



**Uniwersytet Jagielloński**  
**Wydział Chemii**

**AUTOREFERAT**

**„Reaktywne formy tlenu w układach heterogenicznych – oddziaływanie  
 $\text{H}_2\text{O}_2$  z powierzchnią amorficznych tlenków metali przejściowych  
grup IV i V”**

**mgr Kamila Sobańska**

Promotor: prof. dr hab. Zbigniew Sojka  
Promotor pomocniczy: dr hab. Piotr Pietrzyk

Kraków, 2017

## 1. Wprowadzenie

Przewodnym tematem pracy było oddziaływanie nadtlenu wodoru z amorficznymi tlenkami metali przejściowych o konfiguracji kationu  $d^0$ . Do badań zostały wykorzystane amorficzne tlenki metali grupy IV i V na ich najwyższych stopniach utlenienia:  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Nb_2O_5$  oraz  $Ta_2O_5$ . Żele zostały dobrane w taki sposób, aby charakteryzowały się stosunkowo dużą powierzchnią właściwą, różniły się kwasowością powierzchni, nie posiadały właściwości redoksowych oraz były stabilne pod wpływem oddziaływania z nadtlenkiem wodoru. Pozostałe tlenki grup IV i V,  $TiO_2$  oraz  $V_2O_5$ , okazały się niestabilne i w wyniku kontaktu ze stężonymi wodnymi roztworami  $H_2O_2$  ulegały stopniowemu rozpuszczeniu. Zastosowanie takich materiałów ( $d^0$ ) eliminuje mechanizm typu Fentona w tworzeniu reaktywnych form tlenu, a przez to pozwala na zbadanie roli procesów elektroprytnych (równoczesnego transferu elektronów i protonów) zachodzących na granicy hydroksylowanej powierzchni tlenkowej i wodnego roztworu  $H_2O_2$ . Rozkład nadtlenu wodoru na materiałach amorficznych niewykazujących zdolności do aktywowania  $H_2O_2$  na drodze procesów redoksowych jest procesem dotąd niewyjaśnionym. Dlatego w celu ustalenia mechanizmu tej reakcji oraz identyfikacji jej produktów na powierzchni oraz w fazie ciekłej konieczne jest zastosowanie szerokiej gamy komplementarnych metod spektroskopowych uzupełnionych pomiarami pozwalającymi na identyfikację struktury badanych tlenków (XRD, pomiary mikroskopowe). Taki całościowy obraz pozwala na ustalenie procesów zachodzących w wyniku oddziaływania  $H_2O_2$  z powierzchniami amorficznych tlenków metali przejściowych.

Celem pracy było ustalenie mechanizmu tworzenia reaktywnych form tlenu na powierzchniach amorficznych tlenków metali przejściowych ( $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $ZrO_2$  i  $HfO_2$ ) w wyniku oddziaływania z wodnymi roztworami nadtlenu wodoru.

## 2. Metody badawcze

Badane żele wstępnie scharakteryzowano celem potwierdzenia ich amorficzności oraz określenia wielkości aglomeratów. Posłużyły do tego proszkowa dyfrakcja rentgenowska oraz pomiary mikroskopowe (SEM, TEM/STEM/EDX/SAED). Za pomocą pomiarów termogravimetrycznych zbadano stabilność termiczną powierzchniowych ugrupowań tlenowych powstających w wyniku reakcji z  $H_2O_2$  oraz stopień uwodnienia i ilość powierzchniowych grup OH. W badaniach właściwości kwasowo-zasadowych żeli tlenkowych wykorzystano pomiary potencjału  $\zeta$  metodą dynamicznego rozpraszania światła. Uzyskane

wyniki posłużyły do wyznaczenia wartości punktów izoelektrycznych w funkcji stężenia nadtlenu wodoru. Ze względu na różną naturę tworzonych reaktywnych form tlenu do ich identyfikacji zastosowano spektroskopie XPS, EPR oraz Ramana. Formy paramagnetyczne wykrywano zarówno na powierzchni badanych tlenków jak i w fazie ciekłej metodą pułapkowania spinowego. Addukty ponadtlenkowe zbadano ponadto metodą spektroskopii korelacyjnej podpoziomów nadsubtelnych (HYSCORE). W celu potwierdzenia aktywności typu peroksydazy bądź katalazy przeprowadzono pomiary kinetyczne reakcji z o-fenyleندیامینą za pomocą spektroskopii UV–vis oraz pomiary stężenia rozpuszczonego tlenu molekularnego z wykorzystaniem sondy fotoluminescencyjnej.

### **3. Najważniejsze wyniki badań**

#### ***3.1 Identyfikacja i warunki tworzenia reaktywnych form tlenu***

Pomiary XRD wykazały amorficzny charakter tlenków, a głębszy wgląd w ich strukturę uzyskano na podstawie mikroskopii i dyfrakcji elektronowej. Analiza składu chemicznego potwierdziła homogeniczność badanych tlenków w skali mikrometrycznej. Na podstawie obrazowania TEM proszków  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$ ,  $Nb_2O_5$  i  $Ta_2O_5$  wyznaczono średnią wielkość ziaren równą ok. 20 nm. Tlenki te tworzą aglomeraty wielkości rzędu 100 nm – 1  $\mu$ m, o różnym stopniu zagęszczenia i uporządkowania (odstępstwa od krystaliczności). W przypadku tlenku  $HfO_2$ , na podstawie zebranych dyfraktogramów elektronowych, lokalnie stwierdzono obecność bardzo drobnych, silnie zaglomerowanych domen krystalicznych, o różnej orientacji krystalograficznej. Analogiczną charakterystykę przeprowadzono dla próbek cyrkonowych kalcynowanych w rosnących temperaturach (473 K, 673 K, 873 K) w celu określenia wpływu ich zmieniającego się stopnia krystaliczności oraz składu fazowego (udział formy tetragonalnej i jednoskośnej) na reakcję z  $H_2O_2$ .

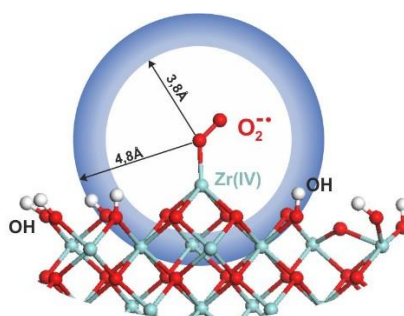
Pomiary termogravimetryczne wykazały, iż badane żele różnią się stopniem uwodnienia i ilością powierzchniowych grup OH. W przypadku  $ZrO_2$  i  $Nb_2O_5$  jest znacznie więcej grup hydroksylowych niż dla pozostałych tlenków. Tlenek  $HfO_2$  wykazuje istnienie stosunkowo dobrze wykształconych domen nanokrystalicznych otoczonych amorficzną matrycą, zgodnie z obserwacjami mikroskopowymi.

Za pomocą pomiarów potencjału  $\zeta$  metodą dynamicznego rozpraszania światła wyznaczono wartości punktów izoelektrycznych badanych żeli tlenkowych. W tym celu wyznaczono zależności potencjału  $\zeta$  od pH mieszaniny reakcyjnej. Uzyskane wartości PZC

świadczą o kwasowym charakterze powierzchni badanych tlenków zmieniającym się w szeregu  $Ta_2O_5 > Nb_2O_5 > ZrO_2 > HfO_2$ . Ponieważ właściwości powierzchni zmieniają się pod wpływem oddziaływania ze składnikami roztworów, dlatego dodatkowo zbadano wpływ stężenia nadtlenu wodoru na położenie punktu izoelektrycznego. Pomiarzy te pokazały, że dla badanych tlenków grupy IV wpływ ten jest wyjątkowo silny i objawia się przesunięciem wartości PZC o ponad 2 jednostki. Przesunięcie PZC dla tlenków grupy V było znacznie słabsze (rzędu 0,25 jednostki). Wynik ten wytłumaczono akumulacją anionowych form powstających w wyniku równowag protycznych pomiędzy cząsteczkami  $H_2O_2$ ,  $H_2O$  i powierzchniowymi grupami hydroksylowymi.

Ze względu na różny charakter i strukturę elektronową tworzonych reaktywnych form tlenu do potwierdzenia ich generacji zastosowano spektroskopie XPS, EPR oraz Ramana. Akumulacja tlenowych grup na powierzchni żeli ujawniona została za pomocą pomiarów XPS. Grupy nadtlenkowe zostały zidentyfikowane za pomocą spektroskopii ramanowskiej, natomiast rodniki hydroksylowe i ponadtlenkowe wykrywano za pomocą spektroskopii EPR.

Pomiary EPR pozwoliły na potwierdzenie tworzenia powierzchniowych anionorodników  $O_2^{\cdot-}$ , natomiast zastosowanie pułapkowania spinowego z wykorzystaniem DMPO posłużyło do identyfikacji rodników  $\cdot OH$  w fazie ciekłej. Pułapkowanie spinowe wykonane dla zawiesin fazy stałej wykazały, iż w przypadku  $ZrO_2$  i  $HfO_2$  anionorodniki  $O_2^{\cdot-}$  są silnie wiązane przez powierzchnię i nie są zdolne do wiązania z pułapką spinową. Dla  $Nb_2O_5$  i  $Ta_2O_5$  obserwowane typowe widmo adduktu DMPO-OOH świadczy o zdolności rodników  $O_2^{\cdot-}$  do dysocjacji z powierzchni i przejścia do roztworu.



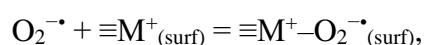
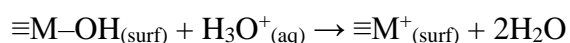
**Rysunek 1.** Model najbliższego otoczenia anionorodnika ponadtlenkowego na powierzchni amorficznego  $ZrO_2$ . Model wygenerowano za pomocą programu Materials Studio (Biovia).

Strzałkami oznaczono najmniejszą i największą odległość pomiędzy  $O_2^{\cdot-}$ , a protonem obliczoną na podstawie pomiarów HYSORE.

Dalszy wgląd w naturę i otoczenie rodników ponadtlenkowych na powierzchni żeli umożliwiły pomiary HYSCORE, które przeprowadzono na przykładzie nośnika cyrkonowego. Umożliwiły one pomiar oddziaływania nadsubtelnego z otaczającymi protonami grup hydroksylowych. Na tej podstawie zaproponowano geometryczny model najbliższego otoczenia rodnika  $O_2^{\cdot-}$  związanego z centrum Zr(IV) i neutralizowanego (stabilizowanego) poprzez oddziaływania wodorowe z grupami OH (**Rysunek 1**).

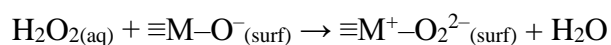
Badania pod kątem wpływu stopnia krystaliczności wykazały, że znacznie bardziej aktywne w procesie rozkładu  $H_2O_2$  są amorficzne formy badanych materiałów. Formy krystaliczne wykazywały natomiast znikomą aktywność. Jest to związane z dwoma efektami. Pierwszy z nich wynika z wielkości powierzchni właściwej, która jest większa w przypadku amorficznego tlenku, natomiast drugi z ilości powierzchniowych grup hydroksylowych. W przypadku powierzchni amorficznych jest ich znacznie więcej niż dla powierzchni krystalicznych.

Ustalono, że w reakcji rozkładu nadtlenu wodoru na badanych żelach kluczową rolę pełni środowisko reakcji. Dobierając w odpowiedni sposób wartość pH możliwa jest kontrola specjacji tworzonych produktów rozkładu  $H_2O_2$ . Największe ilości reaktywnych form tlenu takich jak anionorodniki ponadtlenkowe oraz rodniki wodorotlenowe są tworzone w środowisku kwaśnym przy pH tuż poniżej wartości PZC odpowiadającej danemu tlenkowi. Efektywność ich tworzenia zależy od natury tlenku. W przypadku  $ZrO_2$  i  $HfO_2$  anionorodniki  $O_2^{\cdot-}$  są silnie wychwytywane przez powierzchnię, co jest związane z ich właściwościami jonosorpcyjnymi:



zaś dla tlenków  $Nb_2O_5$  i  $Ta_2O_5$  wykazano, iż, ze względu na słabsze zdolności do kompleksowania  $H_2O_2$ , anionorodniki ponadtlenkowe w łatwy sposób mogą przechodzić do roztworu. Dla wszystkich badanych tlenków obserwowane jest tworzenie rodników  $\cdot OH$  jedynie w roztworze, co zostało wykazane za pomocą pułapkowania spinowego. Oznacza to różne powinowactwo jonowych i obojętnych reaktywnych form tlenu do fazy ciekłej i stałej zawiesiny reakcyjnej. Stopień podziału zależy od natury powierzchni i odpowiedzi jej potencjału na proces kompleksowania. Dla tlenków Zr i Hf stwierdzono silne wiązanie  $O_2^{\cdot-}$  z centrami powierzchniowymi, a dla żeli Nb i Ta charakterystyczna była stosunkowo łatwa elucja  $O_2^{\cdot-}$  do roztworu.

Ze wzrostem wartości pH roztworu (powyżej punktu izoelektrycznego) drastycznie maleje ilość generowanych rodników  $O_2^{\cdot-}$  i  $\cdot OH$ , natomiast rośnie stężenie tworzonych powierzchniowych grup  $O_2^{2-}$ :



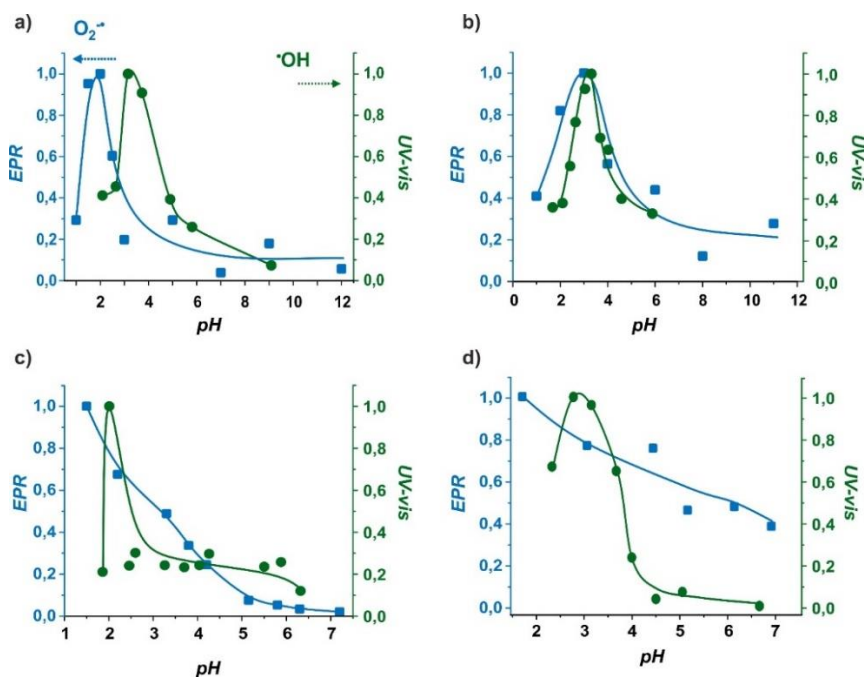
Zasadniczą rolę w tym procesie odgrywa silnie naładowana powierzchnia tlenków. Ze względu na oddziaływanie elektrostatyczne, aniony  $O_2^{2-}$  mogą być wychwytywane na powierzchni oraz zastępować powierzchniowe anionorodniki  $O_2^{\cdot-}$  oraz grupy hydroksylowe.

Silna zależność tworzenia produktów rozkładu  $H_2O_2$  od pH wskazuje na elektroprotyczny mechanizm tej reakcji zachodzącej na powierzchniach badanych materiałów. Kluczową rolę w tym procesie pełni następująca równowaga chemiczna:



Równowaga postulowanej reakcji elektroprotycznej może być przesunięta na drodze silnej koordynacji jednego z produktów (jak to wykazano dla anionorodnika  $O_2^{\cdot-}$ ) przez amorficzny tlenek o bardzo dużej powierzchni właściwej, przy odpowiednio dobranym pH w stosunku do wartości punktu izoelektrycznego tlenku (nieznacznie poniżej wartości PZC). W reakcji tej powierzchnia tlenku pełni ważną dla tego mechanizmu rolę gąbki jonowej.

Mechanizm elektroprotyczny zakłada równoczesne tworzenie rodników hydroksylowych i ponadtlenkowych. W dotychczasowej literaturze opisano homolityczny mechanizm rozpadu cząsteczki  $H_2O_2$  na powierzchni krystalicznego  $ZrO_2$ , w wyniku którego rodniki  $O_2^{\cdot-}$  pojawiały się jako produkty następcze w stosunku do rodników  $\cdot OH$ . Równoczesność tworzenia obu form rodnikowych potwierdzono metodami EPR i UV-vis dla tlenków o najbardziej amorficznym charakterze, tj. cyrkonowych i niobowych (**Rysunek 2 a, b**). W przypadku tlenków hafnu i tantalu obserwowany rozkład był wypadkową procesów elektroprotycznych i homolitycznych, przy czym tlenki te charakteryzowały się wyraźnie mniejszą efektywnością w procesie tworzenia ROS w obrębie danej grupy układu okresowego. Ustalono, że w zakresie pH poniżej wartości PZC dominuje mechanizm homolityczny, o czym świadczą przeciwstawne trendy krzywych opisujących zmiany stężenia reaktywnych form tlenu (**Rysunek 2 c, d**). Powyżej PZC tworzenie  $O_2^{\cdot-}$  i  $\cdot OH$  zachodzi jednocześnie, co sugeruje mechanizm elektroprotyczny.



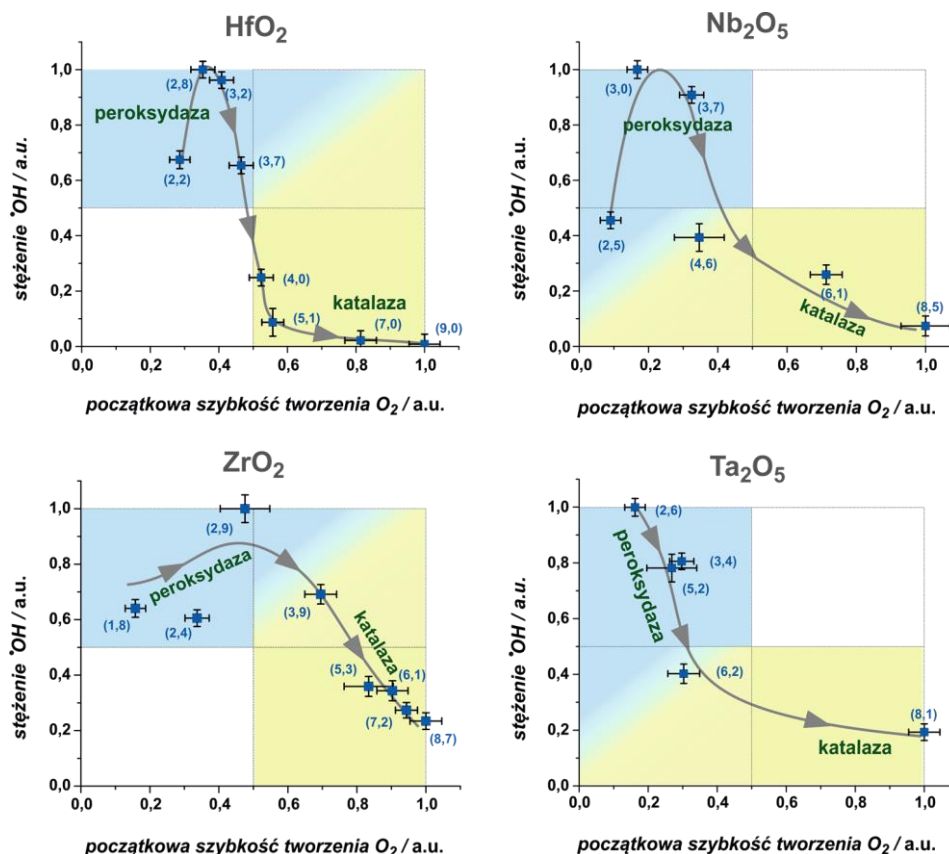
**Rysunek 2.** Zmiany ilości rodników  $O_2^{\cdot-}$  i  $\cdot OH$  tworzonych w reakcji  $H_2O_2$  z amorficznymi tlenkami a) niobu, b) cyrkonu, c) tantalu i d) hafnu w funkcji pH roztworu  $H_2O_2$ .

Badania kinetyki rozkładu  $H_2O_2$  przeprowadzone za pomocą spektroskopii Ramana wskazują, że badana reakcja przebiega zgodnie z reakcją pierwszego rzędu. Wyznaczono wartości stałych szybkości reakcji i parametry aktywacji. Uzyskane wyniki potwierdziły znaczną aktywność żeluz  $ZrO_2$ ,  $HfO_2$  i  $Nb_2O_5$ . Natomiast tlenek tantalu nie wykazywał istotnej aktywności w badanej reakcji. Pomiaru kinetyczne dla próbek cyrkonowych o zwiększającym się stopniu krystaliczności wykazały wyraźny spadek aktywności, który powiązano ze zmniejszeniem się zdolności  $ZrO_2$  do działania jako gąbka jonowa. Wyniki te potwierdziły wcześniejsze ustalenia dotyczące roli powierzchni (wielkość, pokrycie grupami hydroksylowymi) uzyskane na podstawie pomiarów spektroskopowych i TG żeluz cyrkonowego.

### 3.2 Aktywność typu peroksydazy i katalazy

Dzięki pomiarowi produktów utlenienia o-fenylendiaminy rodnikami  $\cdot OH$  za pomocą spektroskopii UV–vis oraz pomiarów wydzielonego ditlenu z użyciem luminescencyjnej sondy tlenowej ustalono ilościowo wpływ pH na tworzenie  $\cdot OH$  i  $O_2$ . Powstawanie rodników hydroksylowych świadczy o aktywności typu peroksydazy, natomiast wydzielanie molekularnego tlenu bez pojawienia się ROS jest objawem aktywności analogicznej do katalazy. Uzyskane wyniki zależności stężenia  $\cdot OH$  i szybkości tworzenia ditlenu w funkcji pH

pozwołyły na skonstruowanie diagramów transformacji reaktywności typu peroksydazy w aktywność typu katalazy. Na tej podstawie zaproponowano, że za pomocą pH można w sposób ciągły sterować rodzajem produktów rozkładu  $H_2O_2$ , a także aktywnością katalityczną układu (Rysunek 3).



**Rysunek 3.** Zależność pomiędzy stężeniem rodników  $^{\bullet}OH$  a początkową szybkością tworzenia  $O_2$ . W nawiasach umieszczono wartości pH odpowiadające punktom pomiarowym.

Zmiana aktywności z typowej dla peroksydazy do aktywności typu katalazy indukowana jest wzrostem pH w zakresie od ok. 2 do 9. Dla wszystkich tlenków w środowisku kwaśnym obserwowane jest tworzenie anionorodników ponadtlenkowych i rodników wodorotlenowych, natomiast rozkład do tlenu i wody jest bardzo wolny. Przy niskim pH powierzchnia amorficznego żelu pełni rolę gąbki jonowej stabilizującej anionorodniki ponadtlenkowe. Wraz ze wzrostem wartości pH drastycznie maleje ilość generowanych reaktywnych form tlenu, a rozkład  $H_2O_2$  prowadzi głównie do tworzenia  $O_2$ . Wskazuje to na fakt, iż zdolność amorficznych tlenków do tworzenia ROS jest ograniczona, w zależności od rodzaju tlenku, do  $pH < 4$  (w przypadku  $Ta_2O_5$   $pH < 6$ ). W wyższych pH preferowany jest rozkład analogiczny do katalazy. W związku z tym do zastosowań katalitycznych, gdzie kluczową rolę pełnią



reaktywne formy tlenu (zwłaszcza rodniki wodorotlenowe), należy dobrać odpowiednie środowisko reakcji zależne od wartości punktu izoelektrycznego amorficznego tlenku.

#### 4. Najważniejsze wnioski

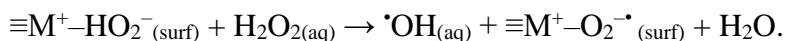
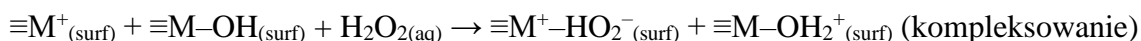
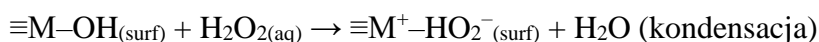
Do najważniejszych wniosków płynących z przeprowadzonych badań należą:

- W wyniku oddziaływania wodnego roztworu nadtlenu wodoru z amorficznymi tlenkami Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub> generowane są rodniki wodorotlenowe  $\cdot\text{OH}$  oraz anionorodniki ponadtlenkowe  $\text{O}_2^{\cdot-}$  i grupy nadtlenkowe  $\text{O}_2^{2-}$ . Ugrupowania nadtlenkowe występują jedynie na powierzchni badanych żeli. W przypadku anionorodników ponadtlenkowych następuje ich podział pomiędzy powierzchnię, a fazę ciekłą w stosunku zależnym od natury tlenku (jego efektywności działania jako gąbka jonowa). Natomiast rodniki hydroksylowe występują wyłącznie w fazie ciekłej. W odróżnieniu od form amorficznych, układy krystaliczne wykazują znacznie mniejszą aktywność w generacji ROS.

- Na efektywność tworzonych reaktywnych form tlenu bardzo silnie wpływa zmiana pH środowiska. W roztworach kwaśnych, o pH w okolicy punktu izoelektrycznego danego amorficznego tlenku, dominują formy  $\text{O}_2^{\cdot-}$  i  $\cdot\text{OH}$ , zaś wraz ze wzrostem pH powyżej punktu izoelektrycznego przeważają aniony  $\text{O}_2^{2-}$ .

- Istotnym czynnikiem mającym wpływ na ilość tworzonych reaktywnych form tlenu jest rodzaj tlenku. Najbardziej aktywne okazują się amorficzne tlenki ZrO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub> o dużej powierzchni właściwej i jonowości wiązań, charakteryzujące się silną zależnością potencjału dzeta od pH.

- Na podstawie uzyskanych wyników opracowano nowy mechanizm rozkładu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na amorficznych tlenkach metali przejściowych d<sup>0</sup> oparty na następujących reakcjach elektroprotocnych:



- Opracowano diagramy ilustrujące zmiany aktywności typu peroksydazy i katalazy w zależności od pH dla żeli Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> i HfO<sub>2</sub>.