

УДК 544.47:544.344, 544.472.3, 577.15

КАТАЛІТИЧНІ (ЕНЗИМОПОДІБНІ) ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК[◊]

© 2010 К. В. Глевацька, О. М. Бакалінська, Ю. О. Тарасенко, М. Т. Картель

Досліджено каталітичну дію багат шарових вуглецевих нанотрубок та їх окиснених форм на кінетику розкладання пероксиду водню у водних розчинах при різних значеннях рН та температури. Показано, що вихідні форми вуглецевих нанотрубок виявляють активність при досліджуваних значеннях рН; окиснення поверхні нанотрубок суттєво підвищує їх каталітичну здатність. Залежність каталітичної активності як нанотрубок, так і ензиму каталази від рН середовища має екстремальний характер, що дозволяє вважати каталітичну здатність багат шарових вуглецевих нанотрубок переважно ензимоподібною.

Ключові слова: каталіз, багат шарові вуглецеві нанотрубки, енергія активації, пероксид водню.

Вступ

Розвиток нанотехнологій відкриває нові можливості в біомедицині (селективні біосенсори, процеси біорозділення, біокаталіз, спрямований транспорт ліків, іммобілізація ферментів тощо) [1]. Серед наноматеріалів провідне місце посідають вуглецеві нанотрубки (ВНТ), які, завдяки своїм унікальним механічним, фізичним та хімічним властивостям, привертають все більшу увагу науковців [2]. Нещодавно було встановлено, що ВНТ виявляють також і каталітичні властивості [3]. Достатньо висока питома поверхня (100-500 м²/г), що сприяє адсорбції вихідних речовин та продуктів реакції, специфічна порувата структура (зовнішній діаметр трубок полягає у межах 10÷60 нм), що суттєво зменшує дифузійні обмеження багатьох реакцій, в тому числі й каталітичних, висока термічна стабільність ВНТ та їхня стійкість до агресивних середовищ відкриває можливості створення каталізаторів нового покоління [4]. При цьому ВНТ можуть бути використані в якості носіїв, або ж виявляти власні каталітичні властивості.

Було показано, що в деяких реакціях каталізатори на основі ВНТ є набагато активнішими ніж ті, що створені на базі традиційних вуглецевих матриць (активоване вугілля, графіт) [5]. Різні ВНТ можуть також безпосередньо впливати на перебіг реакцій, як то розкладання метану та фенолу [6, 7], окиснення *p*-толуїдину, аніліну [8, 9] та ін. Дослідження каталітичних властивостей ВНТ є особливо актуальним для розвитку біотехнології, оскільки ці матеріали можуть бути каталізаторами деяких ферментативних реакцій і виконувати функції ензимів [10].

Метою даної роботи є дослідження каталітичної (ензимоподібною) дії багат шарових вуглецевих нанотрубок та їх окиснених форм у модельній реакції розкладання пероксиду водню при різних значеннях *pH* та температури.

Експериментальна частина

Об'єкти дослідження

Багат шарові вуглецеві нанотрубки („Спецмаш”, Київ, Україна) були отримані шляхом осадження їх з газової фази (суміші пропілену та водню), використовуючи в якості каталізатора Mo/Fe/Al₂O₃. Зовнішній діаметр індивідуальної нанотрубки становить 55-60 нм, значення питомої площі поверхні, визначене методом термічної десорбції, сягає ~ 130 м²/г. Синтезовані багат шарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ) містять певну кількість аморфного вуглецю та складових каталізатора. Очищення вихідних зразків проводили обробкою їх розчинами HCl_{конц.} та NaF з наступним відмиванням реагентів дистильованою водою. Після обробки масовий вміст мінеральних домішок складає 0.1-2.0%.

[◊] Матеріали статті були представлені на міжнародній конференції "Современные проблемы физической химии и электрохимии растворов", Харків - 2009.

Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, 03164, м. Київ-164

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

Очищення окиснених зразків від фульвокислот проводили додатковою обробкою БШВНТ_{ок.} розчинами лугу. Для цього 2.5 г зразку витримували в розчині NaOH (C=0,25 М, V=200 мл) при струшуванні протягом 12 год., після чого промивали дистильованою водою до рН ~7. Для переведення кисневмісних груп у водневу форму зразки нанотрубок витримували в 0.1 М HCl протягом 24 год., після чого, використовуючи паперовий фільтр, проводили вакуум-фільтрацію та промивання дистильованою водою до нейтральних значень рН. Перед дослідженням зразки висушували протягом 4 годин при 105°C.

Якісну та кількісну характеристику функціональних груп на поверхні БШВНТ_{ок.} проводили їх титруванням за Бьомом [11]. До 0.05 г БШВНТ додавали 50 мл розчину 0.05 М HCl, NaHCO₃, Na₂CO₃ та NaOH та диспергували в ультразвуковій бані протягом 15 хв. Отриману суспензію струшували протягом 24 год. Для відбору проб розчину з суспензії використовували гідрофобні фільтри («MF-Millipore», MCE Membrane 0.20 μm). Кількість кисневмісних груп визначали титруванням відібраних проб 0.05 М HCl з урахуванням, що розчин NaOH нейтралізує карбоксильні, лактонні та фенольні групи; Na₂CO₃ - карбоксильні та лактонні, тоді як NaHCO₃ - лише карбоксильні. Отримані результати наведені в табл.1.

Таблиця 1. Поверхневі групи БШВНТ_{ок.}, мг-екв/г

Групи			
Карбоксильні	Лактонні	Фенольні	Сума
0.81±0.05 (≈38%)	0.31±0.05 (≈14,6%)	1.01± 0.05(≈47,4%)	2.13±0.05

Основних груп у зразках, що досліджувалися, не виявлено.

Методи дослідження

В кінетичних експериментах використовували водні розчини пероксиду водню концентрацією 10÷15% для дослідження каталітичних властивостей БШВНТ, 4÷12% для БШВНТ_{ок.} та 1÷4% для каталази (оскільки при концентрації субстрату більше 5% починається інгібування ферменту [12]); для зразків активованого вугілля – 1÷8%. Досліди проводили при значеннях рН 5.0, 6.1, 6.9, 8.1, які стабілізували фосфатним буфером, та при температурах 20, 30, 45, 50°C.

Для проведення реакції використовували стабільні суспензії БШВНТ. Для цього 0.05 г вихідних та окиснених зразків розчиняли у фосфатному буфері (об'єм розчину варіювали залежно від концентрації H₂O₂ у реакційній суміші) та диспергували в ультразвуковій бані при вибраній її потужності 40 кГц протягом 15 хв. Суспензії є стійкими щодо коагуляції протягом 30 наступних хвилин експерименту. Після диспергування до суспензії додавали пероксид водню, щоб сумарний об'єм реакційної суміші складав 25 мл.

У випадку БШВНТ та їх окиснених форм процес розкладання H₂O₂ досліджували, використовуючи мікровольтметричний метод [13]. Досліди проводили в герметичній термостатованій комірці з перемішуванням, приєднаної до мікробюретки (похибка вимірювання 0.01 мл), за допомогою якої вимірювали мікрооб'єми кисню, що виділяється протягом реакції. При дослідженні активності каталази використовували стандартний метод визначення концентрації H₂O₂ – титриметрію [14].

Оцінку каталітичної активності проводили за допомогою визначення кінетичних характеристик (константи швидкості, енергії активації, константи Міхаеліса) цієї реакції [15]. Для співставлення значень констант швидкості реакції для всіх об'єктів було обрано оптимальну наважку та оптимальний інтервал концентрацій H₂O₂, при яких швидкість реакції лінійно залежить від концентрації субстрату. Для визначення константи швидкості реакції вимірювали швидкість розкладання пероксиду водню при різних концентраціях субстрату (маса каталізатору та рН залишалися сталими). Результати обробки даних кінетики та визначення констант швидкості наведені на рис. 1.

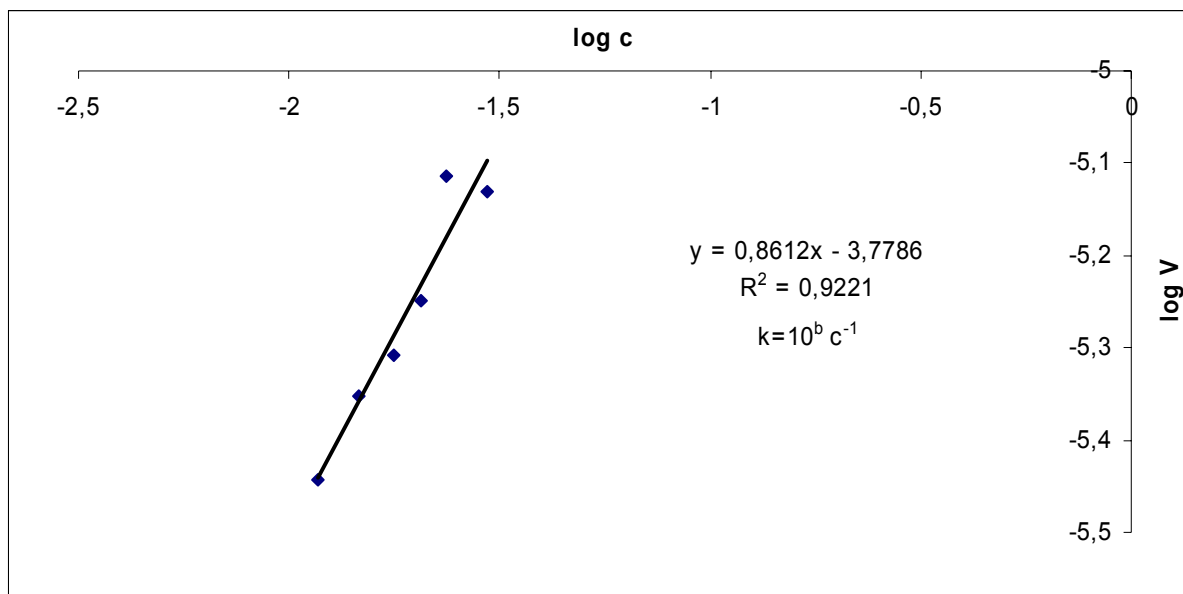


Рис. 1. Обробка результатів кінетичних експериментів.

При розрахунку константи швидкості реакції для ВНТ та активованого вугілля швидкість реакції відносили до маси вуглецевого матеріалу (ВНТ – 0,05 г, КАУ та КАУ_{ок} – 0,1 г), а для катализи – на грам білка, що міститься в 1 мл катализи (0,175 мг/мл), оскільки саме цей об'єм використовували для аналізу.

Для визначення константи Міхаеліса знаходили початкову швидкість реакції при різних концентраціях субстрату. Всі інші умови дослідження (температура, рН та йонний склад середовища тощо) залишалися постійними. Отримані результати використовували для побудови графіку залежності початкової швидкості реакції від концентрації субстрату в координатах Міхаеліса (V_0 від $[C]$), або в обернених координатах (за методом Лайнуівера-Берка) ($\frac{1}{V_0} = \frac{K_m}{V_{\max}} \cdot \frac{1}{[C]} + \frac{1}{V_{\max}}$). З графіку залежності $1/V_0 - 1/[C]$ шляхом екстраполяції прямої до перетину з віссю абсцис були розраховані величини K_m і V_{\max} .

Енергію активації реакції розкладання H_2O_2 на обраних об'єктах визначали в тих інтервалах температур, де константи швидкості зростають. Для катализи цей інтервал становив 20-35°C, для БШВНТ 20-45°C, а для КАУ та КАУ_о – 30-40°C.

Отримані результати

Кінетика розкладання пероксиду водню на ВНТ

На рис. 2, як приклад, наведена кінетика розкладання 10%-ного розчину пероксиду водню у присутності досліджуваних зразків БШВНТ при $pH=6,1$. З рисунку видно, що за здатністю розкладати пероксид водню в таких умовах окиснені зразки БШВНТ перевищують вихідні матеріали. Це є дещо неочікуваний результат, оскільки для інших вуглецевих матеріалів, що були досліджені нами раніше [16], спостерігається саме протилежна залежність.

Проте, отримані результати можна пояснити декількома причинами. По-перше, при окисненні ВНТ збільшується дефектність їх поверхні, «відкриваються» так звані «шапки» нанотрубок, внаслідок чого загальна поверхня та кількість активних центрів на ній зростає, що й підвищує каталітичну активність. По-друге, при окисненні значно скорочується довжина нанотрубок [17], що теж призводить до збільшення питомої поверхні ВНТ [7].

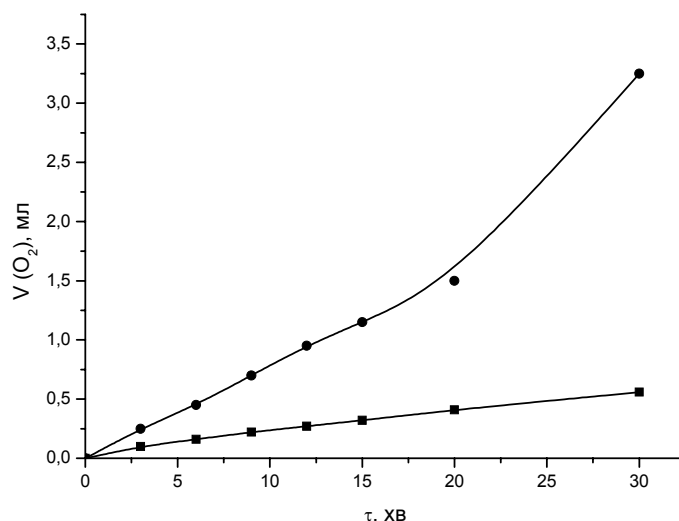


Рис. 2. Кінетика розкладання H₂O₂ ($V_{H_2O_2} = 25$ мл; $C_{H_2O_2} = 10\%$; $pH_{H_2O_2} = 6.1$, 20°C): (■) – БШВНТ; (●) – БШВНТ_{ок.};

Крім того, наявність на поверхні вуглецевого матеріалу кисневмісних груп суттєво підвищує його гідрофільність та змочуваність реакційним розчином [18].

Залежність каталітичної активності БШВНТ від pH середовища

Як зазначалося, БШВНТ_{ок.} виявляють вищу, в порівнянні з неокисненими БШВНТ, каталітичну активність. Значення констант швидкості модельної реакції при використанні окиснених форм БШВНТ у багатьох випадках приблизно на порядок (а для деяких зразків навіть в 25 разів) вищі, ніж для вихідних форм.

Каталітична здатність вихідних БШВНТ (рис.3) незначно залежить від зміни pH. Лише при pH 6.9 їх активність спадає, проте при подальшому збільшенні pH знову зростає. На відміну від вихідних зразків, активність окиснених форм БШВНТ більш суттєво залежить від pH: при зміні pH середовища від слабкокислого (pH 5.0) до нейтрального активність БШВНТ_{ок.} поступово зростає, а при pH=6.9 проходить через максимум. Це можна пояснити зміною стану COO⁻-груп окиснених трубок при різних pH. В слабкокислому середовищі ці групи протоновані (недисоційовані) і, як наслідок, неактивні. При збільшенні pH середовища карбоксильні групи переходять в іонну (сольову) форму, що, на нашу думку, й сприяє підвищенню їхньої каталітичної дії. Оскільки місткість карбоксильних груп на поверхні окисненого зразка сягає майже 40%, то саме це і відіграє важливу роль у перебігу реакції каталітичного розкладання H₂O₂.

Залежність каталітичної активності БШВНТ від температури

Серед чинників, які впливають на швидкість реакцій, температура є одним із найдієвіших. За емпіричним правилом Вант-Гоффа підвищення температури на 10° зумовлює збільшення швидкості хімічної реакції в 2-4 рази [19]. Дані щодо залежності каталітичної активності досліджених зразків БШВНТ від температури наведені в табл. 2. Видно, що для вихідної форми БШВНТ правило Вант-Гоффа справджується в інтервалі температур 20÷45°C.

Для окиснених форм БШВНТ залежність каталітичної активності від температури для різних інтервалів неоднакова і менш суттєва. При підвищенні температури з 20 до 30°C каталітична активність зростає лише на 30%, але в інтервалі від 30 до 45°C – вже вдвічі.

З використанням рівняння Арреніуса була визначена енергія активації. Для обраних об'єктів вона становить 146 та 41 кДж/моль (БШВНТ та БШВНТ_{ок.} відповідно). Отримані дані свідчать, що перебіг каталітичної реакції на поверхні окиснених зразків трубок відбувається значно легше, ніж на вихідних БШВНТ, вірогідно саме через зміну хімії поверхні цих матеріалів.

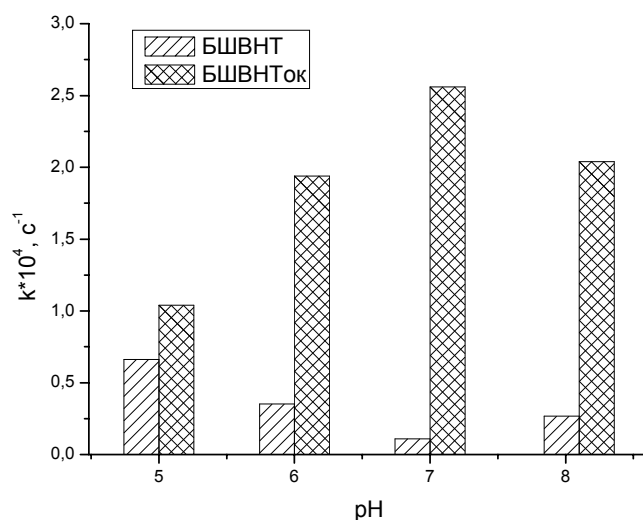


Рис. 3. Залежність констант швидкості реакції розкладання H_2O_2 від рН середовища для вихідних та окиснених БШВНТ ($V_{H_2O_2} = 25$ мл; $20^\circ C$).

Таблиця 2. Константи швидкості модельної реакції ($k \times 10^4, s^{-1}$) для вихідних та окиснених БШВНТ

Матеріал	Температура, $^\circ C$		
	20	30	45
БШВНТ	0.35	1.25	5.16
БШВНТ _{ок.}	2.86	3.97	6.11

Обговорення результатів

Розраховані константи швидкості розкладання H_2O_2 на БШВНТ (рис.3) свідчать, що вихідний матеріал є малоактивним в даній модельній реакції. Порівнюючи отримані значення констант швидкості для вуглецевих нанотрубок із такими, що притаманні активованому вугіллю КАУ (один з традиційних каталізаторів розкладання пероксидних сполук), можна зробити висновок, що активоване вугілля в деяких випадках є на 2 порядки активнішим за ВНТ (рис. 4).

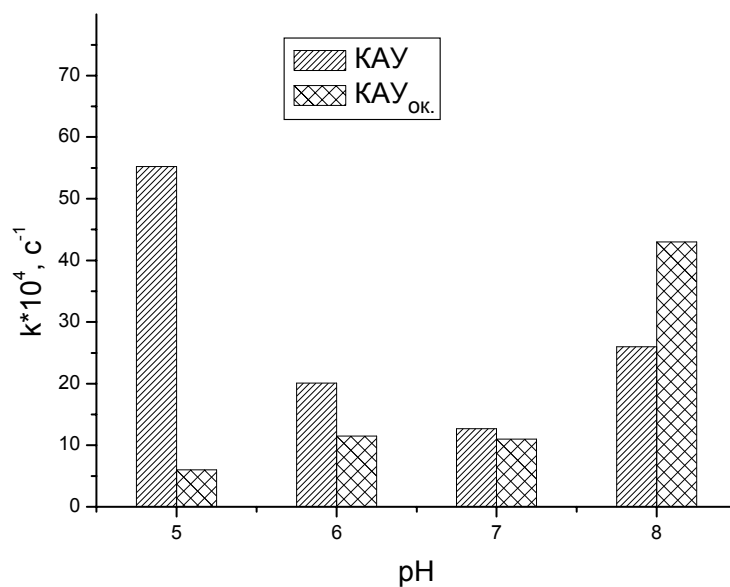


Рис. 4. Залежність констант швидкості реакції розкладання H_2O_2 від рН середовища для вихідного та окисненого активованого вугілля ($V_{H_2O_2} = 50$ мл; $20^\circ C$).

Проте, на відміну від активованого вугілля, ВНТ виявляють більш чітку залежність активності від рН середовища, особливо у випадку окиснених БШВНТ. Ми порівняли залежність каталітичної здатності окиснених ВНТ із каталазою (фермент, що розкладає пероксидні сполуки в організмі людини), активність якої оцінювали шляхом розрахунку констант Міхаеліса з кінетичних характеристик реакції. Необхідно відмітити, що оптимальні значення рН щодо їхньої активності знаходяться в одному інтервалі, а саме 6.9-7.0 (рис.5), тоді як для вугілля ці інтервали лежать в інших межах: 4.8-5.0 - активованого, окисненого КАУ – 7.8-8.0. Тобто, в даному випадку можна вважати, що ВНТ дійсно виявляють саме ензимоподібні властивості [20].

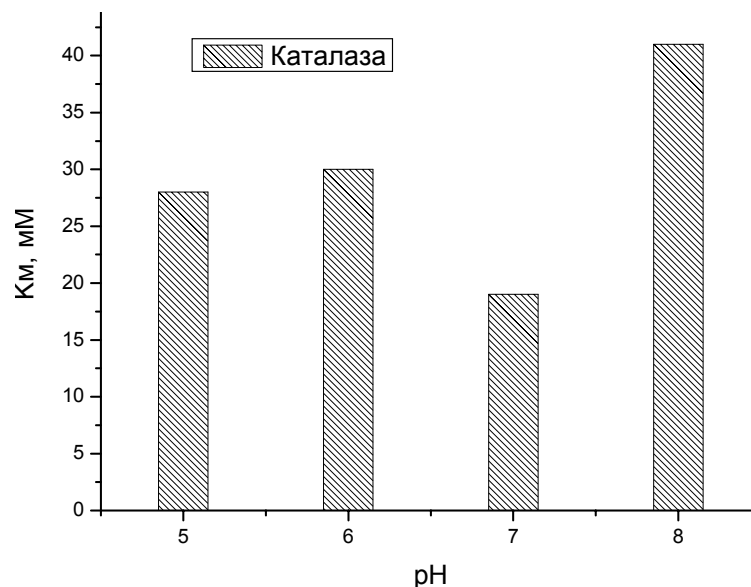


Рис. 5. Залежність констант Міхаеліса від рН середовища для каталази ($V_{H_2O_2} = 50$ мл; $20^\circ C$).

В табл. 3 наведені значення константи швидкості модельної реакції для активованого вугілля та каталази при різних температурах. З таблиці видно, що при підвищених температурах, а саме $40-50^\circ C$, каталітична здатність ферменту зменшується більш ніж на два порядки, що звичайно пов'язується з денатурацією білкової складової ензиму. Активність вугілля і його окисненої форми слабо залежить від температури. При зростанні температури із 20 до $30^\circ C$ вона спадає, але при подальшому збільшенні температури поступово зростає. При $45-50^\circ C$ КАУ та КАУ_{ок.} мають найнижчу активність. Каталітична здатність ВНТ зростає із збільшенням температури (табл.2), а при $45^\circ C$ БШВНТ не інактивуються, як фермент чи активоване вугілля.

Таблиця 3. Константи швидкості реакції ($k \times 10^3, c^{-1}$) для вихідного та окисненого активованого вугілля

Каталізатор	Температура, $^\circ C$					
	20	30	35	40	45	50
КАУ	2.60	2.20	2.50	3.40	0.40	0.30
КАУ _{ок.}	4.30	1.60	1.85	3.30	0.60	0.85

З отриманих констант швидкості (табл.3) було розраховано енергію активації (E_a) реакції розкладання пероксиду водню для активованого вугілля та ферменту. Для каталази E_a в інтервалі температур від 20 до $35^\circ C$ становить 45.7 кДж/моль. Для активованого вугілля в інтервалі температур від 30 до $40^\circ C$ E_a становить 36.0 та 57.0 кДж/моль для КАУ та КАУ_{ок.} відповідно, в той час як E_a для БШВНТ_{ок.} становить 41 кДж/моль, що є близьким до значення енергії активації для самого ферменту. Ці результати свідчать, що окиснена форма БШВНТ може бути використана в якості гетерогенного каталізатора в даній реакції.

Висновки

В роботі досліджена та проаналізована каталітична дія вуглецевих нанотрубок та їх окиснених форм у модельній реакції розкладання пероксиду водню. Каталітична здатність як вихідних, так і окиснених вуглецевих нанотрубок залежить від рН та температури. Встановлено, що окиснення поверхні БШВНТ впливає на їхню каталітичну активність. Показано, що активність окисненої форми БШВНТ вища, ніж у вихідних БШВНТ, та зростає зі збільшенням рН та температури. Доведено, що залежність каталітичної активності окисненої форми БШВНТ від рН середовища та температури має екстремальний характер, властивий енімам, що відкриває можливості створення біокаталізаторів нового покоління на основі наноматеріалів.

Список використаної літератури

1. One dimensional nanostructured materials / S.V. N.T. Kuchibhatla, A.S. Karakoti, D. Bera [etc.] // *Progress in Material Science*. – 2007. – Vol. 52. – P. 699-913.
2. Dai H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges / H. Dai // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 500 (1-3). – P. 218-241.
3. Terrones M. Science and technology of the twenty-first century: synthesis, properties and application of carbon nanotubes / Mauricio Terrones // *Annual Review of Materials Research*. – 2003. – Vol. 33. – P. 419-501.
4. Heterogeneous hydroxylation catalyzed by multi-walled carbon nanotubes at low temperature / Z.H. Kang, E.B. Wang, B.D. Mao [etc.] // *Applied Catalysis. A*. – 2006. – Vol. 299. – P. 212-217.
5. Serp P. Carbon nanotubes and nanofibres in catalysis / Ph. Serp, M. Corrias, P. Kalck // *Applied Catalysis. A*. – 2003. – Vol. 253. – P. 337-358.
6. Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon / Nazim Muradov // *Catalysis Communications*. – 2002. – Vol.2. – P.89-94.
7. 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.
8. 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.
9. Conversion of aniline to azobenzene at functionalized carbon nanotubes: a possible case of a nanodimensional reaction / M. Croston, J. Langston, G. Takacs [etc.] // *International Journal of Nanoscience*. – 2002. – Vol. 1. – P. 285-293.
10. Biomedical application of functionalized carbon nanotubes / A. Bianco, K. Kostarelos, C. D. Partidos [etc.] // *Chem. Commun*. – 2005. – P.571-577.
11. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment / H.P. Boehm // *Carbon*. – 2002. – Vol. 40. – P. 145-149.
12. Биотехнология / [Березин И.В., Клесов А.А., Швядас А.К. и др]. – М.: Высшая школа, 1987. – 143с.
13. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа / Ю.С. Ляликов. – [5-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Химия, 1973. – 536с.
14. Бабко А.К. Количественный анализ/ Бабко А.К., Пятницкий И.В. – М.: Высшая школа, 1968. – 496с.
15. Яцимирський В.К. Фізична хімія: підруч. [для студ. вищ. навч. закл.] / Віталій Костянтинівич Яцимирський. – К.; Ірпінь: ВТ „Перун”, 2007. – 512 с.
16. Глевацька К.В. Дослідження, опис та порівняння каталазної активності вуглецевих сорбентів типу СКН та КАУ / К.В. Глевацька, О.М. Бакалінська, М.Т. Картель // Наукові записки НАУКМА. Хімічні науки і технології. – 2008. – Т.79. – С. 19-23.
17. Wang X.X. Preparation of short and water-dispersible carbon nanotubes by solid-state cutting / X.X. Wang, J.N. Wang // *Carbon*. – 2008. – Vol.46. – P. 117-125
18. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo [etc.] // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 3124-3131.

19. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії: підручник [для студ. вищ. навч. закл.] / Віктор Теофілович Яворський. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2008. – 348с.
20. Химическая энзимология: Учебник / Варфоломеев С.Д. – М.: Издательский центр "Академия", 2005.- 480 с.

Поступила в редакцию 22 марта 2010 г.

Е. В. Глевацкая, О. Н. Бакалинская, Ю. А. Тарасенко, Н. Т. Картель. Каталитические (энзимоподобные) свойства многослойных углеродных нанотрубок.

Исследовано каталитическое действие многослойных углеродных нанотрубок и их окисленных форм на кинетику разложения пероксида водорода в водных растворах при разных значениях pH и температуры. Показано, что исходные формы углеродных нанотрубок проявляют активность при исследованных значениях pH; окисление поверхности нанотрубок существенно повышает их каталитическую способность. Зависимость каталитической активности как нанотрубок, так и фермента каталазы от pH среды носит экстремальный характер, что позволяет считать каталитическую способность многослойных нанотрубок энзимоподобной.

Ключевые слова: катализ, многослойные углеродные нанотрубки, энергия активации, пероксид водорода.

K. V. Glevatska, O. M. Bakalinska, Yu. O. Tarasenko, M. T. Kartel. Catalytic (enzyme-like) properties of multilayer carbon nanotubes.

Catalytic activity of multilayer carbon nanotubes and their oxidized forms were investigated for the kinetics of hydrogen peroxide decomposition in aqueous solutions at different values of pH and temperatures. It is shown, that initial carbon nanotubes show activity at the investigated pH values; oxidation of nanotubes surface essentially increases their catalytic ability. The dependence of catalytic activity on pH for both nanotubes and enzyme catalase has extreme character that allows to consider the catalytic ability of multilayer nanotubes like enzyme.

Key words: catalysis, multilayer carbon nanotubes, activation energy, hydrogen peroxide.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).