

- [1] Lin G. Free swelling and confined smart hydrogels for applications in chemomechanical sensors for physiological monitoring / G. Lin, S. Chang, C. H. Kuo, J. Magda, F. Solzbacher // *Sensors and Actuators B : Chemical*. – 2009. – V. 136(1). – P. 186–195.
- [2] Chaterji S. Smart Polymeric Gels : Redefining the Limits of Biomedical Devices / S. Chaterji, K. Kwon, K. Park // *Prog. Polym. Sci.* – 2007. – V. 32(8–9). – P. 1083–1122.
- [3] Платэ Н. А. Полимеры в контакте с живым организмом / Н. А. Платэ. – М. : Знание, 1987. – 47 с.
- [4] Хвешук П. Ф. Основы доказательной фармакотерапии / П. Ф. Хвешук, А. В. Рудакова. – СПб., 2000. – 235с.
- [5] Peppas N. A. Devices based on intelligent biopolymers for oral protein delivery / N. A. Peppas // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2004. – V. 277. – P. 11–17.
- [6] Serra L. Drug transport mechanisms and release kinetics from molecularly designed poly(acrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels / L. Serra, J. Domenech, N. A. Peppas // *Biomaterials*. – 2006. – V. 27. – P. 5440–5451.

T. Murlanova, P. Vakuliuk, V. Nyzhnyk, N. Buchek, I. Hryniuk

pH-SENSITIVE MEMBRANES BASED ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A method for preparation of functionalized cationic and anionic pH-sensitive membranes on the basis of polyethylene terephthalate was worked out. The UV-initiated graft polymerization of methacrylic acid on the surface of track polyethylene terephthalate membranes was carried out with the purpose to improve the selectivity of pH-sensitive membrane in an alkaline medium. Polyhexamethylene guanidine chloride was immobilized on the membrane surface for the supplying selectivity to the membrane in the acidic medium. Transport (selectivity and permeability) and functional (IR-spectroscopy, contact angle, ζ -potential) properties of modified membranes were investigated. The ability of membranes to respond to the change of medium pH was proved in the pH range between 3 and 9.

Keywords: pH-sensitive, membranes, polymerization, immobilized.

УДК 544.47:544.344, 544.472.3, 577.15

Глевацька К. В., Бакалінська О. М., Картель М. Т., Уїтбі Р. Л. Д., Міхаловський С. В.

КАТАЛІТИЧНА РЕАКЦІЯ РОЗКЛАДАННЯ ПЕРОКСИДУ ВОДНЮ НАНОРОЗМІРНИМИ ВУГЛЕЦЕВИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Досліджено кінетику розкладання пероксиду водню багатошаровими вуглецевими нанотрубками і багато- та одношаровими оксидами графену порівняно з ферментом каталазою за різних значень рН та температури. Показано, що вуглецеві нанотрубки виявляють низьку активність у модельній реакції. Введення азоту в структуру вуглецевої матриці підвищує каталітичну здатність нанотрубок. Оксиди графену виявляють відносно високу активність у модельній реакції, проте здебільшого ні вуглецеві нанотрубки, ні графен не перевищують активність ферменту каталаза. Встановлено, що каталітична активність наноматеріалів є вищою, ніж активність ензиму за високих температур.

Ключові слова: каталіз, пероксид водню, вуглецеві нанотрубки, оксиди графену.

Вступ

Відкриття вуглецевих нанотрубок (ВНТ) у 1991 р. [1] дало поштовх активному розвитку новій галузі науки – нанотехнології. Сьогодні ця галузь охоплює різноманітні дослідження – від

синтезу вуглецевих наноматеріалів до описання їх унікальних фізичних та хімічних властивостей. Поряд із науковими розробками, наноматеріали дедалі частіше починають використовувати на практиці, зокрема і в каталізі. Так, вуглецеві нанотрубки вже успішно використовуються

в каталітичних реакціях розкладання метану та фенолу [2, 3], а також окисненні п-толуїдину [4]. Для цього існує низка причин: 1) достатньо висока питома площа поверхні та специфічна порувата структура, що веде до збільшення адсорбційних властивостей; 2) термічна стабільність та стійкість до агресивних середовищ [3].

Дослідження у сфері нанорозмірних матеріалів інтенсифікувались після відкриття графенів у 2004 р. [5]. Графени – це площини сконденсованих кілець бензену розміром від 0,7 до 1,2 нм, що є структурним елементом таких матеріалів як графіт, активоване вугілля, фулерени та вуглецеві нанотрубки [6]. Сьогодні більшість праць, присвячених графенам, залишаються на теоретичному рівні, а всі експериментальні зусилля зосереджені на дослідженні їх унікальних електричних властивостей [7]. Грунтуючись на теоретичних передбаченнях та квантових розрахунках встановлено, що питома площа поверхні одношарового графену становить близько 2630 м²/г, що перевищує значення питомої поверхні для активованого вугілля [8] і є набагато вище за площу поверхні ВНТ, яка становить близько 170 м²/г [9]. До того ж визначено, що електрон на поверхні площини графену поводить як діраківський ферміон (частинка, що не має маси) і може набувати швидкості світла [10]. Тому одношарові та багатошарові графени (з невеликим числом шарів) є ідеальним матеріалом для гетерогенного каталізу, особливо в реакціях електронного типу.

Нашою метою було дослідити вплив наноматеріалів, таких, як ВНТ та оксидів графену (ОГ), на кінетичні характеристики каталітичної реакції розкладання Н₂О₂ за різних умов реакційного середовища (рН розчину і температури). Отримані результати порівнювали з активністю ферменту каталаза – біологічного катализатора, що розкладає пероксидні сполуки в живих організмах. Її активність приймали за максимальну. Для порівняння каталітичної здатності вуглецевих матеріалів із ферментом використовували закони кінетики ферментативних реакцій.

Експериментальна частина

Об'єкти дослідження

Багатошарові вуглецеві нанотрубки («Спецмаш», Київ, Україна) було отримано шляхом осадження їх із газової фази (суміші пропілену та водню), використовуючи як катализатор Мо/Fe/Al₂O₃ [11]. Синтезовані багатошарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ) містять певну кількість аморфного вуглецю та складових катализатора. Очищення вихідних зразків проводили обробкою їх розчинами НСІ_{конц.} та NaF з наступним відмиванням реагентів дистильованою водою.

Після оброблення масовий вміст мінеральних домішок дорівнює 0,1–2,0 %.

Для отримання окисненої форми трубок (БШВНТ_{ок.}) 5 г вихідного зразка кип'ятили протягом 4 год в азотній кислоті (С = 70 %, V = 500 мл). Після охолодження суміші до кімнатної температури окиснені зразки промивали дистильованою водою до нейтрального значення рН.

Для отримання азотовмісних ВНТ (N-БШВНТ) окиснені зразки сплавляли з 10 %-ою сечовиною протягом 1 год в інертній атмосфері (700–800 °С).

Зразки багатошарових (кількість шарів до 6, товщина 3 нм) та одношарових (товщина 0,7–1,2 нм) оксидів графену (БшОГ та ОшОГ відповідно) було отримано від компанії «Chear Tube», США. Для порівняння активності обраних об'єктів досліди також проводили із розчином ферменту каталаза активністю 329300 о.а. з печінки бика, К 1.11.1.6 фірми «Aldrich».

Для всіх об'єктів дослідження було визначено значення питомої площі поверхні та питомий об'єм сорбційних пор методом термічної десорбції аргону, статичну об'ємну ємність – за адсорбцією NaOH з водного розчину (див. табл. 1).

Таблиця 1. Характеристика зразків вуглецевих матеріалів

Зразок	Питома поверхня, м ² /г	Об'єм пор, см ³ /г	СОЕ, мг-екв/г
БШВНТ	145	0,50	2,00
БШВНТ _{ок.}	150	0,55	2,85
N-БШВНТ	145	0,30	0,70
ОшОГ	2600*	–	7,60
БшОГ	2600*	–	3,30

* Теоретичні значення питомої площі поверхні.

Методи дослідження

У кінетичних експериментах використовували водні розчини пероксиду водню концентрацією 10÷15 % для дослідження каталітичних властивостей БШВНТ, 4÷12 % – для БШВНТ_{ок.}, 0.2÷1.2 % – для N-БШВНТ і ОГ та 1÷4 % – для каталази (оскільки при концентрації субстрату понад 5 % починається інгібування ферменту [12]). Досліди проводили при значеннях рН 5,0; 6,0; 7,0; 8,0, які стабілізували фосфатним буфером, та за температур 20, 25, 30, 35, 40, 45 °С.

Реакцію розкладання пероксиду водню проводили зі стабільними суспензіями БШВНТ. Для їх отримання 0,05 г вихідних і окиснених зразків та 0,005 г N-БШВНТ розчиняли у фосфатному буфері (об'єм розчину варіювали залежно від концентрації Н₂О₂ у реакційній суміші), диспергували в ультразвуковій бані за вибраної її по-

тужності 40 кГц протягом 15 хв. Суспензії є стійкими щодо коагуляції протягом 30 наступних хв експерименту. Після диспергування до суспензії додавали пероксид водню, щоб сумарний об'єм реакційної суміші становив 25 мл. Зразки ОГ масою 0,005 г використовувалися без додаткового оброблення.

Процес розкладання H_2O_2 досліджували із застосуванням мікророльонометричного методу [13]. Досліди проводили в герметичній термостатованій комірці з перемішуванням, приєднаний до мікробюретки (похибка вимірювання 0,01 мл), за допомогою якої вимірювали мікрооб'єми кисню, що виділяється упродовж реакції. При дослідженні активності катаклази використовували стандартний метод визначення концентрації H_2O_2 – титриметрію [14].

Кількісну оцінку катаклазної активності проводили за допомогою визначення константи Міхаеліса–Ментен [15]. Для цього знаходять початкову швидкість реакції за різних концентрацій субстрату. З графіка залежності $1/V_0$ від $1/[C]$ шляхом екстраполяції прямої до перегину з віссю абсцис розраховують величини K_m і V_{\max} за формулою:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

Результати та їх обговорення

Залежність каталітичної активності наноматеріалів від рН

У результаті дослідження каталітичних властивостей БШВНТ та їх модифікованих форм було встановлено, що ВНТ проявляють досить низьку активність в такій реакції. Незважаючи на велику кількість кисневмісних груп на поверхні БШВНТ_{ок} (табл. 1), що негативно впливають на процес розкладання H_2O_2 [16], активність окиснених форм є набагато вищою за активність вихідних зразків (рис. 1). Це пов'язують з впливом процесу окиснення на структуру БШВНТ [17]. Внаслідок окиснення «шапки» ВНТ відкриваються, що веде до збільшення дефектів поверхні (які є каталітичними центрами) і питомої площі поверхні [3].

Загальновідомим є той факт, що наявність азоту у вуглецевій матриці посилює каталітичну активність у реакції розкладання пероксиду водню. Відповідно до феноменологічної концепції (квантово-хімічний підхід), що описує зв'язок між кількістю та положенням атомів азоту в графенових площинах вуглецевих матеріалів та їх енергетичними параметрами (значення граничних молекулярних орбіталей (МО) та ширина за-

бороненої зони), можна стверджувати, що позитивний вплив гетероатомів азоту на каталітичні властивості вугілля в реакціях перенесення електронів пояснюється зменшенням забороненої зони вугілля, тобто забезпечує більшу, ніж у звичайного вугілля, рухливість електронів (зарядів) у вуглецевій матриці, знижує роботу виходу електрону на межі поділу вугілля – рідка чи газоподібна фаза [18]. Цей факт добре узгоджується з отриманими даними для N-БШВНТ, оскільки значення константи Міхаеліса–Ментен для цих зразків є найменшим (рис. 1). Азотомісні БШВНТ в 5–10 разів активніші за інші форми БШВНТ і мають чітку залежність каталітичної здатності від рН – зі збільшенням рН їх активність зростає.

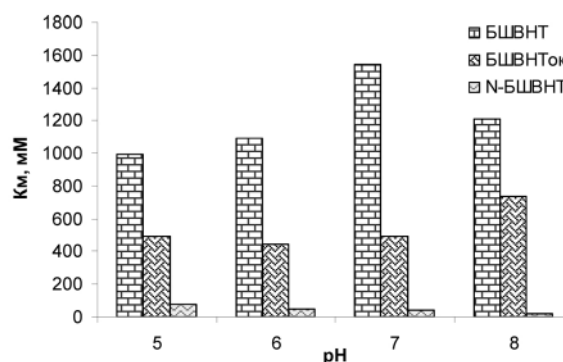


Рис. 1. Вплив рН на активність вихідних та модифікованих БШВНТ

Активність БШВНТ та БШВНТ_{ок} майже не залежить від рН системи і в обох випадках, як для вихідних ВНТ, так і для окиснених ВНТ (середнє значення K_m становить 1200 та 540 мМ відповідно), константи Міхаеліса–Ментен є набагато більшими, ніж для N-БШВНТ.

Порівнюючи активність N-БШВНТ із катаклазою (рис. 2), варто зазначити, що при рН, в яких фермент інактивується (рН 8,0), активність азотомісних зразків вища за активність ензиму.

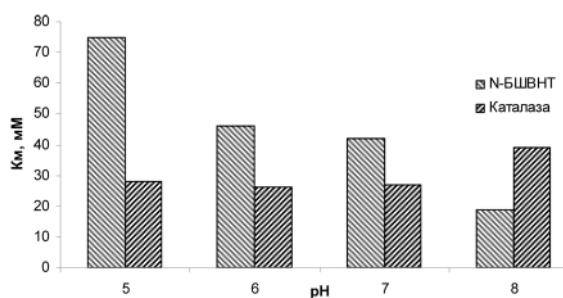


Рис. 2. Порівняння активності N-БШВНТ та катаклази

Ми також досліджували активність багат шарових та одношарових оксидів графену. З отриманих результатів (рис. 3) видно, що активність

ОшОГ стабільна в інтервалі рН від 5 до 8. Константа Міхаеліса–Ментен для цих матеріалів варіює в межах від 48 до 80 мМ. Похибка експерименту становить ~9 %. На відміну від ОшОГ, каталітична здатність БшОГ збільшується при зміні рН середовища від 5 до 8 (значення K_m спадає від 450 до 90 мМ відповідно, похибка становить ~8 %), що свідчить про чітку залежність каталітичної активності цих зразків від рН системи. Викладене доводить, що хімічна природа вуглецевих матеріалів, представлена кисневими чи основними групами, що можуть бути як на поверхні, так і в структурі матриці, відіграє суттєву роль в реакції розкладання H_2O_2 . У цілому, швидкість розкладання пероксиду водню збільшується при підвищенні рН системи. Це може бути пов'язане зі станом $COOH$ груп, що при лужних рН переходять в іонну (сольову форму) і сприяють каталітичному акту. При зниженні рН ці групи протоновані і тому є неактивними, адже, як зазначалось вище, присутність на поверхні $COOH$ -груп знижує каталітичну активність матеріалів у реакції розкладання H_2O_2 .

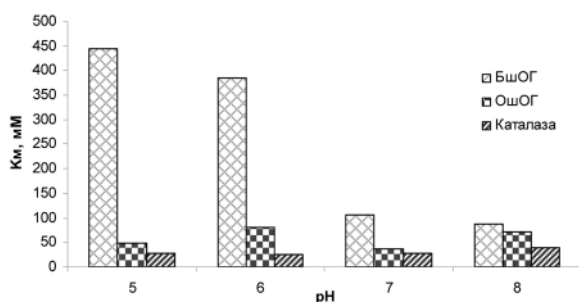


Рис. 3. Порівняння активності оксидів графену та каталази

Зразки оксиду графену менш активні, ніж каталаза за будь-якого рН. Проте при рН 7,0 активність одношарових оксидів графену і ферменту є досить близькою, а при рН 8,0 каталітична здатність обох зразків ОГ наближається до активності каталази.

Залежність каталітичної активності наноматеріалів від температури

Стабільність активності обраних матеріалів при зростанні температури є однією з найважливіших вимог розробки ефективних біокаталізаторів, оскільки нативні ферменти значно інактивуються вже при температурі вище за 40 °С. Залежність активності каталази від температури зображено на рис. 4. Найбільша каталітична активність ферменту спостерігається за температури 40 °С. При подальшому збільшенні темпе-

ратури активність ензиму падає, що пов'язане з деструкцією білкової складової ензиму за таких значень температури.

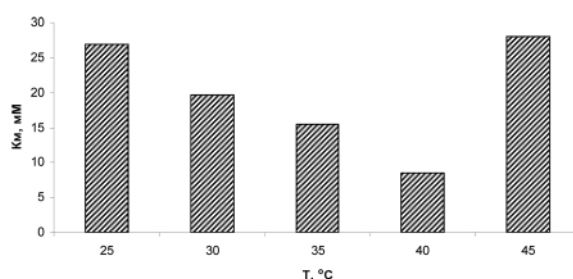


Рис. 4. Залежність константи Міхаеліса–Ментен від температури для каталази при рН 6,8

На відміну від каталази, вуглецеві наноматеріали виявляють високу стабільність активності при зростанні температури (табл. 2). Для всіх досліджуваних зразків із підвищенням температури до 45 °С активність або не змінюється, або зростає. Так, активність окиснених форм БШВНТ не залежить від температури. При досягненні температури 45 °С активність вихідних форм БШВНТ зростає на 30 %, в той час як активність N-БШВНТ зростає вдвічі.

Залежність зразків оксидів графену від температури має складний характер. Так, активність ОшОГ збільшується при зростанні температури від 20 до 30 °С, але наступне підвищення температури майже не впливає на активність. У зразків БшОГ навпаки – зростання температури від 20 до 30 °С не впливає на активність, проте при 45 °С активність збільшується в 3,5 рази.

Таблиця 2. Активність досліджуваних наноматеріалів (K_m , мМ) за різних температур

Матеріал	Температура, °С		
	20	30	45
БШВНТ	1090	850	740
БШВНТ _{ок}	490	575	485
N-БШВНТ	20	15	10
ОшОГ	70	45	40
БшОГ	90	90	25

Незважаючи на складний характер залежності каталітичної здатності наноматеріалів від температури, важливим є те, що ці зразки є активними за підвищених температур, коли фермент вже інактивується, що можна використовувати під час розробляння біокаталізаторів, для роботи в умовах високих температур.

Висновки

Досліджена та проаналізована каталітична активність багатшарових вуглецевих нанотрубок, їх модифікованих форм та оксидів гра-

фену у модельній реакції розкладання пероксиду водню. Каталітична здатність як вихідних, так і окиснених вуглецевих нанотрубок є досить низькою та майже не залежить від рН і температури. Введення азоту підвищує активність ВНТ в 5–10 разів, а при рН 8,0 активність N-БШВНТ перевищує каталітичну здатність каталази. Встановлено, що БШОГ та ОШОГ виявляють достатньо високу каталітич-

ну здатність, проте не досягають активності нативного ферменту. Доведено, що за високої температури 45°C активність наноматеріалів зростає вдвічі, в той час як активність ферменту суттєво знижується. Отримані результати відкривають можливості створення біокаталізаторів на основі наноматеріалів, активність яких є стабільною при зміні умов зовнішнього середовища.

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon / Sumio Iijima // Nature. – 1991. – Vol. 354. – P. 56–58.
- [2] Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon / Nazim Muradov // Catalysis Communications. – 2002. – Vol. 2. – P. 89–94.
- [3] Yang S. Catalytic activity, stability and structure of multi-walled carbon nanotubes in the wet air oxidation of phenol / S. Yang, X. Li, W. Zhu [etc.] // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – P. 445–452.
- [4] Croston M. Catalytic oxidation of p-toluidine at multiwalled functionalized carbon nanotubes / M. Croston, J. Langston, R. Sangoi [etc.] // International Journal of Nanoscience. – 2002. – Vol. 1. – P. 277–283.
- [5] Novoselov K. S. Electronic field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov [etc.] // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.
- [6] Katsnelson M. I. Graphene : carbon in two dimensions / Mikhail I. Katsnelson // Materials Today. – 2007. – Vol. 10 (1–2). – P. 20–27.
- [7] Wilson M. Electrons in atomically thin carbon sheets behave like massless particles / Mark Wilson // Physics Today. – January 2006. – P. 21–23.
- [8] Stoller M. D. Graphene-based ultracapacitors / M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu [etc.] // Nanoletters. – 2008. – Vol. 8 (10). – P. 3498–3502.
- [9] Capillary condensation of N₂ on multiwall carbon nanotubes / S. Inoue, N. Ichikuni, T. Suzuki [etc.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 1998. – Vol. 102 (24). – P. 4689–4692.
- [10] Geim A. K. The rise of graphene / A. K. Geim, K. S. Novoselov // Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – P. 183–191.
- [11] Семенцов Ю. І. Нанотрубки вуглецеві / Ю. І. Семенцов, О. В. Мележик – ТУ У 24.1-01291669-009:2009.
- [12] Биотехнология / [И. В. Березин, А. А. Клесов, А. К. Швядас и др.]. – М. : Высшая школа, 1987. – 143 с.
- [13] Ляликов Ю. С. Физико-химические методы анализа / Ю. С. Ляликов. – [5-е изд., переаб. и доп.]. – М. : Химия, 1973. – 536 с.
- [14] Бабко А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М. : Высшая школа, 1968. – 496 с.
- [15] Глевацька К. В. Кількісна оцінка каталазої активності вуглецевих сорбентів медичного призначення / К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, М. Т. Картель // Доповіді НАН України. – 2008. – Т. 8. – С. 126–131.
- [16] Стрелко В. В. Влияние внешней поляризации угля с иммобилизированной каталазой на эффективность разложения H₂O₂ / В. В. Стрелко, П. В. Глуховский, Н. Т. Картель // Украинский химический журнал. – 1994. – Т. 60, № 10. – С. 677–681.
- [17] Datsyuk V. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes / V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – P. 833–840.
- [18] Strelko V. V. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reaction / V. V. Strelko, V. S. Kuts, P. A. Thrower // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 1499–1503.

K. Glevatska, O. Bakalinska, M. Kartel, R. L. D, Whitby, S. Mikhailovsky

CATALYSIS OF HYDROGEN PEROXIDE DECOMPOSITION BY NANO-SIZE CARBON MATERIALS

Kinetics of hydrogen peroxide decomposition by multi-walled carbon nanotubes and multi- and single-layered graphene oxides in comparison with catalase at different pH-s and temperatures were investigated. It was shown, that carbon nanotubes demonstrate low activity in model reaction. Doping structure of nanotubes by nitrogen essentially increases their catalytic ability. Graphene oxides show high catalytic activity, but neither carbon nanotubes nor graphene oxides shows catalytic activity as catalase. It was shown, that activity of nanomaterials is higher than catalase only at high temperatures.

Keywords: catalysis, hydrogen peroxide, multilayer carbon nanotubes, graphene oxides.