

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

EVA RAUDONYTĖ-SVIRBUTAVIČIENĖ

**CERIO OKSIDO NANODALELIŲ IR NANOHETEROSTRUKTŪRŲ SU
PLAZMONINĖMIS NANODALELĖMIS FOTOCHEMINĖ SINTEZĖ BEI
GAUTŲ DARINIŲ PRITAIKYMAS FOTOKATALIZĖJE**

Daktaro disertacijos santrauka

Fiziniai mokslai, Chemija (03 P)

Vilnius, 2018

Disertacija rengta 2013 – 2017 metais Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakultete.

Mokslinis vadovas :

Doc. dr. Artūras Katelnikovas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03 P);

Mokslinis konsultantas:

Prof. dr. Thomas Jüstel (Miunsterio taikomųjų mokslų universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

Disertacijos gynimo taryba:

Pirmininkas:

Prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas (Fizinių ir technologinių mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

Nariai:

prof. dr. Henrikas Cesiulis (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. habil. dr. Eugenijus Norkus (Fizinių ir technologinių mokslų centras, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

prof. dr. Almira Ramanavičienė (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

dr. Vladimir Sivakov (Leibnico Fotoninių technologijų institutas, fiziniai mokslai, chemija– 03P).

Disertacija bus ginama viešame disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. kovo mėn. 29 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Kazio Daukšos auditorijoje.

Adresas: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2018 m. vasario mėn. 25 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiukalendarius

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

EVA RAUDONYTĖ-SVIRBUTAVIČIENĖ

**LIGHT INDUCED SYNTHESIS OF CERIA BASED MATERIALS AND THEIR
APPLICATIONS FOR PHOTOCATALYSIS**

Doctoral Dissertation

Physical Sciences, Chemistry (03 P)

Vilnius, 2018

The dissertation was carried out in Vilnius University in the period 2013-2017.

Scientific supervisor:

Assoc. Prof. Dr. Artūras Katelnikovas (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Scientific consultant:

Prof. Dr. Thomas Jüstel (Münster University of Applied Sciences, Physical Sciences, Chemistry – 03P)

Evaluation board:

Chairman:

Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanauskas (Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Members:

Prof. Dr. Henrikas Cesiulis (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof.Hhabil. Dr. Eugenijus Norkus (Centre for Physical Sciences and Technology, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Prof. Dr. Almira Ramanavičienė (Vilnius University, Physical Sciences, Chemistry – 03P);

Dr. Vladimir Sivakov (Leibniz Institute of Photonic Technology, Physical Sciences, Chemistry– 03P).

The official discussion will be held at 2 p.m. of the 29th of March 2018 at the meeting of the Evaluation Board at the Kazio Daukšos Auditorium of the Faculty of Chemistry and Geosciences of Vilnius University.

Address: Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania.

Summary of the doctoral dissertation was distributed on the 25th of February 2018.

The dissertation is available at the libraries of Vilnius University and Center for Physical Sciences and Technology and on line at:

www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

Ivadas

Intensyvėjant industrializacijos procesams, aplinkos tarša organinėmis medžiagomis jau kurį laiką laikoma viena iš opiausių šių laikų žmonijos problemų. Pastaruoju metu daug dėmesio skiriama efektyviam antropogeninių organinių junginių pašalinimui iš aplinkos. Deja, kai kuriais atvejais tradiciniai biologiniai ar fiziniai užteršto vandens ar dirvožemio/dugno nuosėdų valymo būdai yra neveiksmingi, tai ypač aktualu medžiagų, kurios aptinkamos mažais kiekiais, tačiau yra labai toksiškos, atveju. Kaip vienas iš novatoriškų šios problemos sprendimo būdų – saulės energijos panaudojimas, cheminiams medžiagų virsmams skatinti pasitelkiant fotokatalizės procesą. Dauguma tyrimų fotokatalizės srityje apsiriboja titano dioksido (TiO_2) bei cinko oksido (ZnO) pagrindu susintetintų medžiagų analize, tuo tarpu kitos panašias savybes turinčios medžiagos (n-tipo puslaidininkiai) šiuo aspektu nėra plačiai tyrinėtos. Kaip bebūtų, neseniai atskleistas neigiamas minėtųjų oksidų biologinis poveikis bei potenciali žala aplinkai verčia ieškoti naujų fotokatalizei pritaikomų medžiagų. Viena iš tokių medžiagų galėtų būti cerio oksido (CeO_2) nanostruktūros. Kaip ir titano bei cinko oksidai, CeO_2 yra n-tipo puslaidininkis, todėl gali būti pritaikomas fotokatalizėje. Mažai to, yra duomenų, kad šis oksidas ne tik yra mažiau toksiškas negu plačiai naudojamos TiO_2 ir ZnO nanostruktūros, bet ir didina ląstelių atsparumą laisviesiems radikalams, oksidaciniam stresui, taigi kai kuriais atvejais galėtų būti netgi naudingas organizmui.

Visgi visi minėtieji n-tipo puslaidininkiai turi vieną bendrą trūkumą – gebėjimą absorbuoti tik gana trumpo bangos ilgio UV spinduliuotę, sudarančią apie vos 4 % saulės spektro. Vienas iš galimų šios problemos sprendimo būdų – naudoti plazmoninių nanodalelių-puslaidininkinio oksido kombinaciją. Tokiu būdu ne tik į ilgesnių bangų sritį praplečiama fotokatalizatoriaus sugertis, bet turėtų pasireikšti ir papildomas puslaidininkio elektronų sužadinimas dėl paviršiaus plazmonų efekto.

Šio darbo tikslas buvo aplinkai draugišku fotocheminės sintezės metodu susintetinti Ag-CeO_2 nanoheterostruktūras, kurios galėtų būti sėkmingai pritaikomos fotokatalizei. Pasiūlytas novatoriškas sintezės metodas susideda iš dviejų dalių. Nei viename etape nebuvo naudotos organinės fotoaktyvios medžiagos ar aplinkai žalingi organiniai tirpikliai, visas sintezės procesas vykdytas vandeniniuose tirpaluose.

Tikslui įgyvendinti buvo suformuluoti šie disertacijos uždaviniai:

1. Susintetinti cerio oksido nanodaleles neorganinės fotocheminės sintezės būdu naudojant natrio azidą kaip fotoaktyvią medžiagą;
2. Ištirti susintetintus produktus bei optimizuoti sintezės procesą tam, kad gautą cerio oksidą būtų įmanoma toliau naudoti kaip fotoaktyvią medžiagą Ag-CeO₂ nanoheterostruktūrų sintezėje;
3. Neorganinės fotocheminės sintezės metodu susintetinti Ag-CeO₂ nanoheterostruktūras;
4. Ištirti gautų nanodalelių bei nanoheterostruktūrų aktyvumą tributilalavo fotokataliziniame skaldyme.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

- 1) Monodispersinės CeO₂ nanodalelės gali būti paruoštos neorganinės fotocheminės sintezės metodu, naudojant natrio azidą kaip fotoaktyvią medžiagą.
- 2) CeO₂ nanodalelių dydis priklauso nuo švitinimo laiko, paviršiaus aktyvių medžiagų koncentracijos ir kaitinimo temperatūros. Mažesnės dalelės susidaro esant trumpesnei švitinimo trukmei bei didesnei paviršiaus aktyvių medžiagų koncentracijai. Dalelių dydis auga didinant kaitinimo temperatūrą.
- 3) Ag-CeO₂ nanoheterostruktūros gali būti susintetintos neorganinės fotocheminės sintezės metodu, naudojant CeO₂ kaip fotoaktyvią medžiagą. Šiuo atveju Ag⁺ jonų redukcija vyksta dėl laidumo juostos elektronų, susidarančių sužadinus cerio oksidą UV spinduliuote.
- 4) Etanolis padidina redukcijos proceso efektyvumą dvejopai: veikdamas kaip radikalų/valentinės juostos skylių gaudyklės; be to, proceso metu susidarantis H₃CHC•OH radikalas veikia kaip papildomas reduktorius.
- 5) Sidabro nanodalelių dydis, forma bei oksidacijos laipsnis priklauso nuo sidabro druskos koncentracijos pradiniam tirpale, švitinimo laiko ir nuo to ar reakcijos tirpale yra etanolio.
- 6) Sužadinant regimąja spinduliuote, cerio oksido nanodalelės nepasižymi fotokataliziniu aktyvumu, tuo tarpu Ag-CeO₂ nanoheterostruktūros efektyviai katalizuoja tributilalavo skilimą. Nors tiek CeO₂ nanodalelės, tiek jų struktūros su sidabru pasižymi fotokataliziniu aktyvumu UV spinduliuotės poveikyje, didesnis aktyvumas šiuo atveju būdingas Ag-CeO₂ nanoheterostruktūroms.

Disertacijos sandara

Disertacija, kurią sudaro 11 skyrių, parašyta anglų kalba. Pirmajame skyriuje (įvadas) pateiktas darbo aktualumas, suformuluoti pagrindiniai darbo tikslai. Antrame – ketvirtame skyriuose pateikiama literatūros apžvalga. Penktajame skyriuje aprašyta eksperimento metodika. Šeštame – aštuntame skyriuose pristatomi tyrimo metu gauti rezultatai. Devintajame skyriuje suformuluotos pagrindinės darbo išvados. Dešimtajame skyriuje nurodytas autoriaus publikacijų sąrašas. Vienuoliktame skyriuje pateiktas naudotos literatūros sąrašas.

Antrajame skyriuje apžvelgiamos pagrindinės cerio oksido savybės, elektroninė struktūra bei nanodalelių ypatumai.

Trečiajame skyriuje pateiktos pagrindinės plazmoninių nanodalelių charakteristikos, aprašomos sidabro nanodalelės.

Ketvirtasis skyrius nagrinėja fotocheminius procesus: jame apžvelgiami fotocheminės puslaidininkinių bei plazmoninių nanodalelių sintezės metodai, nagrinėjama puslaidininkinių bei plazmoninių nanodalelių sąveika, procesai, vykstantys sužadinus jas spinduliuote.

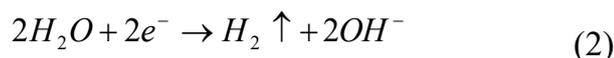
Penktasis, eksperimento metodikos skyrius, sudarytas iš penkių poskyrių, yra skirtas eksperimentinei disertacijos daliai aprašyti. Pirmajame poskyryje pateiktos eksperimento metu naudotų medžiagų sąrašas. Antrasis poskyris trumpai pristato abejoms eksperimento metu taikytoms sintezėms metodikoms bendrus fotocheminės sintezės ypatumus. Detalus cerio oksido nanodalelių sintezės aprašymas yra pateiktas trečiajame poskyryje, tuo tarpu ketvirtasis poskyris detalizuoja Ag-CeO₂ nanoheterostrukturų sintezės sąlygas. Skirtingomis sąlygomis susintetinti Ag-CeO₂ mėginiai aprašyti 1 lentelėje. Penktajame poskyryje išsamiai aprašyta susintetintų junginių savybių matavimams naudota įranga.

6 skyrius. Fotocheminė cerio oksido nanodalelių sintezė

Cerio oksido nanodalelių sintezė buvo atliekama kaip fotoaktyvią medžiagą naudojant natrio azidą NaN_3 , kuris sugeria trumpesnę nei 270 nm bangos ilgio spinduliuotę. Azido sužadimui naudota žemo slėgio gyvsidabrio lempa NIQ 40/18 – 45000024. Reakcijos mechanizmas pateiktas 1 pav. Sužadinus azidą UV spinduliuote šis skyla, susidarant laisviems elektronams:

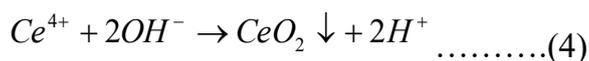
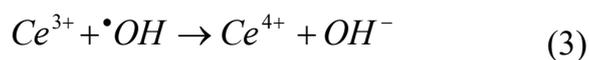


Kadangi reakcija vyksta vandeninėje terpėje, tikėtina, kad susidarę elektronai oksiduoja vandens molekules: formuojasi hidroksido jonai.



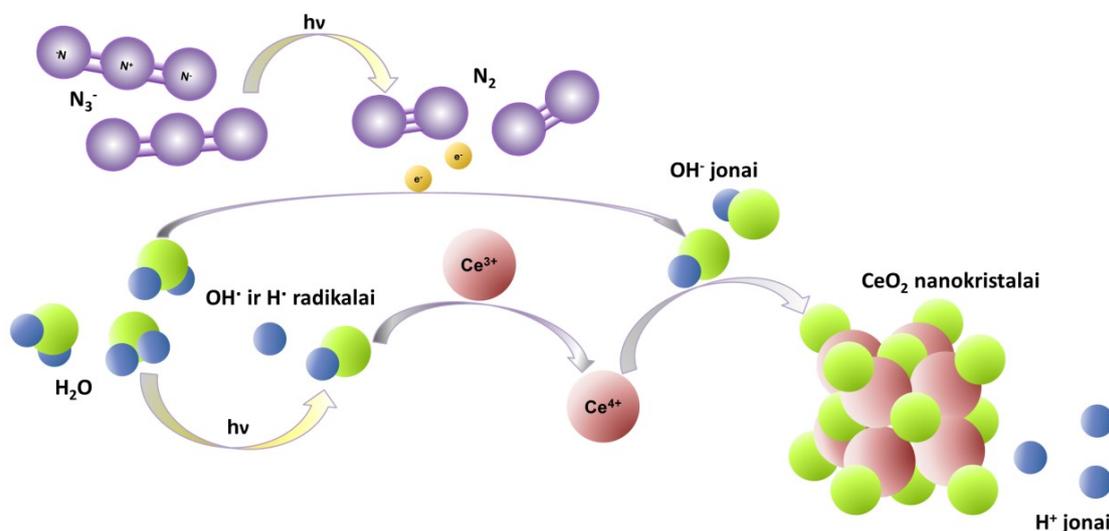
Taip pat nederėtų pamiršti, kad yra naudojamas gana aukštos energijos spinduliuotę (180 nm) skleidžiantis šviesos šaltinis. Dėl minėtos priežasties vyksta vandens fotolizė, susidarant reaktyviam hidroksilo radikalui, kuris, manoma, oksiduoja trivalentį cerio joną Ce^{3+} į keturvalentį Ce^{4+} . Beje, kaip cerio šaltinį naudojant cerio nitrata, $\cdot\text{OH}$ radikalų šaltiniu galėtų būti ir NO_3^- jonai, kurių sugertis yra tarp 330 to 284 nm. Mūsų naudojamas šviesos šaltinis šiame regione turi silpną spektrinę liniją ties 313 nm.

Keturvalenčiai cerio jonai reaguoja su hidroksido radikalais ir formuojasi CeO_2 nanodalelės:



Matuojant švitinamo vandeninio natrio azido tirpalo pH buvo pastebėta, kad proceso metu vysta nuoseklus, tačiau pakankamai lėtas tirpalo šarmėjimas: per 6 val. tirpalo pH pakito nuo 4,6 iki 5,7. Kadangi azido skilimo procesas gana laipsniškas ir

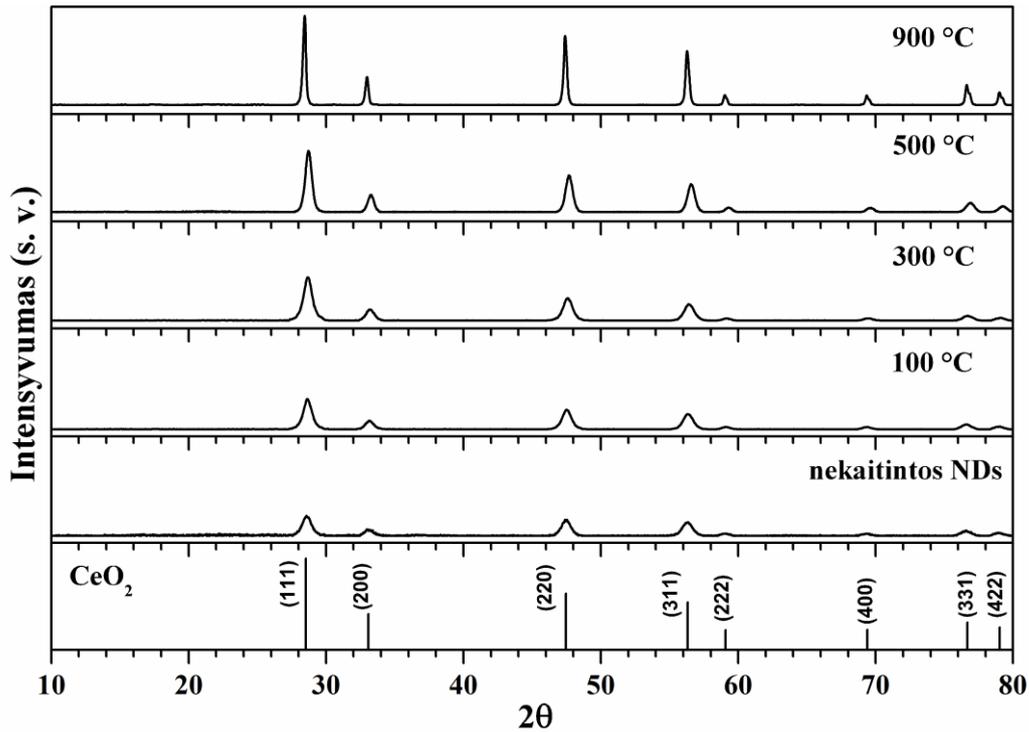
pastovus, proceso metu užtikrinamas stabilus OH^- jonų tiekimas, tokiu būdu susintetintos nanodalelės pasižymi dideliu monodispersiškumu.



1 pav. CeO_2 nanodalelių formavimosi schema veikiant natrio azido bei cerio druskos turintį tirpalą UV spinduliuote

Kontroliniai bandymai švitinant cerio druskų vandeninius tirpalus bei tirpalus su polivinilpirolidonu nebuvo sėkmingi: jų metu nebuvo pastebėtas nanostruktūrų formavimasis. Nanodalelės nesusidarė ir reakcijos su azidu mišinį kaitinant iki $70\text{ }^\circ\text{C}$ (fotocheminės reakcijos metu reakcijos mišinio temperatūra pakildavo iki $65\text{ }^\circ\text{C}$). Taigi, mūsų pasiūlytas unikalus fotocheminės sintezės metodas remiasi būtent natrio azido fotoaktyvumu.

Kadangi natrio azidas buvo naudojamas kaip OH^- jonų šaltinis, buvo iškeltas klausimas ar procesas skiriasi nuo išsodinimo šarminiais tirpalais reakcijos, taip pat suabejota pačios fotocheminės sintezės svarba: veikimas amoniako tirpalu ar natrio šarmu atrodo kaip paprastesnis sintezės metodas. Visgi, atlikus reakciją su natrio šarmu, paaiškėjo, kad pastarojo proceso metu susidariusios dalelės yra tirpios mineralinėse rūgštyse (HNO_3 , HCl), taigi, padaryta išvada, kad šiuo būdu susiformavo $\text{Ce}(\text{OH})_3$. Bandymai ištirpinti fotocheminės reakcijos metu gautą produktą mineralinėse rūgštyse nebuvo sėkmingi, taip patvirtinant tiesioginį cerio oksido formavimąsi. Be to, kaip jau minėta, fotocheminis procesas pasižymi itin vienodu bei pastoviu OH^- jonų formavimosi greičiu, taigi ir didesniu dalelių monodispersiškumu, ko nebūtų įmanoma pasiekti taikant išsodinimo reakciją.



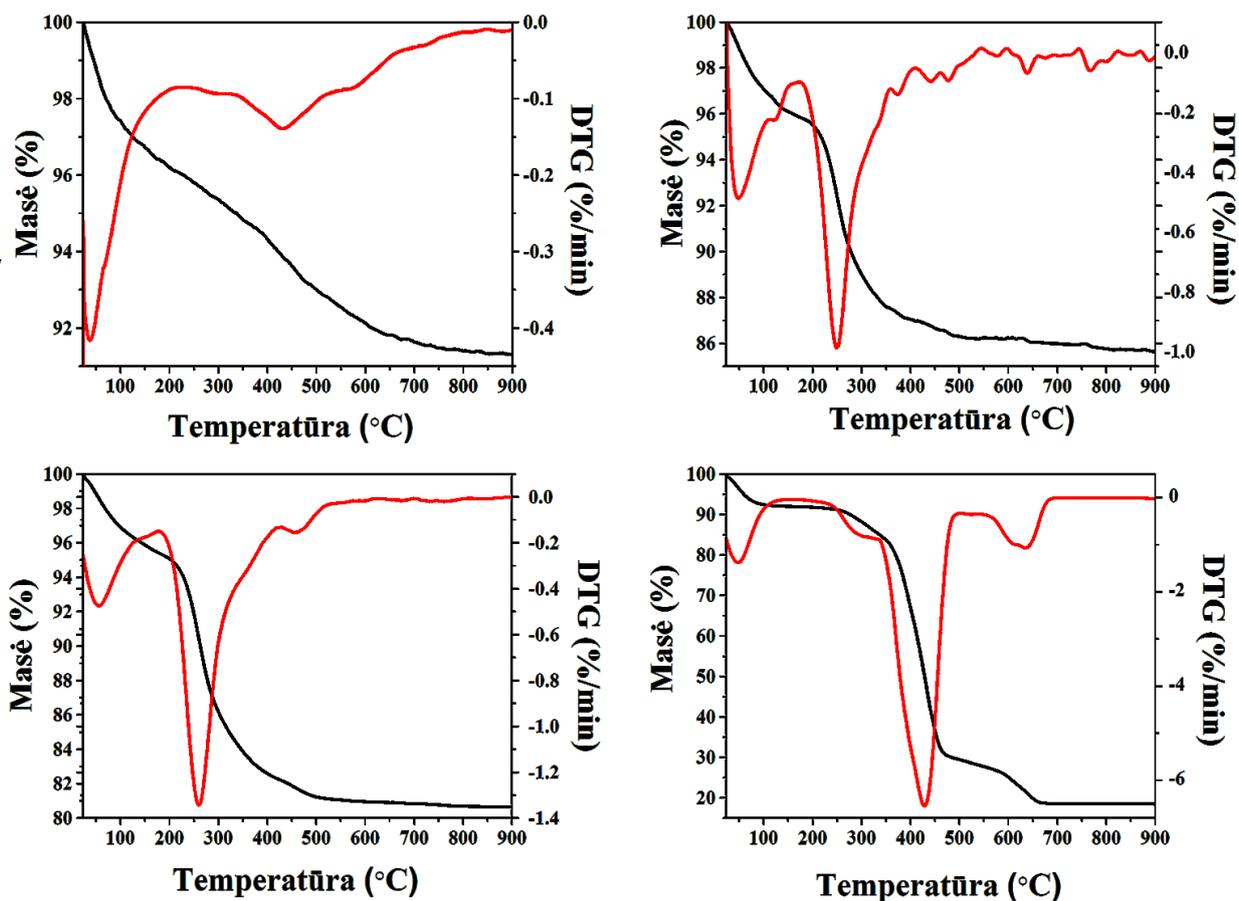
2 pav. Susintetintų bei iškaitintų CeO_2 nanodalelių Rentgeno spindulių difraktogramos

Iš Rentgeno spindulių difraktogramų (2 pav.) matyti, kad pasiūlytu metodu pavyko susintetinti vienfazį kubinės fluorito struktūros ($Fm\bar{3}m$) cerio oksidą. Didėjantis smalių intensyvumas rodo, kad mėginių kristališkumas didėja keliant kaitinimo temperatūrą. Kaitinimo temperatūrai kintant nuo 100 iki 300 °C pastebėtas nežymus kristalitų dydžio pokytis, tačiau toliau keliant temperatūrą formuojasi daug didesni kristalitiniai. Taip pat pastebėta, kad kristalitų dydis keliant CeO_2 nanodalelių kaitinimo temperatūrą auga eksponentiškai. Tos pačios tendencijos buvo patvirtintos ir Ramano sklaidos spektroskopijos metodu. Tiriant įvairių sintezės sąlygų įtaką (1 lentelė) cerio oksido nanodalelių savybėms nustatyta, kad didžiausią įtaką kristalitų dydžiui turi kaitinimo temperatūra, nors švitinimo laiko reikšmė taip pat neturėtų būti ignoruojama: vykdant reakciją 5 h gauti panašaus dydžio kristalitiniai kaip ir 500 °C temperatūroje iškaitintus 90 min sintetintas nanodaleles. Naudojant polivinilpirolidoną (PVP) pavyko susintetinti itin mažas nanodaleles bei nežymiai sumažinti aglomeraciją.

1 lentelė. Sintezės parametrų įtaka kristalinių dydžiui, gardelės konstantai a bei draustinės juostos plotiui

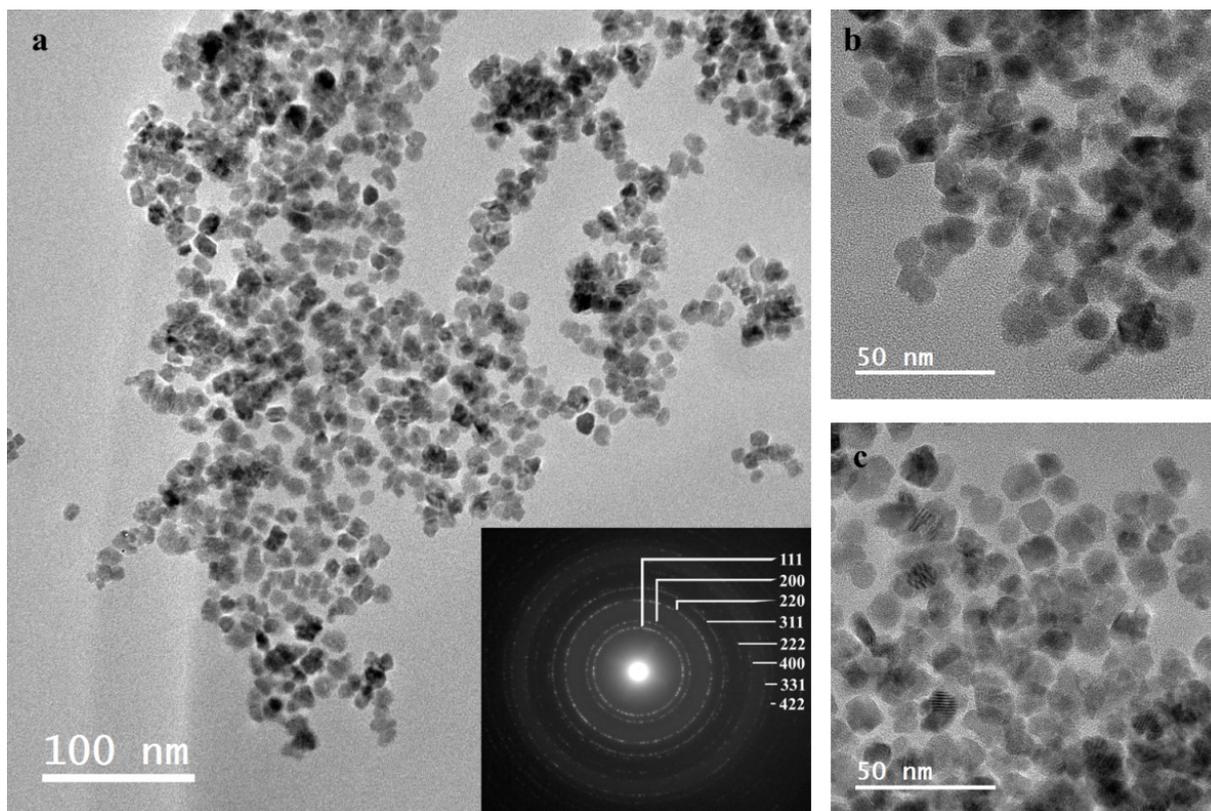
Sintezė	Kristalinių dydis, nm		Gardelės parametras a , nm	Draustinės juostos plotis, eV
	XRD duomenys	Ramano spektroskopijos duomenys		
švitinta 30 min	6,6 ± 0,45	7,0 ± 0,3	0,5439 ± 0,0004	3,56
švitinta 60 min	8,0 ± 0,2	8,3 ± 0,2	0,5433 ± 0,0004	3,52
švitinta 90 min	8,95 ± 0,2	9,2 ± 0,3	0,5417 ± 0,0007	3,51
Mažesnė cerio druskos konc., švitinta 300 min	13,9 ± 0,9	14,2 ± 0,8	0,5388 ± 0,0005	3,49
1 mmol/l PVP, švitinta 90 min	5,9 ± 0,1	6,7 ± 0,3	0,5432 ± 0,0007	3,45
2.5 mmol/l PVP, švitinta 90 min	5,5 ± 0,3	6,1 ± 0,7	0,5439 ± 0,0009	3,49
5 mmol/l PVP, švitinta 90 min	3,9 ± 0,6	4,1 ± 0,8	0,5487 ± 0,0035	3,57
švitinta 90 min, 5 h kaitinta 100 °C	10,3 ± 0,7	12,5 ± 0,3	0,5405 ± 0,0008	3,51
švitinta 90 min, 5 h kaitinta 300 °C	10,9 ± 0,3	13,6 ± 0,7	0,5395 ± 0,0009	3,50
švitinta 90 min, 5 h kaitinta 500 °C	14,3 ± 1,1	14,8 ± 0,5	0,5385 ± 0,0006	3,49
švitinta 90 min, 5 h kaitinta 700 °C	27,4 ± 2,2	16,8 ± 0,4	0,5368 ± 0,0009	3,31
švitinta 90 min, 5 h kaitinta 900 °C	53,8 ± 4,8	29,9 ± 2,1	0,5418 ± 0,0003	2,90

Termogravimetrinė analizė (TGA) atskleidė gana stiprią sąveiką tarp cerio oksido ir polivinilpirolidono: didėjant polimero koncentracijai reakcijos mišinyje, reikšmingai didėjo ir PVP dalis galutiniame produkte. PVP skilimas stebėtas 200 – 500 °C srityje. Mėginys, ruoštas be polivinilpirolidono (3 pav., a), šiame temperatūrų intervale reikšmingos masės netekties neturėjo. Tuo tarpu mėginių su polivinilpirolidonu (3 pav., b - d) masės netektis tarp 200 – 500 °C svyravo nuo 9 % (PVP koncentracija tirpale 1 mmol/l) iki 52 % (PVP koncentracija tirpale 5 mmol/l). Manoma, kad cerio oksido sąveika su polimeru yra gana stipri dėl koordinacinių ryšių, susidarančių tarp polivinilpirolidono O- ir N- atomų bei CeO₂ nanodalelių.



3 pav. Susintintų cerio oksido nanodalelių TG-DTG kreivės: (a) švitinta 90 min be PVP; (b) švitinta 90 min 1 mmol/l PVP tirpale; (c) švitinta 90 min 2,5 mmol/l PVP tirpale; (d) švitinta 90 min 5 mmol/l PVP tirpale

Kadangi dėl sterinių trukdžių PVP galėtų susilpninti pageidaujamas cerio oksido fotokatalizines savybes, buvo priimtas sprendimas tolimesnei Ag-CeO₂ nanoheterostrukturų sintezei naudoti be polimero sintetintas puslaidininkines daleles. Siekiant sumažinti aglomeraciją, sintezei buvo naudotas mažiau koncentruotas cerio druskos tirpalas. Nors kaip pradinės medžiagos CeO₂ sintezei gali būti naudojamas tiek cerio nitratas tiek chloridas, pastaruoju atveju neįmanoma visiškai pašalinti chlorido anijono iš galutinio produkto. Taigi, vykdant sidabro redukcijos reakciją su iš chlorido sintetintu CeO₂, AgCl formavimasis tampa neišvengiamas. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta cerio jonų šaltiniu naudoti Ce(NO₃)₃·6H₂O.



4 pav. CeO_2 nanodalelių, sintetintų švitinant natrio azido bei cerio nitrato tirpalą 300 min, TEM vaizdai (a-c) bei elektronų difraktograma (a įklia)

CeO_2 nanodalelių, naudotų nanoheterostrukturų sintezei, morfologija bei elektronų difraktograma pateikta 4 pav. Gauti duomenys sutampa su Rentgeno spindulių difraktogramų bei Ramano spektrų duomenis: tarpplokštuminiai atstumai atitinka būdinguosius cerio oksidui, neaptikta jokių pašalinių junginių buvimą rodančių signalų. Pagal TEM vaizdus įvertintas vidutinis dalelių dydis buvo apie 14 nm, tuo tarpu pagal Rentgeno spindulių difraktogramų bei Ramano spektrų duomenis apskaičiuotas atitinkamai $13,9 \pm 0,9$ nm ir $14,2 \pm 0,8$ nm kristalitų dydis. Kadangi apskaičiuotas kristalitų dydis sutampa su TEM vaizduose matomu nanodalelių dydžiu galima spręsti, kad susintetintos dalelės yra monokristalinės.

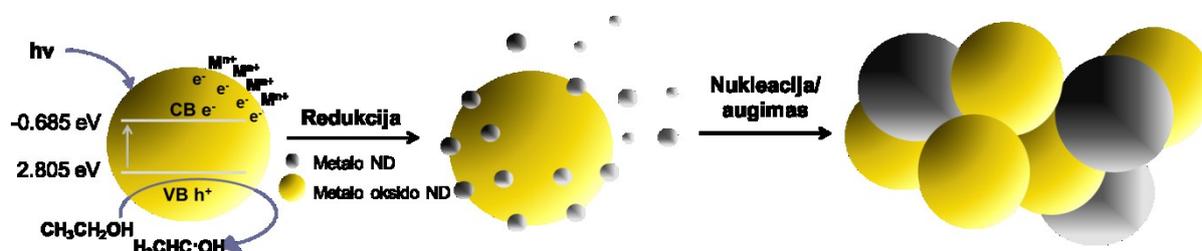
7 skyrius. Fotocheminė Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų sintezė

Kitaip nei titano dioksidas bei cinko oksidas, CeO₂ nėra plačiai naudojamas fotokataliziniuose procesuose. Vis dėl to, cerio oksidas pasižymi mažesniu toksiškumu bei efektyvesniu krūvininkų atskyrimu negu minėtieji oksidai, todėl yra potencialus šių gana plačiai fotokatalizei taikomų junginių pakaitas. Tam, kad pasižymėtų aktyvumu regimojoje spektro dalyje, visi minėtieji oksidai turi būti modifikuojami. Šiame skyriuje aprašoma fotocheminė Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų sintezė. Cerio oksido nanodalelių jautrumas UV spinduliuotei leidžia vykdyti fotocheminę Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų sintezę nenaudojant jokių papildomų fotoaktyvių medžiagų. 2 lentelėje pateikti skirtingomis sąlygomis sintetintų Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų kodai bei pagrindiniai sintezės parametrai.

2 lentelė. Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų sintezės parametrai bei mėginių kodai

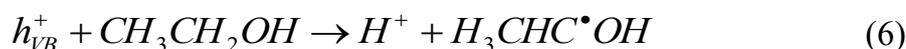
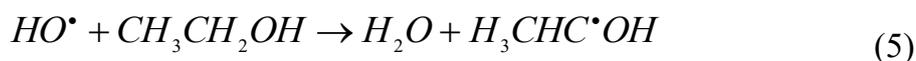
Mėginys	AgNO ₃ koncentracija (mmol/l)	Tirpiklis	Švitinimo laikas (min)
W20010	2,0	H ₂ O	10
W20030	2,0	H ₂ O	30
W20090	2,0	H ₂ O	90
W20150	2,0	H ₂ O	150
W26030	2,6	H ₂ O	30
W26090	2,6	H ₂ O	90
W26150	2,6	H ₂ O	150
W35010	3,5	H ₂ O	10
W35020	3,5	H ₂ O	20
W35030	3,5	H ₂ O	30
W35060	3,5	H ₂ O	60
W35090	3,5	H ₂ O	90
W35120	3,5	H ₂ O	120
W35150	3,5	H ₂ O	150
E0035002	0,035	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	2
E0035005	0,035	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	5
E0035020	0,035	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	20
E0035030	0,035	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	30
E0035150	0,035	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	150
E15030	1,5	20% v/v C ₂ H ₅ OH / H ₂ O	30

Proceso schema pateikta 5 pav. Veikiant cerio oksidą UV spinduliuote, valentinės juostos elektronai yra sužadunami į laidumo juostą, susidarant elektronų e^- ir skylučių h^+ poroms. Sužadinti elektronai gali redukuoti sidabro jonus, tokiu būdu formuojantis sidabro nanodalelėms.



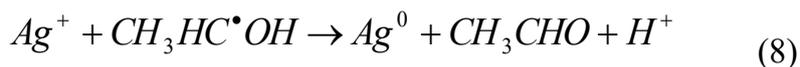
5 pav. Fotocheminės Ag-CeO₂ nanoheterostrukturų sintezės schema. CB – laidumo juosta; VB – valentinė juosta; M – Ag, e^- - sužadinti laidumo juostos elektronai, h^+ - valentinės juostos skylutės

Kaip pagrindiniai procesą inhibuojantys veiksniai galėtų būti įvardijami krūvininkų rekombinacija bei stipraus oksidatoriaus – hidroksilo radikalo – formavimasis vandens fotolizės metu. Fotokatalizinės redukcijos našumas gali būti padidinamas naudojant priedus, reaguojančius su skylutėmis bei hidroksilo radikalais, taip užtikrinant efektyvų krūvininkų atsiskyrimą bei sumažinant jų rekombinaciją. Tokiu priedu pasirinkome etilo alkoholį dėl jo suderinamumo su vandeniniais tirpalais bei sąlyginai nedidelio toksiškumo. Iš alkoholių, turinčių α -vandenilį, lengvai formuojasi α -hidroksialkil radikalai: $E^0(\text{H}_3\text{CHC}^\bullet\text{OH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = +1,13 \text{ V vs NHE}$.

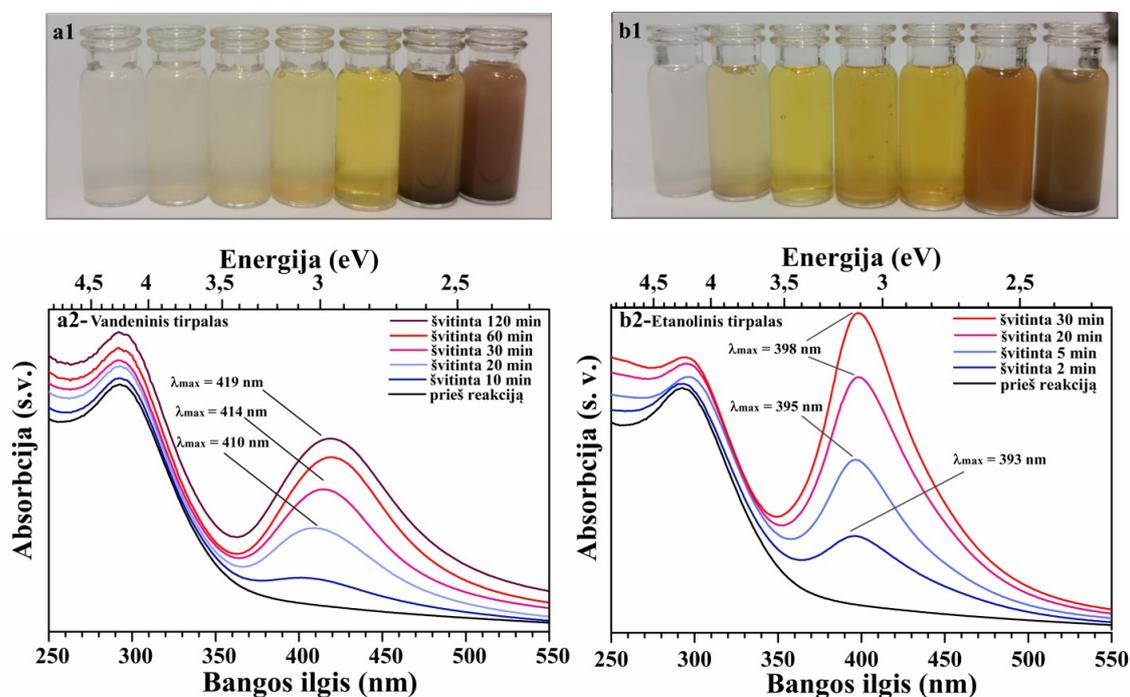


Etilo alkoholis ne tik sumažina rekombinaciją reaguodamas su skylutėmis, bet ir pasižymi vadinamuoju „srovės dvigubinimo“ efektu: etanolio oksidacijos metu susidarę H₃CHC[•]OH radikalai gali papildomai redukuoti sidabro jonus arba injekuoti elektronus į CeO₂ laidumo juostą. Atsižvelgiant į šį dvejopą etanolio efektą, sidabro jonų redukcija gali būti užrašyta taip:





Kaip ir tikėtasi, švitinant vandeninius sidabro nitrato tirpalus su disperguotomis CeO_2 nanodalelėmis vyko Ag^+ jonų redukcija. Vykstant procesui, koloidinio tirpalo spalva kito nuo gelsvos (reakcijos pradžioje) iki tamsiai rudos (pašvitinus tirpalą 120 min) (6 pav. a1, b1). Tuo tarpu koloidinio tirpalo UV-VIS sugerties spektruose pastebėtas smailės ties ~ 400 nm formavimasis. Sugertis šioje srityje yra būdinga sferinėms sidabro nanodalelėms ir kyla dėl paviršiaus plazmonų rezonanso (PPR) reiškinio. Tiek koloidinio tirpalo spalva, tiek minėtosios smailės intensyvumas priklausė nuo pradinės sidabro druskos koncentracijos, švitinimo trukmės bei naudojamo tirpiklio.

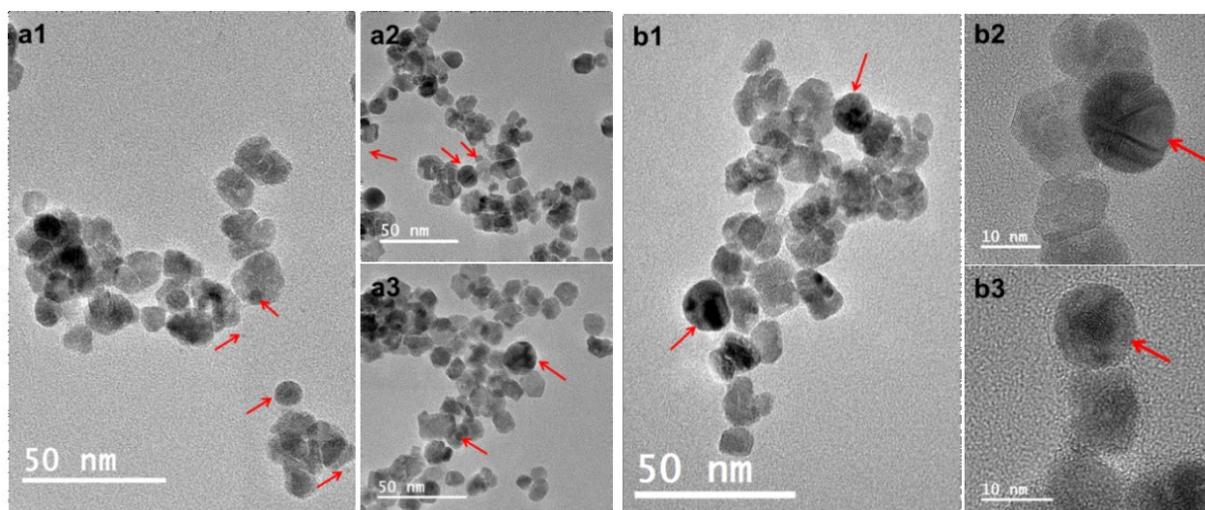


6 pav. Koloidinių tirpalų spalvos (a1, b1) bei sugerties spektrų (a2, b2) kitimas ilginant švitinimo laiką. (a) – 3,5 mmol/l $AgNO_3$; (b) – 3,5 mmol/l $AgNO_3$, 20 % EtOH tirpalas. Švitinimo laikas: 0; 10; 20; 30; 60; 90; 120 min a1 ir 0; 2; 5; 30; 60; 90; 120 min b1 (iš kairės į dešinę)

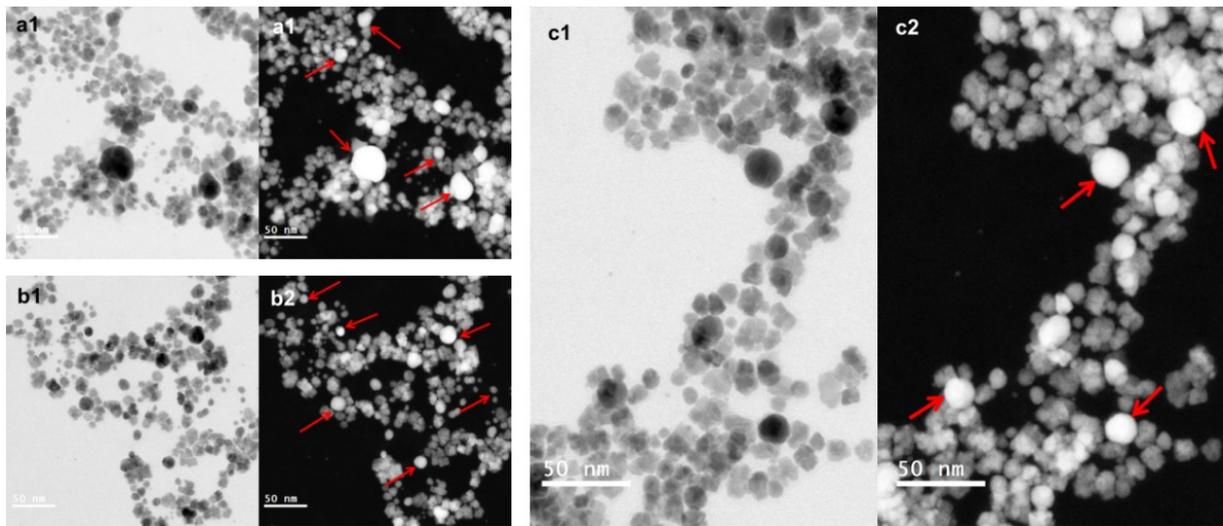
Sidabro nanodalelių formavimasis nebuvo pastebėtas reakcijos terpėje esant deguonies. Tai sietina su reaktyvaus hidroksilo oksidacinėmis savybėmis pasižyminčių radikalų $\bullet HO_2$ ir H_2O_2 formavimusi, kurių susidarymas stipriai pristabdomas vykdant reakciją azotu prisotintoje terpėje.

Nustatyta, kad, reakciją vykdant grynuose vandeniniuose tirpaluose, minimali sidabro druskos koncentracija buvo 2,0 mmol/l. Visgi, ilginant švitinimo laiką šiuo atveju buvo pastebėtas PPR smailės platėjimas bei intensyvumo mažėjimas, o galiausiai ir visiškas išnykimas (ties 120 min), sietinas su susiformavusių sidabro nanodalelių oksidacija. Padidinus AgNO_3 koncentraciją ir ilginant švitinimo laiką buvo stebimas intensyvesnis PPR smailės augimas. Tačiau net ir šiuo atveju buvo užfiksuotas gan reikšmingas batochrominis sugerties juostos poslinkis. Kaip reakcijos terpę naudojant 20 % vandeninį etanolio tirpalą buvo ženkliai padidintas proceso efektyvumas: netgi esant 100 kartų mažesnei sidabro druskos koncentracijai negu grynuose vandeniniuose tirpaluose, pastebėtas itin intensyvios absorbcijos juostos ties 400 nm formavimasis (6 pav., b2). Maža to, sidabro nanodalelių formavimasis buvo daug greitesnis negu prieš tai minėtu atveju: silpnas PPR signalas vandeniniuose tirpaluose buvo pastebėtas tik po 10 min (6 pav., b1) švitinimo, tuo tarpu naudojant etanolio turintį tirpalą jau po 2 min išryškėjo gana intensyvi smailė ties 400 nm. Visa tai leido padaryti prielaidą, kad naudojant etanolį ženkliai padidinamas proceso efektyvumas bei susintetinamos mažesnės bei monodispersiškesnės sidabro nanodalelės.

Pastaroji prielaida buvo patvirtinta TEM nuotraukomis: reakcijos vandeniniuose tirpaluose metu susidarė polidispersinės sidabro nanodalelės, jų dydis kito nuo ~1 nm iki ~30 nm (7 pav., a1-a3; 8 pav.). Naudojant etanolio turinčius tirpalus, priešingai, pastebėtas monodispersinių (~15 nm) sidabro nanodalelių formavimasis (7 pav., b1-b3, 8 pav.).

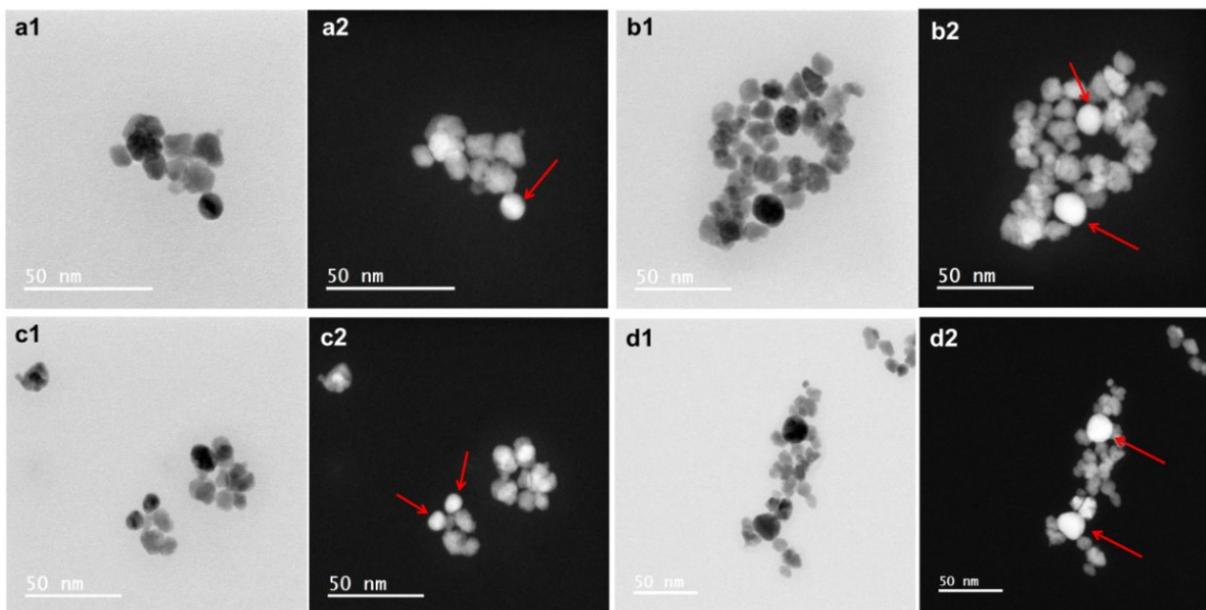


7 pav. Ag-CeO_2 nanoheterostrukturų TEM vaizdai: (a) – W35030; (b) – E003503.



8 pav. Šviesaus lauko (a1, b1, c1) ir HAADF-STEM (a2, b2, c2) STEM vaizdai. Mėginys W35030. Kai kurios Ag nanodalelės pažymėtos raudonomis rodyklėmis

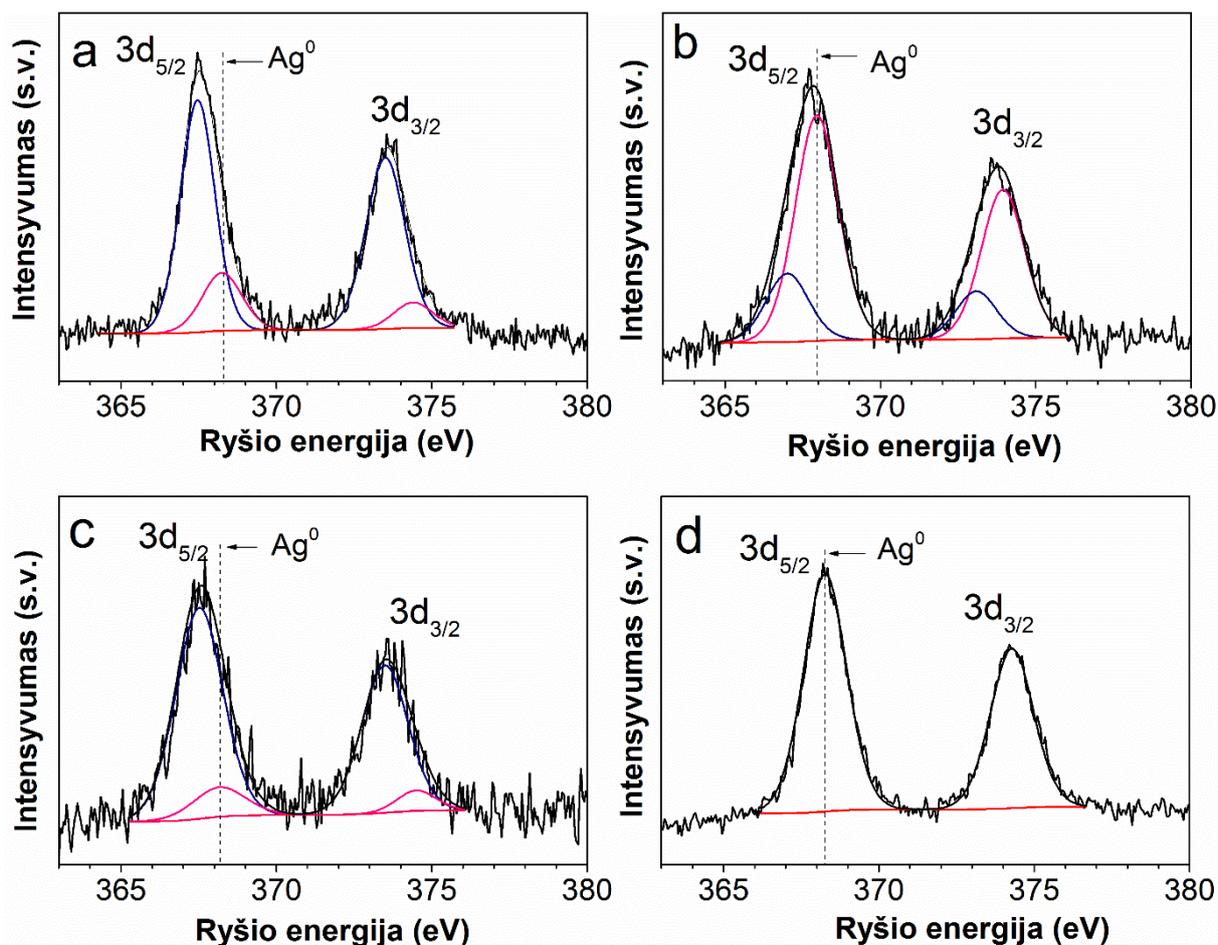
Kadangi susiformavusios sidabro nanodalelės buvo gana panašaus dydžio kaip ir cerio oksido nanostruktūros, ypač etanolio turinčiuose tirpaluose, identifikuoti jas buvo gana keblu. Visgi, grynų cerio oksido nanodalelių TEM nuotraukose matomos tik daugiakampės netaisyklingos formos dalelės, kai tuo tarpu mėginiuose su sidabru buvo pastebėtos ir sferinės įvairaus dydžio struktūros, nustatytas jų dydis sutapo su prielaidomis, išskeltomis remiantis UV-VIS spektroskopijos ir kitų tyrimų duomenimis. Maža to, dauguma apvalių dalelių pasižymėjo aiškiai matomais defektais, būdingais būtent mažoms sidabro nanodalelėms. Tam, kad būtų galima tiksliau identifikuoti sidabro nanodaleles, buvo pasitelkta skenuojanti peršviečiamoji mikroskopija (STEM, *angl.* Scanning Transmission Electron Microscopy). HAADF-STEM (*angl.* High Angle Annular Dark Field – Scanning Transmission Electron Microscopy) – tai peršviečiamosios elektronų mikroskopijos pagalbiniė vaizdavimo priemonė. Žiedinis tamsaus lauko detektorius surenka didelio kampo, nekoherentiškai išbarstytus elektronus, todėl signalas yra labai jautrus atominio numerio (Z) skirtumui. Nors cerio atominis skaičius (58) yra aukštesnis negu sidabro (47), nederėtų pamiršti, kad šiuo atveju analizuojamos sidabro-cerio oksido nanoheterostruktūros. Vidutinis oksido atominis numeris yra žemesnis negu sidabro, todėl Ag šiuo atveju pasižymi intensyvesniu šviesiu kontrastu (vadinamuoju Z-kontrastu) HAADF-STEM vaizduose.



9 pav. Šviesaus lauko (a1, b1, c1) ir HAADF-STEM (a2, b2, c2) STEM vaizdai. Mėginys E0035030. Kai kurios Ag nanodalelės pažymėtos raudonomis rodyklėmis

Nors buvo tikėtasi, kad reakcijos metu susiformuos sidabro-cerio oksido nanokompozitai, TEM bei STEM vaizdai atskleidė kiek kitokią situaciją. Dauguma identifikuotų sidabro nanodalelių būriavosi aplink cerio oksido aglomeratus, tačiau, bent jau vandeninių tirpalų atveju, buvo aptikta ir tam tikra dalis pavienių Ag nanodalelių. Gali būti, kad heterostrukūros, pasižyminčios stipresne sąveika, susiformavo naudojant etanolio-vandens mišinius, kadangi pavienės sidabro nanodalelės šiuo atveju nebuvo pastebėtos. Visgi, šiai prielaidai paremti reikėtų daugiau įrodymų.

Fotoelektronų spektroskopijos metodas buvo pasitelktas norint nustatyti, ar sidabro nanodalelės galutiniam produkte nebuvo oksiduotos. Ag 3d XPS spektre matomos dvi sidabru būdingos smailės: Ag 3d_{5/2} ties ~368,0 ir Ag 3d_{3/2} ties ~374,0 eV. Jei tiriamas metalinis sidabras, Ag 3d_{5/2} smailė turėtų būti ties daugmaž 368,2 eV, tuo tarpu esant joninių Ag-O ryšių būdingas neigiamas šios smailės poslinkis (oksiduotam sidabru būdinga smailė tarp 367,6 ir 368,1 eV).



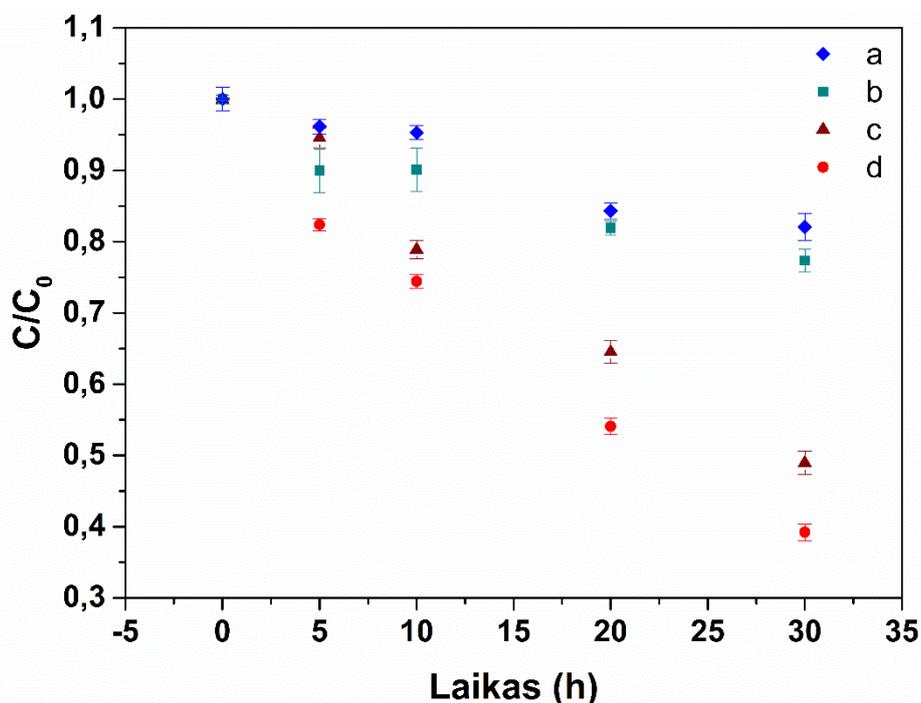
10 pav. Ag-CeO₂ nanoheterostrukturų Ag 3d XPS spektrai: (a) – W20030; (b) – W26030; (c) – W26150; (d) – E0035030

Buvo nustatyta, kad, sidabro nanodalelių sintezei naudojant santykinai mažos AgNO₃ koncentracijos vandeninį tirpalą, UV spinduliuotės poveikyje vyksta intensyvi sidabro oksidacija. Sintzei naudojant 2,0 mmol/l sidabro druskos tirpalą, Ag 3d spektre aptikta intensyvi smailė ties 367,7 eV, tuo tarpu Ag⁰ būdingas signalas ties 368,2 eV šiuo atveju buvo itin silpnas (11 pav., a). Didinant pradinę Ag druskos koncentraciją galutiniame produkte ima vyrauti nesusioksidavęs sidabras (11 pav., b). Visgi, ilginant švitinimo laiką, didėja Ag⁺ dalis. Jokių sidabro oksidacijos požymių nepastebėta naudojant etanolio turintį pradinį tirpalą net ir sumažinus AgNO₃ koncentraciją iki 0,035 mmol/l.

8 Skyrius. Fotokatalizinės CeO_2 nanodalelių bei $Ag-CeO_2$ nanoheterostrukturų savybės

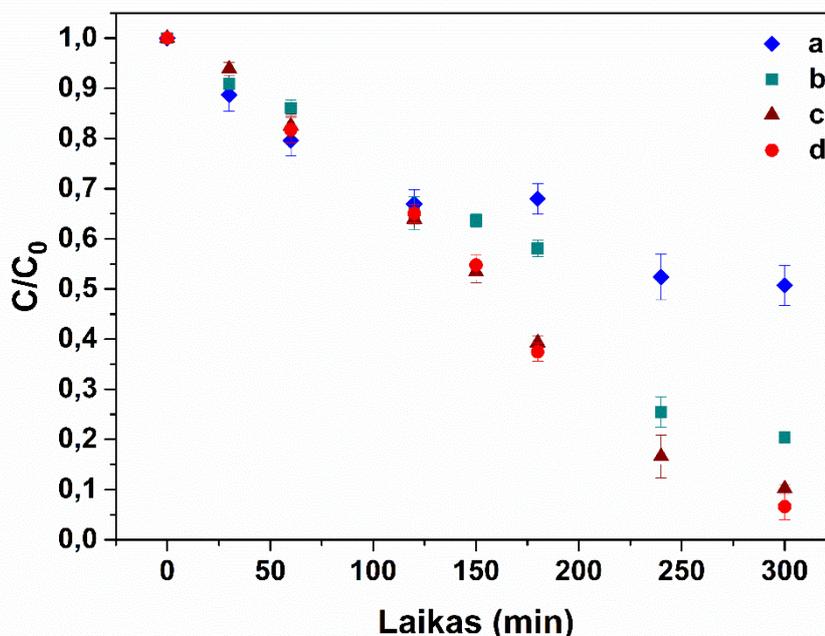
Kadangi šio darbo tikslas – fotocheminės sintezės metodu susintetinti nanoheterostrukturą, kurios galėtų būti sėkmingai pritaikomos fotokatalizei, buvo patikrintas gautų nanodalelių fotokatalizinis aktyvumas tributilalavo skaidymo reakcijoje. Tikėtasi, kad $Ag-CeO_2$ nanoheterostrukturų pasižymės didesniu aktyvumu negu cerio oksido ND tiek regimosios, tiek UV spinduliuotės poveikyje.

Visų pirma, fotokatalizinių CeO_2 nanodalelių bei $Ag-CeO_2$ nanoheterostrukturų savybių tyrimas buvo atliktas dirbtinės regimosios spinduliuotės srityje ($\lambda = 390$ nm). Fotokatalizinis aktyvumas buvo įvertinamas apskaičiuojant santykinę tributilalavo (TBT) koncentraciją (C/C_0), kur C_0 – pradinė TBT koncentracija, o C – TBT koncentracija mėginio paėmimo metu. Kadangi adsorbcijos/desorbcijos pusiausvyra sistemoje buvo pasiekta po 30 min maišymo tamsoje, TBT koncentracija būtent šiuo momentu buvo priimta kaip C_0 . Tyrimo rezultatai pateikti 11 pav.



11 pav. Fotokatalizinis TBT skilimas veikiant regimajai spinduliuote ($\lambda = 390$ nm) be fotokatalizatoriaus (a) ir naudojant skirtingas nanostruktūras: (b) – CeO_2 nanodaleles; (c) – W35030; (d) – E0035030

Tributilalavo skilimas veikiant regimajai spinduliuote buvo gana lėtas. Pagrindinė to priežastis – maža naudoto šviesos šaltinio galia. Vykdamt eksperimentą be fotokatalizinių medžiagų pastebėtas nežymus TBT koncentracijos mažėjimas, tikriausiai susijęs su oksidaciniais procesais. Panašūs rezultatai, patvirtinantys cerio oksido neaktyvumą regimojoje spektro dalyje, gauti ir švitinant cerio oksido turintį TBT tirpalą. Tuo tarpu Ag-CeO₂ nanoheterostrukūros pasižymėjo fotokataliziniu aktyvumu: naudojant šiuos fotokatalizatorius daugiau kaip 50 % organinio junginio buvo suskilę po 30 val. apšvitos 390 nm spinduliuote. Didesnį fotokatalizinį aktyvumą pademonstravo nanoheterostrukūros, sintetintos naudojant etanolio turinčius tirpalus. Tai veikiausiai susiję su didesne sidabro nanodalelių koncentracija pastarajame mėginyje ir iš to kylanti intensyvesne absorbcija ties 400 nm. Vienareikšmiškai įvardinti elektronų perdavos mechanizmą yra gana sunku. Veikiausiai, fotokatalizinis Ag-CeO₂ nanoheterostrukūrų aktyvumas yra keleto skirtingų procesų, vykstančių plazmoninių-puslaidininkinių dalelių sistemoje, išdava. Bet kuriuo atveju, sidabro nanodalelės, kaip ir tikėtasi, praplečia fotokatalizatoriaus sugertį į ilgesnių bangų sritį, tuo pačiu suteikdamos jam fotokatalizinį aktyvumą regimojoje spektro dalyje.



12 pav. Fotokatalizinis TBT skilimas veikiant UV spinduliuote ($\lambda = 254 \text{ nm}$) be fotokatalizatoriaus (a) ir naudojant skirtingas nanostrukūras: (b) – CeO₂ nanodaleles; (c) – W35030; (d) – E0035030

Identiškai pirmajam fotokatalizės eksperimentui, buvo patikrintas ir gautų struktūrų fotokatalizinis aktyvumas UV spinduliuotės poveikyje. Yra žinoma, kad UV spinduliuotė – vienas pagrindinių veiksnių, sąlygojančių TBT skilimą natūralioje aplinkoje. Taigi, tributilalavo skilimas šiuo atveju buvo daug intensyvesnis negu veikiant junginį regimajai spinduliuote. Net ir nenaudojant fotokatalizatorių, po 5 val. švitinimo UV spinduliuote TBT koncentracija sumažėjo beveik 50 % (12 pav., a). Sistemoje esant cerio oksido nanodalelių procesas vyko dar efektyviau: švitinant TBT – CeO₂ sistemą tą patį laiką buvo pašalinta apie 80 % teršalo (12 pav., b). Manoma, kad plazmoninės nanodalelės turėtų ne tik pagerinti plačiajuosčių puslaidininkų UV spinduliuotės absorbciją, bet ir sumažinti elektronų-skylių rekombinaciją, taip prailginant krūvininkų atskyrimo, tuo pačiu ir fotokatalizinės reakcijos vyksmo, laiką. Iš tiesų, UV spinduliuotės poveikyje Ag-CeO₂ nanoheterostruktūros pasižymėjo beveik 10 % didesniu fotokataliziniu aktyvumu negu CeO₂ nanodalelės.

Palyginti mūsų atlikto fotokatalizinio eksperimento rezultatus su kitų autorių gautais rezultatais yra sudėtinga, kadangi procesas nėra atliekamas pagal standartizuotas metodikas ir kiekvienoje laboratorijoje pasiekiamos skirtingos eksperimentinės sąlygos. Be to, dauguma autorių tyrinėja fotokatalizinį dažiklių skilimą, tuo tarpu duomenų apie fotokatalizinį tributilalavo skilimą nėra gausu. Visgi, mūsų atliktas fotokatalizės eksperimentas atskleidė, kad plazmoninės sidabro nanodalelės padidina CeO₂ nanostruktūrų fotokatalizinį aktyvumą veikiant UV spinduliuote bei praplečia fotokatalizines savybes ir į regimosios spinduliuotės sritį, tuo pačiu patvirtinant ir šio darbo svarbą.

IŠVADOS

- 1) Fotocheminės sintezės metodas, naudojant natrio azidą kaip fotoaktyvią medžiagą, buvo sėkmingai pritaikytas CeO_2 nanodalelių sintezei.
- 2) Švitinimo laikas, paviršiaus aktyviosios medžiagos bei kaitinimo temperatūra buvo pagrindiniai veiksniai, apsprendžiantys CeO_2 nanodalelių savybes. Kuo ilgiau buvo švitinamas reakcijos mišinys, tuo didesni cerio oksido kristalitai susiformavo; kristalitų augimą skatino ir aukštesnė kaitinimo temperatūra. Didinant paviršiaus aktyvių medžiagų koncentraciją formavosi mažesni kristalitai.
- 3) Fotocheminės sintezės metodu susintetintos CeO_2 nanodalelės buvo panaudotos kaip fotoaktyvi medžiaga Ag-CeO_2 nanoheterostrukturų sintezei, nenaudojant paviršiaus aktyvių medžiagų ar organinių šviesai jautrių priedų.
- 4) Buvo pastebėta, kad vandeniniame tirpale sidabro nanodalelių formavimasis nebuvo sklandus dėl gana intensyvaus oksidacijos proceso. Sidabro redukcijos procesas buvo optimizuotas į sistemą įvedus etanolio, veikiančio kaip radikalų/valentinės juostos skylių gaudyklės. Šiuo atveju reakcija vyko net ir naudojant itin mažą sidabro druskos koncentraciją. Be to, optimizavus sintezės sąlygas (0,035 mmol/l AgNO_3 švitinta 30 min etanolio turinčiame (20 % v/v.) vandeniniame tirpale) pavyko susintetinti monodispersines norimo dydžio sidabro nanodaleles.
- 5) Sidabro nanodalelių dydis, forma bei oksidacijos laipsnis priklauso nuo sidabro druskos koncentracijos pradiname tirpale, švitinimo laiko ir nuo to ar reakcijos tirpale yra etanolio. Reakciją vykdant etanoliniame tirpale ir naudojant mažą sidabro druskos koncentraciją (0,035 mmol/l AgNO_3) pavyko susintetinti nesusioksidavusias sferines ~15 nm skersmens sidabro nanodaleles, pasižyminčias monodispersiškumu. Didinant AgNO_3 koncentraciją reakcijos tirpale, didėja dalelių polidispersiškumas. Vykdant sintezę grynuose vandeniniuose tirpaluose formuojasi itin polidispersiškos sidabro nanodalelės, be to, pastebėta, kad sidabras šiuo atveju ženkliai oksidavęsis.
- 6) CeO_2 nanodalelės nepasižymėjo fotokataliziniu aktyvumu veikiant regimąja spinduliuote, bet rodė fotokatalizinį aktyvumą UV spinduliuotės poveikyje. Pastebėta, kad Ag-CeO_2 nanoheterostrukūros efektyviai katalizuoja tributilalavo skilimą veikiant tiek regimąja, tiek ir UV spinduliuote.

**MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO DISERTACIJOJE,
SĄRAŠAS**

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose:

1. **E. Raudonyte-Svirbutaviciene**, L. Mikoliunaite, A. Drabavicius, R. Juskenas, S. Sakirzanovas, T. Jüstel, A. Katelnikovas. “Photochemical synthesis of CeO₂ nanoscale particles using sodium azide as a photoactive material: effects of the annealing temperature and polyvinylpyrrolidone addition”. *RSC Advances* **6** (2016) 107065.
2. **E. Raudonyte-Svirbutaviciene**, A. Neagu, V. Vickackaite, V. Jasulaitiene, A. Zarkov, C.W. Tai, A. Katelnikovas. “Two-step photochemical inorganic approach to the synthesis of Ag-CeO₂ nanoheterostructures and their photocatalytic activity on tributyltin degradation”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **351** (2018) 29.

Pranešimų mokslinėse konferencijose tezės:

1. **E. Raudonytė – Svirbutavičienė**, T. Jüstel, A. Katelnikovas. “Photochemical synthesis of CeO₂ nanoparticles”. *41th National Lithuanian Physics Conference*. Vilnius, Lithuania, June 17 – 19 (2015) 216.
2. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, A. Katelnikovas. Photochemical Synthesis of CeO₂-Ag Nanocomposites. *17th International Conference-School Advanced Materials and Technologies*. Palanga, Lithuania, August 27 – 31 (2015)
3. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, T. Jüstel, A. Katelnikovas. “Photochemical synthesis of CeO₂ nanoparticles”. *Nano-chemistry and nanomaterials. 2nd International Conference of Chemists*. Vilnius, Lithuania, October 22–25 (2015) 45.
4. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, A. Drabavičius, A. Katelnikovas. “Photochemical approach to the inorganic synthesis of semiconductor nanoparticles.” *Chemistry and chemical technology. International conference of Lithuanian Society of Chemistry*. Vilnius, Lithuania, April 28-29 (2016) 144.

5. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, A. Drabavičius, A. Katelnikovas. “Photochemical approach to the inorganic synthesis of PVP coated semiconductor nanoparticles”. *Functional hybrid materials: structure elucidation from molecular to macroscopic level. A workshop/conference and training school*. Stockholm, Sweden, May 25 – 27 (2016) 37.
6. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, V. Vičkačkaitė, A. Žarkov, A. Katelnikovas. “Clean photochemical synthesis of semiconductor-silver nanocomposites and their photocatalytic performance for tributyltin degradation”. *2nd International Conference on Green Chemistry and Sustainable Engineering*. Rome, Italy, July 20-22 (2016) 83-84.
7. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, C.W. Tai, A. Neagu, A. Katelnikovas. “Light driven synthesis of nanostructures”. *Open Readings 2017. 60th International conference for students of physics and natural sciences*. Vilnius, Lithuania, March 14-17 (2017) 163.
8. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, A. Katelnikovas. “UV Light driven synthesis of plasmonic nanoparticles on ceria support: optimisation and potential applications in photocatalysis”. *2nd international Conference Nanophotonics and Micro/Nano Optics*. Barcelona, Spain, September 13 – 15 (2017) 217-218.

Mokslinių darbų, neįtrauktų į daktaro disertaciją, sąrašas:

1. **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, H. Bettentrup, D. Uhlich, S. Šakirzanas, O. Opuchovič, S. Tautkus, A. Katelnikovas. “On the $Ce^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ energy transfer in $Lu_3Al_5O_{12}$ garnets”. *Optical Materials* **37** (2014) 204.
2. R. Stakėnienė, K. Jokšas, A. Galkus, **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**. “Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the bottom sediments from Klaipėda Harbour, Lithuania (Baltic Sea)”. *Chemistry and Ecology* **32** (2016) 357.
3. I. Mikalauskaitė, **E. Raudonytė-Svirbutavičienė**, A. Linkevičiūtė, M. Urbonas, A. Katelnikovas. “Luminescence and luminescence quenching of $Sr_3Lu_2(Si_3O_9)_2:Ce^{3+}$ phosphors”. *Journal of Luminescence* **184** (2017) 185.

SUMMARY

The aim of this work was to prepare and characterize Ag-CeO₂ nano-heterostructures, a potential novel photocatalyst with the visible light activity. While most synthetic strategies for nanoparticle formation rely on thermal methods, an alternative is to employ photochemical techniques, which can be applied in the water solutions and possess the spatial and temporal control of the process. The proposed synthesis method comprises two steps: photochemical CeO₂ synthesis using sodium azide and a photochemical synthesis of Ag-CeO₂ nanoheterostructures, where previously synthesized CeO₂ nanoparticles are applied as a photoactive compound. Thus, the two-step process is completely photochemical and includes no different synthesis methods, such as solvothermal or precipitation.

In the first part of this work, a unique method has been developed for the synthesis of ceria nanoparticles. To this end, CeCl₃·7H₂O or Ce(NO₃)₃·6H₂O were used as a Ce precursor, while NaN₃ was chosen as the photoactive compound. Synthesis was carried out without any surfactants or by using polyvinylpyrrolidone (PVP). Powder XRD patterns and Raman spectra indicated that CeO₂ samples possess the fluorite structure. TEM analysis revealed that synthesis without surfactants leads to formation of highly agglomerated particles, while adding PVP to the primary solution resulted in decreased agglomeration and reduced particle size. The particle size was calculated from XRD and Raman line broadening and confirmed by TEM analysis. The average crystallite size for the unheated samples prepared without surfactant was hardly radiation exposure dependent and varied from 6.5 to 8.9 nm. Synthesis attempts performed without any surfactants resulted in agglomerated particles with a crystallite size of 6.5 to 9 nm, while adding PVP to the primary solution decreased the agglomeration ratio and caused formation of slightly smaller particles (3.5 – 7.0 nm). Calcination of the synthesized nanoparticles was responsible for the phenomenon of sintering occurring in the material. A strong interaction between CeO₂ nanoparticles and PVP was revealed by TG analysis. The UV–visible absorption spectra showed a strong absorption below 400 nm (3.10 eV) with a well-defined absorption peak at around 295 – 320 nm. The estimated band gap (E_g) of the obtained nanoscale particles was in the range of 2.90 – 3.57 eV, i.e. the values are higher than that of a bulk CeO₂ powder ($E_g = 3.19$ eV), except for the sample

calcined at 900 °C. The electrostatic potential effect is probably responsible for the increased band gap of the nanostructures. Raising the calcination temperature caused a red shift of the absorption maximum and thus decreased the optical band gap.

Prior to the photocatalytic reduction of silver, it was essential to optimize the ceria NPs synthesis procedure. To this end, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was chosen over $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as a cerium precursor since unavoidable formation of AgCl was observed in the opposite case. The need of using surfactants for photochemical synthesis of CeO_2 nanoparticles was rejected as it was expected that the polymer would be able to block a number of active sites of catalytic materials due to the strong interaction between the metal surface and the sterical hinders, thus leading to the loss of catalytic activity to a great extent. The possibility to apply heat-treated ceria NPs was considered as well. In fact, particles of similar size with an agreeable size distribution were obtained by both irradiating the solution for 5 h or by heating for 90 min irradiated particles at 500 °C. Nevertheless, remarkably increased agglomeration was observed in the latter case, making this option out of the question. Thus finally, a decision was made to use CeO_2 NPs, synthesized without PVP for 5 h under the UV irradiation.

Subsequently, preparation of Ag-CeO_2 nanoheterostructures is reported. In contrast to previously reported studies, CeO_2 nanoparticles do not only serve as a supporting material for silver nanoparticles. Contrary, their ability to generate conduction band electrons under exposure to UV light is playing a key role in the reduction of silver ions. Consequently on irradiation of CeO_2 colloids in the presence of Ag^+ cations, reduction of the latter occurred to form metallic silver as it was confirmed by the rise of a strong surface plasmon resonance band with a maximum at 393–422 nm in the absorption spectra of the solutions. It was however noticed that the process is not efficient in pure aqueous solutions as competition between reduction and oxidation processes is bound to take place under VUV irradiation. Introducing ethanol, a water-compatible radical/hole scavenger, to the reaction solution, lead to the significantly increased efficiency of the process thus providing the possibility to use a particularly low concentration of silver precursor. Moreover, the desired monodispersity of silver nanoparticles was achieved under optimized synthesis conditions (0.035 mmol/L AgNO_3 , irradiated for 30 min in ethanol (20% v/v.) solution). This implies that reductive reactions can be strongly enhanced in deaerated EtOH containing solutions with regard

to the aqueous media, because of the efficient hole scavenging by the solvent and the action of reducing radicals in addition to that of conduction band electrons which escape recombination. The proposed photochemical approach enables the production of silver-semiconductor system without employing organic stabilizers, thus resulting in formation of nanoparticles with “clean”, highly reactive metal surface. Moreover, since no organic solvents but ethanol are used and no toxic waste is formed during the reaction, the proposed synthesis method could be defined as a sustainable route to the formation of nanoparticles.

Nanomaterials prepared in this study were expected to find applications in photocatalysis. It was assumed that silver would improve both UV-driven and visible-light driven photocatalysis. Therefore, photocatalytic activity tests on tributyltin degradation under visible light and UV light were performed. Whereas CeO_2 nanostructures were determined to be inactive under VIS light, the as-synthesized silver-ceria nanoheterostructures demonstrated photocatalytic activity on tributyltin (TBT) degradation under the same conditions. Moreover, even though the degradation of TBT was efficiently catalyzed by ceria nanoparticles under UV light, significantly higher photocatalytic activity was demonstrated by the Ag-CeO_2 nanoheterostructures in this case as well.

GYVENIMO APRAŠYMAS

Gimimo data, vieta 1988 09 27, Kaunas
Telefonas +37061850131
El. Paštas eva.raudonyte@gmail.com

Išsilavinimas

2013 – dabar Fizinių mokslų srities chemijos mokslo krypties doktorantūros studijos, Vilniaus universitetas
2011 – 2013 Chemijos magistro laipsnis, Vilniaus universitetas
2007 – 2011 Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, Vilniaus universitetas
1995 – 2007 Vidurinis išsilavinimas, Kauno Stepono Dariaus ir Stasio Girėno gimnazija

Darbo patirtis

2012 – dabar Inžinierė, Gamtos Tytimų centras, Geologijos ir Geografijos institutas.
2018 – dabar Inžinierė, Gamtos Tytimų centras, Geologijos ir Geografijos institutas. Projekto pavadinimas “Skirtingų stresorių tipų toksiškumo vandens organizmams vertinimas”, projekto Nr. S-MIP-17-10.

Mokslinės stažuotės ir kursai užsienyje

2017-09-04 – 2017-09-08 Stažuotė Artois universitete, Lens, Prancūzija
2017-05-22 – 2017-08-11 Stažuotė, prof. Dr. G. Granozzi mokslinė grupė, Padovos universitetas, Padova, Italija
2016-08-20 – 2016-12-20 Stažuotė, prof. Dr. G. Svensson mokslinė grupė, Stokholmo universitetas, Stokholmas, Švedija
2016-05-25 – 2016-05-27 Tarptautinė mokykla, Stokholmo universitetas, Stokholmas, Švedija