

Proponowany projekt dotyczy badań podstawowych nad reakcjami pomiędzy katalizatorami tlenkowymi a wodnym roztworem nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ). Głównym celem jest opracowanie kompozytowego katalizatora do tworzenia reaktywnych form tlenu na drodze rozkładu nadtlenu wodoru oraz weryfikacja zaproponowanej nowej drogi jego rozkładu uwzględniającej procesy jednoczesnego przepływu elektronów i protonów. Idea katalizatora kompozytowego polega na wykorzystaniu właściwości fizycznych i chemicznych kilku składników w jednym materiale. W tym przypadku składnikami tymi są nieredukowalne amorficzne tlenki niobu(V), tantal(V) i cyrkonu(IV). Zostały one wybrane jako alternatywa dla krystalicznych półprzewodnikowych nanotlenków, drugiego składnika kompozytu, które znane są z aktywności w reakcji rozkładu  $H_2O_2$  i tworzenia reaktywnych form tlenu na drodze procesów redoks (wymiany elektronów). Wybrane tlenki amorficzne nie wykazują takiej zdolności, ale charakteryzują się silnymi właściwościami kwasowo-zasadowymi, przez co wpływają na dysocjację  $H_2O_2$  i reakcje protolityczne prowadzące do jego rozkładu.

Nadtlenek wodoru jest prostym i tanim źródłem tworzenia reaktywnych form tlenu, to znaczy anionów i rodników takich jak  $\cdot OH$  (rodnik hydroksylowy),  $O_2^{\cdot -}$  (anionrodnik ponadtlenkowy),  $HO_2^{\cdot}$  (rodnik wodoroponadtlenkowy) czy  $O_2^{2-}$  (anion nadtlenu). Formy te wykazują silne zdolności utleniające i dlatego mogą być wykorzystane do usuwania zanieczyszczeń organicznych w wodzie (np. pochodnych fenolu w ciekiach). Z drugiej strony rodniki  $\cdot OH$  są tak aktywne chemicznie, że w warunkach reakcji elektrochemicznych prowadzą do korozji elementów ogniw, natomiast w reakcjach biologicznych są przyczyną degradacji struktur komórkowych i niekorzystnych zmian na poziomie cząsteczkowym. Dlatego te dane są potrzebne, aby poszukiwany katalizator miał odwracalne zdolności tworzenia reaktywnych form tlenu albo ich redukcji w zależności od planowanych zastosowań katalizatora. Będzie to możliwe poprzez odpowiedni dobór składników kompozytu, a w szczególności jego fazy krystalicznej. Planowane jest wykorzystanie spinelu kobaltowego  $Co_3O_4$ , tlenku ceru(IV) czy tlenku manganu(IV), które są zdolne do redukcji rodników hydroksylowych.

W ramach hipotezy roboczej założono, że reaktywne formy tlenu powstają w wyniku przesuwania równowagi reakcji  $H_2O_2 + HO_2^- \rightleftharpoons O_2^{\cdot -} + \cdot OH + H_2O$  w kierunku tworzenia rodnika  $\cdot OH$  poprzez wychwytywanie anionu  $O_2^{\cdot -}$  na powierzchni amorficznego tlenku w zależności od pH roztworu. Nowością w proponowanym projekcie jest zastosowanie niebadanych dotychczas w reakcji tworzenia reaktywnych form tlenu, prostych w otrzymaniu, materiałów amorficznych, które nie są donorami elektronów. Po raz pierwszy planuje się połączenie ich funkcji kwasowo-zasadowej oraz efektu gęstości jonowej z właściwościami redokсовymi półprzewodników w jednym materiale kompozytowym. W efekcie pozwoli to na sterowanie reaktywnością katalizatora w kierunku aktywności katalazy (enzymu rozkładającego  $H_2O_2$ ) lub peroksydazy (enzymu prowadzącego do tworzenia reaktywnych form tlenu z  $H_2O_2$ ). W zależności od planowanych zastosowań katalizatora efekt ten zapewni ochronę przed degradacją wywołaną obecnością rodnika  $\cdot OH$  lub zapewni zwiększenie wydajności tworzenia reaktywnych form tlenu dla procesów mineralizacji i utlenienia. Zaprojektowany kompozyt amorficzno-krystaliczny będzie mógł zatem pełnić rolę mineralnego biomimetyka rozkładu  $H_2O_2$ .

W projekcie zaplanowano przeprowadzenie szeregu badań mających na celu pomoc w wyjaśnieniu mechanizmu tworzenia reaktywnych form tlenu oraz scharakteryzowaniu otrzymanych katalizatorów. Wykorzystane zostaną techniki dyfrakcyjne i mikroskopowe do poznania struktury katalizatora (dyfrakcja promieni X, transmisyjna mikroskopia elektronowa), a także pomiary światła rozproszonego do wyznaczenia wielkości cząstek katalizatora w roztworach wodnych. Dodatkowo mierzony będzie ładunek na powierzchni takich cząstek, mający istotne znaczenie w mechanizmie badanej reakcji. Najważniejszą częścią projektu dotycząca identyfikacji reaktywnych form tlenu oraz pomiarów ich reaktywności będzie prowadzona za pomocą technik spektroskopowych. Rodniki będą wykrywane metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), pozostałe formy metodami spektrometrii w podczerwieni i Ramana. Aktywność katalityczna zmierzona zostanie z wykorzystaniem metod kolorymetrycznych i reakcji charakterystycznych dla substratów katalazy i peroksydazy oraz z wykorzystaniem czujników powstających w reakcji tlenu cząsteczkowego.