

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь – бакалавр

на тему: «**ОДЕРЖАННЯ НІТРОГЕНВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ
НАНОТРУБОК ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНЬОЇ ЕНЗИМОПОДІБНОЇ
АКТИВНОСТІ**»

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальності 102 Хімія

Луцюк Єлизавета Миколаївна

Керівник: Бакалінська О. М.
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент: Журавський С. В.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно (96)»

Секретар ЕК: Третініченко В. А.

«11» червня 2025 р.

Київ – 2025

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ.....	4
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1 Нанозими	7
1.2 Вуглецеві наноматеріали.....	7
1.3 Вуглецеві нанотрубки	8
1.3.1 Будова та класифікація вуглецевих нанотрубок	9
1.3.2 Властивості вуглецевих нанотрубок	11
1.4 Методи синтезу вуглецевих нанотрубок.....	13
1.5 Методи модифікування вуглецевих нанотрубок.....	14
1.5.1 Окиснення ВНТ	15
1.5.2 Легування гетероатомами.....	17
1.6 Методи виявлення ензимоподібних властивостей.....	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	21
2.1 Об'єкт і предмет дослідження	21
2.1.1 Матеріали та реактиви	21
2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок.....	22
2.3 Очищення вуглецевих нанотрубок	22
2.4 Модифікування ВНТ Нітрогеном.....	23
2.5 Фізико-хімічні методи дослідження зразків нітрогеновмісних вуглецевих нанотрубок.....	23
2.5.1 Низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту	23
2.5.2 ТЕМ-спектроскопія	24
2.5.3 Рентгенфотоелектронна спектроскопія.....	25
2.5.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла	25
2.6 Методика дослідження каталітичної активності.....	26
2.7 Визначення оптимальної наважки каталізатора	29
2.8 Визначення кінетичної константи Міхаеліса-Ментен	29

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ.....	31
3.1 Синтез зразків ВНТ	31
3.2 Аналіз морфології та структури отриманих матеріалів	33
3.2.1 Аналіз ТЕМ-зображень.....	33
3.2.2 Аналіз КРС-спектрів	34
3.2.3 Аналіз рентгенфотоелектронних спектрів.....	37
3.3 Оцінка каталітичних властивостей	40
3.3.1 Оптимізація наважки ВНТ.....	40
3.3.2 Розкладання гідроген пероксиду досліджуваними зразками ВНТ	42
3.4 Встановлені константи афінності для досліджуваних систем	45
3.5 Аналіз каталітичної активності досліджуваних зразків ВНТ	49
ВИСНОВКИ	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	54

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

- CVD – хімічне осадження з парової фази (Chemical Vapor Deposition);
- ICP CVD – індуктивно-зв'язане хімічне осадження з парової фази (Inductively Coupled Plasma CVD);
- N–ВНТ – нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки;
- N–ВНТ_{ацет} – нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки з ацетонітрилу;
- N–ВНТ_{етил} – нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки з етилендіаміну;
- N–ВНТ_{сеч} – нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки модифіковані просочуванням сечовиною і подальшою термічною обробкою;
- OPD – о-фенілендіамін;
- PECVD – плазмово-посилене CVD (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition);
- TMB – 3,3',5,5'-тетраметилбензидин;
- XPS – рентгенфотоелектронна спектроскопія (X-ray Photoelectron Spectroscopy);
- ВНМ – вуглецеві наноматеріали;
- ВНТ – вуглецеві нанотрубки;
- ОСВНТ – одностінні вуглецеві нанотрубки;
- БСВНТ – багатостінні вуглецеві нанотрубки;
- ДТА – диференціальний термічний аналіз;
- КРС – спектроскопія комбінаційного розсіювання світла;
- РФЕ – рентгенфотоелектронна спектроскопія;
- ТЕМ – трансмісійна електронна мікроскопія;
- ШПВ – ширина половини висоти.

ВСТУП

Природні ензими (білкові тіла) широко використовуються в різноманітних галузях народного господарства завдяки своїй високій специфічності та здатності каталізувати хімічні реакції за м'яких умов. Зокрема, вони застосовуються як каталізатори в синтезі органічних сполук, виробництві харчових продуктів, текстильній та паперовій промисловості, а також як біологічно активні препарати в біохімії, фармакології та медицині. Однак, незважаючи на свою високу специфічність і ефективність, природні ферменти мають низьку стабільність до змін зовнішніх умов. Вони швидко деградують або денатурують поза межами вузького діапазону рН, температури та концентрації субстратів, а також їхнє виділення, очищення, регенерація та повторне використання часто є технічно складними та затратними процесами.

Для подолання зазначених проблем, альтернативою природним ферментам є штучні ферменти – нанозими. Саме тому, зараз активно досліджуються вуглецеві наноматеріали, які зацікавили науковців своїми унікальними фізичними та хімічними властивостями. Виявлено, що завдяки модифікуванню та функціоналізації поверхні, вуглецеві наноматеріали здатні виявляти властивості подібні до ферментів. Вже досліджено багато способів надання ВНМ ензимоподібних властивостей, а саме: регулювання морфології, контроль розміру частинок, модифікування поверхні різноманітними функціональними групами, або сполуками, легування гетероатомами, допування металами, декорування поверхні нанooksидами тощо. В залежності від способу модифікування, ВНМ здатні імітувати властивості різноманітних ферментів, таких як пероксигеназа, каталаза, супероксиддисмутаза, оксидаза тощо. Цілеспрямоване корегування складу наноферменту дозволяє вибірково впливати на каталітичну здатність, притаманну його активним центрам, що забезпечує спрямоване управління каталітичною активністю нанозимів.

Легування вуглецевих нанотрубок (ВНТ) гетероатомами є ефективним методом впливу на їхні фізико-хімічні властивості. Заміна деяких атомів карбону

у структурі ВНТ на гетероатоми – нітроген, бор, фосфор, сульфур тощо приводить до перерозподілу заряду, змінює електронну структуру, каталітичну (ензимоподібну) активність, адсорбційні властивості й біосумісність матеріалу.

Серед усіх гетероатомів найбільший інтерес викликає нітроген. Завдяки близькому радіусу та вищій електронегативності, атоми нітрогену добре інтегруються у графенову сітку та здатні створювати спряжені електронні системи. Відомо, що допування нітрогеном змінює електронну структуру ВНТ, що, в свою чергу, надає їм каталітичну активність, зокрема каталазоподібну. Тому **актуальність теми** роботи обумовлена необхідністю створення нових наноматеріалів, а саме нанозимів, що мають широкий потенціал застосування як каталізатори для потреб медицини, біотехнології, біосенсорики та захисту довкілля.

Метою даної роботи є одержання зразків нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок двома методами: каталітичним хімічним осадженням з парової фази (CVD-методом) з використанням нітрогенвмісних газів-прекурсорів та шляхом імпрегування ВНТ, одержаних CVD-методом з пропілену, нітрогенвмісною сполукою із наступною термічною обробкою. Дослідити їхні фізико-хімічні властивості, визначити та порівняти каталітичну ензимоподібну активність синтезованих матеріалів у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду.

Для досягнення мети було поставлено такі **завдання**:

- синтезувати зразки N–ВНТ для дослідження;
- очистити зразки від залишків каталізатору та аморфного карбону для подальшого дослідження;
- схарактеризувати структурні параметри (морфологія, хімічний склад, вміст гетероатомів та хімічний стан атомів нітрогену у ВНТ);
- дослідити та порівняти каталітичну ензимоподібну активність зразків N–ВНТ, синтезованих різними методами та нефункціоналізованих нітрогеном ВНТ у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду в інтервалі рН 5,0-8,0.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Нанозими

На сьогоднішній день існує понад 8 300 типів природних ферментів і лише 2 % з них можна виробляти у великих масштабах, що є дуже мало та не задовольняє попит, який постійно зростає [1]. Саме тому ідея розробки штучних ферментів – нанозимів, які здатні імітувати ферментативну активність природних ензимів є актуальною. Крім цього, нанозими можуть мати ряд переваг над природними ферментами, включаючи порівняно легше виробництво, нижчу вартість, можливість повторного використання та високу стабільність. Вони можуть виконувати свої функції в різних умовах навколишнього середовища і працювати в більш широкому діапазоні рН, концентрацій і температур [2].

На сьогоднішній день вченими розроблено велику кількість штучних ферментів, які поділяють на групи: нанозими на основі металів, оксидів металів, Карбону; металоорганічні каркаси та поліметалічні наноструктури [3].

Ця робота пов'язана з нанозимами на основі Карбону. До цієї групи відносяться наноматеріали на основі алотропних модифікацій Карбону, що здатні виявляти ензимоподібну активність [4], а саме: фулерени, графен, графен оксид, вуглецеві наноточки, графенові квантові точки, вуглецеві нанотрубки, вуглецеві наноцибулі та інші. В даній роботі детально розглянуто ензимоподібну активність саме вуглецевих нанотрубок.

1.2 Вуглецеві наноматеріали

Карбон є одним із найбільш універсальних елементів на Землі, що відіграє ключову роль у формуванні життя та розвитку сучасних технологій [5]. Його унікальна здатність до утворення хімічних зв'язків із різними елементами, а також варіативність у будові електронних орбіталей забезпечує йому виняткову хімічну гнучкість. Атоми вуглецю можуть перебувати у стані sp^3 -, sp^2 - та sp -гібридації, формуючи широкий спектр структур з різними властивостями. Ця

особливість дає змогу утворювати як прості молекули, так і складні наноструктури [6].

Серед найвідоміших алотропних модифікацій Карбону можна виділити графіт, алмаз, та новітні sp^2 -гібридизовані модифікації - графен, вуглецеві нанотрубки та фулерени. Кожна з цих форм має унікальну будову, яка визначає їхні фізико-хімічні характеристики. Наприклад, графіт складається з двовимірних шарів атомів Карбону, розташованих у гексагональній решітці, що забезпечує йому високу електропровідність і можливість слугувати мастильним матеріалом. У свою чергу, алмаз із кубічною або гексагональною решіткою демонструє надзвичайну твердість, прозорість та теплопровідність, що робить його унікальним серед природних матеріалів [6, 7].

Карбон також здатний утворювати наноструктури, які мають суттєво змінені властивості у порівнянні з їхніми об'ємними аналогами. Зменшення розмірів до нанометрового масштабу приводить до збільшення співвідношення поверхні до об'єму, змін у хімічній реактивності та появи нових властивостей.

З моменту відкриття фулеренів C_{60} у 1985 році вуглецеві наноматеріали привертають значну увагу науковців. Вже у 1991 році було синтезовано вуглецеві нанотрубки, а у 2004 році – графен, що ще більше зацікавило наукову спільноту [8, 9, 10]. Вуглецеві наноматеріали мають унікальні хімічні, фізичні, оптичні та електричні властивості, що зробило їх перспективними об'єктами для досліджень та кандидатами для потенційного застосування в різних сферах.

1.3 Вуглецеві нанотрубки

Вуглецеві нанотрубки є одним із найвідоміших та найперспективніших представників вуглецевих наноматеріалів, що поєднують у собі унікальні хімічні, фізичні, механічні та електронні властивості. З моменту їхнього відкриття Сумію Ідзімою у 1991 році ВНТ привертають значну увагу науковців [7].

Вуглецеві нанотрубки можна розглядати як згорнутий у трубку графеновий лист, де атоми Карбону утворюють гексагональну решітку. Ця особливість забезпечує матеріалу високе співвідношення довжини до діаметра, що відкриває широкі можливості для його використання в нанотехнологіях [6, 11].

Сьогодні ВНТ широко застосовуються у мікроелектроніці, енергетиці, біомедицині та матеріалознавстві. Вони є основою для створення нанотранзисторів, літій-іонних акумуляторів, сенсорів, суперконденсаторів та навіть систем доставки ліків. Проте, незважаючи на їхній величезний потенціал, все ще існують проблеми, пов'язані з масовим виробництвом, змочуваністю та контролем їхніх електронних властивостей [7].

1.3.1 Будова та класифікація вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки представляють собою циліндричні структури, побудовані зі спірально згорнутого графенового шару та класифікуються як одновимірні наноматеріали. Атоми Карбону у ВНТ знаходяться в стані sp^2 -гібридації і утворюють три міцні ковалентні зв'язки під кутом 120° з трьома сусідніми атомами Карбону [6]. Залежно від кількості графенових стінок, вони поділяються на одностінні та багатостінні вуглецеві нанотрубки (рис. 1) [12].

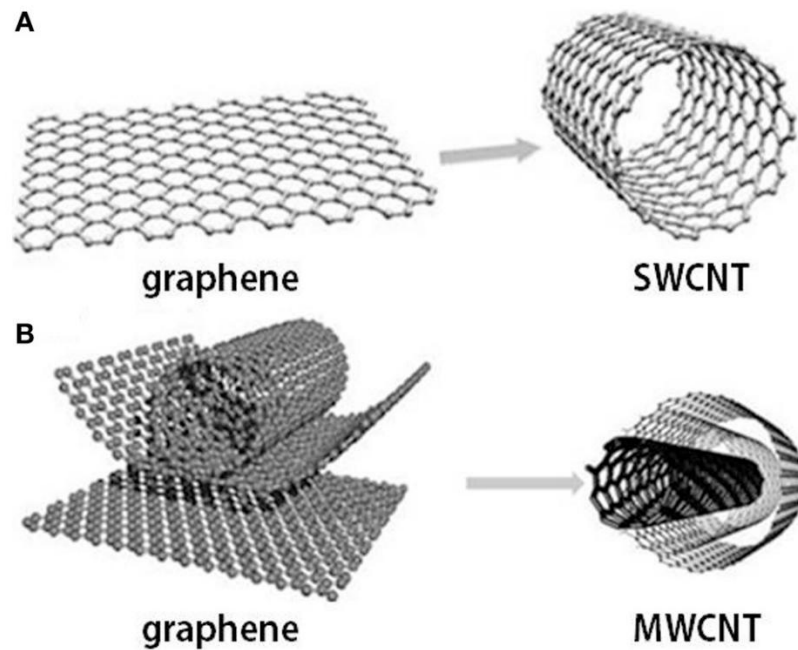


Рис. 1. Вуглецеві нанотрубки: А – одностінні; В – багатостінні [13]

Як вже зазначалося, вуглецеві нанотрубки є одновимірною формою вуглецю, яка має ідеальну порожнисту циліндричну структуру. ВНТ можна розглядати як графеновий лист, згорнутий в певному напрямку, що визначає хіральність нанотрубки. Хіральність – це кут між шестикутниками графену та віссю нанотрубки. Залежно від цього кута, атоми карбону можуть розташовуватися за armchair (кріслоподібним), zigzag (зигзагоподібним) або chiral (хіральним) принципами (рис. 2) [7].

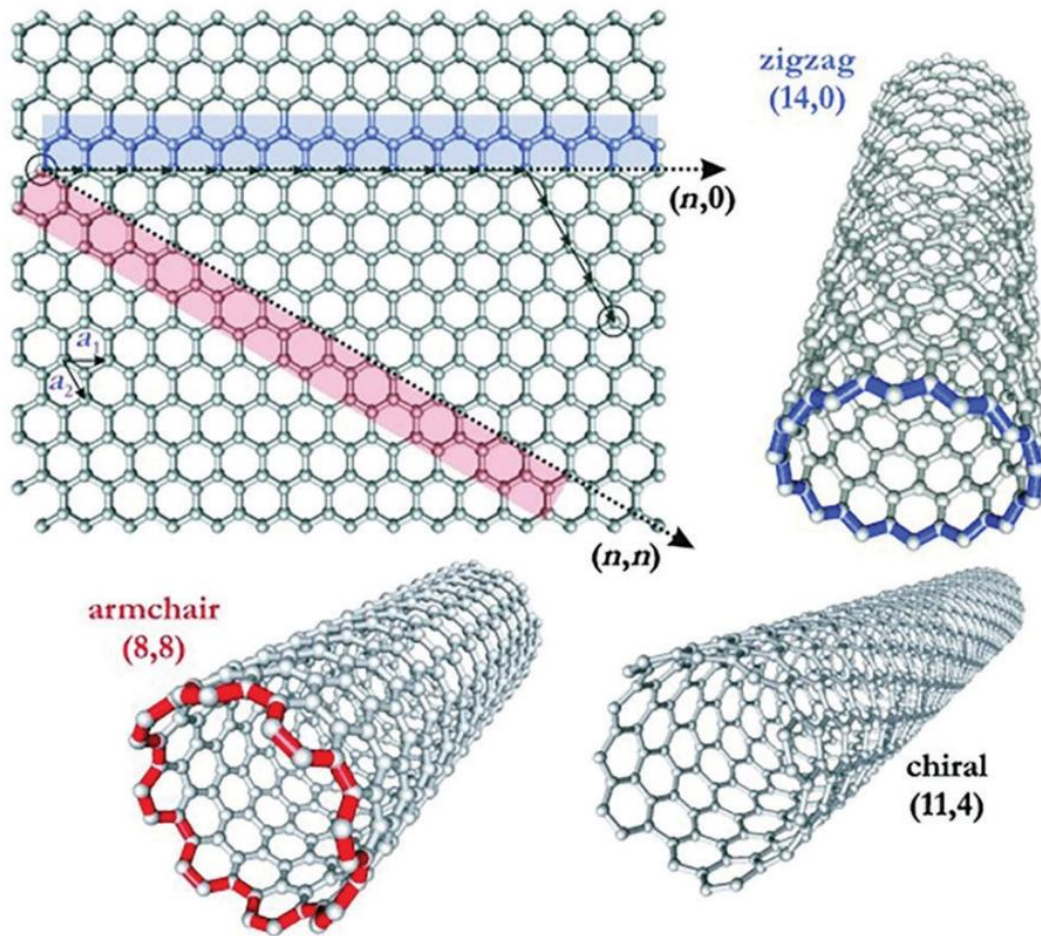


Рис. 2. Згортання графенового листа, що приводить до трьох різних видів вуглецевих нанотрубок [7]

Одношарні нанотрубки складаються з одного графенового шару. Їхній діаметр зазвичай становить 0,7-2 нм, а довжина може досягати кількох мікрометрів. Багатшарні нанотрубки складаються з кількох концентричних шарів графену, розташованих на відстані близько 0,34 нм один від одного. Вони мають більший діаметр (5-50 нм) і більшу механічну міцність, ніж ОСВНТ [11, 12].

1.3.2 Властивості вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки мають унікальні фізичні характеристики, які зумовлені їхньою структурою. Вони поєднують високу механічну міцність,

електропровідність і теплопровідність, що робить їх перспективними для застосування у різних галузях науки і техніки [11-14].

Однією з ключових характеристик ВНТ є виняткова механічна міцність. Завдяки ковалентним зв'язкам між атомами Карбону, нанотрубки демонструють міцність на розрив до 100 ГПа, що в десятки разів перевищує показники сталі. Їхній модуль Юнга знаходиться в діапазоні 1-1,4 ТПа, забезпечуючи високу жорсткість матеріалу. Окрім цього, ВНТ мають значну гнучкість і малу масу, що дозволяє їм витримувати значні механічні навантаження без руйнування [11].

Електропровідність ВНТ залежить від їхньої хіральності. Вони можуть мати металеві або напівпровідникові властивості, що визначає їхнє застосування в електронних пристроях. Нанотрубки із металевими властивостями демонструють електропровідність до 2×10^7 См/м, а щільність струму може досягати 10^9 А/см², що суттєво перевищує можливості традиційних провідникових матеріалів. Саме це робить їх перспективними для створення високоефективних транзисторів, сенсорів і нанопровідників [12].

Ще однією важливою характеристикою ВНТ є їхня висока теплопровідність. Одностінні вуглецеві нанотрубки можуть мати теплопровідність до 6000 Вт/(м·К), що суттєво перевищує аналогічний показник графіту, який становить приблизно 2000 Вт/(м·К). Завдяки цій властивості нанотрубки широко застосовуються для створення ефективних теплообмінних матеріалів у мікроелектроніці [7].

Велика питома поверхня вуглецевих нанотрубок є ще одним важливим фактором, який визначає їхню ефективність у каталітичних, адсорбційних та сенсорних процесах. Питома поверхня одностінних ВНТ може становити близько 1315 м²/г, що приблизно вдвічі менше, ніж у графену. Максимальне значення питомої поверхні для високоякісних нанотрубок може сягати 1587 м²/г. Багатостінні нанотрубки, хоча і мають меншу питому поверхню, можуть демонструвати вищу електрокаталітичну активність завдяки розвиненій внутрішній порожнині [6].

Поєднання унікальних механічних, електричних та каталітичних властивостей робить ВНТ одним із найперспективніших матеріалів для сучасних технологій. Висока питома поверхня та можливість її функціоналізації, розширюють їхнє застосування у нанотехнологіях, біомедицині, каталітичних процесах, мікроелектроніці та енергетиці [14].

1.4 Методи синтезу вуглецевих нанотрубок

Існує декілька методів синтезу вуглецевих нанотрубок – це дуговий розряд, лазерна абляція, хімічне осадження з газової фази та плазмово-посилене хімічне осадження з газової фази.

Дуговий розряд є одним з найдавніших методів синтезу вуглецевих нанотрубок. У цьому методі використовують два електроди, між якими створюється розряд під дією постійного струму, що приводить до утворення плазми [15]. Процес відбувається у вакуумній камері, куди подається інертний газ для швидкого осадження вуглецю на електродах. Важливими параметрами є струм дуги і тиск інертного газу. Під час нагрівання дуги електроди розжарюються, і ВНТ починають осідати на негативному електроді. Цим способом можна синтезувати як одностінні, так і багатостінні нанотрубки. Для синтезу ОСВНТ потрібен каталізатор, а для БСВНТ – лише контроль тиску газу. Діаметр отриманих нанотрубок становить 2-20 нм, а довжина – кілька мікрон. Головним недоліком дугового методу є його мала продуктивність. Хоча він є економічним для виробництва БСВНТ без каталізатора, але отримують короткі та нечисті ВНТ, що потребують очищення [15, 16].

Лазерна абляція є методом синтезу вуглецевих нанотрубок що використовує лазерну обробку для випаровування вуглецевого матеріалу. Цей метод вважається удосконаленням дугового розряду і дозволяє виробляти як одностінні, так і багатостінні ВНТ у більшій кількості [15]. Процес лазерної абляції полягає у використанні імпульсного лазера для абляції графітової мішені в присутності каталізатора та інертного газу. Отримані нанотрубки мають

діаметр 5-20 нм і довжину від сотень до декількох мікрон. Структура ВНТ підтверджується рентгенівською дифракцією і трансмісійною електронною мікроскопією. ВНТ можуть утворюватися шляхом прямої абляції або через суспендування частинок карбону в зоні реакції [6, 15, 16].

На ефективність синтезу методом лазерної абляції впливають такі параметри, як температура, каталізатор, вибір інертного газу, потужність лазера, довжина хвилі, тиск та динаміка рідини поблизу вуглецевої мішені. Важливо контролювати ці параметри для успішного синтезу ВНТ. Основним недоліком лазерної абляції є висока температура продуктів. Хоча цей метод дозволяє отримувати більш чисті ВНТ порівняно з дуговим розрядом, він є дорогим через витрати на використання лазера [15].

Хімічне осадження з парової фази – це метод синтезу вуглецевих нанотрубок, що використовує каталізатор і джерело вуглецю. CVD є ефективним методом, але має певні недоліки. ВНТ, синтезовані CVD методом, можуть мати низьку кристалічність, утворюючи дисперсну графенову оболонку з неорганізованою структурою [17].

Індуктивно-зв'язане CVD (ICP CVD) – це різновид CVD, де нанотрубки синтезуються в присутності плазми, що створюється системою ICP. Завдяки плазмі, цей метод дозволяє отримувати кристалічні ВНТ навіть при температурі 500 °C. Синтез вуглецевих нанотрубок CVD методом має два недоліки. Перший полягає в тому, що в цьому процесі споживається занадто багато прекурсорів. По-друге, синтез ВНТ перебігає за дуже високих температур [15-17].

Плазмово-посилене CVD (PECVD) є альтернативою CVD, яка використовує низькі температури, що є важливим для мікроструктури. PECVD дозволяє синтезувати менш забруднені ВНТ, ніж CVD [15].

1.5 Методи модифікування вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки привернули значний інтерес завдяки своїм унікальним властивостям. Проте їх широке застосування може бути обмежене

через низьку змочуваність у більшості розчинників, слабку взаємодію з іншими матеріалами та недостатню біосумісність. Однак, завдяки високій кривизні поверхні, наявності дефектів у структурі та особливостям π -електронної системи, нанотрубки демонструють високу реакційну здатність, що робить їх перспективними для хімічного модифікування [6].

Процес модифікування дозволяє не лише покращити змочуваність ВНТ у водних і органічних середовищах, але й керувати їх електронними, каталітичними та адсорбційними властивостями. Це відкриває можливості для їхнього застосування в біомедицині, енергетиці, сенсоріці, каталізі, та створенні композитних матеріалів. Наприклад, завдяки модифікуванню, ВНТ можуть набувати ензимоподібної активності, що робить їх придатними для створення нанокаталізаторів або біосенсорів [7].

На сьогодні вже розроблено багато методів модифікування ВНТ, які надають їм ензимоподібні властивості. Серед них найбільш поширеними є окиснення та легування гетероатомами.

1.5.1 Окиснення ВНТ

Окиснювальна функціоналізація є одним із найбільш використовуваних методів модифікування вуглецевих нанотрубок. Вона базується на хімічному впливі сильних окисників, що призводить до руйнування локальної sp^2 -гібридації та утворення реакційно-здатних функціональних груп, таких як карбоксильні (-COOH), гідроксильні (-OH) карбонільні (-C=O) та епоксидні (-O-), які змінюють хімічні та фізичні властивості ВНТ. Ці зміни покращують змочуваність, реакційну здатність і сумісність наноматеріалів із водними, органічними або біологічними середовищами [18-20].

Механізм окиснення нанотрубок полягає в тому, що окисники атакують поверхню ВНТ, що спричиняє розрив π -зв'язків у графеновій структурі. Це відбувається переважно в дефектних зонах, або на кінцях нанотрубок, де знаходяться енергетично нестабільні зв'язки. У кислотному середовищі

утворюються протоновані форми карбоксильних та гідроксильних груп, які можуть брати участь у подальших реакціях [21].

Існує декілька основних методів окиснення вуглецевих наноматеріалів – концентрованим кислотами, калій перманганатом, гідроген пероксидом.

Для окиснення концентрованими кислотами використовують суміш сульфатної та нітратної кислот в співвідношенні 3:1. Ця реакція може перебігати за кімнатної температури та при обробці ультразвуком протягом 7 годин (рис. 3), або ж її можна пришвидшити, підвищивши температуру до 60-120 °С. Використовується для інтенсивного окиснення ВНТ із утворенням -COOH і -OH груп [21, 23].

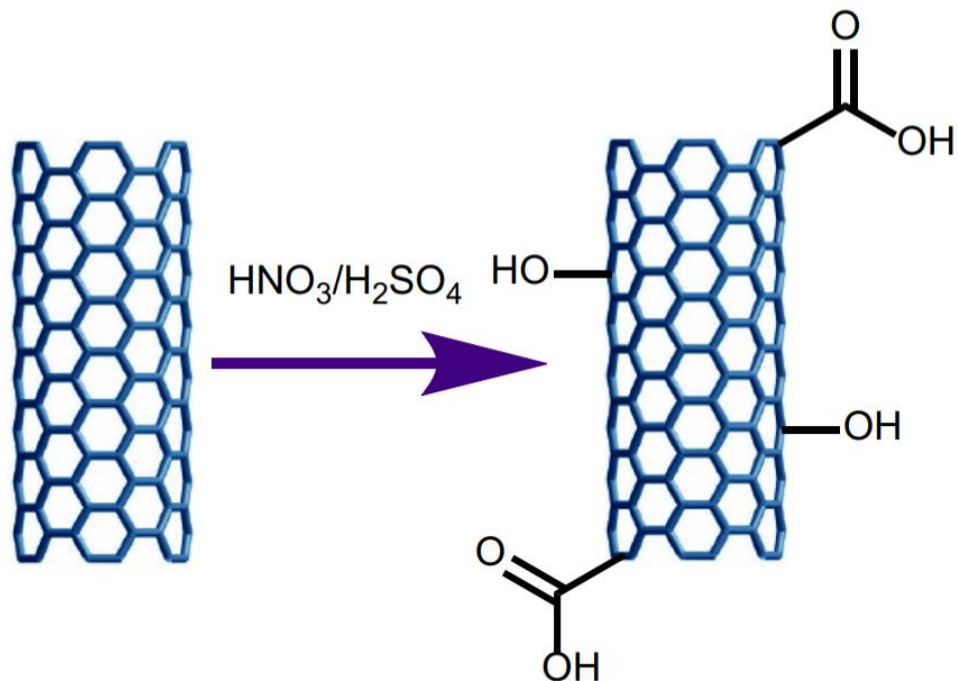


Рис. 3. Окиснення ВНТ сумішшю сильних кислот [23]

Калій перманганат є потужним окисником, який може реагувати з ВНТ у кислому, нейтральному або лужному середовищі, з утворенням карбоксильних (-COOH), гідроксильних (-OH), карбонільних (-C=O) та окси (-O-) групи залежно від кислотності середовища (табл. 1) [22].

Таблиця 1.1. Утворення оксигенвмісних функціональних груп до ВНТ при окисненні перманганатом калію, залежно від кислотності середовища

Середовище	Отримані функціональні групи	Побічні продукти
Кислотне (H ₂ SO, HNO ₃)	-COOH, -C=O	Mn ²⁺ , CO ₂
Нейтральне (H ₂ O)	-OH, -O-	MnO ₂
Лужне (NaOH, KOH)	-O ⁻ (депротоновані карбоксильні)	MnO ₂

Гідроген пероксид є м'яким окисником, що дозволяє вибірково модифікувати ВНТ, з утворенням гідроксильних та карбонільних групи без значного пошкодження π -електронної системи. Реакцію проводять у водному розчині H₂O₂ при кімнатній температурі, або з нагріванням до 50-80 °С. Реакція може тривати протягом декількох днів для поступового окиснення з покроковим додаванням свіжого розчину H₂O₂ для підтримки стабільної концентрації окисника [24].

1.5.2 Легування гетероатомами

Легування вуглецевих нанотрубок гетероатомами є одним із найефективніших методів модифікування їхніх фізико-хімічних властивостей. Таке модифікування дозволяє змінювати електронну структуру, каталітичні властивості, адсорбційну здатність та біосумісність нанотрубок [1].

Легування гетероатомами передбачає заміну деяких атомів карбону у вуглецевому скелеті іншими гетероатомами, включаючи, але не обмежуючись нітроген (N), бор (B), фтор (F), фосфор (P), сульфур (S). Введення гетероатомів з розміром і електронегативністю, що відрізняються від атомів карбону у вуглецевий вузол графенової сітки може спричинити перерозподіл заряду між атомами вуглецю через перенесення заряду з гетероатомів, що приводить до модифікування властивостей нанотрубок [25].

Існує два загальні способи легування вуглецевих нанотрубок гетероатомами: 1 – легування під час синтезу (одержання ВНТ із сировини, що містить гетероатом); та 2 – легування попередньо сформованих вуглецевих нанотрубок у присутності прекурсорів, що містять гетероатом [26, 27].

Серед можливих гетероатомів, включаючи бор, нітроген, фосфор, сульфур, фтор та інші, нітроген має низку переваг [1]. Нітроген є сусіднім елементом карбону у періодичній таблиці, і його електронегативність більша ($N - 3,05$; $C - 2,55$). Включення атома N у площину вуглецевої решітки може модулювати локальні електронні властивості, оскільки нітроген може утворювати міцні зв'язки з атомами вуглецю через те, що його радіус, є близьким до радіусу атома карбону. Згодом він може створити делокалізовану спряжену систему між вуглецевою π -системою та неподіленою парою електронів атома N . Введення нітрогену у вуглецеві нанотрубки може покращити як реакційну здатність, так і електрокаталітичні характеристики. Як наслідок, вуглецеві нанотрубки, леговані N , привернули величезну увагу як науковців, так і матеріалознавців, завдяки численним перевагам, які набуваються із введенням атомів нітрогену [28].

Вбудований в вуглецеву структуру нанотрубок, нітроген представлений щонайменше чотирма різними формами: піридиновий, пірольний та четвертинний нітроген, N -оксидний (рис. 4). Піридиновий тип нітрогену – це sp^2 -гібридизований атом Нітрогену, розташований на краях або на дефектах графенових листів (рис. 4a). Ці піридинові атоми нітрогену мають локалізовану неподілену електронну пару, яка активна в реакціях, що каталізуються основами. Тому оптимізація кількості піридинового нітрогену важлива для каталізу. Пірольний N -тип є sp^3 -гібридизованим і є частиною п'ятичленної кільцевої структури (рис. 4b). Четвертинний N – це атом нітрогену, який замістив карбон, розташований у графеновому листі (рис. 4c). Четвертий тип був зареєстрований і позначений як види $N-X$ (рис. 4d), і вважається окисненим типом піридинового N [1, 25, 26].

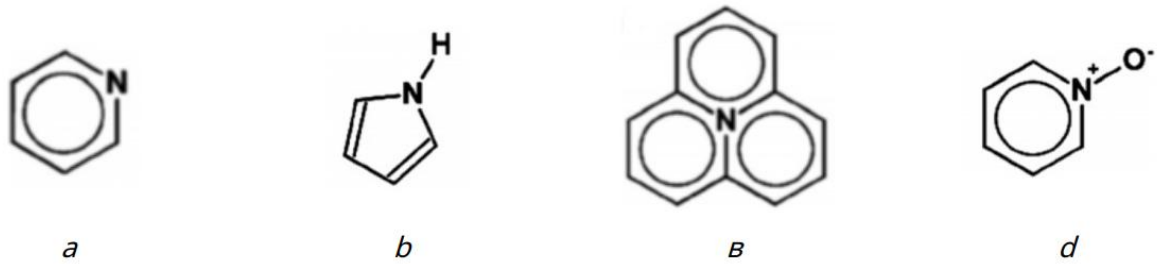


Рис. 4 Типи форм нітрогену в нітрогенвмісних вуглецевих наноматеріалах: a – піридиновий, b – пірольний, c – четвертинний нітроген, d – N-оксид [26]

1.6 Методи виявлення ензимоподібних властивостей

Відколи в 2004 році Алі та його колеги [29] продемонстрували, що вуглецеві наноматеріали здатні імітувати активність природних ферментів, ця тема почала активно вивчатися. На сьогоднішній день доведено, що вуглецеві наноматеріали виявляють властивості подібно до супероксиддисмутази та пероксидази [31, 32], тощо.

Вже існує достатньо швидких та ефективних методів виявлення ензимоподібних властивостей. Серед них найбільш використовуваними методами є колориметричний та волюмометрії.

Колориметричний метод базується на зміні забарвлення специфічних субстратів внаслідок окиснення під дією нанозиму. Наприклад, використання 3,3',5,5'-тетраметилбензидину (ТМВ), який при окисненні набуває синього забарвлення (охТМВ), для виявлення пероксидазоподібних властивостей. Або використання о-фенілендіаміну (OPD), який внаслідок окиснення утворює жовтий продукт [30].

Метод волюмометрії полягає в вимірюванні об'єму кисню, який утворюється внаслідок реакції розкладання гідроген пероксиду. Цим способом можна підтвердити каталазоподібну активність наночастинок. Утворення молекулярного кисню як продукту можна досліджувати за допомогою оксиметра, що вимірює розчинений кисень. Крім того, появу бульбашок молекулярного кисню можна оцінити візуально, без використання приладів,

оскільки каталаза має високу специфічну активність, що забезпечує чітку реакцію [31].

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Об'єкт і предмет дослідження

Об'єктом дослідження даної роботи була каталітична ензимоподібна активність синтезованих різними способами нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок, яку визначали у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду розрахунком кінетичної константи (Міхаеліса-Ментен) за зміною у часі об'єму вивільненого кисню.

Предметом дослідження були зразки нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок, синтезовані різними способами.

2.1.1 Матеріали та реактиви

- Вуглецеві нанотрубки;
- Нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки з ацетонітрилу;
- Нітрогенвмісні вуглецеві нанотрубки з етилендіаміну;
- Карбамід ($\text{CH}_4\text{N}_4\text{O}$);
- Нітратна кислота (HNO_3);
- Хлоридна кислота (HCl);
- Біфторид амонію ($\text{NH}_4(\text{HF})_2$);
- Гідроген пероксид (H_2O_2) – 50 % під маркою «Міранда-С» (ТУ У 24.1-25548331.002-2001);
- Калій перманганат (KMnO_4);
- Щавлева кислота ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) (фіксанал);
- Дистильована вода (H_2O);
- Фосфатний буфер ($\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4$).

Для проведення експерименту було використано розчини гідроген пероксиду різних концентрацій, які одержували розведенням 50 % H_2O_2

фосфатним буферним розчином. Концентрацію розчинів гідроген пероксиду визначали методом перманганатометрії. Концентрацію перманганату калію встановлювали титруванням фіксанальним розчином щавлевої кислоти. Вимірювання виділеного внаслідок розкладання гідроген пероксиду кисню проводили методом волюмометрії.

2.2 Синтез вуглецевих нанотрубок

Вуглецеві нанотрубки були синтезовані CVD-методом з пропілену, як джерела Карбону. Ступінь конверсії пропілену у вуглець за оптимальних умов складала близько 80-97 %. Контроль та регулювання швидкості потоків газів (аргону, водню, пропілену) здійснювали за допомогою ротаметрів.

Синтез ВНТ проводився протягом 1,0-1,5 год. Після його закінчення реактор продували аргоном 15-20 хв. До вихідного отвору приєднували контейнер для вивантаження продукту, реактор нахилили так, щоб вісь обертання була під кутом 45-50 ° до горизонту, порошкоподібний продукт висипали у контейнер.

2.3 Очищення вуглецевих нанотрубок

Оскільки продуктом синтезу є вуглецевий матеріал, який складається з ВНТ, складного каталізатора та аморфного вуглецю, одержані ВНТ потребують очищення.

Від залишків каталізатора синтезу (Al-Fe-Mo-O) та аеросилу (високодисперсного SiO₂) ВНТ очищували розчинами біфториду амонію у водному розчині хлоридної кислоти. В розчин додавали неочищені нанотрубки, ретельно перемішували до стану однорідної пасти, герметично закривали у ємність і лишали на 2 доби при кімнатній температурі. Після цього пасту розбавляли рівним об'ємом води (до текучого стану), переливали у лійку

Бюхнера та промивали до рН 7 дистильованою водою, яку відсмоктували під вакуумом. Одержаний продукт висушували при 150 °С протягом доби.

Для того щоб очистити вуглецеві нанотрубки від аморфного карбону, попередньо відмитий від решток каталізатора та висушений продукт прожарювали у окиснювальній атмосфері повітря за температури 400 °С.

2.4 Модифікування ВНТ Нітрогеном

Для дослідження було одержано три зразки нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок.

Зразок першого виду одержували методом модифікування попередньо синтезованих (п.2.2) та очищених (п.2.3) ВНТ. Очищені від каталізатора вуглецеві нанотрубки окиснювали концентрованою нітратною кислотою, після чого відмивали дистильованою водою та висушували. Після цього наважку окиснених вуглецевих нанотрубок занурювали в розчин сечовини та випаровували до постійної маси. Знову висушували та прожарювали в потоці азоту за температури 750 °С протягом 1 год. По закінченні прожарювання зразки охолоджували, промивали дистильованою водою до рН 7 та висушували за температури 105 °С упродовж 4 год.

Синтез зразків N-ВНТ другого та третього виду проводився CVD-методом із використанням каталізатора та нітрогенвмісних сполук: ацетонітрилу та етилендіаміну відповідно. Ці гази слугували джерелом і Нітрогену і Карбону, і вприскувались у потік газу носія аргону з добавкою водню.

2.5 Фізико-хімічні методи дослідження зразків нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок

2.5.1 Низькотемпературна адсорбція-десорбція азоту

Для дослідження питомої поверхні вуглецевих нанотрубок застосовувався метод термічної десорбції азоту. Суть методу полягає в адсорбції азоту на поверхні зразка за низької температури (рідкого азоту), а також подальшій десорбції при нагріванні до кімнатної температури. У процесі десорбції концентрація газу-адсорбату в потоці з газоносієм збільшується, що реєструється у вигляді десорбційного піку.

Площа десорбційного піку пропорційна кількості десорбованого газу, що дозволяє обчислити питому поверхню твердого зразка. Розрахунок здійснюється за формулою:

$$S = \frac{\sigma V_m L}{g},$$

де σ – площа, яку займає одна молекула газу при адсорбції; V_m – об'єм газу, що відповідає повному заповненню поверхні зразка моношаром молекул; L – число Лошмідта (число молекул у 1 см^3 газу); g – маса зразка.

Газова суміш (20 % азоту і 80 % гелію) проходить через систему очищення, ділиться на два потоки з однаковою швидкістю, один з яких проходить через трубку з адсорбентом, а другий – через порівняльну трубку. При зануренні трубок у рідкий азот на поверхні порошку адсорбується азот із газового потоку, що реєструється як адсорбційний пік; при видаленні трубок із азоту відбувається десорбція азоту з поверхні порошку, що виражається десорбційним піком.

2.5.2 ТЕМ-спектроскопія

Метод трансмісійної електронної мікроскопії полягає у використанні пучка електронів, який пропускається через дуже тонкий зразок матеріалу. Під час проходження електронів через зразок, частина з них взаємодіє з атомами, що дозволяє отримати інформацію про його структуру. За допомогою цього методу можна визначати морфологічні характеристики матеріалу, дефекти, розмір частинок та пори. ТЕМ дає можливість отримати зображення з високою

роздільною здатністю, що дозволяє досліджувати матеріали на нанометровому рівні.

Для дослідження структури та морфології одержаних вуглецевих нанотрубок було використано метод трансмісійної електронної спектроскопії. Для цього використовувався прилад M-100CXII, який працює при напрузі прискорення 100 кВ і має роздільну здатність до 2,04 Å.

2.5.3 Рентгенфотоелектронна спектроскопія

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія використовується для аналізу хімічних зв'язків та поверхні твердих тіл. Цей метод заснований на вимірюванні кінетичної енергії електронів, вибитих рентгенівським випромінюванням. За допомогою РФЕС можна проводити якісний та кількісний аналіз складу поверхні з глибиною до 4-10 нм. Також можна визначити функціональні групи, побачивши зміни в хімічному зв'язку, які приводять до хімічного зсуву в спектрі. Зазвичай використовують K_{α} -рентгенівське випромінювання Al або Mg для отримання чітких ліній. Зразки можуть бути в твердому чи рідкому стані.

Для дослідження поверхні отриманих вуглецевих нанотрубок, рентгенівські фотоелектронні спектри зразків реєстрували за допомогою приладу XPS «SERIES-800» компанії Kratos Analytical, використовуючи монохроматичне MgK_{α} -випромінювання з енергією 1253,6 еВ. Аналіз поверхні N-BHT проводили за допомогою рентгенівського фотоелектронного спектрометра K-Alpha X-ray Photoelectron Spectrometer (System Thermo Scientific™), застосовуючи монохроматичне AlK_{α} -випромінювання з енергією 1486,6 еВ.

2.5.4 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла застосовується для вивчення органічних і неорганічних речовин у будь-яких агрегатних станах, які характеризуються флуоресценцією у видимій області спектра. За допомогою цього методу можна ідентифікувати речовини, виявляти мікродомішки, визначати типи хімічних зв'язків, досліджувати внутрішньомолекулярні і міжмолекулярні взаємодії, а також встановлювати різні види ізомерії та фазових переходів.

Для визначення якості досліджуваних зразків нанотрубок та їх ступеня графітизації реєстрували спектри КРС за допомогою потрійного спектрометра Horiba Jobin-Yvon T64000 (200 ÷ 1700 нм), оснащеного наступним обладнанням:

- конфокальний мікроскоп UV-Visible-NIR Olympus BX41;
- моторизований XYZ сканувальний столик з кроком 0,1 мкм (Marghauser GmbH);
- He-Cd лазер KIMMON KOHA IK5651R-G (325 та 442 нм);
- Ar-Kr лазер Stabilite 2018-RM Spectra Physics (488 нм);
- твердотільні лазери Spectra Physics EXLSR-532-150-CDRH (532 нм) та Toptica Photonics iBeam-Smart-785-S-WS (785 нм);
- оптичний мікро-кріостат RC102-CFM (3.5 ÷ 325 K) (CIA CRYO Industries);
- мікро-температурна комірка Linkam Scientific Instruments THMS600 (78 ÷ 900 K).

Сканувальна та оптична системи дозволяють переміщати об'єкт у координатах XYZ з точністю 100 нм і отримувати дані з субмікронною просторовою роздільною здатністю. Для дослідження різних зразків ВНТ підбирали відповідне випромінювання, щоб мінімізувати розсіювання. Похибка вимірювань становить приблизно 3 см⁻¹.

2.6 Методика дослідження каталітичної активності

Каталітичну активність зразків ВНТ досліджували методом вимірювання об'єму кисню, вивільненого в процесі розкладання гідроген пероксиду під дією досліджуваних зразків ВНТ:



Вимірювання вивільненого кисню здійснювалося за допомогою волюмометричної установки (рис. 2.1).

В скляну колбу (1) із попередньо зваженою оптимальною кількістю каталізатора поміщали магніт і заливали визначений об'єм (мл) реакційної суміші. Колбу з'єднували шлангом (4) із бюреткою (3), яку попередньо заповнювали водою.

Перед початком експерименту перевіряли герметичність установки, а потім урівнювали рівень води в бюретці та урівнювальній склянці (5), таким чином забезпечуючи однаковий тиск. Після цього вмикали магнітну мішалку (2), запускали секундомір і починали вимірювання об'єму виділеного кисню (ΔV , мл) у залежності від часу (Δt , с) за допомогою бюретки. Якщо рівень води в бюретці знижувався, урівнювальну склянку опускали так, щоб рівень води в обох посудинах залишався однаковим.

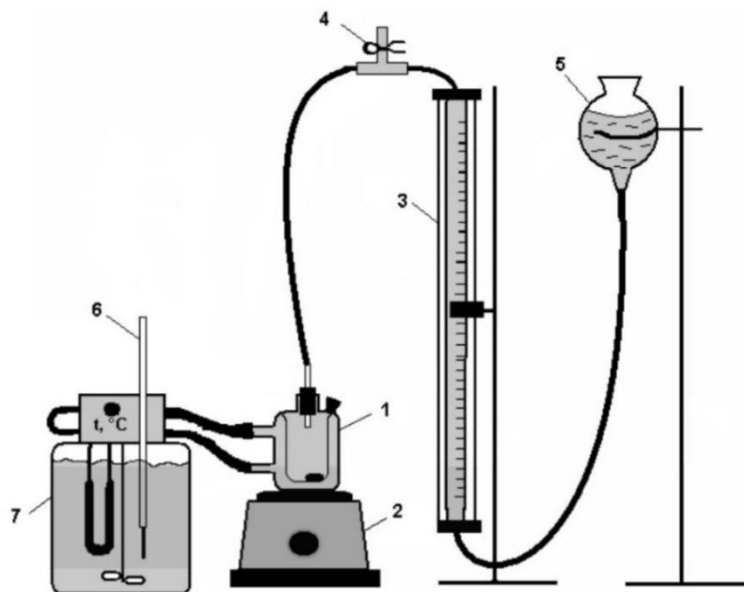


Рис. 2.1. Волюмометрична установка для дослідження кінетики розкладання гідроген пероксиду: 1 – скляна колба; 2 – магнітна мішалка; 3 – бюретка; 4 – шланг; 5 – урівнювальна склянка; 6 – контактний термометр; 7 – термостат [33]

Експерименти проводили упродовж 15 хв в герметичній терморегульованій камері при перемішуванні. Об'єм кисню, що виділявся вимірювали в мікробюретці з точністю до 0,01 мл. Температуру реакційної суміші визначали з точністю ± 0.5 °С, температуру навколишнього середовища – з точністю ± 1 °С. Максимальну швидкість реакції визначали з кінетичних даних розкладання розчинів H_2O_2 концентрацій 0,1 – 0,5 % об. для N–ВНТ, одержаних із 100 % етилендіаміну, 0,2 – 1,5 % об. для N–ВНТ, одержаних з 100 % ацетонітрилу, 8 – 10 % об. для нативних ВНТ та 0,2 – 1,0 % об. для N–ВНТ модифікованих просочуванням сечовиною. рН розчинів гідроген пероксиду варіювали в діапазоні рН 5,0-8,0.

Концентрацію вихідних розчинів H_2O_2 , визначених перманганатометричним методом, обчислювали за формулою:

$$N_{H_2O_2} = \frac{N_{KMnO_4} V_{KMnO_4} V_{заг}}{V_a V_{H_2O_2}}$$

де $V_{заг}$ – загальний об'єм реакційної суміші, $V_{H_2O_2}$ – об'єм концентрованого H_2O_2 , взятий для розведення, V_a – об'єм аліквоти для титрування, V_{KMnO_4} – об'єм $KMnO_4$, витрачений на титрування, N_{KMnO_4} – нормальність $KMnO_4$, що визначали за формулою:

$$N_{KMnO_4} = \frac{N_{H_2C_2O_4} V_{H_2C_2O_4}}{V_{KMnO_4}}$$

де V_{KMnO_4} – об'єм перманганату калію, який витрачається на титрування певного об'єму розчину щавлевої кислоти $V_{H_2C_2O_4}$.

Поточну концентрацію (моль/л) гідроген пероксиду під час розкладання, визначену методом волюмометрії, розраховували за формулою:

$$C_{H_2O_2} = \frac{2(V_{O_2max} - V_{O_2})}{1000V_p} \frac{P}{RT}$$

де V_{O_2max} і V_{O_2} – максимальний та поточний об'єми кисню, що виділяється в процесі розкладання гідроген пероксиду, V_p – об'єм реакційної суміші, P – нормальний атмосферний тиск, R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль·К)), T – температура досліду.

Таким чином каталазоподібну активність вуглецевих нанотрубок досліджували при зміні концентрації субстрату та рН.

2.7 Визначення оптимальної наважки каталізатора

Визначення оптимальної маси наважки, за якої швидкість реакції буде максимальною визначали експериментально за кінетичними даними реакції розкладання гідроген пероксиду наважками вуглецевих нанотрубок різної маси з незмінними рН (7) та концентрацією H_2O_2 . Із залежності максимального значення швидкості реакції від маси каталізатора встановлювали оптимальну наважку для наступних кінетичних досліджень.

Встановлення проводилося для всіх досліджуваних зразків: N–ВНТ синтезованих з 100% етилендіаміну, N–ВНТ синтезованих з 100 % ацетонітрилу, нативних ВНТ та N–ВНТ модифікованих просочуванням сечовиною.

2.8 Визначення кінетичної константи Міхаеліса-Ментен

Для оцінки ензимоподібної активності вуглецевих нанотрубок використовували кінетичну константу Міхаеліса-Ментен. Відповідно до $K_M = [C] \left(\frac{V_{max}}{V_0 - 1} \right)$ (K_M – константа Міхаеліса-Ментен, $[C]$ – концентрація субстрату, V_{max} – максимальна швидкість реакції, V_0 – початкова швидкість реакції), чим менша величина константи Міхаеліса-Ментен, тим фермент є активнішим. Концентрація субстрату, при якій швидкість реакції дорівнює половині максимальної, еквівалентна величині K_M .

Для визначення константи Міхаеліса-Ментен знаходили початкову швидкість реакції при різних концентраціях субстрату. Всі інші умови досліду (рН, температура тощо) не змінювали. Отримані результати використовували для побудови графіку залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в координатах Міхаеліса (V_0 від $[C]$), або 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 розраховували величини V_{max} і K_M .

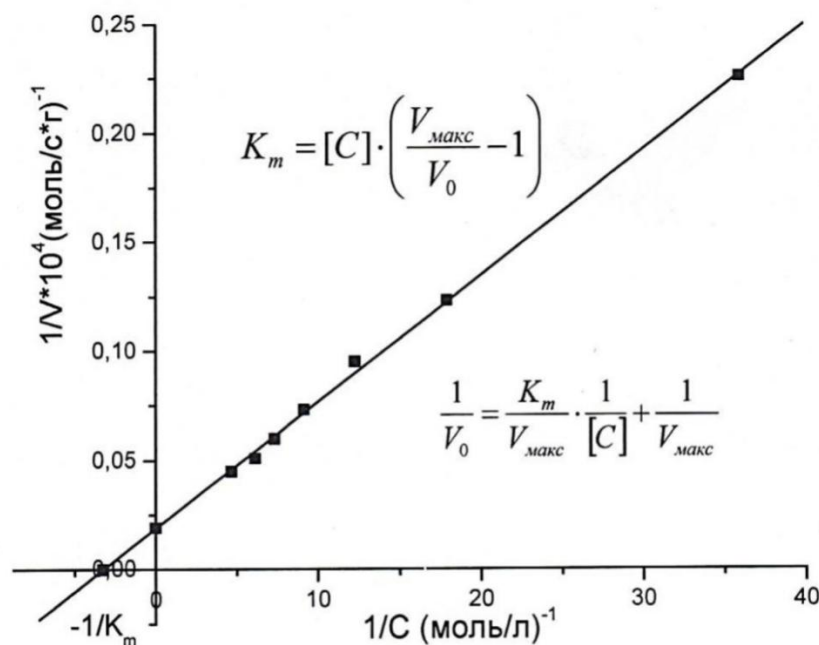


Рис. 2.2. Приклад розрахунку константи Міхаеліса-Ментен в зворотних координатах Лайнуівера-Берка [34]

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

3.1 Синтез зразків ВНТ

Синтез вуглецевих нанотрубок проводили за методикою описаною в пп.2.2 з характеристиками, що відповідали ТУ У 24.1-03291669-009:2009 «Нанотрубки вуглецеві». Вуглецеві нанотрубки синтезували з пропілену як джерела карбону. В якості каталізатора використовували метал-оксидний каталізатор Al-Fe-Mo-O, нанесений на аеросил. Зразок позначений як «нативні ВНТ».

У роботі було синтезовано, очищено, схарактеризовано фізико-хімічні властивості та досліджено каталітичну активність нативних та трьох нітрогеновмісних зразків ВНТ. Один зразок одержано просоченням сечовиною та подальшою термічною обробкою ВНТ, синтезованих із пропілену (нативних). Його позначено як N-ВНТ_{сеч}. Два інших нітрогеновмісних зразка було синтезовано із ацетонітрилу і етилендіаміну та позначено як N-ВНТ_{ацет} та N-ВНТ_{етил} відповідно.

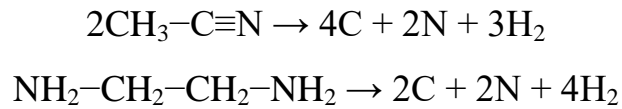
Уведення нітрогену у синтезовані із пропілену вуглецеві нанотрубки відбувалося в два етапи (рис. 3.1). Спочатку вуглецеві нанотрубки було окиснено концентрованою нітратною кислотою, а потім просочено розчином сечовини та прожарено у потоці азоту, відповідно до методики описаної в пп.2.4.



Рис.3.1. Схема модифікування Нітрогеном ВНТ, синтезованих із пропілену

Інші зразки нітрогеновмісних вуглецевих нанотрубок було синтезовано CVD-методом, але в якості газів прекурсорів використовувались ацетонітрил і етилендіамін відповідно до зразків (пп.2.4).

Карбон та Нітроген з яких формуються нітрогеновмісні ВНТ, утворюються під час термічного розкладання нітрогеновмісних летких органічних сполук, таких як ацетонітрил та етилендіамін:



Карбон та Нітроген, що утворюються, розчиняються в розплавленій металевій частинці каталізатору, після чого беруть участь в формуванні стінок нанотрубки, як зазначено на рис. 3.2. Нітроген при цьому вбудовується в графенову площину стінки ВНТ заміщуючи собою атоми Карбону, і може перебувати в різних станах: піридиновому, четвертному або пірольному. Водень, що утворюється, залишає реактор разом з залишками сировини, що не розклалася, та побічними продуктами розкладу (різні вуглеводні, амоніак, молекулярний Нітроген, диціан).

Модель утворення нітрогенвмісних ВНТ у відповідності до схеми на Рис. 3.2 [35] можна уявити наступним чином. Вважається, що оксид алюмінію виконує роль підкладки, яка формує розмір активного кластера заліза або нікелю (кобальту). З іншого боку, оксид молібдену забезпечує первинну хемосорбцію молекули вуглеводню з нітрогенвмісними групами та перший акт дегідрування. В подальшому Нітроген, як і Карбон дифундує через активний кластер заліза і, таким чином, реалізується одна із моделей вершинного чи кореневого росту нанотрубки.

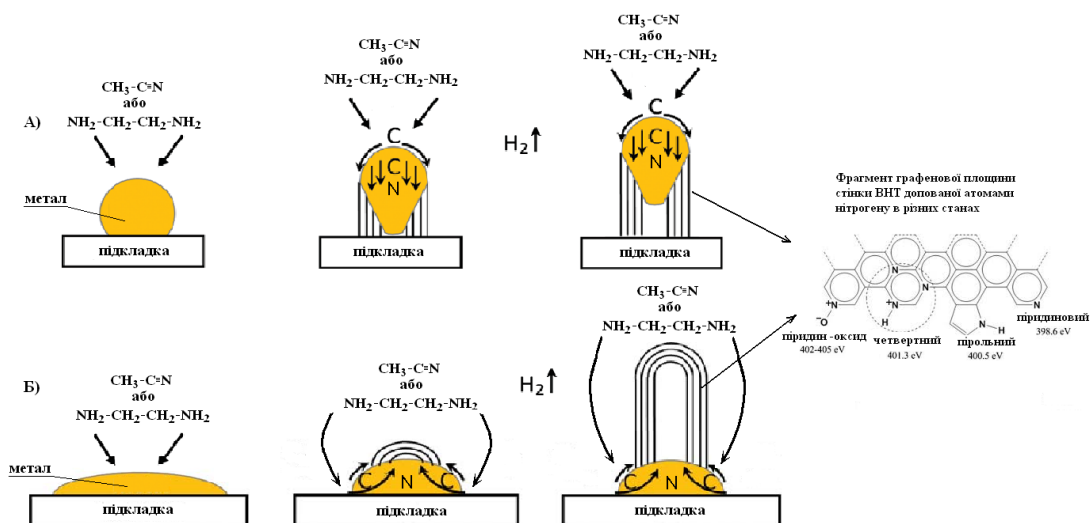


Рис. 3.2. Схема росту нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок, синтезованих з газів-прекурсорів: А) модель зростання верхівки, Б) модель зростання основи

Спочатку металеві частинки каталізатора розподіляються і утримуються на підкладці, приймаючи сферичну або грушоподібну форми. Осадження карбону відбувається тільки на половині поверхні частинок (це нижній криволінійний бік грушовидних частинок каталізатора). Карбон дифундує в напрямі градієнта концентрації і осідає на іншій половині, навколо і нижче діаметра, який розділяє частинку навпіл. Однак, він не осідає на верхівці півсфери, що приводить до утворення порожньої серцевини трубки. Можна стверджувати, що на металевих частинках нанотрубки формуються або «екструзією, також відомої як базове або кореневе зростання» при якому ВНТ зростає починаючи з металевої частки, яка залишається в контакті з підкладкою (рис. 3.2 Б), або механізм зростання виглядає так, що металева частинка відривається від підкладки і утримується на вершині зростаючої нанотрубки (рис. 3.2 А).

Перед дослідженнями фізико-хімічних властивостей та каталітичної активності, синтезовані CVD-методом зразки ВНТ було очищено від залишків каталізатору та аморфного карбону за методиками, описаними у пп. 2.3.

3.2 Аналіз морфології та структури отриманих матеріалів

3.2.1 Аналіз TEM-зображень

На рисунку 3.3 наведено TEM-зображення вуглецевих нанотрубок, одержаних із пропілену та нітрогенвмісних ВНТ (N–ВНТ), синтезованих обробкою сечовиною вихідних ВНТ із пропілену, та N–ВНТ, синтезовані CVD-методом із застосуванням ацетонітрилу та етилендіаміну як джерел Нітрогену та Карбону. З отриманих зображень видно, що морфологія ВНТ, синтезованих із пропілену та нітрогенвмісних газів-прекурсорів відрізняється. ВНТ із пропілену мають форму видовжених волокон приблизно однакового діаметру за довжиною трубки. Окиснення нітратною кислотою та прожарювання просочених сечовиною ВНТ кардинально не змінює їхню морфологію. Синтезовані із ацетонітрилу та етилендіаміну ВНТ характеризуються фрагментованою «бамбукоподібною» морфологією та збільшеним діаметром у порівнянні з ВНТ

із пропілену. Ці особливості морфології підтверджуються також результатами вимірювання питомої поверхні, визначеної методом теплової десорбції азоту. Для зразків ВНТ та N–ВНТ_{сеч} питома поверхня складає 145 м²/г, тоді як для зразків, отриманих з етилендіаміну – 140 м²/г, ацетонітрилу – 170 м²/г.

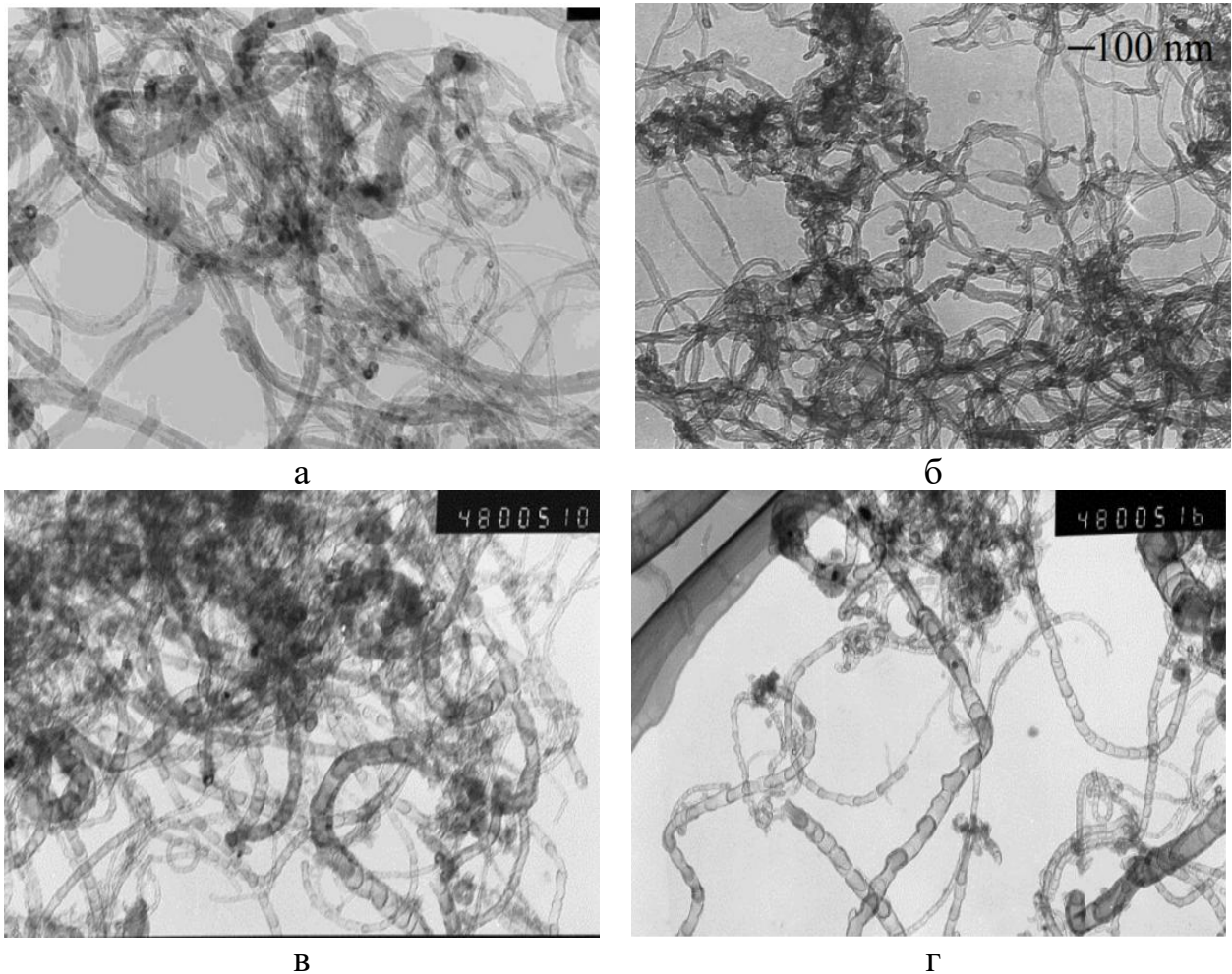


Рис. 3.3. ТЕМ-зображення: а) ВНТ із пропілену; б) N–ВНТ, одержаних обробкою сечовиною; в) N–ВНТ, одержаних із ацетонітрилу; г) N–ВНТ, одержаних із етилендіаміну

3.2.2 Аналіз КРС-спектрів

Для визначення структурних змін вуглецевих нанотрубок при їхньому синтезі із нітрогеновмісних прекурсорів було використано метод комбінаційного розсіяння світла. На рис. 3.4 наведені КРС спектри нативних ВНТ, N–ВНТ, синтезованих з прекурсорів – етилендіаміну та ацетонітрилу. Вважаємо, що

уведення нітрогену до складу ВНТ просоченням сечовиною із наступним нагріванням носить поверхневий характер і не приводить до зміни у напруженості графітової решітки та не змінює ступінь структурної дефектності ВНТ, які аналізуються даним методом.

Одержані спектри комбінаційного розсіяння характерні для багат шарових ВНТ. Спектри складаються із G-смуги (так звана «графітова» мода симетрії E_{1g} в точці G зони Бріллюена), що відповідає тангенціальним коливанням атомів вуглецю в кільцях графенового шару. Також реєстрували так звану D-смугу, яка характеризує розупорядкування у графенових багат шарових структурах, і відсутня для ідеальної гексагональної ґратки графіту. Ця мода відповідає «дихальним» коливанням кілець графенового шару в точці K зони Бріллюена. Відносна інтенсивність та ширина на половині висоти (ШПВ) D і G смуг відображають ступінь упорядкованості графітоподібної структури (розширення смуг відповідає більшому ступеню розупорядкованості). Мода другого порядку вібрації D (2D-смуга) також реєструється для нативних та синтезованих із етилендіаміну ВНТ в інтервалі $2700 \dots 2711 \text{ см}^{-1}$. Останній факт може свідчити про більшу провідність таких матеріалів.

У таблиці 3.1 наведено основні параметри характерних смуг, зафіксованих у мікроскопічних спектрах нативних та нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок, отриманих з ацетонітрилу та етилендіаміну. З наведених даних видно, що частота D-смуги в обох зразках N-ВНТ становить 1353 см^{-1} , що дещо перевищує значення для нативних ВНТ (1348 см^{-1}) та є характерним для зразків із вищим ступенем структурних дефектів. Також спостерігається збільшення частоти G-смуги: з 1573 см^{-1} у нативних ВНТ до 1585 см^{-1} для зразка з ацетонітрилу та 1580 см^{-1} для зразка з етилендіаміну, що свідчить про підвищену напруженість графенової решітки. Для зразків N-ВНТ також спостерігається розширення смуг D та G, що проявляється у значному зростанні їхньої ширини на піввисоті, порівняно з нативними ВНТ, де D_{FWHM} зростає з 51 до 112 см^{-1} для зразка з ацетонітрилу.

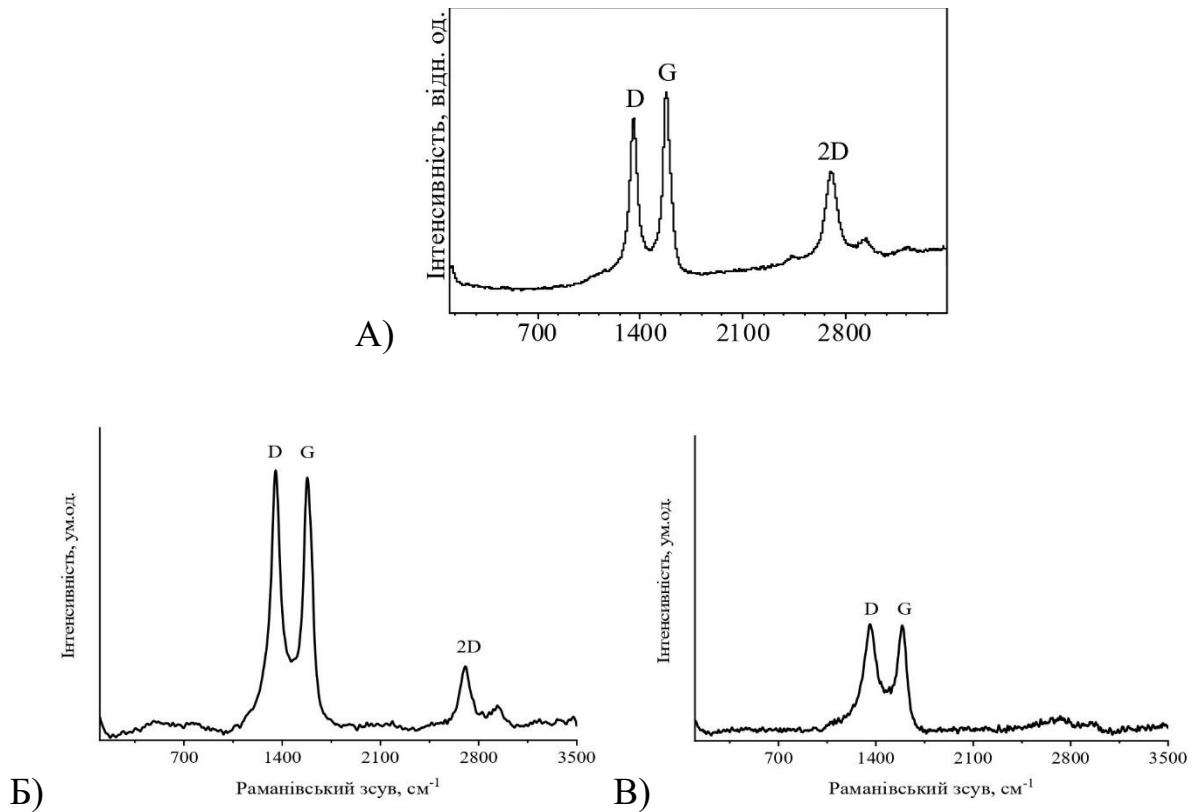


Рис. 3.4. Спектри КРС: А) нативні ВНТ, Б) N-ВНТ з етилендіаміну, В) N-ВНТ з ацетонітрилу

Таблиця 3.1 Основні параметри характерних смуг, що проявляються у мікро-КРС спектрах зразків ВНТ

Характерні смуги	Нативні ВНТ	N-ВНТ з ацетонітрилу	N-ВНТ з етилендіаміну
D, cm^{-1}	1348	1353	1353
G, cm^{-1}	1573	1585	1580
2D, cm^{-1}	2706	-	2705
D_{FWHM} , cm^{-1}	51	112	80
G_{FWHM} , cm^{-1}	53	108	75
I_{D} , відн. од.	9,0	3,1	5,0
I_{G} , відн. од.	10,4	3,0	4,7
$I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$	0,86	1,03	1,06

Співвідношення інтенсивностей D- і G-смуг також вказує на зростання дефектів структури від 0,86 у нативних ВНТ до 1,03 та 1,06 відповідно для N–ВНТ з ацетонітрилу та етилендіаміну. Таким чином, можна стверджувати, що атоми нітрогену вбудовуються в графеноподібну сітку стінок нанотрубок, спричиняючи локальні структурні деформації.

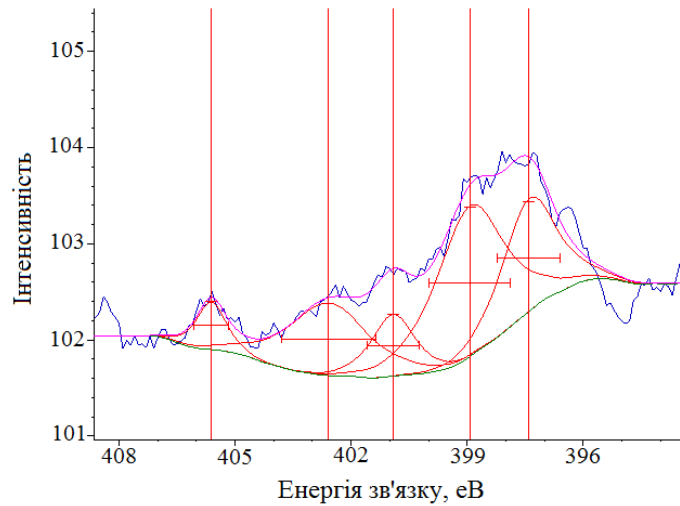
3.2.3 Аналіз рентгенфотоелектронних спектрів

Метод рентгенфотоелектронної спектроскопії було використано для визначення загального елементного складу та кількості Карбону, Оксигену та Нітрогену в структурі досліджуваних зразків ВНТ.

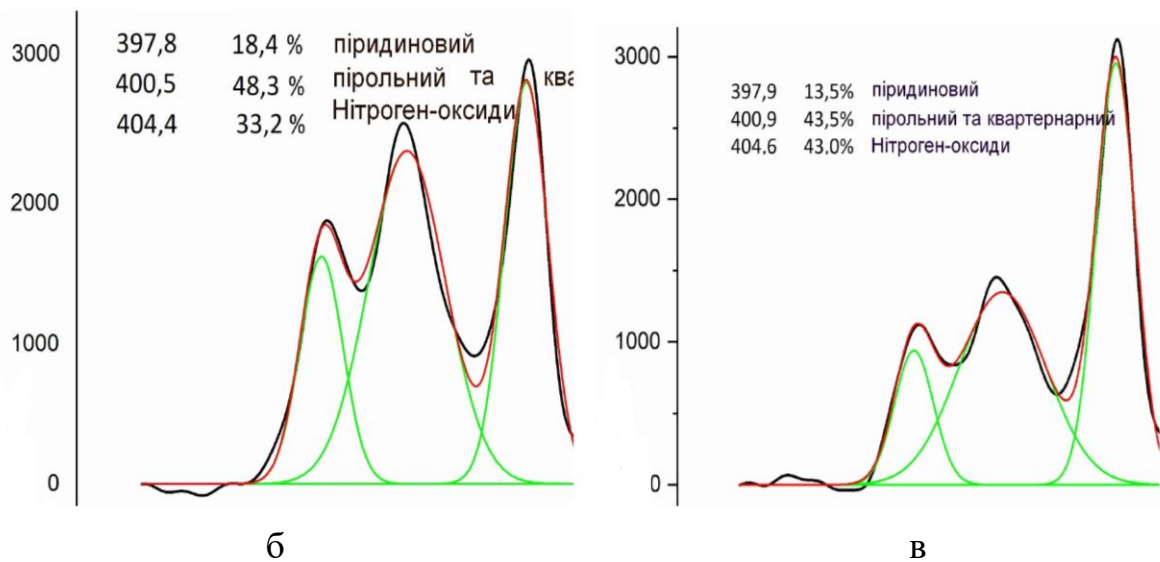
Таблиця 3.2. Вміст атомів С, N та О в структурі ВНТ, % ат.

Зразок ВНТ	С	N	О
Нативні ВНТ	98,78	0,00	1,22
N–ВНТ _{сеч}	98,27	0,62	1,11
N–ВНТ _{ацет}	95,13	3,22	1,86
N–ВНТ _{етил}	93,68	4,46	1,65

Результати дослідження свідчать, що синтез нітрогенвмісних вуглецевих нанотрубок з етилендіаміну або ацетонітрилу приводить до значно більшого вмісту атомів Нітрогену порівняно з модифікуванням нативних ВНТ сечовиною. Вміст Нітрогену майже у 5 разів більше при використанні ацетонітрилу та в 7 разів – етилендіаміну. Це може свідчити про те, що при модифікуванні сечовиною Нітроген зосереджується переважно на бічних поверхнях трубок, тоді як при синтезі з нітрогенвмісних прекурсорів формується інша тривимірна структура.



а



б

в

Рис. 3.5. РФЕ спектри N1s Нітрогену, що міститься у N–ВНТ, із використанням сечовини – а; та нітрогенвмісних прекурсорів б – етилендіаміну, в – ацетонітрилу

На рисунку 3.5 представлено рентгенофотоелектронні спектри (РФЕ) області N1s для досліджуваних нітрогенвмісних зразків вуглецевих нанотрубок та їхня деконволюція. За цими спектрами можна оцінити хімічний стан атомів Нітрогену у зразках та їхній відносний вміст (таблиця 3.3).

Згідно з отриманими даними, хімічний стан Нітрогену суттєво залежить від природи застосованого прекурсора. Зокрема, у зразках, синтезованих із використанням сечовини, спостерігається переважання піридинової форми

Нітрогену (51,6 %). У той же час при використанні ацетонітрилу та етилендіаміну його частка значно знижується – до 13,5 % та 18,4 % відповідно, із відповідним зростанням вмісту пірольного та четвертинного Нітрогену – до 43 % і 48,3 %.

Таблиця 3.3. Хімічний стан атомів Нітрогену та їх відносний вміст залежно від нітрогенвмісної сполуки, що використовується для синтезу N–ВНТ

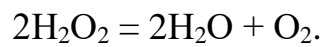
Нітрогенвмісна речовина, яка використовувалась	Стан атома Нітрогену та відносний вміст, %		
	Піридиновий	Пірольний та четвертинний	Нітроген-оксиди
Сечовина	51,6	33,9	14,5
Ацетонітрил	13,5	43,5	43,0
Етилендіамін	18,4	48,3	33,2

Результати свідчать про те, що під час синтезу ВНТ із нітрогенвмісних сполук, Нітроген рівномірніше інтегрується у графітоподібну структуру ВНТ та розподіляється по всьому об'єму вуглецевої матриці ВНТ. На відміну від цього, модифікування нативних ВНТ сечовиною, імовірно, приводить до включення Нітрогену переважно в поверхневих шарах і поблизу дефектів. Оскільки піридинова форма характерна для крайового розташування атома Нітрогену в площині графену, очевидно, що для зразків з рівномірним розподілом Нітрогену в об'ємі співвідношення між піридиновим та пірольним/четвертинним буде зміщено в бік останнього. Крім того, у зразках із ацетонітрилу та етилендіаміну спостерігається вищий вміст Нітроген-оксидів (43,0 % і 33,2 % відповідно), що може бути зумовлено особливостями перебігу реакцій між цими прекурсорами та карбоновою матрицею під час синтезу.

3.3 Оцінка каталітичних властивостей

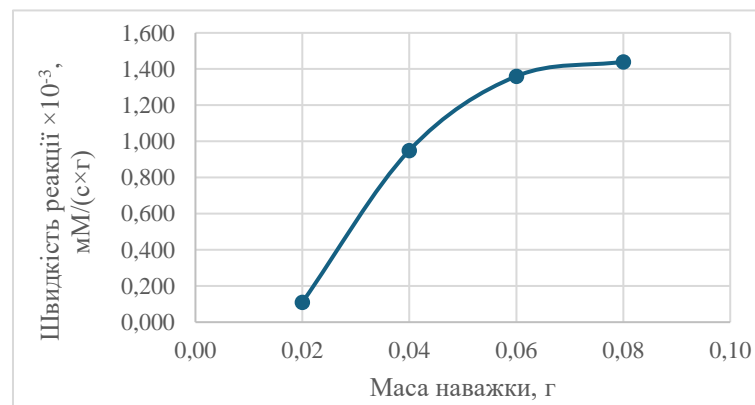
Каталітичну активність досліджуваних зразків визначали чисельно та порівнювали за значенням констант Міхаеліса-Ментен, розрахованих з даних кінетики розкладання гідроген пероксиду.

Зміну концентрації гідроген пероксиду у часі (кінетику реакції) під дією каталізатора (досліджуваних зразків ВНТ) вивчали методом волюмометрії – вимірювання об'єму кисню, вивільненого в процесі розкладання гідроген пероксиду:

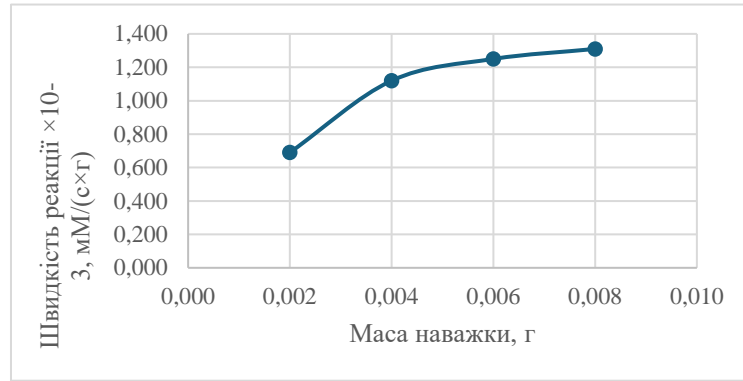


3.3.1 Оптимізація наважки ВНТ

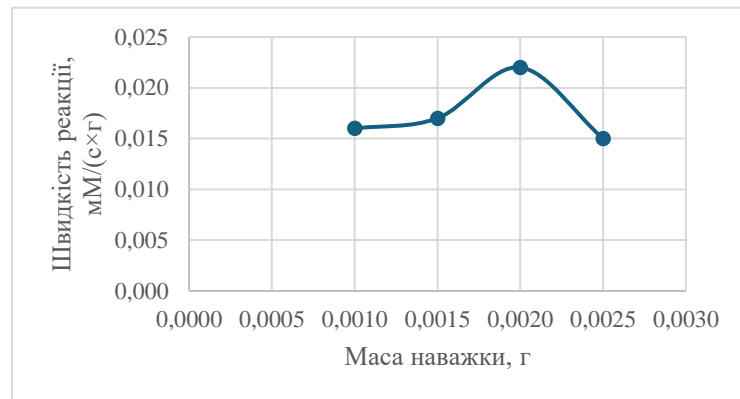
Встановлення оптимальної наважки каталізатора проводилося згідно методики пп.2.7. Нами було експериментально визначено оптимальну наважку ВНТ за кінетичними даними, із залежності максимальної швидкості розкладання гідроген пероксиду різними наважками каталізатора (рис. 3.6. а-г). Дослідження проводили з розчинами H_2O_2 певних для кожного зразка концентрацій за рН 7,0.



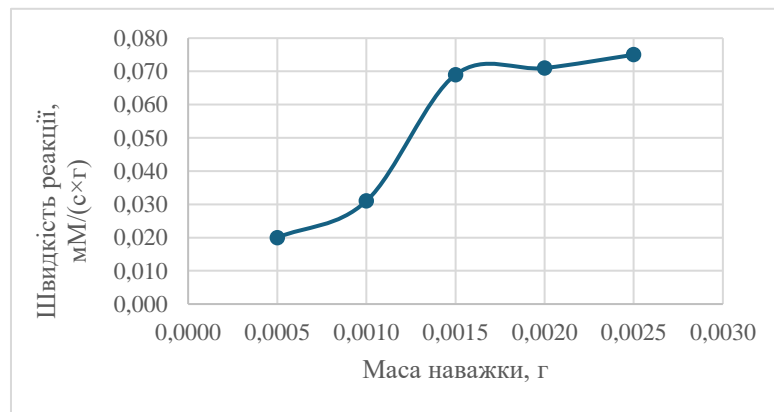
а



б



в



г

Рис. 3.6. Залежність максимальної швидкості розкладання гідроген пероксиду при рН 7,0 від наважки каталізатора: а) нативні ВНТ, концентрація H_2O_2 10 %; б) N–ВНТ модифіковані просочуванням карбамідом, концентрація H_2O_2 1 %; в) N–ВНТ з ацетонітрилу, концентрація H_2O_2 1 %; г) N–ВНТ з етилендіаміну, концентрація H_2O_2 0,5 %

На основі отриманих залежностей було визначено оптимальну масу наважки, за якої швидкість реакції досягала максимального значення при мінімальній кількості зразка. Саме ці маси і використовували для подальших досліджень:

- нативні ВНТ – 0,05 г;
- N–ВНТ модифіковані просочуванням карбамідом – 0,005 г;
- N–ВНТ з ацетонітрилу – 0,002 г;
- N–ВНТ з етилендіаміну – 0,0015 г.

3.3.2 Розкладання гідроген пероксиду досліджуваними зразками ВНТ

Було досліджено кінетику розкладання розчинів гідроген пероксиду різної концентрації визначеними оптимальними наважками досліджуваних зразків ВНТ за рН реакційного середовища 5, 6, 7 та 8. Для зразків ВНТ та N–ВНТ_{сеч} було приготовлено 8 %, 9 %, 10 %, 11 % та 12 % розчини гідроген пероксиду; N–ВНТ_{ацет} – 0,2 %, 0,4 %, 0,8 %, 1 % та 1,5 %; N–ВНТ_{етил} – 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % та 0,5 %.

Розчини готували розведенням 50 % розчину H_2O_2 буферним розчином відомого рН. Істинну концентрацію гідроген пероксиду визначали перманганатометричним методом.

До оптимальної маси наважки досліджуваного зразка ВНТ доливали 25 мл (нативні ВНТ та N–ВНТ_{сеч}), або 50 мл (N–ВНТ_{етил} та N–ВНТ_{ацет}) одного з розчинів гідроген пероксиду. Зміну концентрації гідроген пероксиду з часом визначали волюмометричним методом. До прикладу наведено вихідні дані (табл. 3.4) розкладання розчинів гідроген пероксиду оптимальною наважкою зразка N–ВНТ_{етил} за рН 6,0.

Таблиця 3.4 Кінетика розкладання H_2O_2 N–ВНТ_{етил} за рН 6,0

Об'єм, виділеного кисню, мл	Початкова концентрація H_2O_2 , %				
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
	Час, с				
0.00	0	0	0	0	0
0.25	21	6	6	6	3
0.50	40	15	14	11	8
0.75	55	23	18	15	11
1.00	71	29	22	19	14
1.25	84	36	27	24	17
1.50	98	44	32	28	20
1.75	112	53	37	33	23
2.00	132	62	42	37	26
2.25	154	71	47	42	29
2.50	175	80	53	47	32
2.75	194	88	60	52	35
3.00	214	96	67	57	38
3.25	234	104	74	62	41
3.50	256	112	81	66	45
3.75	276	121	87	70	48
4.00	297	129	95	75	51
4.25	315	137	101	80	54
4.50	336	146	109	84	57
4.75	355	155	116	89	61
5.00	375	164	124	94	65
5.25	395	172	133	99	68
5.50	414	181	140	104	71
5.75	437	190	149	108	74
6.00	463	200	157	113	77

6.25	481	207	165	117	80
6.50	500	216	173	122	83
6.75	523	224	182	126	86
7.00	543	232	190	130	90
7.25	563	241	199	134	94
7.50	583	250	208	139	97
7.75	604	258	215	144	100
8.00	624	268	223	150	103
8.25	645	277	233	154	107
8.50	668	284	241	158	110
8.75	692	292	250	163	113
9.00	715	302	258	167	117
9.25	740	312	265	172	120
9.50	759	319	274	177	124
9.75	785	327	282	181	127

За вихідними даними (Табл. 3.4) було побудовано кінетичні криві (Рис. 3.7) залежності об'єму виділеного кисню від часу для різних концентрацій H_2O_2 . Аналогічно було вивчено кінетику розкладання гідроген пероксиду різних концентрацій досліджуваними зразками ВНТ (нативні ВНТ, N-ВНТ модифіковані просочуванням карбамідом, N-ВНТ з ацетонітрилу та N-ВНТ з етилендіаміну) при рН 5,0; 6,0; 7,0; 8,0.

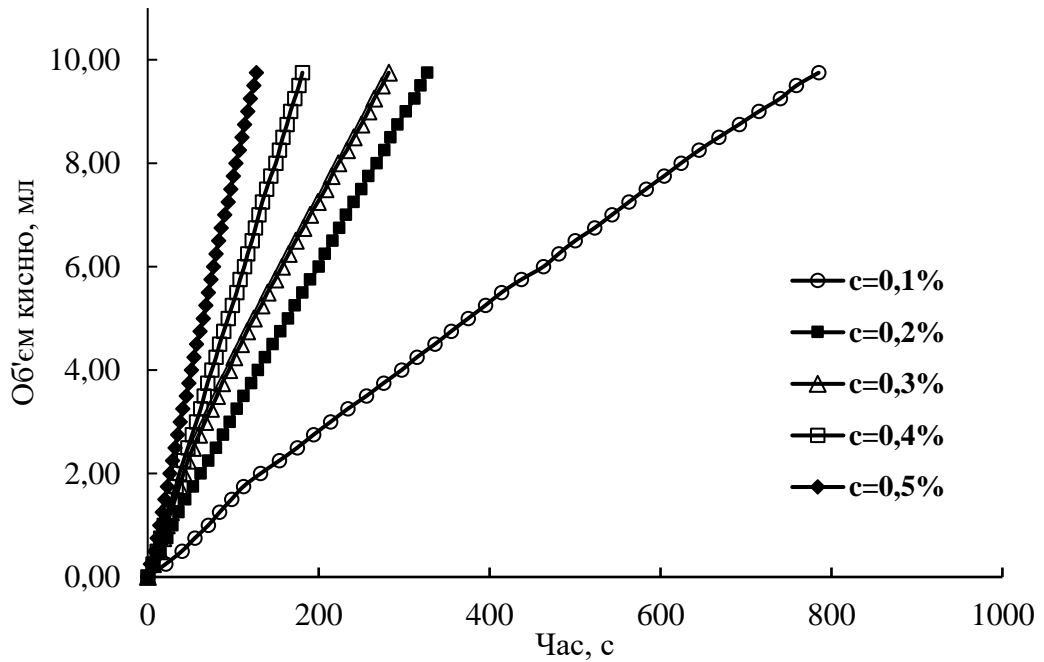
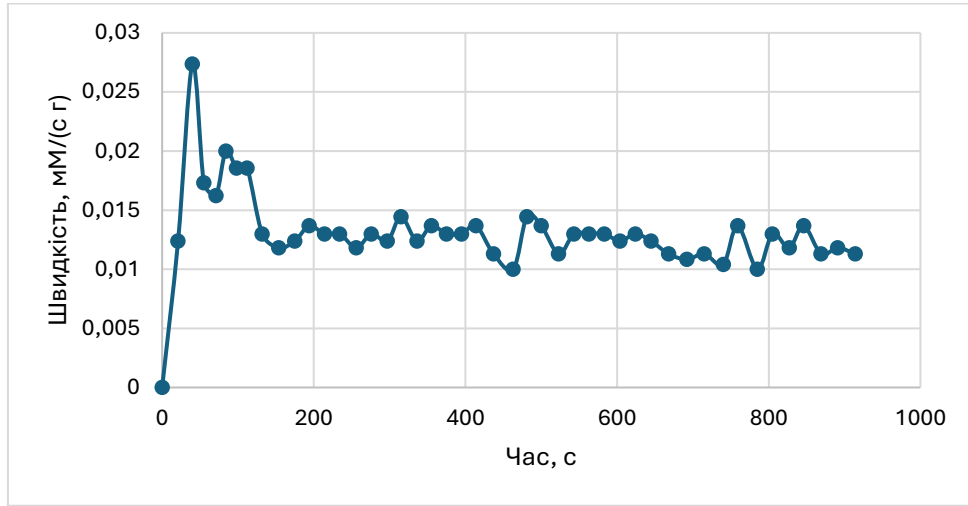


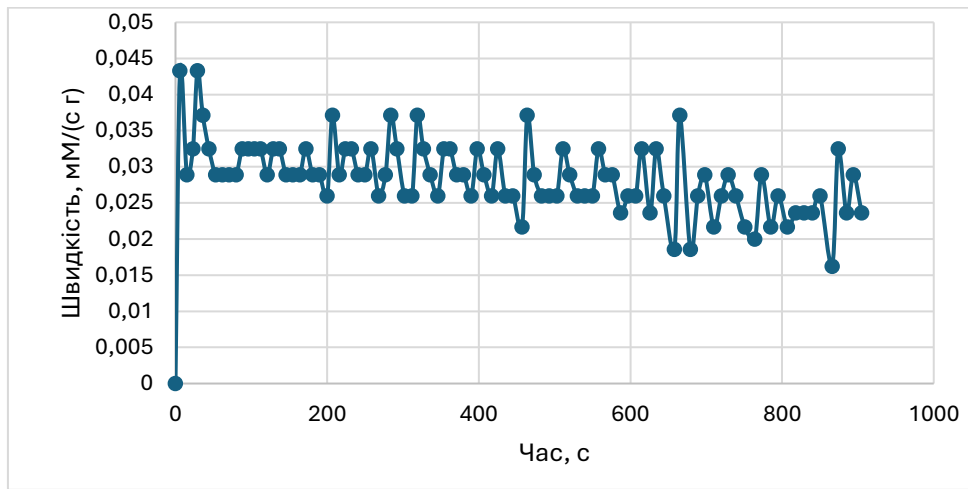
Рис. 3.7. Кінетичні криві розкладання H_2O_2 N–ВНТ_{етил} при рН 6,0

3.4 Встановлені константи афінності для досліджуваних систем

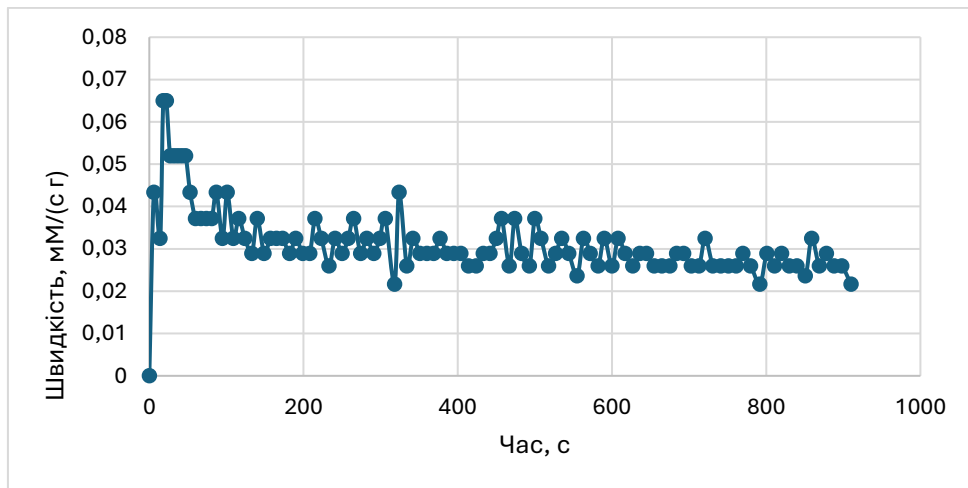
За даними кінетичних кривих розкладання H_2O_2 різної концентрації було визначено значення максимальної (початкової) швидкості реакцій (V_{max}). До прикладу наведена зміна швидкості розкладання гідроген пероксиду у часі оптимальною наважкою зразка N–ВНТ_{етил} при рН 6,0 з концентраціями гідроген пероксиду: 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % та 0,5 % (Рис. 3.8). Значення встановленої максимальної швидкості наведено у Табл. 3.2.



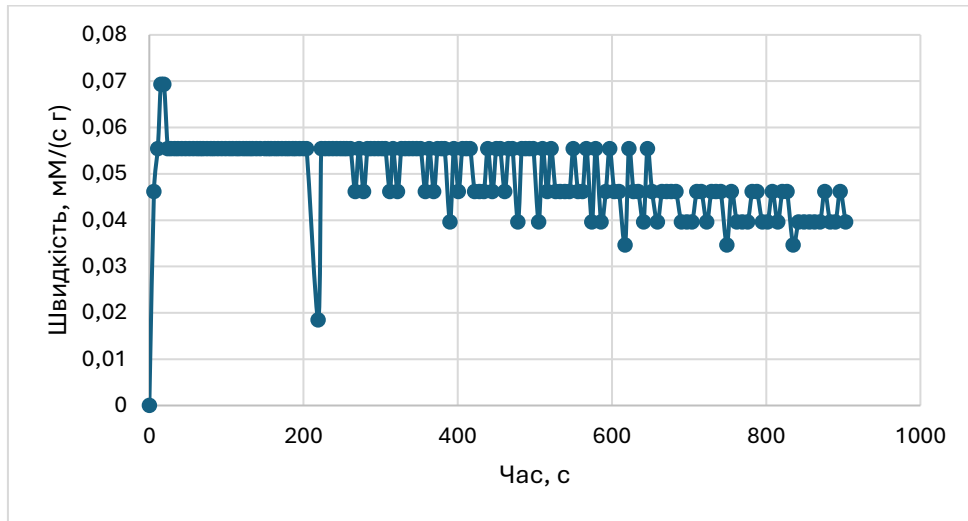
а



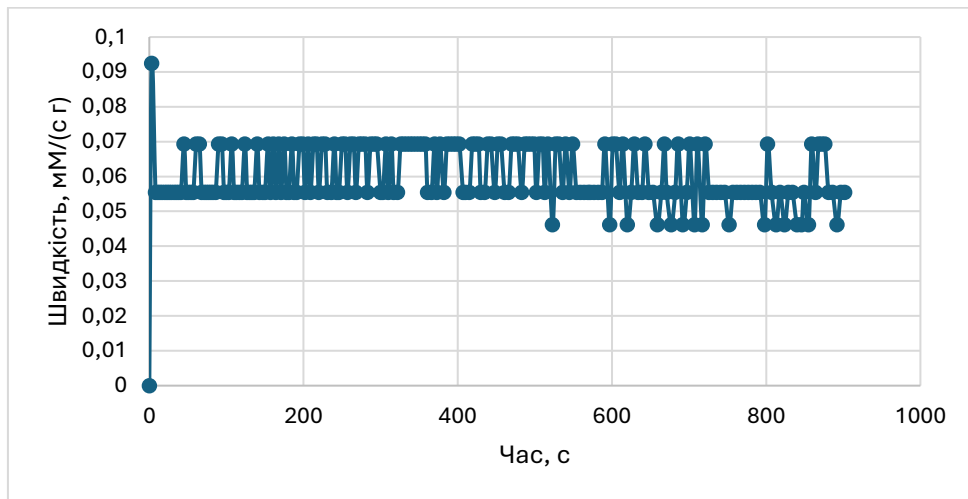
б



в



Г



Г

Рис. 3.8. Зміна швидкості розкладання гідроген пероксиду у часі оптимальною наважкою зразка N–ВНТ_{стилен} при рН 6,0 за вихідної концентрації гідроген пероксиду: а) 0,1 %; б) 0,2 %; в) 0,3 %; г) 0,4 %; г) 0,5 %

У таблиці 3.5 представлені результати визначення максимальної (початкової) швидкості розкладання H_2O_2 оптимальною наважкою зразка N–ВНТ_{стилен} при рН 6,0.

Таблиця 3.5. Дані для розрахунку константи Міхаеліса-Ментен реакції розкладання H_2O_2 оптимальною наважкою зразка N–ВНТ_{стилен} при рН 6,0

C, %	C, моль/л	V_{max} , ммоль/(с г)	1/C	1/V
0.1029	0.030265	0.019997	33.04179	50.00626
0.2058	0.060529	0.043328	16.52089	23.07981
0.3087	0.090794	0.064992	11.01393	15.38654
0.4116	0.121059	0.069325	8.260447	14.42488
0.5145	0.151324	0.092433	6.608358	10.81866

До прикладу, на Рис. 3.9 приведено визначення констант афінності для зразка N–ВНТ_{стилен} при рН 6,0. Із графіка залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в подвійних зворотних координатах Лайнуівера-Берка ($1/V_0 - 1/[C]$), екстраполюючи пряму до перетину з віссю абсцис розраховували величину K_M та зворотну до неї $K_{\text{аф}}$. Аналогічно було розраховано константи афінності реакції розкладання H_2O_2 для усіх досліджуваних зразків ВНТ при рН середовища 5,0; 6,0; 7,0; 8,0

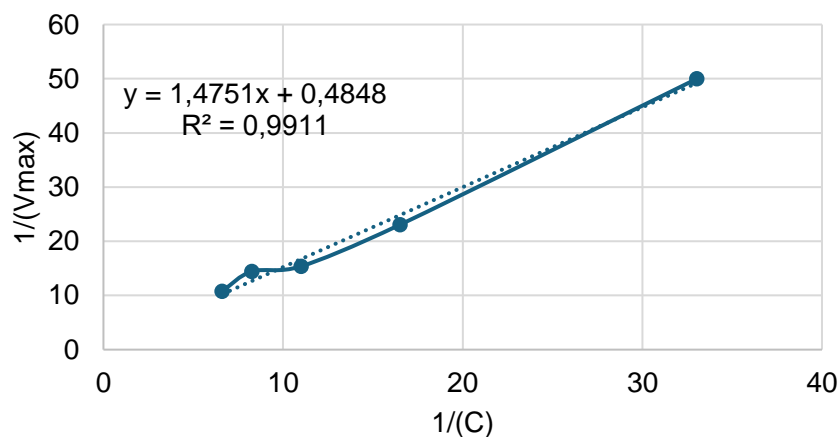


Рис. 3.9. Залежність величини зворотної до початкової (максимальної) швидкості реакції розкладання гідроген пероксиду від величини зворотної до концентрації субстрату (гідроген пероксиду) для зразка N–ВНТ_{стилен} при рН 6,0

У таблиці 3.6 представлено результати розрахунку констант афінності для усіх досліджених зразків ВНТ та рН середовища.

Таблиця 3.6. Розраховані величини констант афінності, mM^{-1}

	ВНТ	N–ВНТ _{сеч}	N–ВНТ _{ацет}	N–ВНТ _{етил}
рН 5	0.0017	0.0133	0.054	0.968
рН 6	0.0020	0.0217	0.197	1.185
рН 7	0,0021	0.0238	0.599	1.536
рН 8	0.0024	0.0500	0.223	0.519

3.5 Аналіз каталітичної активності досліджуваних зразків ВНТ

На рис. 3.10 наведено узагальнені дані щодо зміни каталітичної активності досліджуваних зразків ВНТ від рН. Залежності демонструють, що при всіх значеннях рН нітрогенвмісні ВНТ виявляють більшу активність процесі розкладання гідроген пероксиду, ніж немодифіковані ВНТ. Каталітична активність нативних ВНТ є найменшою серед досліджуваних зразків і практично не залежить від рН середовища. Активність N–ВНТ_{сеч} також є невеликою і мало змінюється від рН. У той же час каталітична активність нітрогенвмісних зразків ВНТ, одержаних із нітрогенвмісних газів-прекурсорів залежить від рН та носить екстремальний характер із максимумом при рН 7.

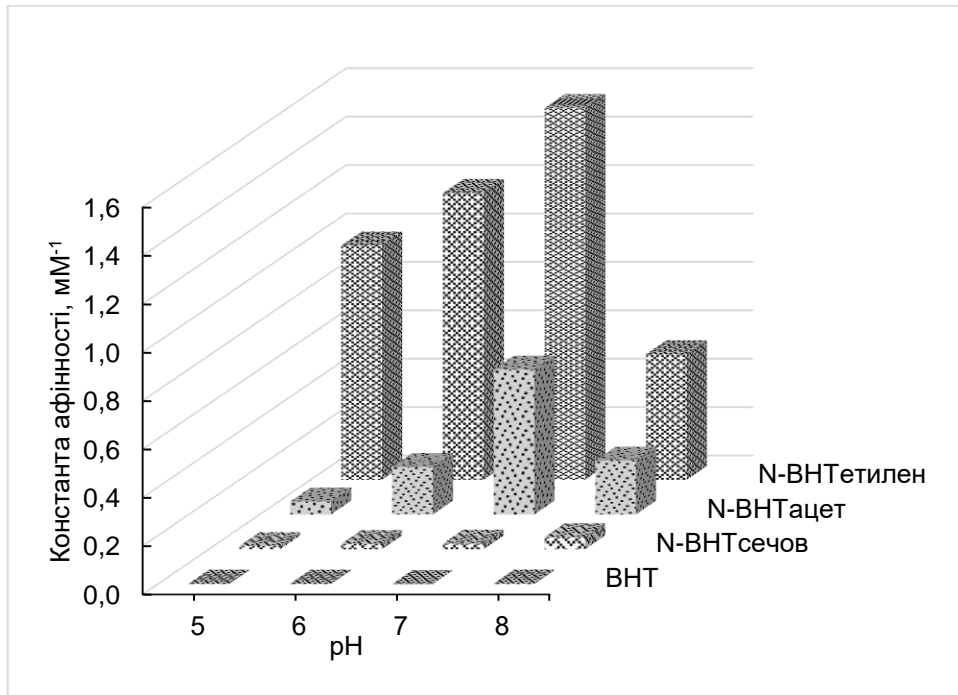


Рис. 3.10. Зміна каталітичної активності досліджуваних зразків ВНТ від рН реакційного середовища

Пошук факторів, що визначають каталітичну активність досліджуваних зразків ВНТ за рН 7 – максимального виявлення каталітичної здатності приводить до певних висновків. Очевидним є те, що каталітична активність зразків ВНТ не залежить від їхньої питомої поверхні (рис. 3.11). Не виявлено лінійної кореляції між цими характеристиками.

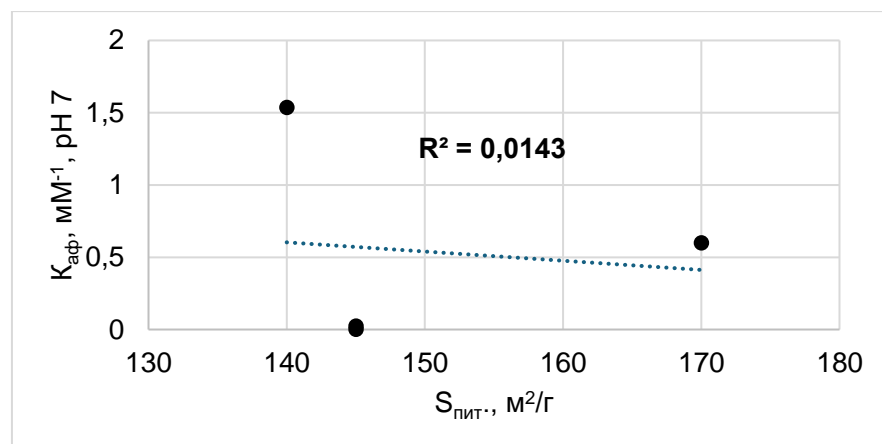


Рис. 3.11. Залежність каталітичної активності досліджених зразків ВНТ за рН 7 від їхньої питомої поверхні

Встановлено, що каталітична активність зростає зі збільшенням вмісту гетероатомів Нітрогену. Проаналізовано залежність каталітичної активності від загального вмісту Нітрогену та вмісту пірольного та четвертинного Нітрогену у досліджуваних зразках (рис. 3.12).

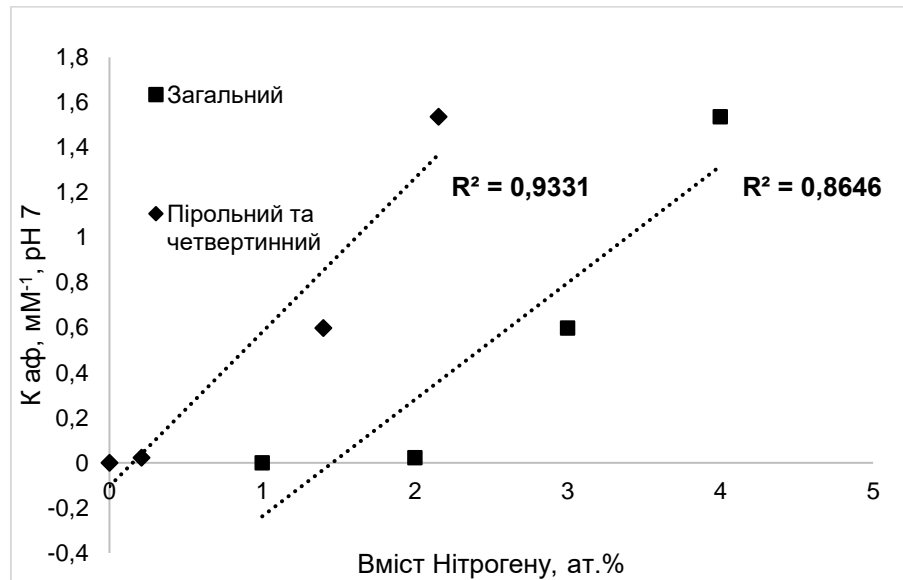


Рис. 3.12. Кореляція каталітичної активності досліджуваних зразків ВНТ із загальним вмістом Нітрогену та вмістом пірольного та четвертинного Нітрогену

За величиною достовірності лінійної апроксимації (R^2) можна стверджувати, що каталітична активність досліджуваних зразків ВНТ лінійно корелює із вмістом загального Нітрогену, а детальний аналіз каталітичної активності від стану атомів Нітрогену вказує на кореляцію із кількістю пірольного та четвертинного Нітрогену.

Те, що нітрогенвмісні ВНТ досягають своєї максимальної каталітичної активності при значеннях рН, близьких до 7 є важливим для використання таких матеріалів для каталізу в біологічних середовищах.

ВИСНОВКИ

1. Нітрогенвмісні зразки вуглецевих нанотрубок синтезовано двома методами: просоченням ВНТ, одержаних із пропілену нітрогенвмісною сполукою (сечовиною) із наступною термічною обробкою, та CVD методом із використанням нітрогенвмісних газів-прекурсорів (ацетонітрил та етилендіамін).

2. За даними ТЕМ мікроскопії встановлено, що ВНТ, синтезовані із нітрогенвмісних газів-прекурсорів мають фрагментовану «бамбукоподібну» морфологію, на відміну від нитковидної морфології ВНТ, синтезованих із пропілену.

3. Аналіз КРС спектрів вказує на зростання дефектів структури від 0,86 у нативних ВНТ до 1,03 та 1,06 відповідно для N–ВНТ з ацетонітрилу та етилендіаміну, що дозволяє зробити висновок, що при синтезі ВНТ із нітрогенвмісних газів-прекурсорів атоми нітрогену вбудовуються в графеноподібну сітку стінок нанотрубок, спричиняючи локальні структурні деформації. Тоді як уведення нітрогену до складу ВНТ просоченням сечовиною із наступним нагріванням носить поверхневий характер і не приводить до зміни у напруженості графітової решітки та не змінює ступінь структурної дефектності ВНТ.

4. Методом рентгенфотоелектронної спектроскопії визначено вміст та хімічний стан атомів Нітрогену в структурі досліджуваних зразків ВНТ. Встановлено, що методом обробки сечовиною уведено 0,62 ат.% Нітрогену. Синтез ВНТ із ацетонітрилу та етилендіаміну дозволяє включити 3,22 ат.% та 4,46 ат.% Нітрогену відповідно.

5. Каталітичну активність досліджуваних зразків у модельній реакції розкладання гідроген пероксиду визначали чисельно та порівнювали за значенням констант афінності, розрахованих з кінетичних даних.

6. Оптимальна наважка каталізаторів для подальших кінетичних досліджень, встановлена із залежності початкової (максимальної) швидкості

реакції від маси наважки, становить: 0,05 г – нативні ВНТ; 0,005 г – N-ВНТ_{сеч}; 0,002 г – N-ВНТ_{ацет}; 0,0015 г – N-ВНТ_{етил}.

7. Методом волюмометрії досліджено кінетику розкладання гідроген пероксиду досліджуваними зразками ВНТ за рН реакційного середовища 5, 6, 7 та 8. Для зразків ВНТ та N-ВНТ_{сеч} досліджено розкладання 8 %, 9 %, 10 %, 11 % та 12 % розчинів гідроген пероксиду; N-ВНТ_{ацет} – 0,2 %, 0,4 %, 0,8 %, 1 % та 1,5 %; N-ВНТ_{етил} – 0,1 %, 0,2 %, 0,3 %, 0,4 % та 0,5 %.

8. Встановлено, що при всіх значеннях рН нітрогенвмісні ВНТ виявляють більшу активність у процесі розкладання гідроген пероксиду, ніж немодифіковані ВНТ. Каталітична активність нативних ВНТ є найменшою серед досліджуваних зразків і практично не залежить від рН середовища. Активність N-ВНТ_{сеч} також є невеликою і мало змінюється від рН. У той же час каталітична активність зразків ВНТ, одержаних із нітрогенвмісних газів-прекурсорів від рН має екстремальний характер із максимумом при рН 7.

9. Виявлено лінійну кореляцію між каталітичною активністю нітрогенвмісних зразків та вмістом пірольного та четвертинного Нітрогену у них.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Ding L., Wang L., Zhang J., et al. Nanozymes regulated by nitrogen element: Mechanism, design, and application. *Advanced Powder Materials*. 2024. Vol. 3, No 4. P. 1–18. URL: <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2024.100191>.
2. Zhuang J., Midgley A. C., Wei Y., et al. Machine learning-assisted nanozyme design: Lessons from materials and engineered enzymes. *Advanced Materials*. 2023. Vol. 36, No 10. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.202210848>.
3. Gagliano M. Nanozimi, classificazione, applicazioni. *Chimicamo*. 2023. URL: <https://chimicamo.org/biochimica/nanozimi-classificazione-applicazioni/>.
4. Sun H., Zhou Y., Ren J., Qu X. Carbon nanozymes: Enzymatic properties, catalytic mechanism, and applications. *Angewandte Chemie International Edition*. 2018. Vol. 57, No 30. P. 9224–9237. URL: <https://doi.org/10.1002/anie.201712469>.
5. He J., Hou Y., Zhang Z., et al. Carbon-based nanozymes: How structure affects performance. *Nano Biomedicine and Engineering*. 2024. Vol. 16, No 1. P. 28–47. URL: <https://doi.org/10.26599/nbe.2024.9290053>.
6. Speranza G. Carbon nanomaterials: synthesis, functionalization and sensing applications. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11, No. 4. P. 967. URL: <https://doi.org/10.3390/nano11040967>.
7. Baig N., Kammakakam I., Falath W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*. 2021. Vol. 2, No. 6. P. 1821–1871. URL: <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>.
8. Kroto W., Heath J. R., O'Brien S. C., et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*. 1985. Vol. 318. P. 162–163. URL: <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
9. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 1991. Vol. 354. P. 56–58. URL: <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
10. Novoselov S., Geim A. K., Morozov S. V., et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. Vol. 306. P. 666–669. URL: <https://doi.org/10.1126/science.1102896>.

11. Shoukat R., Khan M. I. Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. *Microsystem Technologies*. 2021. Vol. 27. P. 4183–4192. URL: <https://doi.org/10.1007/s00542-021-05211-6>.
12. Georgakilas V., Perman J. A., Tucek J., Zboril R. Broad family of carbon nanoallotropes: classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures. *Chemical Reviews*. 2015. Vol. 115, No. 11. P. 4744–4822. URL: <https://doi.org/10.1021/cr500304f>.
13. Vidu R., Rahman M., Mahmoudi M., et al. Nanostructures: a platform for brain repair and augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience*. 2014. Vol. 8. URL: <https://doi.org/10.3389/fnsys.2014.00091>.
14. Maheswaran R., Shanmugavel B. P. A critical review of the role of carbon nanotubes in the progress of next-generation electronic applications. *Journal of Electronic Materials*. 2022. Vol. 51. P. 2786–2800. URL: <https://doi.org/10.1007/s11664-022-09516-8>.
15. Rathinavel S., Priyadharshini K., Panda D. A review on carbon nanotube: an overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application. *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 268. URL: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115095>.
16. Yahyazadeh A., Nanda S., Dalai A. K. Carbon nanotubes: a review of synthesis methods and applications. *Reactions*. 2024. Vol. 5, No. 3. P. 429–451. URL: <https://doi.org/10.3390/reactions5030022>.
17. Murjani B. O., Kadu P. S., Bansod M., et al. Carbon nanotubes in biomedical applications: current status, promises, and challenges. *Carbon Letters*. 2022. Vol. 32. P. 1207–1227. URL: <https://doi.org/10.1007/s42823-022-00364-4>.
18. Zheng S., Tian Y., Ouyang J., et al. Carbon nanomaterials for drug delivery and tissue engineering. *Frontiers in Chemistry*. 2022. Vol. 10. URL: <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.990362>.

19. Dubey R., Dutta D., Sarkar A., Chattopadhyay P. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *Nanoscale Advances*. 2021. Vol. 3. P. 5722–5744. URL: <https://doi.org/10.1039/d1na00293g>.
20. Li Z., Liu F., Zhu S., et al. Carbon nanotubes regulated by oxidizing functional groups as peroxidase mimics for total antioxidant capacity determination. *Biosensors and Bioelectronics: X*. 2022. Vol. 11. URL: <https://doi.org/10.1016/j.biosx.2022.100190>.
21. Gusmão R., Sofer Z., Nováček M., Pumera M. Contrasts between mild and harsh oxidation of carbon nanotubes in terms of their properties and electrochemical performance. *ChemElectroChem*. 2016. Vol. 3, No. 10. P. 1713–1719. URL: <https://doi.org/10.1002/celec.201600082>.
22. Wu K.-H., Wang D.-W., Gentle I. R. Revisiting oxygen reduction reaction on oxidized and unzipped carbon nanotubes. *Carbon*. 2015. Vol. 81. P. 295–304. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.060>.
23. Khodabakhshi S., Rashidi A., Tavakoli Z., et al. The first catalytic application of oxidized carbon nanotubes in a four-component synthesis of fused heterocycles. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2015. Vol. 147, No. 4. P. 791–795. URL: <https://doi.org/10.1007/s00706-015-1532-6>.
24. Singer G., Siedlaczek P., Sinn G., et al. Acid free oxidation and simple dispersion method of MWCNT for high-performance CFRP. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8, No. 11. URL: <https://doi.org/10.3390/nano8110912>.
25. Chattopadhyay J., Pathak T. S., Pak D. Heteroatom-doped metal-free carbon nanomaterials as Potential Electrocatalysts. *Molecules*. 2022. Vol. 27, No. 3. URL: <https://doi.org/10.3390/molecules27030670>.
26. Sementsov Yu. I., Cherniuk O. A., Zhuravskiy S. V., et al. Synthesis and catalytic properties of nitrogen-containing carbon nanotubes. *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*. 2021. Vol. 12, No. 2. P. 135–143. URL: <https://doi.org/10.15407/hftp12.02.135>.

27. Wei Q., Tong X., Zhang G., et al. Nitrogen-Doped Carbon Nanotube and Graphene Materials for Oxygen Reduction Reactions. *Catalysts*. 2015. Vol. 5, No. 3. P. 1574–1602. URL: <https://doi.org/10.3390/catal5031574>.
28. Hu C., Dai L. Doping of Carbon Materials for Metal-Free Electrocatalysis. *Advanced Materials*. 2018. Vol. 31, No. 7. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201804672>.
29. Ali S. S., Hardt J. I., Quick K. L., et al. A biologically effective fullerene (C₆₀) derivative with superoxide dismutase mimetic properties. *Free Radical Biology and Medicine*. 2004. Vol. 37, No. 8. P. 1191–1202. URL: <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2004.07.002>.
30. He W., Wamer W., Xia Q., et al. Enzyme-Like Activity of Nanomaterials. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*. 2014. Vol. 32, No. 2. P. 186–211. URL: <https://doi.org/10.1080/10590501.2014.907462>.
31. Song W., Zhao B., Wang C., et al. Functional nanomaterials with unique enzyme-like characteristics for sensing applications. *Journal of Materials Chemistry B*. 2019. Vol. 7, No. 6. P. 850–875. URL: <https://doi.org/10.1039/c8tb02878h>.
32. Gong L., Chen Y., Bai X., et al. Peroxidase-mimicking Pt nanodots supported on polymerized ionic liquid wrapped multi-walled carbon nanotubes for colorimetric detection of hydrogen peroxide and glucose. *Microchemical Journal*. 2021. Vol. 163. URL: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105872>.
33. Yesmurzayeva N., Nurakhmetova A., Tatykhanova S., et al. Catalytic Activity of Gold and Silver Nanoparticles Supported on Zinc Oxide. *Supramolecular Catalysis*. 2015. Vol. 2, No. 1. P. 1–8. URL: <https://doi.org/10.1515/supcat-2015-0001>.
34. Wang S., Yu X., Lin Z., et al. Hemoglobins Likely Function as Peroxidase in Blood Clam *Tegillarca granosa* Hemocytes. *Journal of Immunology Research*. 2017. Vol. 2017. P. 1–10. URL: <https://doi.org/10.1155/2017/7125084>.
35. Ю.І.Семенцов. Формування структури та властивостей sp²-вуглецевих наноматеріалів і функціональних композитів за їх участі / За редакцією акад. НАН України Картеля М.Т.- Київ: Інститут хімії поверхні ім.О.О.Чуйка НАН України; ТОВ «НВП Інтерсервіс», 2019. 364 с. ISBN 978-617-696-986-0.