

doi: 10.11933/j.issn.1007-9289.20200824001

NaOH 溶液存储对纯钛表面 TiO_{2-x} 层超亲水性长期稳定性的影响

孙飞¹, 程巍¹, 蔺增^{1,2}

(1. 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819; 2. 东北大学 辽宁省植入器械与界面科学重点实验室, 沈阳 110819)

摘要: 等离子体氧化方法能够在纯钛种植体表面产生梯度变化的 TiO_{2-x} 层,使其显著提高表面的亲水性和生物相容性,但是在空气中长期存放由于吸附的污染物,种植体表面很容易失去这些特性。因此,需要一些存储方法来防止表面失效。利用辉光等离子体放电技术在喷砂酸蚀(SLA)的纯钛表面进行等离子体氧化,然后对氧化后的样品进行 NaOH 溶液存储。分析了 NaOH 溶液存储前后的表面特性,观察了 NaOH 溶液存储不同时间后表面亲水性的时效性,以及比较了 NaOH 溶液和生理盐水长期存储对表面亲水性的影响。结果表明,NaOH 溶液处理后等离子体氧化表面形貌和化学成分无太大变化;NaOH 溶液存储时间对于亲水性的时效性无影响;NaOH 溶液是否残留不影响亲水性;将氧化后的样品直接储存在 NaOH 溶液或生理盐水中,可以长期保持表面的超亲水性。对于纯钛表面超亲水性的长期稳定性,NaOH 溶液优于生理盐水。

关键词: 等离子体氧化; NaOH 溶液存储; TiO_{2-x} ; 超亲水性; 种植体

中图分类号: TG146; O484; R783

文献标志码: A

文章编号: 1007-9289(2020)03-0071-07

Effects of NaOH Solution Storage on Long-term Stability of Superhydrophilic TiO_{2-x} Layer on Surface of Pure Titanium

SUN Fei¹, CHENG Wei¹, LIN Zeng^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. Liaoning Key Laboratory of Implantable Devices and Interface Science, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The plasma oxidation method can produce a gradient TiO_{2-x} layer on the surface of pure titanium implants, which significantly improves the hydrophilicity and biocompatibility of the surface. However, due to the adsorption of pollutants in the air for a long time, the surface of the implants easily loses these characteristics. Therefore, some storage methods are needed to prevent surface failure. In this study, the glow plasma discharge technology was used to perform plasma oxidation on the surface of pure titanium by sandblasting acid-etching (SLA), and then the oxidized samples were stored in NaOH solution. The surface characteristics before and after storage of NaOH solution were analyzed. The timeliness of hydrophilicity after storing NaOH solution in different time period was observed, and the effects of long-term storage of NaOH solution and normal saline on surface hydrophilicity were compared. The results show that the plasma oxidation surface morphology and chemical composition after NaOH solution treatment do not change much; The storage time of NaOH solution has no effect on the timeliness of hydrophilicity;

收稿日期: 2020-05-03; 修回日期: 2020-06-01

通信作者: 蔺增(1975—),男(汉),教授,博士;研究方向:表面工程设计及制造技术;E-mail: zlin@mail.neu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(5175096);中央高校基本科研业务费(N2003009)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (5175096) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (N2003009)

引用格式: 孙飞,程巍,蔺增. NaOH 溶液存储对纯钛表面 TiO_{2-x} 层超亲水性长期稳定性的影响[J]. 中国表面工程, 2020, 33(3): 71-77.

SUN F, CHENG W, LIN Z. Effects of NaOH solution storage on long-term stability of superhydrophilic TiO_{2-x} layer on surface of pure titanium[J]. China Surface Engineering, 2020, 28(3): 71-77.

Whether the NaOH solution remains do not affect the hydrophilicity; The oxidized samples are directly stored in NaOH solution or saline, which can maintain the superhydrophilic surface for a long time. NaOH solution is better than normal saline as for the long-term stability of superhydrophilicity on pure titanium surface.

Keywords: plasma oxidation; NaOH solution; TiO_{2-x} ; superhydrophilicity; dental implant

0 引言

纯钛及钛合金因其优异的物理性能及较好的生物相容性,被广泛应用在齿科种植体上^[1]。但目前人们更多关心的是如何提高种植体与骨的整合能力。

目前提高骨整合的方式很多,如种植体结构改进优化、材料表面改性等。其中,材料表面改性又分为物理改性和化学改性。物理改性主要是改变材料表面的微观形貌,如喷砂、喷砂酸蚀等^[2],这种微纳米级多孔结构,能够增强材料表面与细胞的互锁作用,促进骨结合^[3]。化学改性主要是改变材料表面的化学成分,提高材料表面与细胞及蛋白质等物质的吸附作用,如溅射镀膜、阳极氧化及等离子体处理等^[4]。然而,由于化学改性的涂层与基体材料钛的结合力不足,使其缺乏长期稳定性^[5]。因此,为了避免涂层脱落,选择合适的化学改性方法十分必要。等离子体氧化是与基体材料直接发生化学反应、涂层与基体之间没有明显界面,且不会出现涂层脱落的一种方法。但是,单一的物理或化学改性很难满足复杂多变的体内环境。采取物理和化学相结合的方法,不仅能够提高材料与骨组织的机械嵌合度,同时还能提高材料与骨细胞的生物相容性,进而促进种植体的早期骨整合^[6]。

研究发现采用物理与和化学相结合的方法,对喷砂酸蚀的纯钛种植体表面进行等离子体氧化处理,表面不仅具有超亲水性,而且更易于细胞发生粘附和增殖^[7]。但表面的氧化膜如果不采用特殊存储方法,很容易吸附空气中碳氢化合物而失去亲水特性^[8]。例如,将钛放在铬硫酸中高温加热后可以获得超亲水表面^[9],采用紫外线照射喷砂酸蚀钛表面也可以得到超亲水表面^[10],但是这些超亲水表面一旦接触空气后,就会变得疏水。因此,防止空气中碳氢化合物的污染、保持纯钛表面的亲水性,已成为研究重点。T. Stefano 等^[11]分别将机加工、喷砂以及喷砂酸

蚀的纯钛样品放在空气和 NaOH 溶液中比较不同的存储方法对表面亲水性的影响,结果发现 NaOH 溶液处理后的表面接触角都会降低,说明 NaOH 溶液处理提高了钛表面的亲水性。S. J. Ferguson 等^[12]则直接在充满氮气的环境中将喷砂酸蚀后的种植体存储在生理盐水中,直到种植前取出,说明这种方法能够保持种植体的亲水性。

为此,文中从防止空气中碳氢化合物的污染、保持纯钛表面的亲水性,以及等离子氧化 TiO_{2-x} 表面在 NaOH 溶液的存储效果等方面进行了研究。

1 材料与方法

1.1 钛样品的处理

选取直径为 28 mm,厚度为 2 mm 的 TA4 钛片(宝钛公司),并对所有样品进行喷砂酸蚀处理^[13]。在样品等离子体氧化前,用无水乙醇和去离子水分别超声清洗 5 min,并重复清洗 3 次,将样品表面残留的酸溶液和杂质一并去除。

然后,利用等离子体氧化设备辉光放电产生的氧离子轰击喷砂酸蚀的样品表面,使其表面生成氧化层^[14]。工艺参数为:工作压力 6.5 Pa, O_2 和 Ar 流量各 5 mL/min,直流偏压 400 V,射频功率 200 W,氧化时间 60 min,试验温度 400 °C^[15]。

氧化完成后,将部分氧化样品放入密封样品盒中保存,部分样品放在 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液中储存。

1.2 表面特征分析

将等离子氧化和 NaOH 溶液存储 10 d 后的样品取出后用去离子水清洗,然后烘干,放入密封样品盒中保存等待测试;然后采用场发射电子扫描电镜(SEM)(JSM-6500F, JEOL, Japan)观察其表面形貌。

采用 XPS (ESCALAB250, Thermo VG, USA) 分析等离子体氧化后表面 TiO_{2-x} 薄膜沿深度方向上含量的变化。同时对比分析等离子体氧化、

NaOH 溶液存储 10 d 后、存储后放置空气中失效(亲水样品在空气中放置后失去超亲水特性,后面同)后的表面的光谱,比较等离子体氧化和 NaOH 溶液存储 10 d 后表面 Ti_{2p} 、 O_{1s} 、 C_{1s} 特征峰变化。通过 XPS Peak 软件对数据分峰拟合,在 Ti_{2p} 光谱中分辨出钛元素的四种化学状态,包括 $\text{Ti}^0(\text{Ti})$ 、 $\text{Ti}^{2+}(\text{TiO})$ 、 $\text{Ti}^{3+}(\text{Ti}_2\text{O}_3)$ 和 $\text{Ti}^{4+}(\text{TiO}_2)$ 。其中 Ti 、 TiO 、 Ti_2O_3 和 TiO_2 的参考结合能由先前的研究得到^[13]。

1.3 NaOH 溶液对亲水性影响

使用接触角测量仪(SL200B, KINO, USA)测量样品表面接触角,测量方法 $\theta/2$ 法,测量范围 $0^\circ < \theta < 180^\circ$,分辨率 0.01° ,测试精度 $\pm 1^\circ$ 。

为探究 NaOH 溶液存储不同时间对亲水性时效性的影响,将氧化后的样品放入 NaOH 溶液中保存,保存时间分别为 2、4、6、8、10 和 150 d。当达到对应存储时间后取出,用去离子水清洗并烘干,然后测量表面接触角变化,测量三个点取平均值。测量完毕后将放入密封盒中空气保存,每隔 1 d 测量其接触角的变化,记录其亲水性的时效性。

为探究 NaOH 溶液长期存储对于亲水性的影响,将样品分别放在 NaOH 溶液和生理盐水中进行了 5 个月左右的跟踪,接触角的测量分为去离子水清洗和不清洗两种情况。最后采用二液法估算氧化钛样品在 NaOH 溶液和生理盐水中长期浸泡下的表面自由能变化。

2 结果与讨论

2.1 表面特性分析

2.1.1 表面形貌

等离子体氧化的样品具有超亲水的特性,但由于吸附空气中的碳氢化合物亲水性会逐渐消失,因此需要通过 NaOH 溶液存储的方法来保持超亲水的特性。图 1 是等离子体氧化和 NaOH 溶液处理后样品的表面形貌。可以看出 NaOH 溶液存储没有改变氧化表面的原始形貌,依然为微纳米孔洞结构。因为 NaOH 溶液在常温下不会与 TiO_{2-x} 层或者 Ti 单质发生反应形成新的物质或结构^[16],存在的细微差别可能是每个钛样品喷砂酸蚀程度的差异所致。

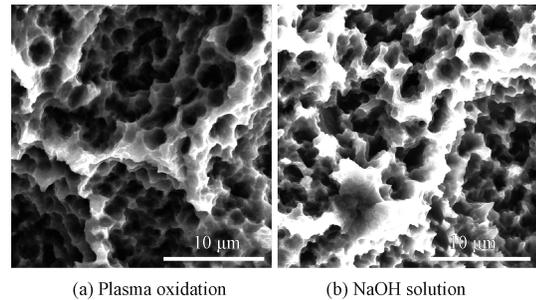


图 1 等离子体氧化和 NaOH 溶液处理表面形貌
Fig. 1 Surface morphology of plasma oxidation and NaOH solution treatment

2.1.2 NaOH 溶液存储前后 XPS 分析

图 2 为等离子体氧化、NaOH 溶液处理、存储后放置空气中失效的样品表面的 XPS 光谱。图中可以看出氧化后,光谱图中出现了 O_{1s} 、 Ti_{2p} 、 C_{1s} 、 Ar_{2p} 、 Fe_{2p} 、 F_{1s} 和 Ta_{4f} 的谱线。其中 C 和 O 元素含量分别为 44% 和 36%,占主要成分,Ti 和 F 分别占 6% 和 7%。O 元素来自 TiO_{2-x} 和空气中的 O;C 元素来自空气中的碳氢化合物^[17];Ti 元素来自基体 Ti 和表面 TiO_{2-x} ;F 元素来自酸蚀过程中残留的 HF;Ar 元素是由氩等离子体清洗和促进电离时残留;Fe 元素可能是来自腔体材料;Ta 元素来自真空室的钽基板。NaOH 溶液存储后的表面出现了 Na_{1s} 、 O_{1s} 、 C_{1s} 、 Ti_{2p} 等谱线。其中 Ti 元素含量 11%,C 和 O 元素含量占比分别为 49% 和 38%,以及少量的 Na(1.5%)。存储后放置空气中失效的表面吸附了更多空气中的 C 元素,而 Ti 元素被表面吸附的杂质覆盖,主要成分为 C(71%) 和 O(21%),还检测到了少量的

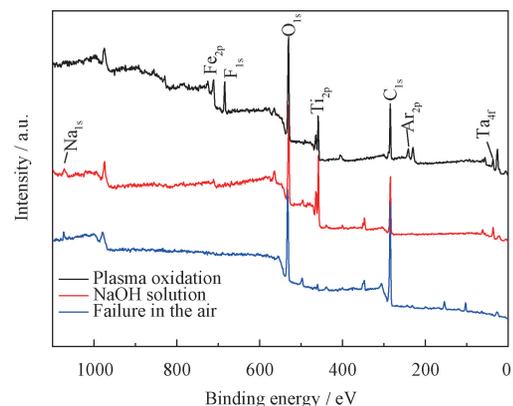


图 2 等离子体氧化、NaOH 溶液处理、及空气中失效表面的 XPS 光谱分析图
Fig. 2 XPS spectrum analysis chart of the surface of plasma oxidation, NaOH solution treatment, and failure in the air

Na(0.5%)。说明样品在 NaOH 溶液里储存在清洗后,其表面仍会有微量的 Na 残留。另外,后面两种条件没有发现 Ar 元素,可能是由于 Ar 是惰性气体无法形成稳定化合物,存储之后由于分子扩散作用逐渐从表面消失。

为了确定钛元素在氧化层深度方向上的价态及含量的变化,对 TiO_{2-x} 膜层进行了 XPS 分析。图 3 是不同价态的 Ti_{2p} 的含量随溅射深度的变化。由图可知, Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 含量在氧化膜的表层基本相同,各占到约 50%。随着深度的增加, Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 的含量逐渐减少;在深度到达 50 nm 左右时, Ti 和 TiO_{2-x} 含量基本相等,可见表面到内部 50 nm 范围内主要以 TiO_{2-x} 形式存在,即膜厚大约为 50 nm。而纯钛自然氧化的膜层厚度大约为 5.5~5.7 nm^[17]。所以等离子体氧化形成的膜层要比空气中自然形成的厚得多。而且 TiO_{2-x} 薄膜本身与基体之间是梯度变化的,所以氧化膜不会出现结合力不足脱落的现象。

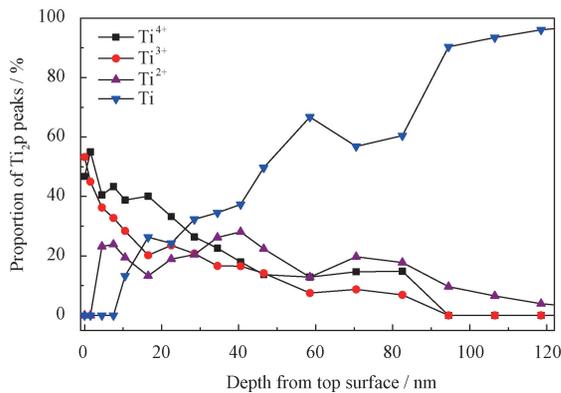


图 3 等离子体氧化表面不同价态 Ti 的含量随深度变化
Fig. 3 Variation of Ti content in different valence states with depth on plasma oxidation surface

样品在等离子体氧化后改变了纯钛表面成分形成 TiO_{2-x} 膜层,使其具有超亲水性^[7,14]。在先前的辐照试验研究中^[18]发现,超亲水的等离子体氧化样品在黑暗中放置 3 d 后其表面平均接触角为 17.49°,并没有上升至疏水状态。说明了光照对表面的亲水性会有一些影响。并且,当氧化表面的+3 和+4 价 Ti 含量相近时,表面将呈现出超亲水状态^[19]。由此,图 4 引入了 TiO_{2-x} 光催化亲水自掺杂模型。当 TiO_2 和 Ti_2O_3 含量相近,氧化层表面会形成自掺杂的 TiO_{2-x} 结构^[20],大量的 Ti^{3+} 和氧空位会在 TiO_2 的价带

(VB) 和导带(CB)之间形成掺杂能级。掺杂能级会导致电子更容易从价带迁移到导带,使得氧化层能被可见光激发,发生光催化作用^[19]。使得表面形成大量氧空位并吸附水分子中的羟基(OH^-)^[21-22]。另外,当 TiO_{2-x} 层的等电点(IEP)(约 4.5)低于自然环境的 pH 值(约 7)时^[23]。氧化表面将导致水中羟基(OH^-)分解出来。因此,表面大量的羟基亲水基团使得表面呈现出超亲水状态。

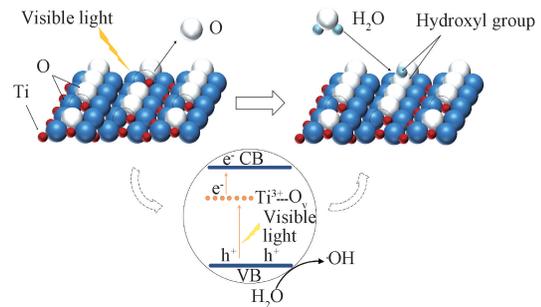


图 4 等离子体氧化表面光催化亲水自掺杂模型
Fig. 4 Photocatalytic hydrophilic self-doping model of plasma oxidation surface

图 5 是 NaOH 溶液存储前后样品表面 Ti_{2p} 峰的光谱。 Ti_{2p} 光谱被分解为 4 种化学状态,包括 Ti^0 (Ti)、 Ti^{2+} (TiO)、 Ti^{3+} (Ti_2O_3) 和 Ti^{4+} (TiO_2)。说明了存储前后, TiO_{2-x} 表面的 Ti^{4+} 和 Ti^{3+} 仍处于主价态。NaOH 溶液储存后的表面相对于氧化后的样品,只有 $\text{Ti}^{3+}_{2p_{3/2}}$ 的比例出现了降低(大约 5%),而 $\text{Ti}^{3+}_{2p_{1/2}}$ 、 $\text{Ti}^{4+}_{2p_{1/2}}$ 、 $\text{Ti}^{4+}_{2p_{3/2}}$ 的比例则有所提高。 Ti_2O_3 和 TiO_2 的比例分别为 48% 和 52%,等离子体氧化对应为 53% 和 47%。所以 NaOH 溶液储

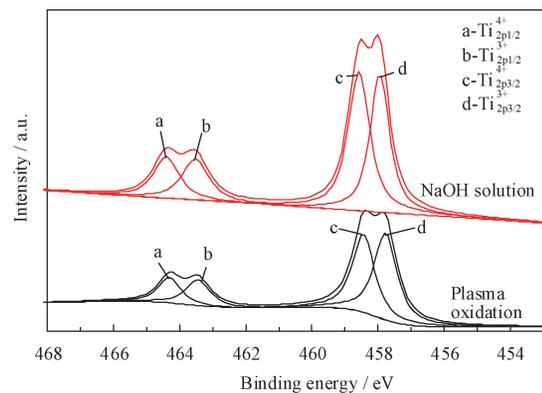


图 5 NaOH 溶液储存前后氧化表面 Ti_{2p} 的 XPS 特征峰
Fig. 5 XPS characteristic peaks of the oxide surface Ti_{2p} before and after NaOH solution storage

存前后表面的价态并没有发生改变,还是以+4和+3价的Ti为主,但二者的含量有所变化,这可能是由于+3价的Ti不够稳定容易转化为+4价的Ti。

图6是NaOH溶液储存前后样品表面 O_{1s} 峰的光谱。相比于等离子体氧化样品得到的4个谱峰,NaOH溶液处理后样品后只得到了3个谱峰。结合能529.6 eV、530.3 eV、531.7 eV,分别对应 TiO_2 、 Ti_2O_3 、羟基基团(Ti-OH)。样品 TiO_{2-x} 薄膜表面的O主要以 TiO_2 和 Ti_2O_3 形式存在,与 Ti_{2p} 中 TiO_2 和 Ti_2O_3 二者的比值相符。NaOH溶液处理后的样品表面相较于氧化表面C-O基团几乎消失,同时Ti-OH基团的比例也小很多。可能是NaOH溶液除去了 TiO_{2-x} 表面吸附的部分碳酸盐(C-O)^[24]。并且,Ti-OH基团末端在NaOH溶液中发生了去质子化和离子交换导致Ti-O- Na^+ 离子对的形成^[11],造成了Ti-OH基团的减少。

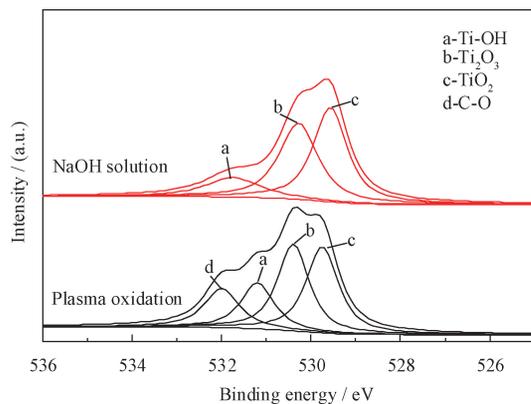


图6 NaOH溶液储存前后氧化表面 O_{1s} 的XPS特征峰
Fig. 6 The XPS characteristic peaks of the oxide surface O_{1s} before and after NaOH solution storage

图7是NaOH溶液储存前后样品表面 C_{1s} 峰的光谱。分峰拟合后得到两个谱峰,结合能288.31 eV、284.68 eV,分别对应COO或C=O峰、C-H峰。等离子氧化后, TiO_{2-x} 膜层表面C含量中C-H比例为92.35%,而NaOH溶液储存后C-H比例为98.2%。说明NaOH溶液处理前后表面C主要以C-H的形式存在^[11],C-H比例的增加可能是在样品保存过程中吸附了少量碳氢化合物。另外,从图6和图7可以发现,NaOH溶液储存后与O有关的峰都发生了向低能端漂移的现象,与O无关的峰(C-H)并没有发

生漂移,这可能是样品在XPS测试过程中吸附了空气中的O,使 TiO_{2-x} 表面结合了更多的O^[25],图5中NaOH溶液储存后 TiO_2 含量的增加也说明了这一点。

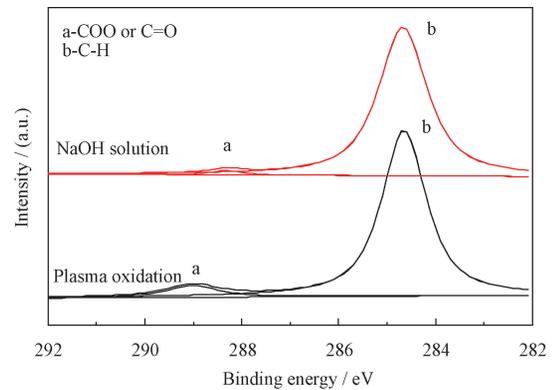


图7 NaOH溶液储存前后氧化表面 C_{1s} 的XPS特征峰
Fig. 7 XPS characteristic peaks of the oxide surface C_{1s} before and after NaOH solution storage

2.2 NaOH溶液储存不同时间对亲水性的影响

图8是等离子氧化样品在NaOH溶液存储不同时间取出后,接触角随在空气中放置时间的变化曲线。尽管NaOH溶液存储的时间发生改变,钛样品从NaOH溶液里取出清洗后,样品仍旧短时间内具有超亲水性。这是由于NaOH溶液存储有效的防止了空气中碳氢化合物的污染,同时样品在NaOH溶液中发生去质子化和离子交换也会促进表面亲水^[24]。但样品离开NaOH溶液的储存,其接触角会随着在空气中放置的时

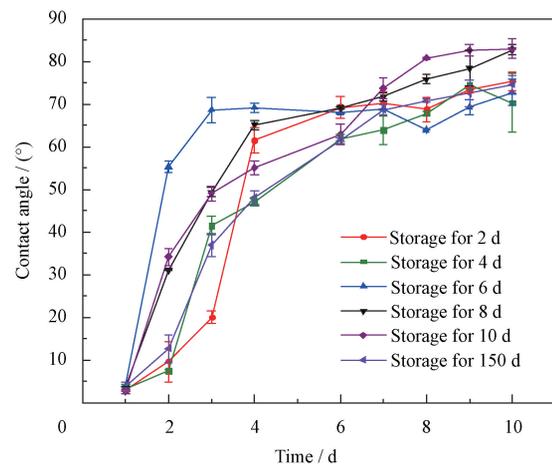


图8 NaOH溶液储存时间对样品表面接触角的影响
Fig. 8 Effect of NaOH solution storage time on contact angle of sample surface

间增加而升高,当上升到一定角度后,逐渐趋于平缓,最终接触角都达到 $65^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 之间,说明存储时间不会延长亲水性的时效性。后期接触角上升趋于平缓是因为碳氢化合物在样品表面达到了饱和,此时测量的接触角是吸附大量碳氢化合物后表面的接触角,空气中放置时间的增加对接触角的影响已不大,因此接触角变化速率开始变缓。

2.3 长期储存对种植体表面亲水性的影响

图 9 显示了样品长期存储后清洗与未清洗对表面接触角的变化。由 NaOH 溶液长期存储后清洗与未清洗表面接触角的测试发现,样品从 NaOH 溶液取出并清洗后,其接触角随储存时间变化略有波动,但始终维持在 10° 范围内,保持了超亲水的特性。NaOH 溶液在样品上的残留,对于样品亲水性的影响也并不大。由生理盐水长期存储后清洗与未清洗表面接触角的测试发现,样品从生理盐水取出并清洗后,其接触角波动很大(均大于 10°),与未清洗的接触角差别较大,可能与当时试验时样品的表面状态有关,但无法再获得超亲水表面。NaOH 溶液相较于 pH 值较小的生理盐水,更能使 TiO_{2-x} 表面呈现较小的水接触角^[11]。并且通过 NaOH 溶液处理,在隔绝空气的同时,也可以从 TiO_{2-x} 表面除去一定量吸附的有机污染物和碳酸盐^[24],所以 NaOH 溶液长期存储的样品可以保持超亲水性。而生理盐水的储存实际上还是尽量隔绝空气中碳氢化合物对样品表面的污染^[26],无法让吸附碳氢化合

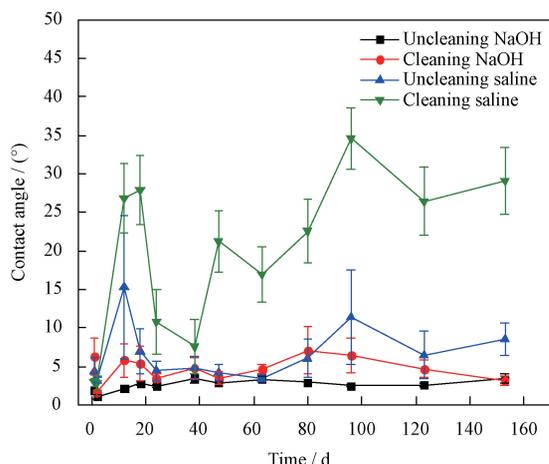


图 9 长期存储后清洗与未清洗对表面接触角的影响
Fig. 9 Effect of cleaning and uncleaning on surface contact angle after long-term storage

物后的疏水表面接触角降低。

表面自由能与亲水性相关,它的增加会提高材料表面的亲水性,促进细胞和蛋白质的吸附^[27]。因此,对不同存储条件下的表面自由能计算十分必要。图 10 为测得的氧化样品在 NaOH 溶液和生理盐水长期浸泡下的表面自由能。清洗和未清洗样品在 NaOH 溶液长期浸泡下,二液法估算其表面自由能稳定在 71.6 mN/m 上下;生理盐水未清洗样品表面自由能稳定在 71 mN/m 上下;而生理盐水清洗样品表面自由能在 $65 \sim 71 \text{ mN/m}$ 之间波动,其表面自由能的波动也反应了接触角大小上的变化。

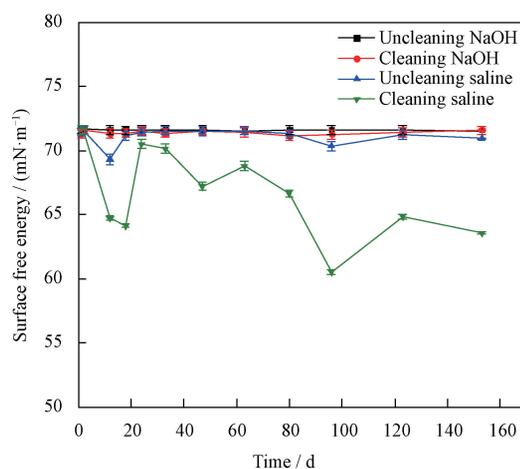


图 10 钛样品长期存储对其表面自由能的变化
Fig. 10 The change of surface free energy of titanium sample after long-term storage

3 结论

- (1) 常温下在 NaOH 溶液中存储对于等离子体氧化表面的形貌和化学成分几乎没有影响。
- (2) 钛样在 NaOH 溶液中存储不同时间后对于亲水性的影响不大。说明 NaOH 溶液存储时间对亲水性的时效性没有明显影响。
- (3) 在 NaOH 溶液长期存储中,NaOH 溶液残留对于样品亲水性的影响不明显。但比生理盐水的长期稳定性好。
- (4) 等离子氧化和 NaOH 溶液存储的联合作用能更好地保持超亲水表面。

参考文献

- [1] SCHROEDER A. Oral implantology: Basic, ITI hollow cylinder system[M]. New York: Thieme Medical Publishers,

- 1996, 5(4): 60-65.
- [2] WENNERBERG A, HALLGREN C, JOHANSSON C, et al. A histomorphometric evaluation of screw-shaped implants each prepared with two surface roughnesses[J]. *Clinical Oral Implants Research*, 1998, 9(1): 11-19.
- [3] AGARWAL R, GARCÍA, ANDRÉS J. Biomaterial strategies for engineering implants for enhanced osseointegration and bone repair[J]. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2015, 94(3): 53-62.
- [4] MENG H W, CHIEN E Y, CHIEN H H. Dental implant bioactive surface modifications and their effects on osseointegration: A review[J]. *Biomarker Research*, 2016, 4(1): 1-14.
- [5] CHEN X, YANG M R, MIN J. Effect of PEEK and PTFE coatings in fatigue performance of dental implant retaining screw joint: An in vitro study[J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2020, 103(5): 1-10.
- [6] KIRMANIDOU Y, SIDIRA M, DROSOU M E, et al. New Ti-alloys and surface modifications to improve the mechanical properties and the biological response to orthopedic and dental implants: A review[J]. *BioMed Research International*, 2016, 5(2): 1-21.
- [7] SUN F, LI S J, LI X C, et al. Effect of surface modification on the primary stability of dental implants by plasma oxidation and storage treatment[J]. *Coatings*, 2020, 10(7): 1-15.
- [8] JOSÉ B, THIELE U, DAVID Q. Wetting of textured surfaces[J]. *Colloids & Surfaces A*, 2002, 206(1-3): 41-46.
- [9] JENNISSEN H P. Ultra-hydrophilic transition metals as histophilic biomaterials[J]. *Macromolecular Symposia*, 2005, 225(1): 43-70.
- [10] UENO T, IKEDA T. Novel antioxidant capability of titanium induced by UV light treatment[J]. *Biomaterials*, 2016, 108(6): 177-186.
- [11] TUGULU S, LOEWE K, SCHARNWEBER D, et al. Preparation of superhydrophilic microrough titanium implant surfaces by alkali treatment[J]. *Journal of Materials Science*, 2010, 21(10): 2751-2763.
- [12] FERGUSON S J, BROGGINI N, WIELAND M, et al. Biomechanical evaluation of the interfacial strength of a chemically modified sandblasted and acid-etched titanium surface [J]. *Journal of Biomedical Materials Research-Part A*, 2006, 55(2): 291-297.
- [13] LIN Z, WANG Y, WANG D N, et al. Porous structure preparation and wettability control on titanium implant[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228(6): 131-136.
- [14] LIN Z, LEE G H, LIU C M, et al. Controls in wettability of TiO_x films for biomedical applications[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2010, 205(7): 391-397.
- [15] 庞骏德, 蔺增, 张哲, 等. 基于等离子体氧化技术的医用钛材料亲水性表面制备研究[J]. *真空*, 2015, 52(002): 70-74.
- PANG J D, LIN Z, ZHANG Z, et al. Study on preparation of medical titanium hydrophilic surface based on plasma oxidation technology[J]. *Vacuum*, 2015, 52(2): 70-74 (in Chinese).
- [16] NISHIGUCHI S, KATO H, FUJITA H, et al. Titanium metals form direct bonding to bone after alkali and heat treatments[J]. *Biomaterials*, 2001, 22(201): 2525-2533.
- [17] MASSARO C, ROTOLO P, RICCARDIS F D, et al. Comparative investigation of the surface properties of commercial titanium dental implants. Part I: Chemical composition[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2002, 13(6): 535-548.
- [18] 蔺增, 王永, 王凤, 等. 钛种植体表面润湿性控制的实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2012, 32(011): 20-24.
- LIN Z, WANG Y, WANG F, et al. Surface modification and wettability control of titanium dental implant[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2012, 32(11): 20-24 (in Chinese).
- [19] LIN Z, LI S L, SUN F, et al. Surface characteristics of a dental implant modified by low energy oxygen ion implantation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2019, 365: 208-213.
- [20] XIU Z, GUO M, ZHAO T. et al. Recent advances in Ti³⁺ self-doped nanostructured TiO₂ visible light photocatalysts for environmental and energy applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 382(28): 123011.
- [21] DRELICH J, CHIBOWSKI E, MENG D D, et al. Hydrophilic and super-hydrophilic surfaces and materials[J]. *Soft Matter*, 2011, 7(21): 9804-9828.
- [22] WANG X, LI Y, LIU X, et al. Preparation of Ti³⁺ self-doped TiO₂ nanoparticles and their visible light photocatalytic activity[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(3): 389-399.
- [23] KURRAT R, WÄLIVAARA B, MARTI A. Plasma protein adsorption on titanium: Comparative in situ studies using optical waveguide lightmode spectroscopy and ellipsometry [J]. *Colloids & Surfaces B-Biointerfaces*, 1998 11(4): 187-201.
- [24] CONNOR P A, DOBSON K D, MCQUILLAN A J. Infrared spectroscopy of the TiO₂/aqueous solution interface [J]. *Langmuir*, 1999, 15(7): 2402-2408.
- [25] 陈文, 王兢, 王敏锐, 等. ZnO:Li 压电薄膜制备及其性能研究[J]. *功能材料*, 2005(10): 1545-1548.
- CHEN W, WANG J, WANG M R, et al. Preparation and properties of ZnO:Li piezoelectric film[J]. *Functional Materials*, 2005, 10(11): 1545-1548 (in Chinese).
- [26] KELLY M H, GIREESH B R, SHARON L H. Titanium surface characteristics, including topography and wettability, alter macrophage activation[J]. *Acta Biomaterialia*, 2016, 31(6): 425-434.
- [27] NOORISAFI F, RAZMJOU A, EMAMI N, et al. Surface modification of polyurethane via creating a biocompatible superhydrophilic nanostructured layer: Role of surface chemistry and structure[J]. *Journal of Experimental Nanoscience*, 2016, 11(14): 1-23.