

## КАТАЛАЗОПОДІБНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ОКСИДІВ ГРАФЕНУ ТА ЇХ МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ

К.В. Войтко<sup>1</sup>, О.М. Бакалінська<sup>1</sup>, Ю.В. Гошовська<sup>2</sup>, Ю.І. Семенцов<sup>1</sup>, М.Т. Картель<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна; email: kvoitko@gmail.com

<sup>2</sup>Інститут фізіології ім. О.О. Богомольця НАН України,  
вул. Богомольця 4, Київ, 01024, Україна

Досліджено каталазоподібну активність вихідних оксидів графену та їхніх модифікованих форм (окиснених та допованих гетероатомами нітрогену) у реакції розкладання пероксиду водню у водному середовищі, близькому до фізіологічного, при кімнатній температурі. Фосфатний буфер зі значенням рН від 5 до 8 було обрано як реакційне середовище. Вихідні та модифіковані зразки було охарактеризовано із використанням методів РФЕ, ТПД-МС, титруванням по Бьому. Вивчено вплив хімії поверхні на перебіг каталітичної реакції. Встановлено, що каталіз на графеновій площині визначається наявністю гетероатомів у їхній структурі. Каталітичний процес відбувається у кінетичній зоні на всій доступній поверхні зразків. Активні центри каталізаторів містять велику кількість як азот- так і кисеньвмісних функціональних груп. Крім того, поверхня оксиду графену є гідрофільною, що сприяє перебігу каталітичної реакції у водному середовищі. Встановлено, що швидкість розкладання пероксиду водню відновленими зразками оксиду графену нижча за таку для зразків модифікованих киснем та азотом. Каталазоподібна дія графенів зростає у слабколужних рН до 7,8. Дослідження показали, що зразки багатошарових графенів із високим вмістом функціональних груп можуть бути альтернативним ферменту каталаза каталізатором реакцій розкладання пероксиду водню у фізіологічних розчинах.

**Ключові слова:** оксид графену, каталазоподібна активність, пероксид водню, фосфатний буфер, каталаза

### Вступ

Каталаза (КФ 1.11.1.6) – фермент антиоксидантної системи, що нейтралізує активні форми кисню (АФК), розкладаючи молекулу пероксиду водню до води та молекулярного кисню. Каталаза є нестабільним ферментом, її оптимальним режимом функціонування є температури від 20 до 50°C та рН 6-8. Інгібіторами каталази є ціаніди, азиди, гідроксиламін, аміотриазол та меркаптоетанол [1, 2]. Обмежена стабільність ферменту при довготривалому зберіганні, денатурація при незначних змінах умов навколишнього середовища, таких як температура, тиск, рН та йонна сила, вимагає стабілізувати фермент, не втрачаючи його активності, або ж використовувати альтернативні каталізатори із схожою дією.

Нещодавно було встановлено, що наноматеріали можуть імітувати дію антиоксидантних ферментів, нейтралізуючи АФК [3]. Поєднання таких властивостей як високе значення співвідношення поверхня/об'єм, легкість модифікування поверхні та можливість цільової доставки ліків робить їх хорошими кандидатами для застосування в біомедицині. Показано, що наночастинки оксидів металів [4], благородних металів [5], галогеніди металів [6], гібридні матеріали [7] володіють ферментоподібною активністю.

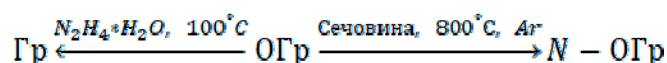
Нанорозмірні вуглецеві матеріали є недорогою, широкодоступною та екологічно чистою альтернативою ферментам, оскільки також проявляють активність в окисно-відновних реакціях. Серед них оксид графену (ОГр) та його модифіковані форми, зокрема оксид графену із відновленими кисневмісними (відновлений графен, Гр) та азотвмісними (N-ОГр) поверхневими групами займають провідне місце. Сьогодні ОГр, Гр та N-ОГр використовують в таких каталітичних реакціях як окиснення, гідратація, естерифікація, Пакман та Кноєвенгель конценсація, реакції аза-Міхаеля та Фріделя-Крафтса, полімеризація, циклоприєднання, утворення амідів, гідрування та відновлення [8-10].

Попередні дослідження показують, що графен є найактивнішим каталізатором реакції розкладання пероксиду водню в порівнянні із активованим вугіллям та вуглецевими нанотрубками [11, 12]. Експериментальні та квантово-хімічні розрахунки чітко вказують, що така висока активність обумовлена чудовою електропровідністю графенів через присутність делокалізованих  $\pi$ -електронів на їхній поверхні. Ця властивість графенів значно посилюється після модифікування поверхні окисно-відновними групами, що містять кисень і азот. Графен може бути модифікований включенням активних центрів, таких як гетероатоми або дефекти р- та n-типу, що значно посилює каталітичний процес. Процес модифікування також змінює гідрофобно-гідрофільні властивості графенів, оскільки вихідний графен є гідрофобний матеріал з низькою каталітичною активністю. Функціоналізація поверхні впливає і на колоїдну стабільність графенів, що визначає їхню біодоступність у навколишньому середовищі та використання у медицині [13].

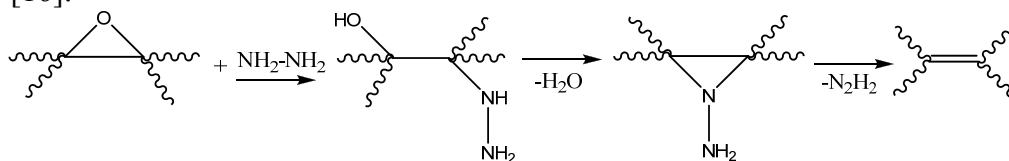
Графен має ряд властивостей, що широко використовується в каталізі. Серед них важливу роль відіграє велика площа поверхні. Спрощено графен можна розглядати як структуру, де каталіз відбуватиметься з усіма атомами вуглецю, присутніми на поверхні. За винятком  $sp^2$ -гібридизованого карбону, вихідний оксид графену містить велику кількість кисню в різних функціональних групах, таких як карбоксильні, карбонільні, лактонні, фенольні та епоксидні на краях поверхні. Стерично сприятлива взаємодія субстрату з  $\pi$ -орбіталами графену та можливість іммобілізації органічних молекул за допомогою ковалентного та нековалентного підходів також сприяють активізації використання графенів як каталізаторів [14, 15]. В даній роботі було розглянуто реакцію окисно-відновного типу, зокрема розкладання пероксиду водню за різних умов зразками багат шарових оксидів графену та його модифікованими формами в порівнянні із активністю ферменту каталаза.

## 1. Матеріали та методи дослідження

**1.1. Багат шарові оксиди графену.** Вихідні багат шарові оксиди графену було отримано від компанії "Cheap Tube" (США). Товщина пластин складала 3 нм, середнє число шарів – 6, статична об'ємна ємність зразків – 3,3 ммоль/г, теоретично розрахована питома поверхня – 800-1500 м<sup>2</sup>/г. Вихідні ОГр модифікували за схемою:



Зразки відновлених форм оксидів графену (Гр) отримували за допомогою гідразину за схемою [16]:



Для цього 100 мг оксиду графену заливали дистильованою водою (V=100 мл) та диспергували ультразвуком (частотою 40 кГц) до отримання стабільної суспензії, що не

має помітних агломератів. Після цього додавали 10 мл 99%  $N_2H_4 \cdot HCl$  і кип'ятили протягом 24 год на водяній бані ( $100^\circ C$ ) з повітряним холодильником до отримання в колбі чорного осаду. Далі осад фільтрували та витримували в 1 М NaOH протягом 12 годин, а потім протягом ще 12 годин в 1М HCl. Отримані графени промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН та висушували при  $105^\circ C$  протягом 4 годин. Доповані нітрогеном графени (N-ОГр) отримували обробкою зразків ОГр 10 % об. сечовини з наступним висушуванням та прожарюванням в інертній атмосфері при  $700-800^\circ C$  впродовж 1 год.

**1.2. Методи дослідження.** Якісний та кількісний склад поверхневих функціональних груп досліджували методом титрування за Бьомом відповідно до [17] та РФЕ спектроскопією. РФЕ спектри отримували на приладі "JEOL"; джерело рентгенівського випромінювання – алюмінієвий анод  $AlK_\alpha$  (монохроматор) при кімнатній температурі та робочому тиску в камері  $2,7 \cdot 10^{-6}$  Па. Помилка вимірювання  $\pm 0,1$  еВ. Стандартом для визначення енергії зв'язку електронів атомів були 1s-електрони вуглецю (284,8 еВ).

Термопрограмовану десорбційну мас-спектрометрію (ТПД-МС) проводили на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A з іонізацією електронним ударом. Зразок масою 0,1 – 20 мг розміщували на дні кварцмолібденової ампули і до початку досліду вакуумували при  $\sim 20^\circ C$  до тиску  $\sim 5 \cdot 10^{-5}$  Па. Програмоване лінійне нагрівання зразка проводили зі швидкістю 0,15 К/с до  $\sim 750^\circ C$ . Реєстрацію мас-спектрів проводили в діапазоні 1–210 ат.од.м., впродовж ТПД-МС досліду отримували  $\sim 240$  спектрів.

Дослідження каталазоподібних властивостей ОГр та їхніх модифікованих форм проводили методом волюмометрії. Розчин пероксиду водню необхідної концентрації додавали до суспензії ОГр (Гр або N-ОГр) таким чином, щоб загальний об'єм становив 25 мл. Колбу приєднували до газовідвідної трубки із мікробюреткою, наповненою водою, і проводили дослід при кімнатній температурі впродовж 30 хв. Контрольний дослід показав, що за відсутності катализатора реакція не відбувається.

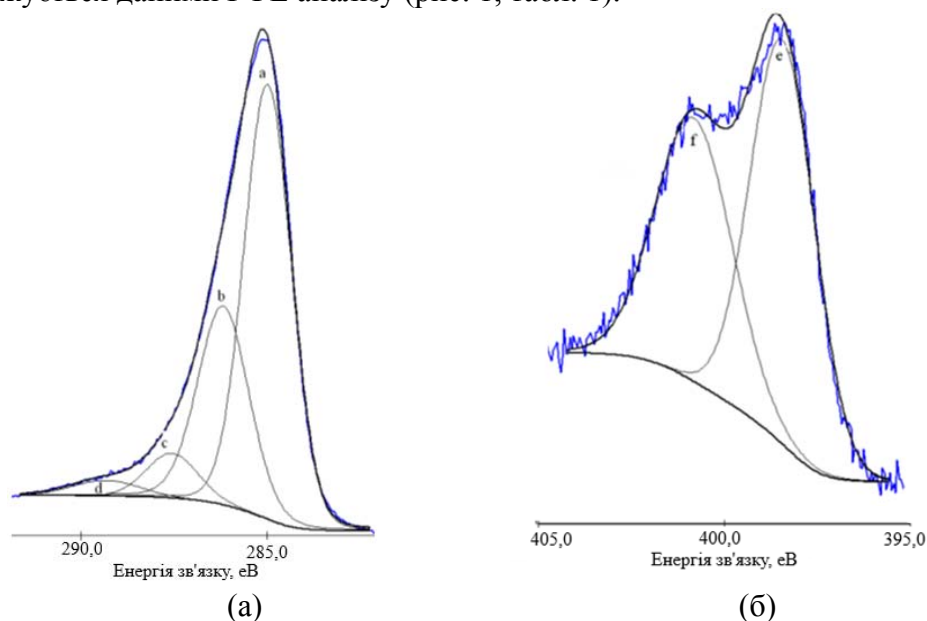
Для оцінки активності зразків використовували дві кінетичні константи – Міхаеліса та константу швидкості реакції. Для визначення константи Міхаеліса [18] знаходять початкову швидкість реакції при різних концентраціях субстрату. Всі інші умови досліду (рН, температура, йонний склад тощо) не змінюються. Отримані результати використовують для побудови графіку залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в зворотних координатах Лайнуівера-Берка ( $1/V_0 - 1/[C]$ ). З графіка залежності " $1/V_0 - 1/[C]$ " шляхом екстраполяції прямої до перетину з віссю абсцис розраховують величини  $K_M$  і  $V_{\max}$ . Для спрощення кількісної інтерпретації даних була введена константа афінності (спорідненості)  $K_{af}$  – величина, обернена до константи Міхаеліса. Для визначення константи швидкості реакції вимірювали швидкість розкладання пероксиду водню при різних концентраціях субстрату (масу катализатора та рН не змінювали) і з рівняння прямої знаходили константу швидкості ( $k=10^b, c^{-1}$ ).

## 2. Отримані результати

**2.1. Характеристика досліджуваних зразків.** Згідно з теоретичними розрахунками, питома поверхня вихідних зразків оксиду графену сягає значень  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , що є близьким до значень поверхні активного вугілля [19]. Проте, експериментально встановлено, що питома поверхня графеноподібних нанолістів становить лише  $640 \text{ м}^2/\text{г}$ , а форми ізотерм адсорбції-десорбції азоту показують, що цей матеріал складається із агломерованих частинок [20]. Тому, при дослідженні властивостей ОГр необхідне додаткове механічне розшарування агломератів ультразвуком для досягнення максимальних значень площі поверхні. Важливою відмінністю зразків ОГр від активного вугілля є те, що високі величини питомої поверхні виникають за рахунок зовнішньої поверхні матеріалу, а не наявності пор. До того ж, поверхня ОГр містить велику кількість незкомпенсованих

зв'язків як на поверхні вуглецевого шару, так і на його периферії [21], про що доводить висока величина СОС при їх окисненні. Для вихідних зразків ОГр СОС становила 3,3 ммоль/л. Висока статична обмінна ємність є особливо привабливою для хімічного модифікування таких матеріалів.

Для зменшення кількості кисневмісних груп на поверхні ОГр, проводили їх обробку гідразином, після чого значення СОС зменшилось 3,3 до 1,8 ммоль/г. Для підвищення каталітичних властивостей ОГр в їх склад також вводили атоми азоту, наявність яких підтверджується даними РФЕ аналізу (рис. 1, табл. 1).



**Рис. 1.** C1s (а) та N1s (б) РФЕ спектри N-ОГр

**Таблиця 1.** Енергія зв'язку 1s електронів та атомні концентрації вуглецю та азоту (%) зразків N-ОГр\*

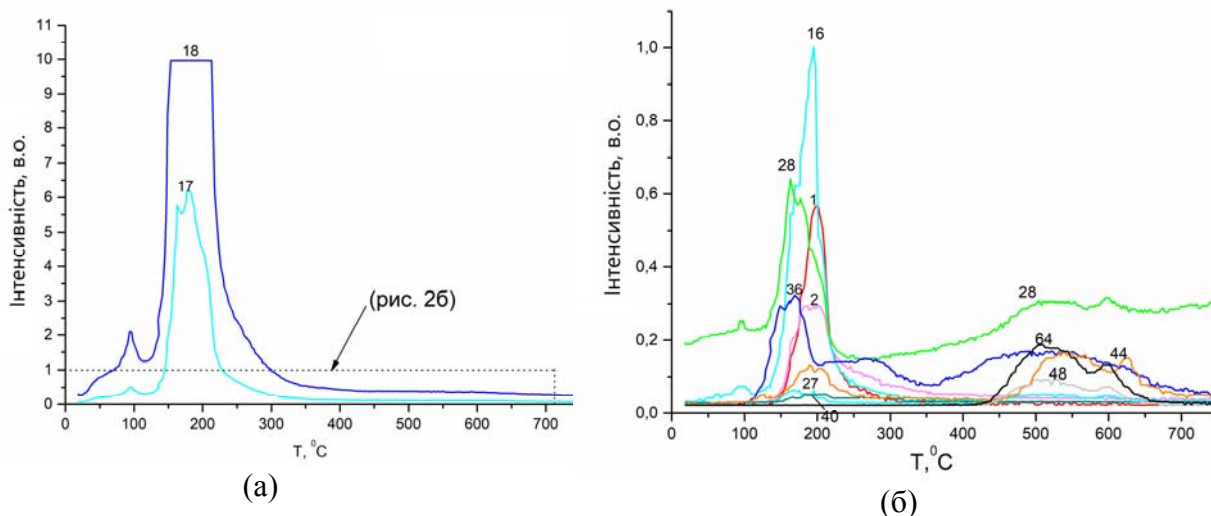
Елемент	Групи смуг	N-ОГр	
		Езв. eV	C, %
C1s	a	284,5	60,3
	b	285,7	30,2
	c	287,2	6,2
	d	288,9	3,2
N1s	e	398,4	55,47
	f	400,8	44,5

\*Примітка: а – делокалізовані ароматичні  $sp^2$  структури; б – С-О зв'язки (феноли, спирти, етери) та С=N групи; с – С=О зв'язки; d – -N=C-O зв'язки; е – гетероатом азоту в піридиновому кільці та Ar-N-Ar структурах; f – гетероатом азоту в -O-C=N групах, піридині, піролі.

З табл. 1 видно, що в азотовмісних зразках ОГр присутня велика кількість кисневмісних структур, що представлені переважно фенольними, спиртовими та етерними групами. Згідно з N1s РФЕ спектрами гетероатоми азоту в таких зразках представлені переважно піридиновими та пірольними структурами.

ТПД-МС аналіз зразків N-ОГр (рис. 2 (а)) показав наявність великої кількості хімічно зв'язаної води ( $m/z=17, 18, t=180-200^\circ\text{C}$ ), а також фізично адсорбованої ( $t=50-80^\circ\text{C}$ ). Після детального аналізу ТПД МС спектру N-ОГр (рис. 2 (б)) у десорбційних газах також виявлено присутність  $\text{CO}_2$  ( $200^\circ\text{C}$  та  $450-650^\circ\text{C}$ ),  $\text{CO}$  ( $150^\circ\text{C}$  та  $450-550^\circ\text{C}$ ),  $\text{HCN}$

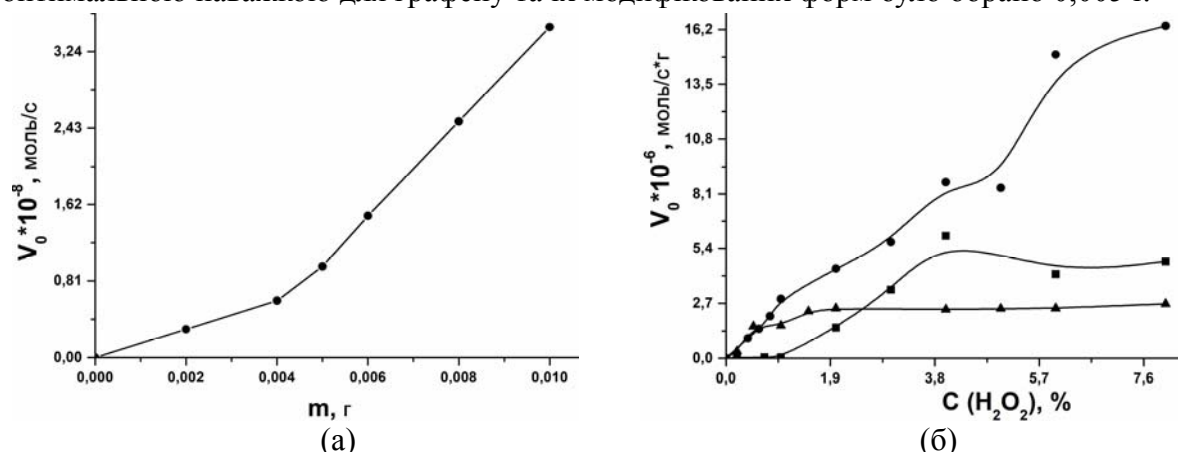
( $m/z$  27,  $t=150-200^\circ\text{C}$ ), HCl ( $m/z$  36), SO<sub>2</sub>, SO ( $m/z$  64, 48) та частинки, що вказують на часткову деструкцію зразку при  $200^\circ\text{C}$  ( $m/z$  1, 2, 16).



**Рис. 2** Спектри термодесорбції летючих компонентів, що виділяються при лінійному нагріванні N-ОГр

Піки із значенням  $m/z$  44 та 28 (CO<sub>2</sub> та CO відповідно) вказують на присутність на поверхні N-ОГр кисневмісних груп – карбоксильних, лактонних, фенольних та кислотно-ангідридних. Наявність піків із  $m/z$  1 (H), 2 (H<sub>2</sub>) та 16 (CH<sub>4</sub>) при  $200^\circ\text{C}$  підтверджують результати ТГ аналізу про початок руйнування структури ОГр за таких температур. На присутність гетероатому азоту вказують два піки із  $m/z$  27 (HCN) та  $m/z$  40, що може відповідати сполуці C<sub>2</sub>NH<sub>2</sub><sup>+</sup>, яка утворюється при деструкції пірольних сполук. Присутність у десорбції цих газів молекул HCl, SO<sub>2</sub> та SO, найімовірніше, пов'язано із умовами синтезу таких зразків.

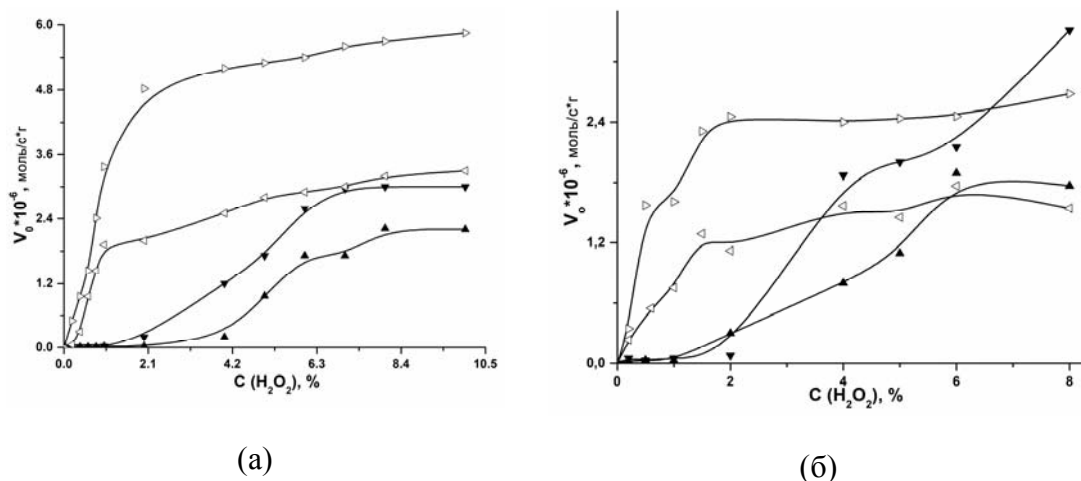
**2.2. Визначення оптимальних умов проведення реакції.** Аналіз каталазоподібних властивостей ОГр починали із визначення оптимальних умов проведення реакції (наважка та концентрація H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, рис. 3). Активність ОГр лінійно зростає зі збільшенням наважки каталізатору (рис. 3 (а)). Тому, з метою проведення дослідів в однакових умовах, оптимальною наважкою для графену та їх модифікованих форм було обрано 0,005 г.



**Рис. 3.** Залежності початкової швидкості реакції розкладання 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> від наважки ОГр (а) та концентрації H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (б) при pH 7,8: (●) – ОГр; (▲) – Гр; (■) – N-ОГр

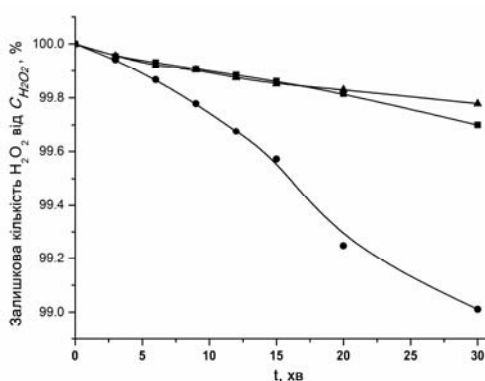
Різні модифікації графену є активними в різних концентраційних інтервалах субстрату. На рис. 3 (б) зображена залежність максимальної швидкості реакції від

концентрації  $H_2O_2$  для вихідних та модифікованих Гр. Інтервали оптимальних концентрацій  $H_2O_2$  для зразків ОГр та його модифікованих форм не збігаються. Так, якщо ОГр є активними в усьому інтервалі від 0,2 до 8%, то Гр є активними лише до 1,5%, а активність N-ОГр спадає після 4%. Отже, для зразків ОГр було обрано концентраційний інтервал  $H_2O_2$  від 0,4 до 1%, для Гр – від 0,5 до 1,5%, а для N-ОГр – від 1 до 4%. Суттєво впливає на вибір концентраційного інтервалу і рН середовища. Цей ефект спостерігається лише для зразків ОГр та Гр (рис. 4). Так, у слабколужному середовищі (рН від 6,5 до 8,0) активність каталізаторів зростає в інтервалі концентрації від 0,2 до 1,5%, тоді як в слабкокислому середовищі при таких концентраціях субстрату зразки є неактивними, тому для дослідження використовували інтервал концентрацій  $H_2O_2$  від 2 до 6%.



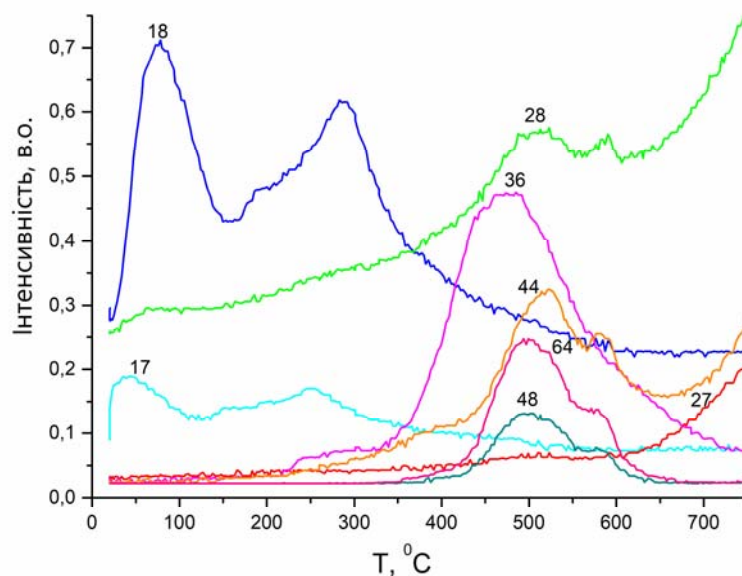
**Рис. 4.** Залежність швидкості реакції від концентрації  $H_2O_2$  при рН  $\sim 4,8$  (▲);  $\sim 5,8$  (▼);  $\sim 6,8$  (◁);  $\sim 7,8$  (▷) для: (а) – ОГр; (б) – Гр

Для встановлення ряду активності розглянемо кінетику розкладання пероксиду водню ОГр та його модифікованими формами (рис. 5). В обраних умовах активність зразків ОГр та його модифікованих форм можна розташувати в такій послідовності: ОГр > N-ОГр > Гр. З отриманої послідовності можна зробити висновок, що модифікування вихідних зразків оксидів графену не призводить до збільшення їх активності. Найімовірніше, під час будь-якого модифікування руйнується початкова структура матеріалу, що призводить до погіршення його каталітичних властивостей в реакції розкладання пероксиду водню.



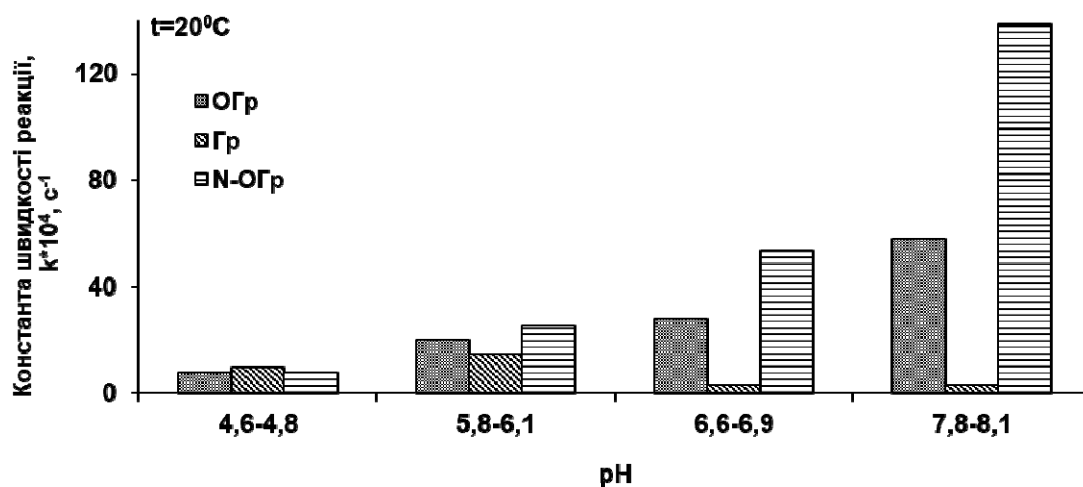
**Рис. 5.** Кінетика розкладання  $H_2O_2$  оксидами графену та його модифікованими формами при рН 7,8 та  $C_{H_2O_2}$  1-4%: (●) – ОГр; (▲) – Гр; (■) – N-ОГр

Про зміну структури N-ОГр свідчать спектри ТПД МС, отримані при лінійному нагріванні зразків, які прореагували із молекулою  $H_2O_2$  (рис. 6). На отриманому спектрі, в порівнянні із вихідним зразком, відсутні піки з  $m/z$  1, 2, 16 при  $200^\circ C$ , що може свідчити про часткове очищення зразків під впливом молекули пероксиду водню від аморфного вуглецю. Значно зменшується вміст води, при чому десорбція фізично адсорбованої води переважає над хімічно зв'язаною. Піки із  $m/z=44$  та 28 ( $CO_2$  та  $CO$ ) зміщуються до вищих температур, що може свідчити про часткове окиснення поверхні N-ОГр розчином субстрату. Про зміну хімії поверхні азотовмісних ОГр свідчить також збільшення інтенсивності піків з  $m/z=36$ , 64 та 48 ( $HCl$ ,  $SO_2$  та  $SO$ ), яке може спостерігатися при додатковому окисненні поверхні вуглецевих матеріалів.



**Рис. 6.** Спектри термодесорбції летючих компонентів, що виділяються при лінійному нагріванні N-ОГр після реакції з 1%  $H_2O_2$  (рН  $\sim 7,8$ )

**2.3 Вплив рН та температури на каталітичний процес в присутності графенів.** Дослідження активності оксидів графену в залежності від рН показало, що зміна рН середовища суттєво впливає на каталітичні властивості багат шарових графенів (рис. 7).



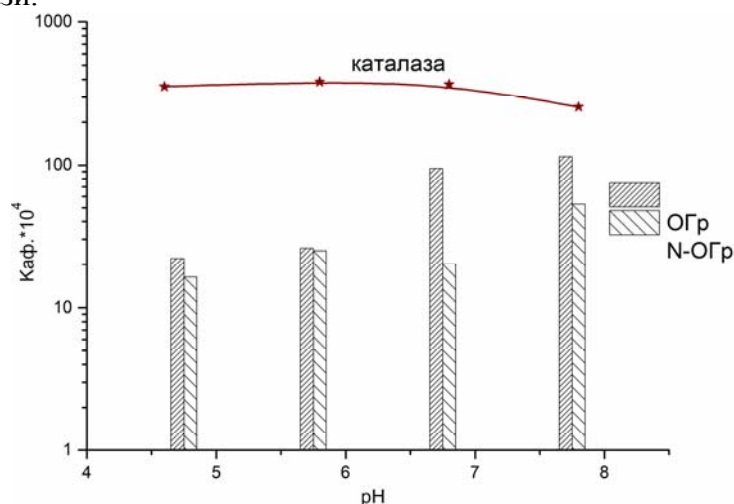
**Рис. 7.** Залежність константи швидкості реакції розкладання  $H_2O_2$  від рН



Константа швидкості реакції розкладання зразками ОГр зростає зі зростанням рН від  $7,5$  до  $58 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а N-ОГр – від  $7,7$  до  $138 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Цей факт свідчить, що хімічна природа вуглецевих матеріалів, представлена кисневими чи основними групами відіграє досить суттєву роль в реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Цей висновок також підтверджується рН-залежністю на відновлених формах ОГр, активність яких майже не залежить від рН і перевищує активність інших модифікованих форм лише в слабколужному середовищі.

Як вже зазначалось, швидкість розкладання пероксиду водню збільшується при підвищенні рН системи. Це може бути пов'язано зі станом  $\text{COOH}$ -груп, які в лужних рН переходять в іонну (сольову форму) і сприяють каталітичному акту. При зниженні рН ці групи стають протонуваними і тому є неактивними, адже загальновідомим є факт, що присутність на поверхні  $\text{COOH}$ -груп знижує каталітичну активність матеріалів в реакції розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  [22]. Зразки ОГр мають високі значення  $\text{COE}$  ( $3,3 \text{ ммоль/г}$ ) і тому є достатньо активними в даній реакції, особливо при рН~ $7,8$ . Як і очікувалось, додаткове введення гетероатому азоту у структуру ОГр підвищує його каталітичну активність в  $2,5$  рази.

Порівнюючи каталітичну активність зразків ОГр із каталазою (рис. 8), варто зазначити, що ні активність ОГр та N-ОГр, не досягає активності самого ферменту. Грунтуючись на розрахунках константи Міхаеліса, каталаза є активнішою за багат шарові графени в  $15$  разів (рН~ $4,8$ ). Проте, при підвищенні рН до ~ $7,8$  активність ОГр та його азотовмісних форм зростає в  $3-5$  разів, і значення константи Міхаеліса наближаються до значень  $K_M$  каталази.



**Рис. 8.** Залежність активності зразків оксидів графену та каталази від рН

При дослідженні впливу температури на активність вихідних ОГр спостерігається різке зростання константи швидкості після  $30^\circ\text{C}$ , що може бути пов'язано зі збільшенням кількості каталітичних центрів на поверхні внаслідок поступового руйнування структури за високих температур. Використовуючи рівняння Арреніуса було розраховано значення енергії активації, що для ОГр становить  $50 \text{ кДж/моль}$ .

## Висновки

У роботі було вивчено каталітичну (каталазоподібну) активність таких наноформ вуглецевої матриці як графен в реакції розкладання пероксиду водню. Були визначені основні параметри використання графену як каталізатора, а саме, оптимізовані наважка, концентраційний інтервал та рН середовища в якому швидкість розкладання  $\text{H}_2\text{O}_2$  є максимальною. Встановлено, що модифікування (азотування) зразків ОГр не призводить до різкого збільшення каталітичних властивостей. Доведено, що каталіз зразками ОГр та його модифікованими формами можливий при підвищених температурах та в умовах лужних та кислих рН, що особливо важливо при використанні таких матеріалів у фізіологічних розчинах.



Дослідження проведені коштом Національного Фонду Досліджень України згідно з договором 191/01.2020 від 06.11.2020.

## Література

1. *Costa S.A., Tzanov T., Carneiro A.F. et al.* Studies of stabilization of native catalase using additives // *Enz. Microb. Technol.* – 2002. – Vol. 30. – P. 387-391.
2. *Switala J., Loewen P.C.* Diversity of properties among catalases // *Arch. Biochem. Biophys.* – 2002. – Vol. 401. – P.145-154.
3. *Amani H., Habibey R., Hajmiresmail S.J. et al.* Antioxidant nanomaterials in advanced diagnoses and treatments of ischemia reperfusion injuries // *J. Mater. Chem. B.* – 2017. – Vol. 5. – P. 9452-9476.
4. *Gao L., Zhuang J., Nie L. et al.* Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles // *Nat. Nanotechnol.* – 2007. – Vol. 2. – P. 577-583.
5. *Lin Y.H., Ren J.S., Qu X.G.* Nano-gold as artificial enzymes: Hidden talents // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 4200–4217.
6. *Wang G.L., Xu X.F., Qiu L. et al.* Dual responsive enzyme mimicking activity of AgX (X = Cl, Br, I) nanoparticles and its application for cancer cell detection // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2014. – Vol. 6. – P. 6434–6442.
7. *Hu A., Liu Y., Deng H. et al.* Fluorescent hydrogen peroxide sensor based on cupric oxide nanoparticles and its application for glucose and l-lactate detection // *Biosens. Bioelectron.* – 2014. – Vol. 61. – P. 374-378.
8. *Su C., Loh K.P.* Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives // *Acc. Chem. Res.* – 2013. – Vol. 46, No. 10. – P. 2275-2285.
9. *Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M. et al.* Carbocatalysis by graphene-based materials // *Chem. Rev.* – 2014. – V. 114, No. 12. – P. 6179-6212.
10. *Garg B., Bisht T., Ling Y.* Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A comprehensive perspective // *Molecules.* – 2014. – Vol. 19. – P. 14582-14614.
11. *Voitko K., Tóth A., Demianenko E. et al.* Catalytic performance of carbon nanotubes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition: Experimental and quantum chemical study // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2015. – Vol. 437. – P. 283–290.
12. *Voitko K., Whitby R.L.D., Gun'ko V.M. et al.* Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media // *J. Coll. Interf. Sci.* – 2011. – Vol. 437. – P. 129-136.
13. *Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E. et al.* Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects // *Environ. Toxol. Chem.* – 2008. – Vol. 27, No. 9. – P. 1825-1851
14. *Cui X., Li W., Ryabchuk P. et al.* Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts // *Nature Catal.* – 2018. – Vol. 1. – P. 385-397.
15. *Liu F., Yang T., Yang J. et al.* Bridging the homogeneous-heterogeneous divide: modeling spin for reactivity in single atom catalysis // *Frontiers in Chem.* – 2019. – doi.org/10.3389/fchem.2019.00219;
16. *Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D. et al.* Synthesis of graphene-based nonosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide // *Carbon.* – 2007. – Vol. 45. – P. 1558-1565.
17. *Boehm H.P.* Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P. 145-149.
18. *Мешков Н.П., Северин С.Е.* Практикум по биохимии. – Москва: Изд-во МГУЮ – 1979. – 429 с.
19. *Stoller M.D., Park S., Zhu Y. et al.* Graphene-based ultracapacitors // *Nanoletters.* – 2008. – Vol. 8. – P. 3498-3502.
20. *Srinivas G., Zhu Y., Piner R. et al.* Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity // *Carbon.* – 2010. – Vol. 48. – P. 630-635.

21. Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Glevatska K.V. Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – P. 722-725.
22. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A. Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stone // *J. Chem. Technol. Biootechnol.* – 2001. – Vol. 76. – P. 1132-1140.

## References

1. Costa S.A., Tzanov T., Carneiro A.F., Paar A., Gübitz J.M., Cavaco-Paulo A. Studies of stabilization of native catalase using additives. *Enz. Microb. Technol.* 2002. **30**: 387.
2. Switala J., Loewen P.C. Diversity of properties among catalases. *Arch. Biochem. Biophys.* 2002. **401**: 145.
3. Amani H., Habibey R., Hajmiresmail S.J., Latifi S., Pazoki-Toroudi H., Akhavan O. Antioxidant nanomaterials in advanced diagnoses and treatments of ischemia reperfusion injuries. *J. Mater. Chem. B*. 2017. **5**: 9452.
4. Gao L., Zhuang J., Nie L., Zhang J., Zhang Y., Gu N., Wang T., Feng J., Yang D., Perrett S., Yan X. Intrinsic peroxidase-like activity of ferromagnetic nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* 2007. **2**: 577.
5. Lin Y.H., Ren J.S., Qu X.G. Nano-gold as artificial enzymes: Hidden talents. *Adv. Mater.* 2014. **26**: 4200.
6. Wang G.L., Xu X.F., Qiu L., Dong Y.M., Li Z.J., Zhang C. Dual responsive enzyme mimicking activity of AgX (X = Cl, Br, I) nanoparticles and its application for cancer cell detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**: 6434.
7. Hu A., Liu Y., Deng H., Hong G., Liu A., Lin X., Xia X., Chen W. Fluorescent hydrogen peroxide sensor based on cupric oxide nanoparticles and its application for glucose and l-lactate detection. *Biosens. Bioelectron.* 2014. **61**: 374.
8. Su C., Loh K.P. Carbocatalysts: graphene oxide and its derivatives. *Acc. Chem. Res.* 2013. **46** (10): 2275.
9. Navalon S., Dhakshinamoorthy A., Alvaro M., Garcia H. Carbocatalysis by graphene-based materials. *Chem. Rev.* 2014. **114** (12): 6179.
10. Garg B., Bisht T., Ling Y. Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: A comprehensive perspective. *Molecules*. 2014. **19**: 14582.
11. Voitko K., Tóth A., Demianenko E., Dobos G., Berke B., Bakalinska O., Grebenyuk A., Tombác E., Kuts V., Tarasenko Y., Kartel M., László K. Catalytic performance of carbon nanotubes in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition: Experimental and quantum chemical study. *J. Coll. Interf. Sci.* 2015. **437**: 283.
12. Voitko K., Whitby R.L.D., Gun'ko V.M., Bakalinska O.M., Kartel M.T., Laszlo K., Cundy A.B., Mikhailovsky S.V. Morphological and chemical features of nano and macroscale carbons affecting hydrogen peroxide decomposition in aqueous media. *J. Coll. Interf. Sci.* 2011. **437**: 129.
13. Klaine S.J., Alvarez P.J.J., Batley G.E., Fernandes T.F., Handy R.D., Lyon D.Y., Mahendra S., McLaughlin M.J., Lead J.R. Nanomaterials in the environment: behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environ. Toxol. Chem.* 2008. **27** (9): 1825.
14. Cui X., Li W., Ryabchuk P., Junge K., Beller M. Bridging homogeneous and heterogeneous catalysis by heterogeneous single-metal-site catalysts. *Nature Catal.* 2018. **1**: 385.
15. Liu F., Yang T., Yang J., Xu E., Bajaj A., Kulik H.J. Bridging the homogeneous-heterogeneous divide: modeling spin for reactivity in single atom catalysis. *Frontiers in Chem.* 2019. doi.org/10.3389/fchem.2019.00219;
16. Stankovich S., Dikin D.A., Piner R.D., Kohlhaas K.A., Kleinhammes A., Jia Y., Wu Y., Binh S., Nguyen T., Ruoff R.S. Synthesis of graphene-based nonosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide. *Carbon*. 2007. **45**: 1558.

17. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. **40**: 145.
18. Meshkov N.P., Severin S.E. *Practical biochemistry* (Moscow: MGU, 1979).
19. Stoller M.D., Park S., Zhu Y., An J., Ruoff R.F. Graphene-based ultracapacitors. 2008. 8. 3498.
20. Srinivas G., Zhu Y., Piner R., Skipper N., Ellerby M., Ruoff R. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity. *Carbon*. 2010. **48**: 630.
21. Whitby R.L.D., Korobeinyk A., Glevatska K.V. Morphological changes and covalent reactivity assessment of single-layer graphene oxides under carboxylic group-targeted chemistry. *Carbon*. 2011. **49**: 722.
22. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik T.A. Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stone. *J. Chem. Technol. Biothechnol.* 2001. **76**: 1132.

## КАТАЛАЗОПОДОБНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ОКСИДОВ ГРАФЕНА И ИХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФОРМ

Е.В. Войтко<sup>1</sup>, О.Н. Бакалинская<sup>1</sup>, Ю.В. Гошовская<sup>2</sup>, Ю.И. Семенов<sup>1</sup>, Н.Т. Картель<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйка НАН Украины,  
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина; email: kvoitko@gmail.com

<sup>2</sup>Институт физиологии им. О.О. Богомольца НАН Украины,  
ул. А.А. Богомольца 4, Киев, 01024, Украина

*Исследована каталазоподобную активность исходных оксидов графена и их модифицированных форм (окисленных и допированных гетероатомами азота) в реакции разложения пероксида водорода в водной среде, близкой к физиологическому раствору, при комнатной температуре. Фосфатный буфер со значением рН от 5 до 8 был выбран в качестве реакционной среды. Исходные и модифицированные образцы были охарактеризованы с использованием методов РФЭС, ТПД-МС, титрованием по Бему. Изучено влияние химии поверхности на ход каталитической реакции. Установлено, что катализ на графеновой плоскости определяется наличием гетероатомов в их структуре. Каталитический процесс проходит в кинетической зоне на всей доступной поверхности образцов. Активные центры катализаторов содержат большое количество как азот- так и кислородсодержащих функциональных групп. Кроме того, поверхность оксида графена является гидрофильной, что способствует каталитической реакции в водной среде. Установлено, что скорость разложения пероксида водорода восстановленными образцами оксида графена ниже чем для образцов модифицированных кислородом и азотом. Каталазоподобная активность графена возрастает в слабощелочных рН до 7,8. Исследования показали, что образцы многослойных графенов с высоким содержанием функциональных групп могут быть альтернативным ферменту каталаза катализатором реакций разложения перекиси водорода в физиологических растворах.*

**Ключевые слова:** оксид графена, каталазоподобная активность, пероксид водорода, фосфатный буфер, каталаза

# CATALASE-LIKE PROPERTIES OF MULTILAYER GRAPHENE OXIDES AND THEIR MODIFIED FORMS

K.V. Voitko<sup>1</sup>, O.M. Bakalinska<sup>1</sup>, Yu.V. Goshovska<sup>2</sup>, Yu.I. Sementsov<sup>1</sup>, M.T. Kartel<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: kvoitko@gmail.com

<sup>2</sup>Bogomoletz Institute of Physiology of National Academy of Sciences of Ukraine  
4 Bogomoletz Str., Kyiv, 01024, Ukraine

*The catalytic system, that mimets catalase enzyme such as “multilayer graphene oxide /peroxide molecule” in aqueous media was investigated. The main factors that influence on catalyst’s effectiveness were determining. The catalytic activity of as-synthesized multilayered graphene oxides, and their modified forms (oxidized and nitrogen doped) were investigated in the decomposition of hydrogen peroxides at room temperature and physiological pHs by measuring the volume of released gases. A phosphate buffer with a pH of 5 to 8 was chosen as the reaction medium. The original and modified samples were characterized using XPS, TPD-MS, Boehm titration analyses. The effect of surface chemistry on the catalytic reaction proceeding has been studied. It was found that catalysis on the graphene plane is determined by the presence of heteroatoms in their structure. The catalytic process takes place in the kinetic zone over the entire accessible surface of the samples. The active sites of the catalysts contain a large amount of both nitrogen and oxygen-containing functional groups. In addition, the surface of graphene oxide is hydrophilic, which enhances the catalytic reaction in an aqueous medium. It has been established that the rate of hydrogen peroxide decomposition by reduced graphene oxide samples is lower than for samples modified with oxygen and nitrogen. The catalase-like activity of graphene increases in alkaline pH up to 7.8. Studies have shown that samples of multilayer graphenes with a high content of functional groups can be an alternative to the catalase enzyme as a catalyst for the decomposition of hydrogen peroxide in physiological solutions.*

**Keywords:** *graphene oxide, catalase-like activity, hydrogen peroxide, phosphate buffer, catalase*