 TiO_2 和少量的锐钛矿型 TiO_2 组成。 CeO_2 的掺杂使得涂层表面具有微米级粗糙度并保持良好的亲水性,且使涂层的耐腐蚀性能得到提高。 CeO_2 的掺杂可提高复合涂层对金黄色葡萄球菌的抑制能力,而对大肠杆菌则没有明显的抑制能力。

关键词:等离子喷涂; $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ 复合涂层;抗菌性

中图分类号: TG 174, R318

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.2095—0411.2015.01.005

Research on Microstructure and Antibacterial Property of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ Plasma-Sprayed Composite Coatings

ZHAO Xiao-bing, LIU Gao-peng

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coatings were prepared on titanium alloy by plasma spraying technology. The $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coatings were characterized by SEM and XRD. The effects of CeO_2 content on the contact angle, surface roughness, corrosion behavior and antibacterial properties of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coatings were investigated. The results indicated that the phase composition of the composite coatings consists of rutile and a small amount of anatase. Compared with TiO_2 coating, the $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coatings surfaces become smooth and have larger contact angles. The corrosion resistances are also improved. The antibacterial activity of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coatings against both E. coli and S. aureus was studied applying the bacterial counting method. CeO_2 dopant can improve the antibacterial properties against S. aureus.

Key words: plasma spraying; $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ composite coating; antibacterial property

钛及其合金作为整形外科和牙科植入体已获得广泛的应用。但是,钛及其合金一个重要的缺点是其手术过程中和生物材料有关的炎症反应。作为生物材料,等离子喷涂制备 TiO_2 涂层不仅具有优异的生物相容性,并且相对于其他涂层表现出更好的机械性能^[1-2]。另一方面,经过紫外辐照后的 TiO_2 涂层能够杀

死多种微生物体,如病毒、细菌和癌细胞^[3-4]。然而在可见光范围内, TiO_2 的低量子效率和极低的杀菌效率阻碍了其应用。因此提高 TiO_2 涂层抗菌活性成为当前的研究热点。

大量研究中采用掺杂其他金属氧化物或离子注入

^{*} 收稿日期:2014-09-05。

作者简介:赵晓兵(1975—),男,河北晋州人,博士,副教授,主要从事生物医用材料表面工程研究。

Ag、Cu、Zn、Ce、Fe、Sn 和 Sb 来改善 TiO₂ 的光催化活性及抗菌活性。CeO₂ 作为一种稀土金属氧化物具有某些特殊的性能,如高可见光透过率,高储氧量和高可提取电荷密度^[5-7]。在生物医学应用方面,CeO₂ 纳米颗粒可以保护细胞免受辐照损伤、氧化应激和炎症^[8-9]。CeO₂/TiO₂ 薄膜或复合涂层是当前研究的重要方向^[10-11]。Yan 等^[12]证实 TiO₂ 掺杂 CeO₂ 后在紫外可见光范围内有强的吸收能力,并且在带隙跃迁中出现了红移现象,这使得 TiO₂ 在可见光范围内具有杀菌能力成为可能。

1 实验部分

1.1 原料

选用 CeO₂ 粉(江苏卓群纳米稀土股份有限公司,粒径为 30~50nm)和 TiO₂ 粉(P25, Degussa, Germany, 粒径约为 20nm)作为喷涂原料。TiO₂ 和 CeO₂ 粉末按质量比分别为 100:0.95:5、90:10、80:20 和 0:100 进行称量,将 100g 复合粉放入球磨罐中进行球磨混料,球料质量比为 1.5:1,球磨机转速为 380r/min,球磨时间为 120min。

1.2 涂层制备

以钛合金(Ti-6Al-4V)为基体,尺寸为 10mm×10mm×1mm。利用大气等离子喷涂技术(Sulzer Met-co APS-2000,美国)在基体表面制备 TiO₂-CeO₂ 复合涂层。喷涂前采用棕刚玉砂(40 目)对基体表面进行喷砂粗化处理。喷涂工艺参数:氩气流量为 40slpm,氢气流量为 12slpm,喷涂功率为 40kW,喷涂距离为 100mm 和送粉率为 30g/min。

1.3 组成和结构表征

采用日本 Rigaku 公司生产的 D/max 2500PC X 射线衍射仪(XRD)分析涂层的物相组成。测试参数:Cu 靶 K α 辐射,特征波长 $\lambda=0.154\ 056\text{nm}$,衍射角(2θ)扫描范围为 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描速度为 $0.02^\circ/\text{s}$,电压为 40kV,电流为 100mA。采用日本生产的 S-3400 型扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面和截面形貌进行观察;采用能谱仪(EDS)对涂层表面进行元素分析。

1.4 接触角和粗糙度测试

采用上海中晨数字技术设备有限公司 JC2000D1 型接触角测量仪测试超纯水在涂层表面的接触角^[13]。采用德国 BRUKER 公司 Contour GT 型三维轮廓仪测

量涂层表面的粗糙度。

1.5 电化学测试

采用瑞士万通公司生产的 PGSTAT 302N 型 Autolab 电化学 workstation 在模拟体液(SBF)中测试涂层的动电位扫描极化曲线,研究涂层的耐腐蚀性能。实验采用三电极体系,以样品为工作电极,Pt 电极为辅助电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,在室温下测量涂层在模拟体液(SBF)中的极化曲线,扫描速率 5 mV/s。SBF 的离子浓度和人体中离子浓度相近,见文献[14]。

1.6 离子释放实验

将涂层浸泡在 10mL 的 PBS 溶液(0.9% NaCl 溶液)中,置于 37℃ 培养箱内培养 28d(或 14d)。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测试溶液中含有的涂层元素的浓度。

1.7 抗菌性实验

本实验采用菌种为金黄色葡萄球菌(ATCC 25923)和大肠杆菌(ATCC 25922),TiO₂ 涂层作为空白涂层。大肠杆菌是在培养基(LB)液体或 LB 琼脂培养板上培养,金黄色葡萄球菌是在胰蛋白胨大豆营养肉汤培养基(TSB)或 TSB 琼脂培养板上培养。涂层需要在高压灭菌器中 120℃ 灭菌 20min。吸取 60 μL 含有浓度为 10^7cfu/mL 大肠杆菌或金黄色葡萄球菌的菌液,滴在涂层表面,放于 37℃ 培养箱内培养 24h。培养 24h 后,将涂层连同菌液转移到装有 5ml 生理盐水的试管中。试管放入漩涡振荡器振荡 30s 来分离涂层表面上的细菌得到细菌悬浮液。接着用生理盐水将分离出的细菌悬浮液稀释 10 倍。取 200 μL 稀菌液均匀涂布在 LB 琼脂培养板上或 TSB 琼脂培养板上,再次在 37℃ 培养箱内培养 24h。按 GB/T 4789.2《食品卫生微生物学检验—菌落总数测定的方法》测定活菌数。涂层表面细菌形貌观察:培养 24h 后,采用 3% 戊二醛在 4℃ 固定 24h。依次使用 30%、50%、75%、90%、95% 和 100% 酒精进行梯度去水,每种浓度的酒精洗两遍,每次 10min。然后再依次用 33%、50%、66% 和 100% 六甲基二硅烷脱水。

2 结果与讨论

2.1 物相和形貌分析

图 1 是 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层的 XRD 图谱。由图 1 可知,TiO₂ 涂层由金红石相(JCPDS 21-

1276),而 CeO_2 涂层的相组成为立方萤石结构(JCPDS 34-0394)。 TiO_2 - CeO_2 复合涂层主要由金红石型和少量锐钛矿型 TiO_2 组成。 TiO_2 - CeO_2 复合涂层中的金红石型 TiO_2 特征峰相对于 TiO_2 涂层中的变弱,而锐钛矿型 TiO_2 特征峰变强,但是没有出现 CeO_2 的特征峰。这可能是由于 CeO_2 掺杂进入到 TiO_2 的晶格中造成的。由谢乐公式计算可得 TiO_2 、 TiO_2 -5% CeO_2 、 TiO_2 -10% CeO_2 、 TiO_2 -20% CeO_2 和 CeO_2 涂层的晶粒尺寸分别约为 32.90、26.12、19.70、27.47 和 37.21nm。 CeO_2 的掺入改变了 TiO_2 涂层中的相组成,这可推得 CeO_2 的掺入抑制了晶粒的生长,抑制了 TiO_2 从锐钛矿型向金红石型的转变。

TiO_2 、 TiO_2 - CeO_2 和 CeO_2 涂层的表面 SEM 照片如图 2 所示。涂层表面含有气孔、熔融液滴、半熔颗粒和未熔颗粒。 CeO_2 涂层表面裂纹较多。这是因为 TiO_2 、 CeO_2 和 Ti 的热膨胀系数分别为 $(8.0 \sim 10.0) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 、 $13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $(9.7 \sim 9.9) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, CeO_2 和钛合金基体之间的热膨胀系数不匹配,导致 CeO_2 熔融液滴在基体表面沉积效果差,容易剥落。

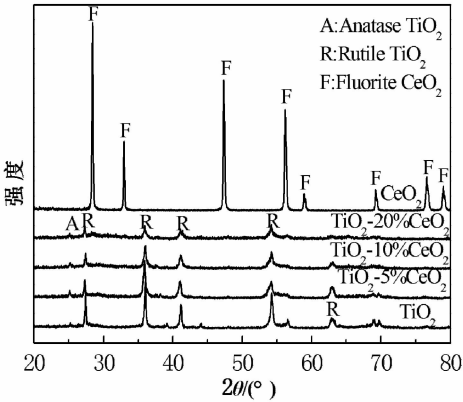


图 1 TiO_2 - CeO_2 复合涂层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the coatings

TiO_2 、 TiO_2 - CeO_2 和 CeO_2 涂层的截面 SEM 照片如图 3 所示。由图 3 可知, TiO_2 - CeO_2 复合涂层和 TiO_2 涂层厚度约为 $50 \mu\text{m}$, 涂层与基体结合良好, 气孔较少。 TiO_2 - CeO_2 复合涂层和 TiO_2 涂层的表面形貌和微观结构相似。 CeO_2 涂层气孔较多, 结构疏松, 涂层厚度约为 $30 \mu\text{m}$ 。这可能也是因为涂层和基体之间热膨胀系数的差异以及 CeO_2 粉在喷涂过程中沉积效率较低造成的。

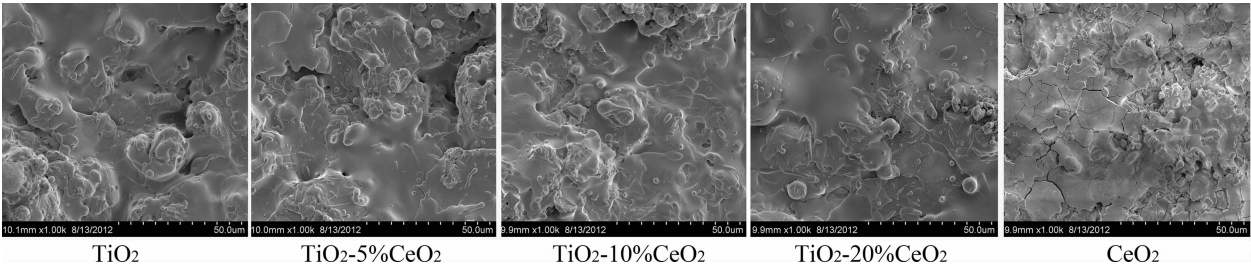


图 2 涂层表面 SEM 照片
Fig. 2 Surface morphology of the coatings

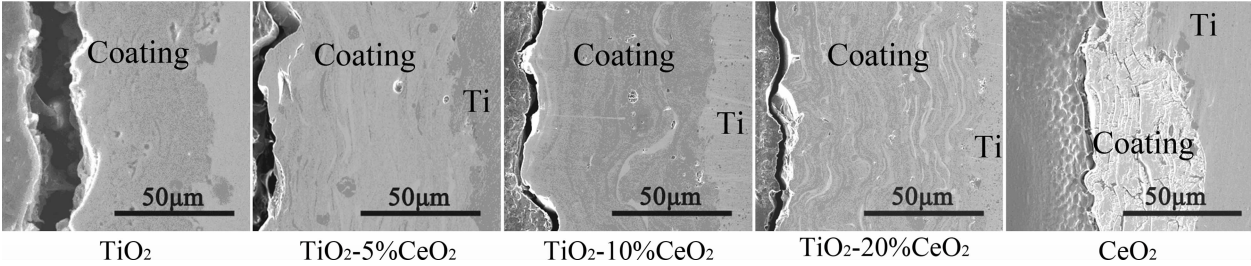


图 3 涂层截面 SEM 照片
Fig. 3 Cross-sectional morphology of the coatings

表 1 为 TiO_2 - CeO_2 复合涂层中元素 EDS 分析结果。由表可知, 涂层中存在 Ti、O、Ce 等 3 种元素。涂层中氧元素含量均低于理论计算值, 其原因可能为喷涂过程中所用气体中含有 H_2 气以及等离子喷涂具有

超高温和快速冷却(10^6 K/s)的特点导致喷涂过程中较低的氧分压所致^[15]。

表 1 TiO₂-CeO₂复合涂层的 EDS 分析结果

Table 1 Elemental compositions of TiO₂-CeO₂ coatings detected by EDS

/%

/%

涂层	O		Ti		Ce	
	理论值	测量值	理论值	测量值	理论值	测量值
TiO ₂ -5%CeO ₂	38.98	31.61	56.95	62.95	4.07	5.44
TiO ₂ -10%CeO ₂	37.90	30.23	53.96	62.40	8.14	7.37
TiO ₂ -20%CeO ₂	35.76	31.67	47.96	46.84	16.28	21.49

2.2 表面粗糙度和润湿性

表 2 为 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层的面算数平均粗糙度(Sa)和面均方根粗糙度(Sq)。从表中可知 TiO₂ 涂层的面粗糙度为 6 178nm,高于 TiO₂-CeO₂ 复合涂层和 CeO₂ 涂层。掺入 CeO₂ 后 TiO₂-CeO₂ 复合涂层表面更加平滑,粗糙度有不同程度的降低。

表 2 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层的 S_a 和 S_q

Table 2 S_a and S_q of TiO₂, TiO₂-CeO₂ and CeO₂ coatings

S/nm	TiO ₂	5%CeO ₂	10%CeO ₂	20%CeO ₂	CeO ₂
S _a	6 178	5 392	5 986	4 299	2 304
S _q	8 048	7 210	7 986	5 645	2 975

图 4 为 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层的接触角。由图可知,TiO₂ 涂层具有良好的亲水性,而 CeO₂ 涂层则表现为较强的憎水性。涂层的表面形貌和化学组成是影响涂层润湿性的 2 个重要因素^[16-17]。造成随着 CeO₂ 含量的增加而接触角先增大后减小的现象可能是因为表面形貌和化学组成共同影响材料表面的亲水性造成的,此项工作课题组正在深入探讨。

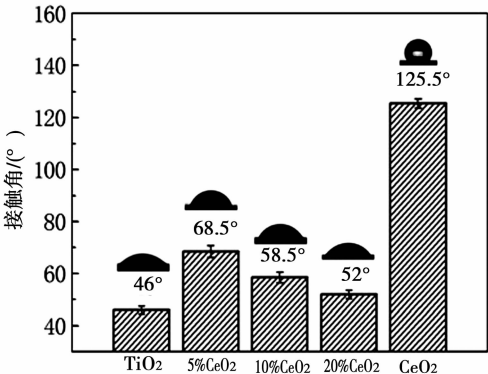


图 4 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层的接触角

Fig. 4 Water contact angle of TiO₂, TiO₂-CeO₂ and CeO₂ coatings

2.3 耐腐蚀性能

植入体材料的耐腐蚀性能是评价其生物相容性的一个重要指标^[18]。图 5 为 TiO₂、TiO₂-CeO₂ 和 CeO₂ 涂层在模拟体液(SBF)中的极化曲线。掺入 CeO₂ 后,TiO₂ 涂层的耐腐蚀性能得到显著提高。TiO₂-CeO₂ 复

合涂层拥有高的面粗糙度和较大的接触角表明涂层的致密性较好,其中最明显的是 TiO₂-5%CeO₂ 复合涂层。TiO₂-5%CeO₂ 复合涂层的面粗糙度 S_a 为 5 392nm,而接触角为 68.5°,可以推断涂层具有较高的致密度。TiO₂-5%CeO₂ 复合涂层的高致密度导致了其相对于其他涂层优异的耐腐蚀性能。通过对 TiO₂-5%CeO₂ 复合涂层极化曲线的计算得出腐蚀电流为 4.97μA,腐蚀电位为-435mV,相对于 TiO₂ 涂层的腐蚀电流 31.39μA 和腐蚀电位-755mV 均得到大幅度提高。

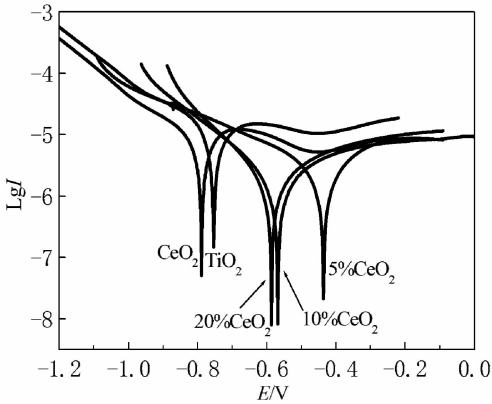


图 5 TiO₂-CeO₂ 复合涂层在模拟体液(SBF)中的极化曲线

Fig. 5 Potentiodynamic polarization behavior of the coatings in SBF

2.4 抗菌性

已接种细菌的涂层表面 SEM 照片如图 6 所示。在图 6(a)中可看出,金黄色葡萄球菌(革兰氏阳性菌)完整平铺在 TiO₂ 涂层上,而在其他涂层上观察到了细胞碎片。大肠杆菌在涂层上主要呈现为杆状。大肠杆菌之间有丝状的伪足相连,有完好的二次分裂。结果表明,TiO₂-CeO₂ 复合涂层对金黄色葡萄球菌具有更好的抑制作用。与革兰氏阴性菌(大肠杆菌)相比,革兰氏阳性菌(金黄色葡萄球菌)更易受到影响。Reddy 等^[19]和 Selahattin 等^[20]的研究也证实了这点。

Ce 离子可以穿透细菌的细胞膜,并与细胞膜内的酶类发生作用,抑制了酶类的活性,导致了细菌的死亡^[21]。但在本实验中并没有观察到高浓度的 Ce⁴⁺ 释放(见表 3),这说明 TiO₂-CeO₂ 复合涂层的抗菌性与 Ce 离子的释放无关。研究表明^[22] 大部分半导体材料受

辐照后会产生活性氧,如: $\text{HO}\cdot^-$, $\text{O}_2\cdot^{2-}$, $\text{HO}_2\cdot^-$, 和 H_2O_2 , 这些活性氧会和细菌反应,导致细菌中毒。等离子喷涂制备的材料会在晶格间产生大量缺陷, TiO_2 涂层也不例外。这些缺陷会增加电子空穴的分离效率和加快电荷地转移。此外, CeO_2 具有强烈的变价性能,可能存在于 TiO_2 -10% CeO_2 复合涂层表面大量的 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 其具有较强的电子转移能力。涂层表面的相组成对涂层的光催化活性的影响较大。锐钛矿型 TiO_2 就拥有比金红石型 TiO_2 更好的催化活性。掺入 CeO_2 后, TiO_2 涂层中锐钛矿型 TiO_2 的含量得到提高,这可能是 TiO_2 - CeO_2 复合涂层能够拥有更高杀菌率的原因。

with immersion of the coatings for 28 days		
sample	Ti^{4+}	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$
TiO_2	<0.006	—
TiO_2 -5% CeO_2	<0.006	<0.02
TiO_2 -10% CeO_2	<0.006	<0.02
TiO_2 -20% CeO_2	<0.006	<0.02
CeO_2	—	<0.02

TiO_2 - CeO_2 复合涂层的细菌菌落图如图 7 所示。金黄色葡萄球菌实验组,以 TiO_2 涂层为对比样, TiO_2 -5% CeO_2 复合涂层的杀菌率为 84%, TiO_2 -10% CeO_2 复合涂层的杀菌率为 94%, TiO_2 -20% CeO_2 复合涂层的杀菌率为 89%, CeO_2 涂层的杀菌率为 92%。结果表明,金黄色葡萄球菌对 TiO_2 - CeO_2 复合涂层的敏感性好于大肠杆菌。

表 3 涂层在 0.9% NaCl 中浸泡 28 天后的离子浓度
Table 3 Ti^{4+} and $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ concentrations of 0.9% NaCl solution

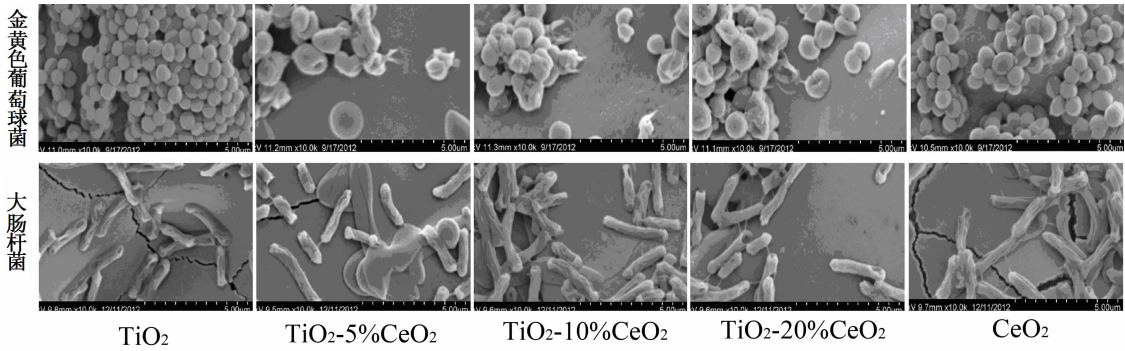


图 6 已接种细菌的涂层表面 SEM 照片
Fig. 6 SEM morphology of the bacteria seeded on the coatings

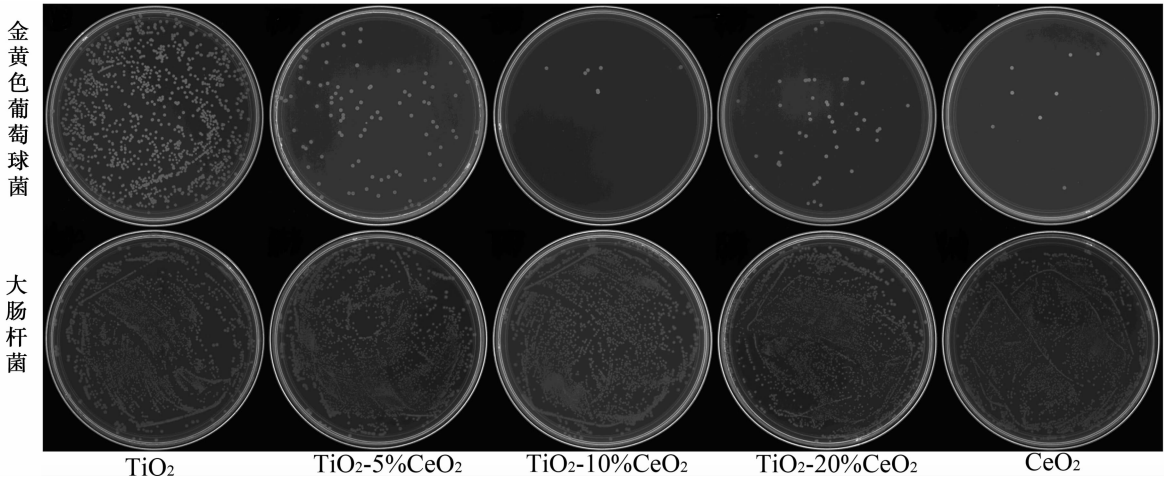


图 7 TiO_2 - CeO_2 复合涂层的细菌菌落图
Fig. 7 Re-cultivated bacterial colonies on the coatings

3 结 论

利用大气等离子喷涂技术制备了 TiO₂-CeO₂ 复合涂层。CeO₂ 可掺入到 TiO₂ 晶格中从而减小其晶粒尺寸并在一定程度上限制了锐钛矿向金红石的相变。TiO₂-CeO₂ 复合涂层均具有微米级的表面粗糙度,与钛合金基体的结合状态较好。CeO₂ 的加入可明显改善对 TiO₂ 涂层的耐腐蚀性和抗菌性,并与 CeO₂ 的含量有关。TiO₂-5%CeO₂ 复合涂层在 SBF 中具有最佳的耐腐蚀性。TiO₂-CeO₂ 复合涂层对金黄色葡萄球菌具有显著的抑制作用,而对大肠杆菌的抑制作用不明显。TiO₂-10%CeO₂ 复合涂层对金黄色葡萄球菌具有最佳的抗菌性能。

参考文献:

- [1] Zhao X B, Liu X Y, Ding C X. Acid-induced bioactive titania surface [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2005, 75A (4): 888-894.
- [2] Liu X Y, Ding C X. Plasma sprayed wollastonite/TiO₂ composite coatings on titanium alloys [J]. Biomaterials, 2002, 23(20): 4065-4077.
- [3] Shieh K J, Li M, Lee Y H, et al. Antibacterial performance of photocatalyst thin film fabricated by defection effect in visible light [J]. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, Medicine, 2006, 2(2): 121-126.
- [4] Blake D M, Maness P C, Huang Z. Application of the photocatalytic chemistry of titanium dioxide to disinfection and the killing of cancer cells [J]. Separation and Purification Reviews, 1999, 28(1): 1-50.
- [5] Avellaneda C O, Berton M A C, Bulhões L O S. Optical and electrochemical properties of CeO₂ thin film prepared by an alkoxide route [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(2): 240-244.
- [6] Trovarelli A. Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials [J]. Catalysis Reviews-Science and Engineering, 1996, 38(4): 439-520.
- [7] Toro R G, Malandrino G, Fragalà I L. Relationship between the nanostructures and the optical properties of CeO₂ thin films [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108: 16357-16364.
- [8] Perez J M, Asati A, Nath S, et al. Synthesis of biocompatible dextran-coated nanoceria with pH-dependent antioxidant properties [J]. Small, 2008, 4(5): 552-556.
- [9] Tarnuzzer R W, Colon J, Patil S, et al. Vacancy engineered ceria nano-

- structures for protection from radiation-induced cellular damage [J]. Nano Letters, 2005, 5(12): 2573-2577.
- [10] Fang J, Bi X Z, Si D J, et al. Spectroscopic studies of interfacial structures of CeO₂-TiO₂ mixed oxides [J]. Applied Surface Science, 2007, 253(22): 8952-8961.
- [11] Liu B, Zhao X, Zhang N, et al. Photocatalytic mechanism of TiO₂-CeO₂ films prepared by magnetron sputtering under UV and visible light [J]. Surface Science, 2005, 595(1-3): 203-211.
- [12] Yan Q Z, Su X T, Huang Z Y, et al. Sol-gel auto-igniting synthesis and structural property of cerium-doped titanium dioxide nanosized powders [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26(6): 915-921.
- [13] Han Y, Chen D, Sun J, et al. UV-enhanced bioactivity and cell response of micro-arc oxidized titania coatings [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(5): 1518-1529.
- [14] Kokubo T, Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity [J]. Biomaterials, 2006, 27(15): 2907-2915.
- [15] Wang X Y, Liu Z, Liao H, et al. Deoxidisation and phase analysis of plasma sprayed TiO₂ by X-ray Rietveld method [J]. Thin Solid Films, 2005, 473 (2): 177-182.
- [16] Gao X, Jiang L. Water-repellent legs of water striders [J]. Nature, 2004, 432: 36.
- [17] Barthlott W, Neinhuis C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces [J]. Planta, 1997, 202: 1-8.
- [18] Zaveri N, Mahapatra M, Deceuster A, et al. Corrosion resistance of pulsed-treated Ti-6Al-4V implant in simulated biofluids [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53: 5022-5032.
- [19] Reddy K M, Feris K, Bell J, et al. Selective toxicity of zinc oxide nanoparticles to prokaryotic systems [J]. Applied Physics Letters, 2007, 90 (21): 213902.
- [20] Selahattin A, Kadri G, Ramazan C. The effect of zinc on microbial growth [J]. Turkish Journal of Medical Sciences, 1998, 28: 595-597.
- [21] Sheikh F A, Kanjwal M A, Kim H, et al. Fabrication of titanium oxide nanofibers containing silver nanoparticles [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2010, 11(6): 685-691.
- [22] Hu X L, Li G S, Yu J C. Design, fabrication, and modification of nanostructured semiconductor materials for environmental and energy applications [J]. Langmuir, 2010, 26(5): 3031-3039.

(责任编辑:李艳)