

# CHEMICZNA MODYFIKACJA POWIERZCHNI PROSZKU DIAMENTOWEGO

PIREK M.\*, OKRÓJ W\*, PRZYBYSZEWSKA I.\*, JAKUBOWSKI W.\*,  
WALKOWIAK B.\*\*

\*INSTYTUT INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ,  
POLITECHNIKA ŁÓDZKA, ŁÓDŹ

\*\*ZAKŁAD BIOFIZYKI MOLEKULARNEJ I MEDYCZNEJ,  
UNIwersytet Medyczny, ŁÓDŹ

## Streszczenie

Ze względu na unikalne właściwości fizyko-chemiczne, warstwy krystalicznego węgla znajdują szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach. Wysoka biocompatybilność umożliwia zastosowanie tych warstw do pokrywania implantów medycznych. Dlatego też istnieje obecnie duże zainteresowanie rozwojem metod modyfikacji powierzchni diamentowych. Pozwalają one na formowanie powłok o nowych właściwościach. W poniższych badaniach przedstawiono próbę modyfikacji proszku diamentowego (DPP - Diamond Powder Particles) polegającą na wytworzeniu na ich powierzchni grup karboksylowych. W badaniach użyto proszków diamentowych, wytworzonych metodą RF PCVD (Radio Frequency Plasma Chemical Vapour Deposition). Proces modyfikacji polegał na reakcji DPP z dwoma silnymi utleniaczami:  $H_2SO_4$  i  $NaClO_3$  w atmosferze argonu. Do charakterystyki proszku użyto skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) i spektroskopu podczerwieni (FTIR).

## Wstęp

Diament jest materiałem posiadającym zarówno specyficzne właściwości fizyko-chemiczne - szeroką przerwę energetyczną, wysoki stopień twardości, odporność termiczną, przezroczystość w zakresie widzialnym i podczerwieni oraz chemiczną obojętność [1], jak i unikalne właściwości decydujące o jego dobrej biocompatybilności z tkankami [2-6]. Wszystko to sprawia, że diament jest bardzo użytecznym i obiecującym materiałem dla zastosowań w przemyśle i w medycynie [1, 3].

Wykorzystanie naturalnego diamentu jest znacznie ograniczone ze względu na jego wysoką cenę. Z tego powodu w ostatnich dekadach powstało kilka technik wytwarzania syntetycznego diamentu [1]. Szczególnie duże możliwości aplikacyjne dało wytworzenie diamentu w postaci warstw DLC (diamond-like carbon) i NCD (nanocrystalline diamond) [5, 6].

Nowy rozdział zastosowań otwiera się przed diamentem poddany procesom modyfikacji. Jak wiadomo organiczne grupy funkcyjne mogą być użyteczne do: tworzenia wiązań kowalencyjnych, immobilizacji biologicznie czynnych cząsteczek organicznych, rozpoznawania cząsteczek i innych zastosowań. Kontrolowana modyfikacja polegająca na wytworzeniu grup funkcyjnych na powierzchni warstw diamentowych, prowadzi do powstania nowego materiału, posiadającego fizyczne cechy diamentu i chemiczne właściwości.

# CHEMICAL SURFACE MODIFICATION OF DIAMOND POWDER PARTICLES

PIREK M.\*, OKRÓJ W\*, PRZYBYSZEWSKA I.\*, JAKUBOWSKI W.\*,  
WALKOWIAK B.\*\*

\*INSTITUTE OF MATERIAL SCIENCE AND ENGINEERING,  
TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

\*\*DEPARTMENT OF MOLECULAR AND MEDICAL BIOPHYSICS,  
MEDICAL UNIVERSITY OF LODZ, POLAND

## Abstract

In view of the unique physico-chemical properties, the crystalline carbon layers are a very attractive materials for different applications. The high biocompatibility enables to use these layers in medicine as a surface which coat implants. That's why a development of surface modifications' methods arouses currently a great interest. These diamond surfaces allow to make a coatings, which possess a new properties. In this study, we attempt to chemical modification of diamond powder particles (DPP) in order to produce carboxylic groups at the surface. In the investigations we used DPP, which were synthesised by Radio Frequency Chemical Vapour Deposition. The modification consist in reaction of DPP with two strong oxygenators: sulphuric acid and sodium chlorate in atmosphere of argon. Scanning Electron Microscopy and FT-IR were used to characterize the surface of the diamond powder.

## Introduction

Diamond is a material which possess both specific physico-chemical properties - large band gap, high hardness, thermal resistance, transparency over a large wavelength region, chemical inertness [1] and unique properties which decide on a good biocompatibility with tissues [2-6]. These features make that diamond is one of the most useful and promising material for industrial and medical applications [1, 3].

The use of natural diamond is significantly restricted because of its high price. Therefore, during a few last decades, some methods of synthetic diamond's manufacturing were developed [1]. Especially great possibilities of applications gave diamond in a form of diamond-like carbon (DLC) and nanocrystalline diamond layers [5, 6].

A new part of applications opens up a modified diamond. It is known that most organic functional groups can be useful in: formation of covalent bonding, immobilization of biological active organic molecules, molecular recognition and The others applications. Thanks to the controllably modification diamond surface by using organic functional groups, as new material's production, is possible. This material possess the physical features of diamond and chemical properties of attached functional groups.

For the sake of its properties, diamond seems to be resistant to chemical reagents effect. However, recently it was reported about successful attempt of chemical modifications of diamond surface. The starting point for all of chemi-

ściwości przyłączonych grup funkcyjnych.

Ze względu na swoje właściwości, diament wydaje się być odporny na działanie czynników chemicznych. Jednak w ostatnich latach pojawiły się doniesienia o udanych próbach chemicznej modyfikacji powierzchni diamentowych. Punktem wyjścia wszystkich modyfikacji chemicznych było uwodornienie powierzchni diamentu poprzez termiczną reakcję z gazowym  $H_2$  [7-10]. Utlenianie powierzchni przeprowadzano głównie dwiema metodami polegającymi na termicznej reakcji z  $H_2O$  lub poprzez reakcję w fazie ciekłej z silnymi kwasami nieorganicznymi [7, 8, 11-13, 16]. Ando i współpracownicy [7, 8] badali możliwość pokrycia powierzchni uwodornionego diamentu atomami chloru lub fluoru, poprzez reakcję z gazami  $Cl_2$  lub  $F_2$  w wysokich temperaturach. Natomiast Ikeda i wsp. [9] oraz Tsubota i wsp. [14, 15] opisali proces wysycania powierzchni diamentu jonami chloru, gdzie źródłem chloru był ciekły chloroform ( $CHCl_3$ ). Miller i wsp. [17] przedstawili fotochemiczny proces modyfikacji powierzchni diamentowej przy użyciu gazowego  $Cl_2$  i  $H_2S$ .

W niniejszej pracy przedstawiono wstępne wyniki chemicznej modyfikacji powierzchni diamentowej polegającej na wytworzeniu na niej grup karboksylowych.

## Część eksperymentalna

Do badań wykorzystano proszki diamentowe wytworzone metodą niskociśnieniowej plazmy  $CH_4$ , wzbudzonej polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości (RF PCVD) [18]. Parametry procesu wytwarzania DPP przed-

Parametry Parameters	
Gaz Gas	Metan Methane
Ciśnienie Pressure	12-15 Pa
Generator RF RF generator	27,12 MHz
Napięcie autopolaryzacji elektrody Bias voltage	450-600 V

**TABELA 1. Główne parametry procesu wytwarzania DPP metodą RF PCVD.**  
**TABLE 1. The main parameters of DPP production process.**

stawia TABELA 1.

W celu modyfikacji DPP był zawieszany w stężonym kwasie siarkowym. Podczas ciągłego mieszania, w atmosferze argonu, porcjami dodawano chloran sodu ( $NaClO_3$ ). Reakcja odbywała się w temperaturze pokojowej przez 8, 16 lub 24 godziny. Następnie proszek był próżniowo filtrowany i przemywany wodą dejonizowaną aż do momentu, kiedy woda nie zmieniała wartości pH. W ostatnim etapie proszek był suszony w temperaturze  $100^\circ C$  przez 24 godz. [19]. Przyłączenie białka na powierzchni proszku odbywało się poprzez 12 godzinną inkubację 5% albuminy wołowej (BSA) z równymi odważkami proszku diamentowego przed i po modyfikacji. Po zwirowaniu i zebraniu supernatantu, spektrofotometryczne mierzono stężenie białka.

## Wyniki i dyskusja

Ocenę makroskopową DPP przeprowadzono za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Wykonane

cal modifications was a thermal reaction with a pure gaseous hydrogen [7-10]. Surface oxidation was carried out by two methods: thermal reaction of diamond surface with  $H_2O$  or reaction with two strong inorganic acids in liquid phase [7, 8-11-13, 16]. Ando et al. [7, 8] prepared diamond which was chlorinated or fluorinated with  $Cl_2$  or  $F_2$  in gas phase by heat treatment. Whereas Ikeda et al. [9] and Tsubota et al. [14, 15] described a chlorination process of diamond surface, where the source of chlorine was liquid chloroform ( $CHCl_3$ ). Miller et al. [17] attempted photochemical chlorination of a hydrogenated diamond surface using  $Cl_2$  and  $H_2S$  in gas phase.

In this paper are reported the preliminary results of chemical modifications of diamond surface which consists in the producing of carboxylic groups.

## Experimental part

Diamond powders which were used in investigations were manufactured by Radio Frequency Plasma Chemical Deposition method, which consists in excite a plasma in methane in RF electric field at a relatively low gas pressure [18]. The main parameters of manufacturing process of diamond powder presents TABLE 1.

In order to do modification, DPP were suspended in concentrated sulphuric acid ( $H_2SO_4$ ). During a continuous stirring and slow flow of argon at the room temperature, sodium chlorate ( $NaClO_3$ ) was being added in portions for 8, 16 or 24 hours. Next, powder were vacuum-filtered and washed with deionised water until it did not change pH. Finally the treated powder were being dried at the temperature  $100^\circ C$  for 24 hours [19]. The attachment of proteins was carried out in 12 hourlong incubation of 5% Bovine Serum Albumin (BSA) with the equal amount of DPP before and DPP after modification. After centrifuging and collecting of the supernatant the concentration of the protein was spectrophotometrical measured.

## Results and discussion

Macroscopic estimation of DPP was carried out by Scanning Electron Microscope.

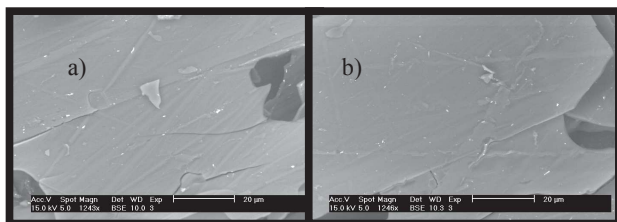
Photos, which were made, show any changes on the surface of DPP.

In order to estimate the amount of oxygen on DPP surface, X-ray chemical microanalysis was performed. In the figure 2 is presented an increase of oxygen on the surface of three different modified diamond powders. The quantity of  $O_2$  on the diamond surface increases along with the duration of modification process. The best result of oxygenation is visible after 24 hours of modification.

All samples of DPP, both before and after modification, were examined by FTIR. The maximums of absorption in IR spectrum respond to bonds, which are between atoms. In the case of all samples, the quantity of individual bonds C-O and C=O was increasing along with the duration of chemical reaction.

Intensity of peaks which respond to C=O bonds,  $1736\text{ cm}^{-1}$ , is rather low (FIG. 3, curve c), even after 24 hours of modification (FIG. 3, curve b). The peaks of C-O bonds ( $1110\text{ cm}^{-1}$ ) are much more clear. It means that IR spectrums confirm the presence of carboxylic groups on the surface of DPP. The increase of amount of O-H bonds is clear in an area of  $1620-1600\text{ cm}^{-1}$ , what can be caused by increase of carboxylic groups. The another source of O-H bonds can be KBr hygroscopic, which was used to sample preparing and also the surface of diamond, which, for the

zdjęcia pokazują brak jakichkolwiek zmian na powierzchni cząstek diamentowych (RYS. 1).



**RYS. 1. Obraz powierzchni DPP w mikroskopie skaningowym: a) DPP przed modyfikacją, b) DPP po 24 godzinach procesu modyfikacji.**  
**FIG. 1. Photos of DPP surface carried out by using SEM: a) DPP before modification, b) after 24 hours of modification.**

Aby ocenić ilość tlenu na powierzchni DPP wykonano mikroanalizę rentgenowską składu chemicznego. Na RYSUNKU 2 przedstawiono wzrost zawartości tlenu na powierzchni trzech modyfikowanych proszków. Ilość tlenu na powierzchni diamentowej wzrastała wraz z czasem trwania procesu modyfikacji. Jednak najbardziej wyraźny rezultat utlenienia powierzchni uzyskano dopiero po 24 godzinach trwania procesu.

Wszystkie próbki DPP, zarówno przed jak i po modyfikacji, poddano badaniom z zastosowaniem w spektroskopu podczerwieni. Maksymalne absorpcyjne w widmie IR odpowiadają wiązaniom występującym pomiędzy atomami. W przypadku wszystkich próbek ilość poszczególnych wiązań C-O i C=O rosła wraz z czasem trwania reakcji chemicznej.

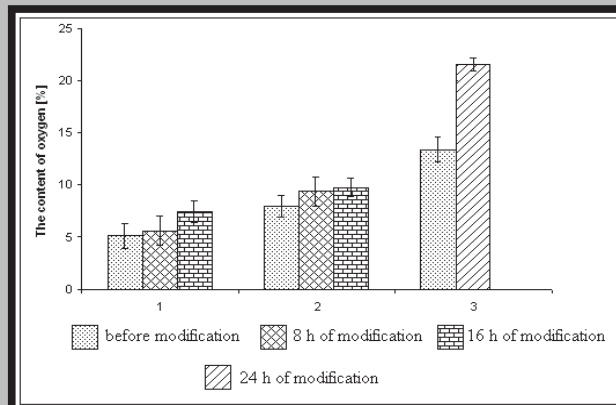
Intensywność maksimum odpowiadających C=O, 1736  $\text{cm}^{-1}$ , jest niewielka (RYS. 3, krzywa c), nawet po 24 godzinach procesu modyfikacji (RYS. 3, krzywa b). Znacznie wyraźniejsze są szczyty odpowiadające wiązaniom C-O przypadające na 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Tak więc widma IR potwierdzają obecność grup karboksylowych na powierzchni DPP. Widoczny jest wyraźny wzrost wiązań O-H w obszarze 1620-1600  $\text{cm}^{-1}$ . Może być on spowodowany wzrostem ilości grup karboksylowych. Innym źródłem wiązań O-H może być higroskopijność KBr, stosowanego do przygotowania próbki, jak również sama powierzchnia diamentu, która - ze względu na obecność tlenu jest hydrofilowa i może przyciągać cząsteczki wody.

Obecność funkcjonalnie sprawnych grup karboksylowych była potwierdzona przez immobilizację BSA do zmodyfikowanej powierzchni proszku diamentowego. Na RYSUNKU 5 przedstawiono zmniejszającą się koncentrację BSA w supernatancie po 12 godzinny kontakt zmodyfikowanego proszku z roztworem białka.

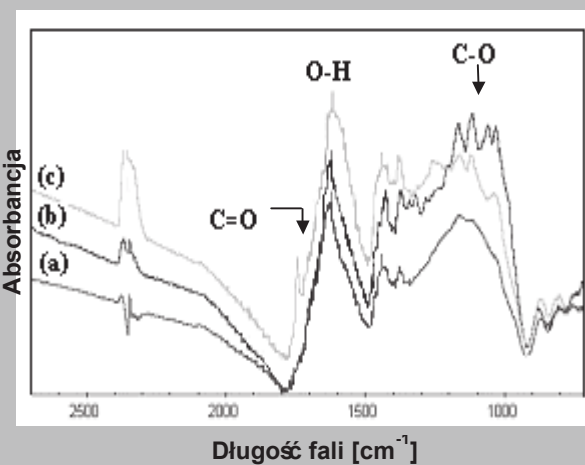
Zmniejszające się stężenie BSA w supernatancie oznacza wzrost ilości immobilizowanych cząsteczek BSA na powierzchni zmodyfikowanego DPP. Niemodyfikowane cząstki diamentowe nie wiązały białka na co wskazuje nie zmieniające się stężenie białka.

## Wnioski

Rentgenowska mikroanaliza chemiczna oraz widma FTIR potwierdzają obecność funkcjonalnych grup karboksylowych na powierzchni DPP. Ilość wykrytych grup funkcyjnych zależy od czasu trwania reakcji chemicznej a maksimum osiąga po 24 godzinach procesu modyfikacji. Obecność funkcjonalnie aktywnych grup karboksylowych na zmodyfikowanym proszku została potwierdzona prostym



**RYS. 2. Zawartość tlenu na powierzchni DPP przed i po modyfikacji.**  
**FIG. 2. The amount of O<sub>2</sub> on the surface of DPP before and after modification.**



**RYS. 3. Widma FTIR proszku diamentowego: a) przed modyfikacją, b) po 8 godz. modyfikacji, c) po 16 godz. modyfikacji.**  
**FIG. 3. IR spectrum of DPP: a) before modification, b) after 8 hours of modification, c) after 16 hours of modification.**

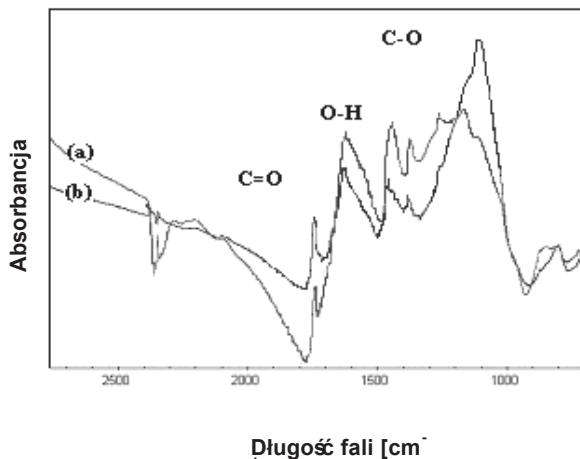
sake of oxygen presence, is hydrophilic and can attract molecules of water.

The presence of functional efficient carboxylic groups was confirmed by immobilization of BSA onto modified surface of DPP. FIGURE 5 shows decreasing concentration of BSA after 12 hourlong contact of modified DPP with solution of protein.

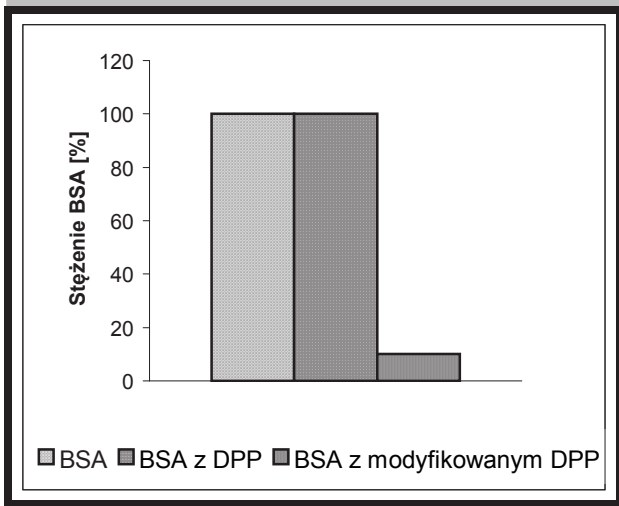
Decreasing concentration of BSA in supernatant indicates increase of an amount of the immobilized molecules of BSA onto the modified surface of DPP. Unmodified diamond particles did not bind a protein at what points a changing concentration of the protein.

## Conclusions

The results confirm possibility of chemical modification of diamond surface. X-ray microanalysis points at rising amount of oxygen onto the powder surface after process of modification. The amount of oxygen depend on duration of chemical reaction. The best results were obtained after 24 hour-long process of chemical modification. IR spectrums confirm the presence of carboxylic groups onto the



**RYS. 4. Widma FTIR proszku diamentowego: a) przed modyfikacją, b) po 24 godz. modyfikacji. FIG. 4. IR spectrum of DPP: a) before modification, b) after 24 hours of modification.**



**RYS. 5. Stężenie BSA po 12 godzinnym kontakcie z proszkiem przed i po modyfikacji. FIG. 5. Concentration of BSA after 12 hourlong contact with DPP before and after modification.**

testem immobilizacji białka do powierzchni DPP.

## Podziękowania

Praca finansowana przez KBN - projekt badawczy nr 4T08D 01325 oraz PBZ KBN 082/T08/13

diamond powder surface. The presence of functional efficient carboxylic groups onto the modified powder was confirmed by a simple test of protein's immobilization into the surface.

## Acknowledgements

Financial support from the State Committee for Scientific Research (KBN) under the research grant No 4T08D 01325 and 7T08D 03621.

## Piśmiennictwo

## References

[1] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng.R.* 37 (2002) 129-281.  
 [2] L. Tang, C. Tsai, W.W. Gerberich, L. Kruckeberg and D.R. Kania, *Biomaterials* 16 (1995) 483-488.  
 [3] R. Hauert, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 583-589.  
 [4] S.E. Rodil, R. Olivares, H. Arzate, S. Muhl, *Diamond Relat. Mater.* 12 (2003) 931-937.  
 [5] S. Mitura, A. Mitura, P. Niedzielski and P. Couvrat, *Chaos, Solitons & Fractals* 12 (1999) 2165-2176.  
 [6] B. Walkowiak, V. Kochmańska, W. Jakubowski, W. Okrój, V. Króliczak, *J. Wide Bandgap Mat.*, 4 (2002), 231-242.  
 [7] T. Ando, M. Nishitani-Gamo, R.E. Rawles, K. Yamamoto, M. Kamo, Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1136-1142.  
 [8] T. Ando, K. Yamamoto, M. Matsuzawa, Y. Takamatsu, S. Kawasaki, F. Okino, H. Touhara, M. Kamo, Y. Sato, *Diamond Relat. Mater.* 5 (1996) 1021-1025.  
 [9] Y. Ikeda, T. Saito, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, Y. Taniguchi, Y. Fujijawa, *Diamond Relat. Mater.* 7 (1998) 830-834.  
 [10] T. Tsubota, K. Urabe, S. Egawa, H. Takagi, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Maeda, *Diamond Relat. Mater.* 9 (2000) 219-223.  
 [11] S. Ida, T. Tsubota, O. Hirabayashi, M. Nagata, Y. Matsumoto, A. Fujishima, T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 806-811.  
 [12] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 806-811.  
 [13] T. Tsubota, S. Ida, O. Hirabayashi, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 3881-3886.  
 [14] T. Tsubota, S. Tanii, S. Ida, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 1474-1480.  
 [15] T. Tsubota, O. Hirabayashi, S. Ida, S. Nagaoka, M. Nagata, Y. Matsumoto, *Diamond Relat. Mater.* 11 (2002) 1374-1378.  
 [16] K. Ushizawa, Y. Sato, T. Mitsumori, T. Machinami, T. Ueda, T. Ando, *Chem Phys. Lett.* 351 (2002) 105-108.  
 [17] J.B. Miller, *Surf. Sci.* 439 (1999) 21-33.  
 [18] S. Mitura, E. Mitura, A. Mitura, *Diamond Relat. Mater.* 4 (1995) 302-303.  
 [19] L. Dong, A.B. Fisher, M. Lu and M.T. Martin, *J. Mol. Recogn.* 9 (1996) 383-388.