

OTS 功能化钛表面电化学生可控沉积纳米钙磷涂层的研究

王 航¹, 谭帼馨¹, 宁成云², 谭 英¹, 周 蕾¹, 廖景文², 陈伟杰¹, 欧阳孔友¹

(1. 广东工业大学, 广东 广州 510006)

(2. 华南理工大学, 广东 广州 510641)

摘 要: 利用自组装技术在材料表面接枝十八烷基三氯硅烷 (OTS) 膜, 并进行紫外光照, 改变材料表面疏水性质, 探讨不同电化学生沉积条件对钙磷涂层微观形貌及结构的影响。电化学生沉积方法可使钙磷涂层在紫外辐射下的 OTS 功能化钛表面可控沉积。通过 X 射线衍射 (XRD) 仪、场发射扫描电镜 (FE-SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 对钙磷涂层进行了表征, 利用 Scherrer 公式对不同沉积条件下钙磷晶粒尺寸进行了探讨。结果表明: 不同参数条件下钙磷涂层的微观形貌有差别, 且其晶粒大小不一, 尺寸范围在 12.46 到 190.1 nm 之间。研究表明 OTS 功能化钛表面能可控地制备均匀有序钙磷涂层, 有望提高植入材料的生物相容性。

关键词: 钛; 十八烷基三氯硅烷; 电化学生沉积; 形貌可控

中图分类号: TB331

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)02-0507-08

纯钛具有较好的综合力学性能和优良的加工性能, 但本身有着生物惰性, 植入后很难在其表面与骨形成化学粘连; 钙磷涂层具有与人骨无机质相似的化学成分、晶体结构和优异的生物相容性, 可作为一种最有潜力的人体硬组织替代材料, 但其强度低、韧性差, 限制了它在骨替换中的应用^[1,2]。在钙磷涂层的制备方法中, 电化学生沉积方法具有均覆性好、工艺简便等优点^[3], 可通过电化学生沉积技术从电解液中沉积钙磷离子到导电钛基体上得到钙磷涂层。而引进特定功能基团可引导钙磷高结晶性及其与基底的强键合力, 同时引起特定细胞响应促进新组织再生, 提高钛的生物活性^[4]。Toworfe 等^[5]利用仿生矿化的方法研究了钙磷涂层在不同功能基团 (-NH₂, -COOH, -OH) 表面的成核和生长行为, 发现 -OH 表面能更快地诱导钙磷涂层沉积。采用阴极电沉积法将生物陶瓷涂覆在金属基体功能膜层表面, 可获得兼具金属钛基体高强度高韧性和钙磷涂层的优异生物活性的复合材料, 可满足骨替换材料的临床应用需要^[6]。电沉积的参数条件影响涂层表面形貌、组分和结构, 涂层颗粒越细, 与基体的结合性越牢固, 控制合适的实验条件能在功能化改性钛基底上沉积良好的纳米级钙磷晶粒^[7], 如 He 等^[8]采用恒电位法通过改变电化学生沉积工艺条件调控不

同浓度聚乳酸表面上羟基磷灰石涂层的性能以模拟自然骨。本研究通过在 OTS 功能膜层表面电化学生沉积钙磷涂层, 探讨不同电化学生沉积条件对钙磷涂层形成的影响, 从而可控制制备结晶性能优异的纳米钙磷涂层, 提高钛基骨植入材料的生物活性, 促进骨整合能力。

1 实 验

医用纯钛片 (99.9%, 宝鸡市启辰新材料科技有限公司) 的预处理参照文献^[9], 将预处理的钛片置于 Piranha 溶液 (体积比 H₂SO₄ (98%, AR): H₂O₂ (30%, AR) = 7:3) 中于 60 °C 下反应 30 min 进行氧化处理构建富含羟基的氧化层, 去离子水超声清洗备用。硅烷偶联剂 OTS (98%, sigma) 和甲苯 (99%, AR) 配制成体积比分别为 0.5%, 1% 和 5% 的混合液, 制成硅烷化反应液, 23 °C 下将羟基化的钛片浸没于反应液中避光反应 24 h, 无水丙酮超声清洗 10 min、氮气吹干, 置于 120 °C 烘箱中反应 10 min, 干燥备用。

接枝 OTS 的钛片在紫外光灯 (360 nm, 飞利浦 HPA400S 型) 下光照 120 min, 电解液中 CaCl₂ 溶液浓度为 4.2×10⁻⁴ mol/L, NaH₂PO₄ 溶液浓度为 2.5×10⁻⁴ mol/L, NaCl 溶液浓度为 0.15 mol/L。石墨电极作为阳极, 用 0.05 mol/L NaOH 溶液和 0.05

收稿日期: 2015-01-31

基金项目: 国家“973”计划项目 (2012CB619100); 国家自然科学基金 (51072057, 51372087)

作者简介: 王 航, 男, 1989 年生, 硕士, 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006, E-mail: wh-0518@163.com

mol/L HCl 溶液调节电解液的 pH。通过改变电化学沉积的变量参数对各样品进行沉积, 沉积后的样品氮气吹干置于干燥器中备用。

采用接触角测试仪(OCA15, 德国 Dataphysics 公司)测定接枝不同浓度 OTS 膜层紫外光照后钛表面的接触角情况, 利用场发射扫描电镜(Nova NanoSEM430, FEI, Netherlands)和透射电子显微镜(JEM-2100HR, JEOL, Japan)对电化学沉积后材料表面钙磷涂层形貌进行表征。采用 X 射线衍射仪(D8 Advance, 德国 Bruker 公司)分析钙磷涂层的结晶峰强度, 并运用 Scherrer 公式(如下)计算钙磷涂层的(211)晶面的晶粒尺寸。

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \quad (1)$$

D , 晶粒尺寸(nm); K , Scherrer 常数(0.89); λ , 入射 X 射线波长(Cu K α 1 波长 0.15418 nm); θ , 布拉格衍射角($^\circ$); β , 衍射峰半高峰宽(rad)。

2 结果与讨论

2.1 OTS 自组装膜层浓度对电化学沉积钙磷涂层影响

钛表面经过紫外光照后的 OTS 烷基基团转为部分羟基基团, 由疏水性转为亲水性, 亲水性的 OTS 膜层能使钙磷涂层在其表面均匀有序沉积, 且 OTS 接枝浓度影响钛表面羟基活性位点, 从而影响钙磷涂层的生长^[4,10]。接触角反映材料表面的浸润性, 活性钛表面富含丰富的亲水性羟基基团, 而 OTS 带有疏水性质的长烷基链, 经过光照后 OTS 的烷基链断裂, 转为部分活性基团-OH^[4], 由于钛表面的活性基团-CH₃及-OH 含量不同, 对钙磷成核生长过程有显著影响。图 1e 分别代表的是活性钛表面接触角(0%)、UV 光照不同浓度(0.5%、1%和 5%)的 OTS 膜层后的接触角, 大小分别为(18.2 \pm 1.1) $^\circ$ 、(62.7 \pm 2.1) $^\circ$ 、(63.4 \pm 1.8) $^\circ$ 和(65.2 \pm 3.4) $^\circ$, 接枝 OTS 后其接触角显著增大。

以电流密度为 2.5 mA/cm², 电解液温度为 80 $^\circ$ C, pH 值为 6.0, 沉积时间为 45 min 作为本次实验的电化学沉积条件。图 1a~1d 为不同 OTS 浓度钛表面电化学沉积钙磷涂层形貌, 未接枝 OTS 的钛表面钙磷涂层(图 1a)呈单一的片状晶粒无序堆砌, OTS 浓度过高(5%, 图 1d)产生过多的活性基团导致成核位点增多, 提供二次沉积平台, 二次成核使钙磷涂层在初始沉积层堆砌生长, 晶粒扁平铺展, 晶粒无序; OTS 浓度过低(0.5%, 图 1b)时, 活性基团减少表面含 OH⁻的成核位点少, 部分为未完全伸展的小片状晶粒; 接枝 1%OTS(图

1c)材料表面形成了大量针尖状的纳米花, 而且均匀立体生长, 表现出沿 c 轴的择优取向^[11]。表用公式(1)计算的钙磷涂层(211)晶面尺寸见列表。在未自组装 OTS 膜层表面沉积的钙磷晶粒尺寸为 99.76 nm, 自组装不同浓度的 OTS 功能膜层经紫外辐照改性后, 钙磷涂层的(211)晶面晶粒尺寸显著减小, OTS 浓度越高晶粒尺寸越大, 0.5%, 1%和 5%OTS 浓度的自组装膜层沉积的钙磷涂层晶粒尺寸分别为 12.46、26.12 和 44.24 nm。由此可见, 浓度越高, 活性羟基越多, 易诱导钙磷成核, 晶粒尺寸增大。不同 OTS 浓度接枝在钛表面后电化学沉积的钙磷涂层 XRD 图谱如图 1 所示, 图 1c 中的(002)晶面峰和(211)晶面峰较图 1b 和 1d 强, 晶体在电极表面择优生长, 结构有序。未接枝 OTS 钛表面接触角最小, 亲水性最大, 通过紫外辐照 OTS-Ti 后的接触角虽然增大, 仍表现为亲水性质(63.4 \pm 1.8) $^\circ$; 1%浓度 OTS-Ti 表面电沉积的钙磷涂层(图 1c)结构有序, 晶粒尺寸相比活性钛表面的钙磷涂层(图 1a)更为细小, 颗粒之间结合更紧密, 有利于促进材料-细胞的界面响应, 从而提高材料的生物相容性及促进骨结合能力^[12]。

2.2 电解液 pH 值对钙磷涂层结晶影响

溶液的 pH 值可直接影响钙磷盐的活度积, pH 值升高电极表面附近电解液的过饱和度增加, 电化学析氢反应使阴极/溶液界面的氢氧根离子浓度升高, 并达到一定过饱和度, 从而可诱发电极表面钙磷晶体的成核^[13]。当 pH 值小于 2.5 时电解液的电阻较大, 造成初始电流较小, pH 值大于 7 时易导致大量氢氧根离子在电极表面富集, 造成溶液发生沉淀并且导电离子减少^[11]。实验研究了不同 pH 值(4、5、6)条件下的电解液对 OTS 改性钛表面电化学沉积钙磷涂层影响, 结果如图 2 所示。pH 值为 4(图 2a)时, 涂层表面为一层多孔球状团簇晶体, 周围生长少量的纳米针状晶体; pH 值为 5(图 2b)时, 涂层表面形成纳米针状晶体, 针尖细小, 颗粒均匀, 为水平方向上生长; 而 pH 值为 6(图 2c)时, 晶体直立生长, 且择优取向, 形成片状的纳米花晶粒。由公式(1)计算结果(见表 2)可知, 改变电解液的 pH 值, 钙磷涂层(211)晶面晶粒尺寸呈增大的趋势, pH 值从 4 增大到 6 时, (211)晶面晶粒尺寸从 33.52 nm 增长到 82.63 nm。从 3 者的 XRD 谱图可见, 除(211)、(203)晶面的衍射峰外(pH 值为 5 时的(002)晶面衍射峰), (112)、(300)等衍射峰受到 pH 的抑制, 说明 pH 值过低, 电极表面的氢氧根离子容易被中和, 过饱和度低不利于钙磷涂层成核。

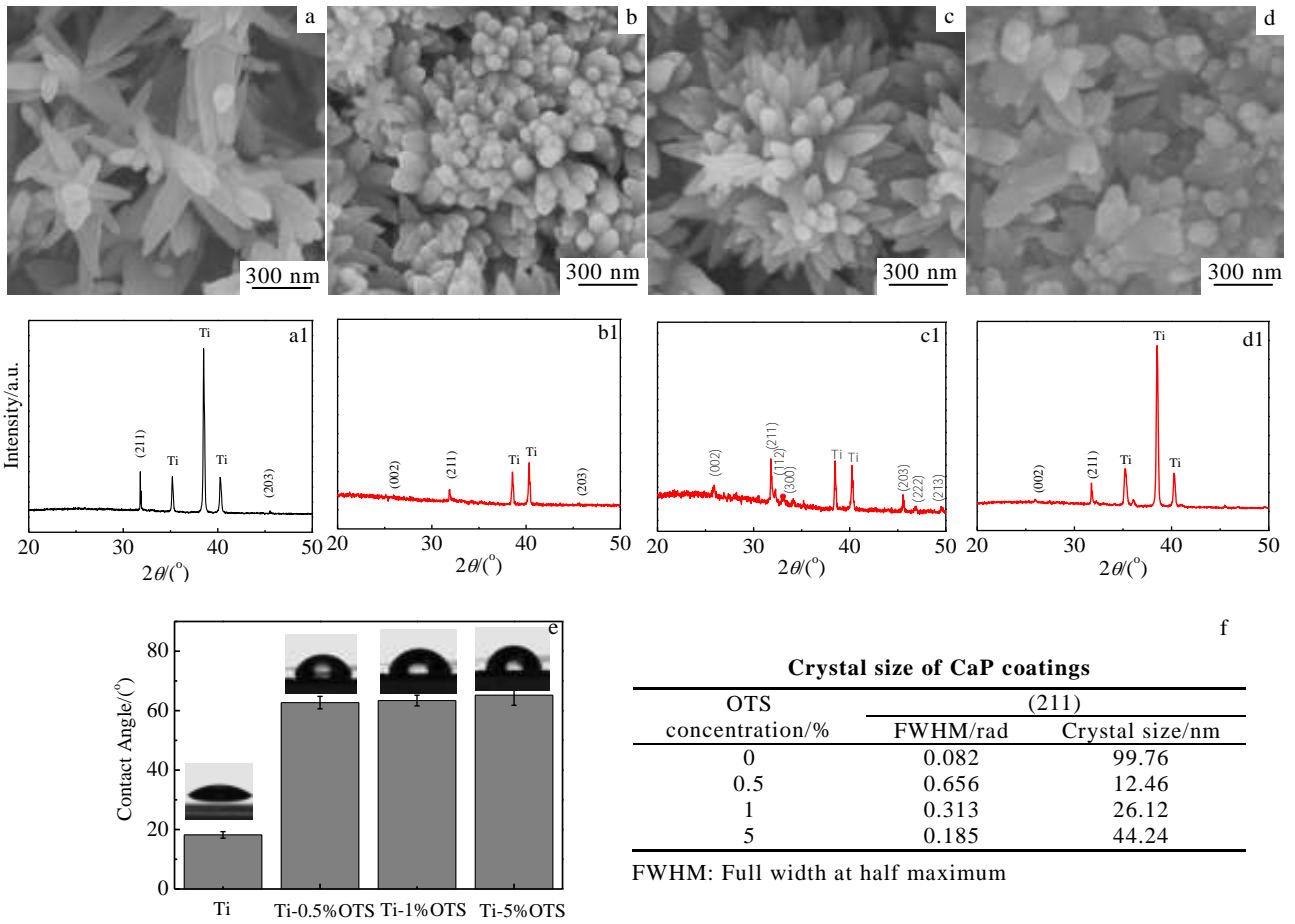


图 1 不同 OTS 浓度的钛表面接触角及不同浓度 OTS 对电化学沉积钙磷涂层形貌、晶型及尺寸的影响

Fig.1 Contact angle (e) on Ti surface with different OTS concentration and SEM image, crystal form (a~d) and crystal size (f) of CaP coatings obtained by electrochemical deposition on different OTS concentration: (a) 0%, (b) 0.5%, (c)1%, and (d) 5%

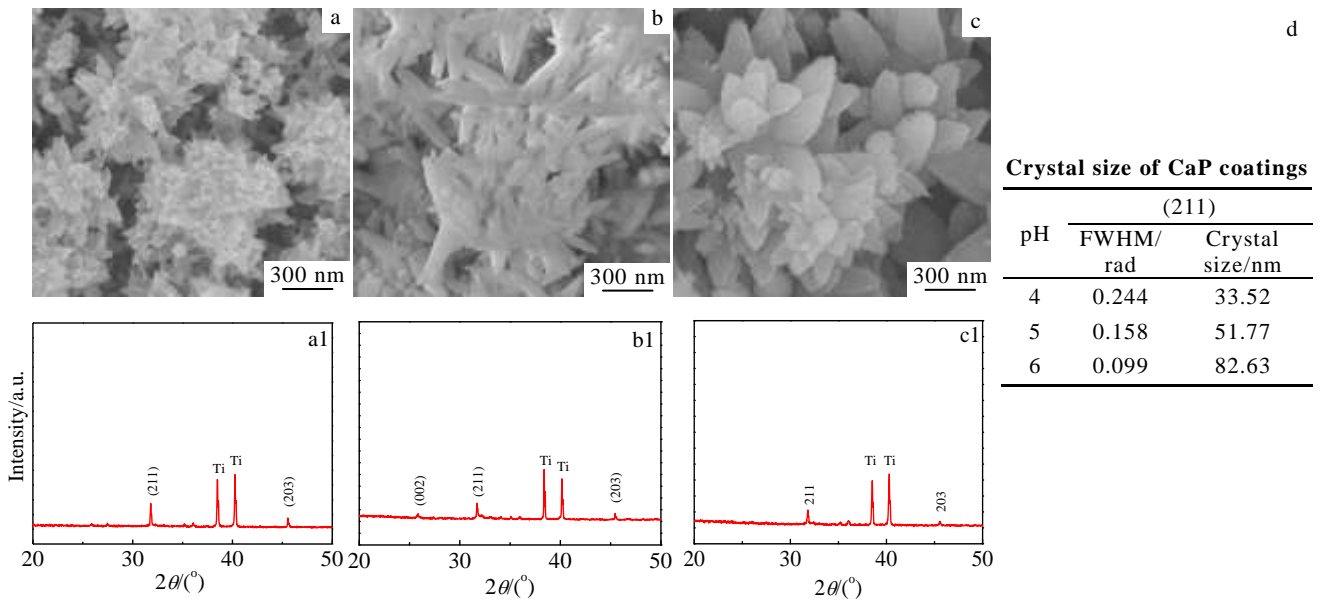


图 2 电解液 pH 值对 OTS-Ti 表面沉积钙磷涂层形貌、晶型及晶粒尺寸影响

Fig.2 SEM images, crystal form (a~c) and crystal size (d) of CaP coatings obtained on different pH by electrochemical deposition: (a) pH=4, (b) pH=5, and (c) pH=6

2.3 电解液温度对电化学沉积钙磷涂层影响

温度是影响钙磷沉积层的成核生长速度的重要因素，钙磷涂层的成核过程主要受结晶反应热力学自由能变化控制，温度升高，自由能增大，电极表面成核速度和成核量随之增大^[11]。图 3 是 OTS-Ti 表面电化学沉积电解液不同温度下的钙磷涂层，60 °C 时（图 3a）的钙磷晶粒的尺寸与 70 °C（图 3b）、80 °C（图 3c）相比更为细小，达到 32.47 nm，纳米花状晶粒明显；升高温度，70 °C 时成核位点上的细小晶粒的生长速度加快，晶粒变大，增长到 82.62 nm 温度继续升高至 80 °C，钙磷晶粒发生微弱的增长，晶粒尺寸较大（达到 82.63 nm），由此可见涂层的生长速度随着温度的升高而加快，且涂层均匀有序，呈纳米晶花状。XRD 结果表明，60 和 70 °C 下的各晶面衍射峰明显，70 °C 下涂层的 (211) 晶面衍射峰突增，晶粒生长不均匀。说明晶粒成核生长过程主要由热力学控制，电解液温度越高，晶粒成核速度越快。

2.4 电流密度对电化学沉积钙磷涂层影响

在电化学沉积钙磷涂层的调控参数中，电流密度直接决定氢氧根的生成速度，从而影响电极表面 pH 值的分布，不同的电流密度制得涂层的形貌不同^[3,14]。OTS-Ti 表面在不同电流密度下沉积的钙磷涂层形貌如图 4 所示，研究结果发现钙磷涂层的表面形貌随电流密度的增加由稀薄的大花簇状向致密的小花簇状过渡变化，晶花由直立生长过渡为水平生长(图

4a~4c)。由图 4 可知：在 2.5 mA/cm² 的电流密度条件下，涂层比较稀薄分散，晶粒尺寸比较大，其(211)晶面晶粒尺寸达到 82.63 nm；在 5.0 mA/cm² 的电流密度条件下，涂层致密均匀，其形貌呈片状晶花分布，(211)晶面晶粒尺寸减小到 79.40 nm；当电流密度条件达到 10 mA/cm² 时，晶粒尺寸减小至 37.19 nm，但分布较不均匀，涂层表面起伏增大，甚至出现沉积物脱落现象。因而选择合适的电流密度条件，使阴极界面 pH 值达到相对稳定的动态平衡，是在 OTS-Ti 表面制备晶粒尺寸均一、致密均匀的钙磷涂层的重要因素。

2.5 沉积时间对电化学沉积钙磷涂层影响

在一定稳定体系下研究晶体生长初期行为可获得钙磷涂层生长规律，实验通过改变电化学沉积时间(10, 20, 30, 45 和 60 min)在 OTS-Ti 表面制备的一系列钙磷沉积层，结果如图 5 所示。研究表明在 OTS-Ti 表面电化学沉积 10 min（图 5a）后晶核已经形成，钛基底基本被钙磷涂层覆盖，最初生成的是絮状的晶核，晶核数量增加，并逐渐长大，为后续纳米花状晶粒提供大量的成核位点，且(211)晶面的晶粒尺寸为 34.17 nm；当沉积 20 min 后（图 5b），晶核逐渐生长为直立的片状晶粒，晶粒长大明显抑制了晶核形成，且晶粒间存在生长竞争，钙磷涂层靠近内层的晶体由于与周围同层晶粒竞争生长，其生长速度明显减慢，只有部分晶粒能够继续长大^[2]，尺寸增大至 67.06 nm；沉积到 30 min 时，未受抑制

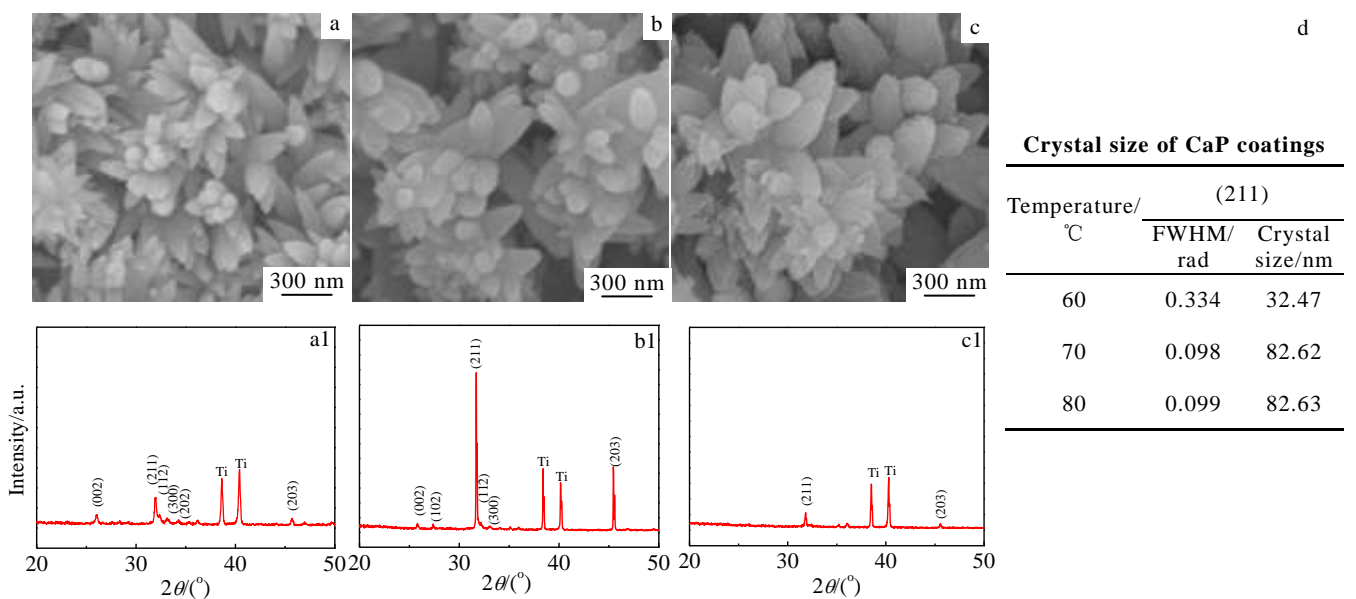


图 3 电解液温度对 OTS-Ti 表面沉积钙磷涂层形貌、晶型及晶粒尺寸影响

Fig.3 SEM images, crystal form (a~c) and crystal size (d) of CaP coatings obtained at different temperatures by electrochemical deposition: (a) 60 °C, (b) 70 °C, and (c) 80 °C

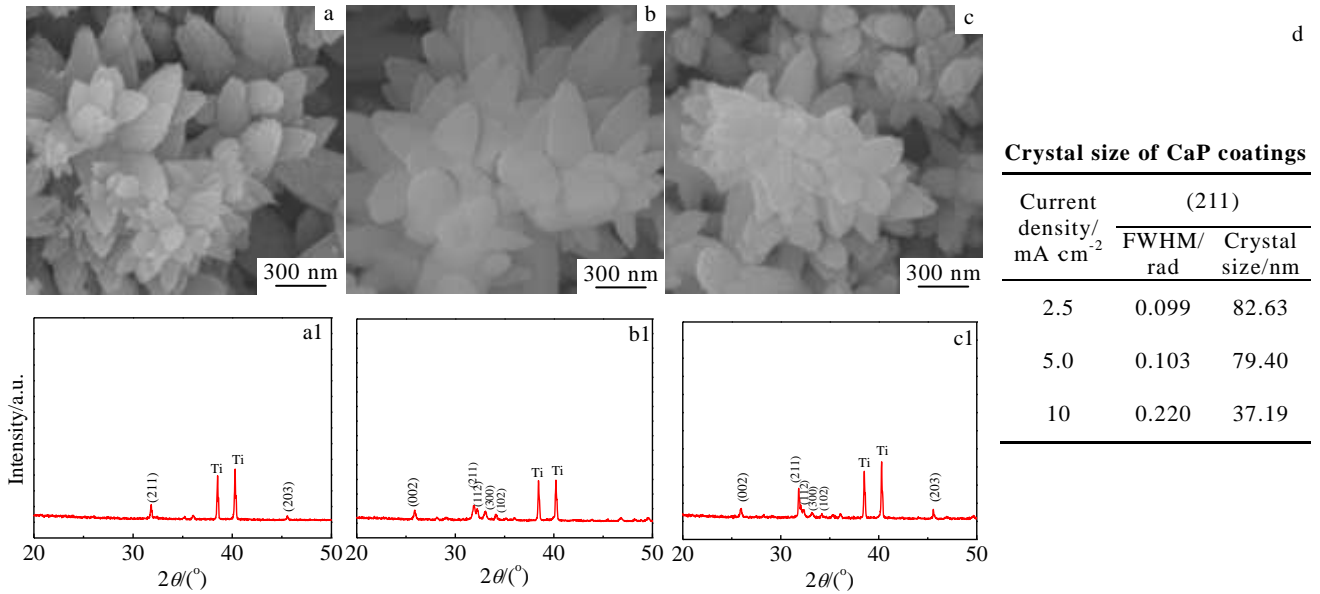


图 4 电流密度对 OTS-Ti 表面沉积钙磷涂层形貌、晶型及晶粒尺寸影响

Fig.4 SEM images, crystal form (a~c) and crystal size (d) of CaP coatings obtained at different current density by electrochemical deposition: (a) 2.5 mA/cm², (b) 5.0 mA/cm², (c) 10 mA/cm²

的部分晶粒继续生长, 大多数片状晶粒仍按照近似垂直于基体的 c 轴方向生长, 表现出择优取向性^[2], 且顶端尖锐, 呈晶花状, 尺寸增大到 82.63 nm。由 30 min 前的 XRD 图谱可知, 其钙磷涂层为不稳定的中间相^[15]。沉积 45 min 后, 成核位点上继续生长顶端更为细小尖锐的针形纳米花状的晶粒, 且 XRD 衍射峰与羟基磷灰石 (PDF#54-0022) 一致, 但晶粒尺寸却发生了显著的变化, (211)晶面尺寸最小为 26.12 nm; 直到 60 min, 晶粒发生了显著的增长, 晶粒尺寸增大到亚微米级 (190.1 nm)。因此控制合适的沉积时间能制得尺寸细小晶型完美的纳米钙磷涂层。

2.6 OTS 功能化钛表面电化学沉积钙磷涂层机理分析

电化学沉积的过程是两步反应^[16], 第 1 步电化学析氢反应是重要的诱导步骤, 为第 2 步化学沉淀过程提供所必须的 OH⁻, 同时 OTS 自组装膜层经紫外辐照后表面带有丰富的羟基基团, 为钙磷涂层的沉积提供更多的成核位点, 从而进一步影响钙磷涂层的表面形貌和晶粒尺寸^[2]。实验研究结果表明, 钛表面 OTS 功能膜层烷基经紫外辐照后表面产生的活性羟基为钙磷涂层的构建提供更有利的成核位点, 利于钙磷成核, 但 OTS 浓度过高易导致涂层二次成核晶粒不均匀堆砌; 电流密度决定氢氧根的生成速度, 影响电极表面的 pH, 电流密度过大晶粒无序排列; 同时温度从热力学因素上制约钙磷成核速度;

电化学沉积过程主要取决于电解液的 pH 值和溶液中钙磷离子的过饱和度, 由于 pH 值和钙磷离子消耗的动态变化使钙磷沉积产物变化复杂, 部分为不稳定的羟基磷灰石中间相^[13]; 因而控制适当的电流密度和温度及在一定 pH 值条件, 电解液体系处于热力学稳定状态^[16], 结合 OTS 表面功能膜层的活性羟基可诱导钙磷成核。优化工艺后的钙磷涂层为有序均匀排列的纳米结构, 能提高材料表面粗糙度, 促进细胞与材料表面更快的响应, 因此表面粗糙度的提高一般有利于细胞的粘附和增殖^[17]。通过改变电化学沉积时间研究了钙磷涂层在 OTS-Ti 表面的形成过程, 其成核机理如下: 沉积 10 min 后材料表面形成一层多孔片状的钙磷成核层, 提供成核位点, 钙磷晶粒在成核位点上逐渐生长; 沉积 20 min 后初始的片状晶体沿其长度方向不断生长, 逐渐生长为纳米针状, 晶体顶部尖锐; 30 min 后, 晶体“丛生”生长, 向择优生长的针状晶花转变。随着电化学沉积时间的增加, 电解液中钙磷离子的消耗使溶液饱和度下降, 成核逐步受到抑制, 晶粒生长依然进行; 45 min 后, 处于凸起位置的外层晶粒的生长没有周围晶粒的竞争, 纳米针状向纳米晶花聚簇生长, 沉积层增厚, 这种由内而外推进生长方式保证了涂层的延续性和一定的致密性。60 min 后纳米花状晶粒继续长大。图 6 是电流密度为 2.5 mA/cm²,

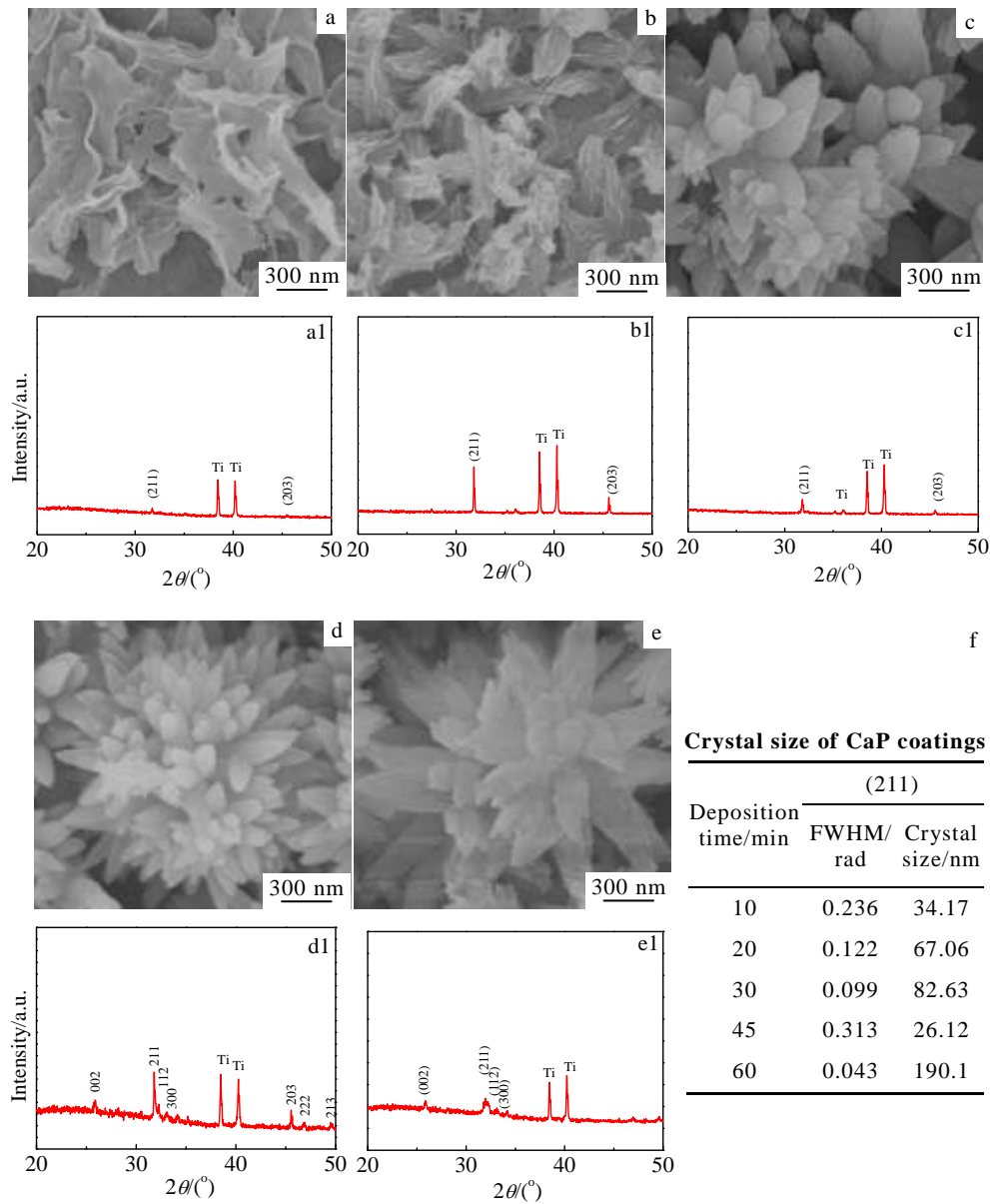


图 5 沉积时间对 OTS-Ti 表面沉积钙磷涂层形貌、晶型及晶粒尺寸影响

Fig.5 SEM images, crystal form (a-e) and crystal size (f) of CaP coatings obtained on different deposition time by electrochemical deposition: (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30 min, (d) 45 min, and (e) 60 min

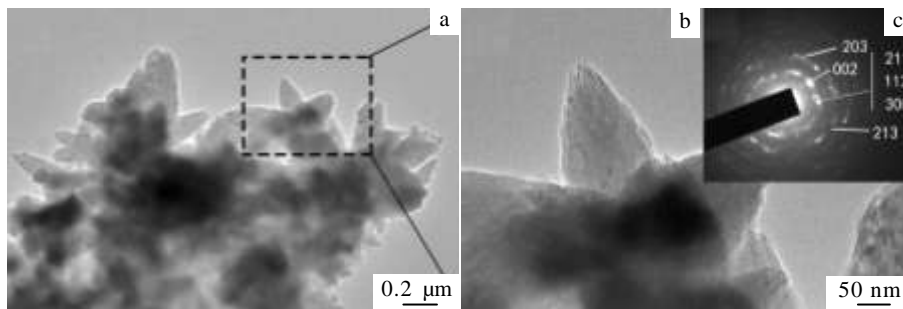


图 6 优化工艺条件下的钙磷晶粒透射形貌及选区电子衍射花样

Fig.6 TEM images (a, b) and SAED pattern (c) of CaP coatings obtained under the optimal condition by electrochemical deposition

电解液温度为 80 °C, pH 值为 6.0, 沉积时间为 45 min 时的钙磷涂层 TEM 像及 SAED 花样, 由 TEM 结果 (图 6a, 6b) 可知, 晶粒形貌为纳米针尖状, 由 SAED 结果 (图 6c) 可知, 选区电子衍射环对应的晶面峰与羟基磷灰石 XRD 图谱晶面峰几乎一致, 结晶性能优异。相比优化工艺条件下的羟基磷灰石 XRD 图谱, 其它条件下的钙磷涂层结晶性能较差, 为低结晶度的羟基磷灰石。由此可见, OTS-Ti 表面构建的钙磷涂层在功能基团的诱导下晶粒成核速度加快, 晶型结构完美, 晶粒均匀有序, 有利于提高植入材料的生物相容性^[11]。

3 结 论

1) OTS 膜层作为功能化膜层, 通过紫外辐射形成的活性羟基基团可提供更多的钙磷成核位点, 进一步诱导电解液中的钙磷元素沉积在材料表面上。

2) 改变电化学沉积的参数可在 OTS-Ti 表面实现不同形貌的钙磷涂层的可控制备。

3) 在一定的电流密度、温度及 pH 条件下, 不同沉积时间下钙磷沉积过程表明材料表面首先形成一层多孔的钙磷成核层, 提供成核位点, 然后在成核位点上逐渐生长, 由最初的直立生长的片状向择优生长的针状晶花转变, 45 min 时能沉积晶粒细小晶型结构完美的纳米羟基磷灰石涂层。

参考文献 References

- [1] Shaylin S, George J D. *Acta Biomaterialia*[J], 2012, 8(1): 20
- [2] Ma M H, Ye W *et al. Materials Letters*[J], 2008, 62(23): 3875
- [3] Abdel-Aal E A, Dietrich D *et al. Surface & Coatings Technology*[J], 2008, 202(24): 5895
- [4] Song Yayu(宋亚玉), Miao Hongyan(苗鸿雁), Tan

- Guoqiang(谈国强) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(2): 602
- [5] Toworfe G K, Composto R J *et al. Biomaterials*[J], 2006, 27(4): 631
- [6] Yang C L, Cheng K, Weng W J *et al. J Mater Sci: Mater Med*[J], 2009, 20(3): 667
- [7] Kanamoto K, Imamura K, Kataoka N *et al. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*[J], 2009, 350(1-3): 79
- [8] He C L, Jin X B *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2014, 20(1): 419
- [9] Tan G X, Zhang L, Ning C Y *et al. Thin Solid Film*[J], 2011, 519 (15): 4997
- [10] Ning Chengyun(宁成云), Liu Xujian(刘绪建), Zheng Huade(郑华德) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2009, 38(9): 2017
- [11] Hu Ren, Lin C J, Shi H Y *et al. Journal of Biomedical Materials Research Part A*[J], 2006, 80A (3): 687
- [12] Shi Zhongli, Huang Xin, Cai Yurong *et al. Acta Biomaterialia*[J], 2009, 5(1): 338
- [13] Eliaz N, Sridhar T M. *Crystal Growth & Design*[J], 2008, 8(11): 3965
- [14] Shi Haiyan(时海燕), Hu Ren(胡仁), Lin Changjian(林昌健). *Journal of Functional Materials*(功能材料)[J], 2006, 37(1): 98
- [15] Santos E A, Moldovan M S *et al. Materials Science and Engineering B*[J], 2010, 169(1-3): 138
- [16] Hu Ren(胡仁), Shi Haiyan(时海燕), Lin Liwen(林理文) *et al. Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报)[J], 2005, 21(2): 197
- [17] Deligianni D D, Katsala N *et al. Biomaterials*[J], 2001, 22(11): 1241

Tunable Preparation of CaP Coatings on OTS Functionalized Titanium Surface by Electrochemical Deposition

Wang Hang¹, Tan Guoxin¹, Ning Chengyun², Tan Ying¹, Zhou Lei¹, Liao Jingwen², Chen Weijie¹,
Ouyang Kongyou¹

(1. Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

(2. South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: Octadecyltrichlorosilane (OTS) was grafted on titanium using a self-assembly technique. After UV irradiation, its hydrophobic nature was changed. The calcium phosphate coatings were tunably prepared by electrochemical deposition on

functionalized titanium surface with different experiment conditions. The correlative structure and morphology of CaP coatings on titanium were characterized by X-ray diffractometer (XRD), field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and transmission electron microscope (TEM) under the preparation parameters. Its grain size under different conditions was calculated by Scherrer formula. The results indicate that the morphologies of CaP coatings under different conditions are of significant difference, and the grain sizes are ranged from 12.46 nm to 190.1 nm. It is demonstrated that OTS functionalized titanium surface could be a controllable preparation of uniform and orderly nano CaP coatings, which is expected to improve the biocompatibility of implant materials.

Key words: titanium; octadecyl-trichlorosilane (OTS); electrochemical deposition; tunable morphology

Corresponding author: Tan Guoxin, Ph. D., Associate Professor, School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China, E-mail: tanguoxin@126.com