



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**ZnCo₂O₄ špinelio ir jo dangų sintezė, struktūra ir
elektrocheminės savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Kristijonas Kacevičius

Projekto autorius

Doc. dr. Agnė Šulčiūtė

Vadovė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas
Cheminės technologijos fakultetas

**ZnCo₂O₄ špinelio ir jo dangų sintezė, struktūra ir
elektrocheminės savybės**

Baigiamasis magistro projektas
Chemijos inžinerija (6211EX020)

Kristijonas Kacevičius
Projekto autorius

Doc. dr. Agnė Šulčiūtė
Vadovė

Lekt. dr. Nerita Žmuidzinavičienė
Recenzentė

Kaunas, 2023



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kristijonas Kacevičius

ZnCo₂O₄ špinelio ir jo dangų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Kristijonas Kacevičius

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedra
prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. V25-02-11 (2023 m. gegužės 15 2023 m. vasario mėn. 3 d.
d.)

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	<u>ZnCo₂O₄ špinelio ir jo dangų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės</u>
Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas: susintetinti ZnCo ₂ O ₄ špinelį ir ištirti jo struktūrą, morfologiją bei taikymą suformuojant dangas ant elektrai laidaus stiklo. Darbo uždaviniai: <ol style="list-style-type: none">susintetinti ZnCo₂O₄ bei įvertinti sintezės sąlygų įtaką struktūrai ir morfologijai;suformuoti plonasluoksnes ZnCo₂O₄ dangas taikant išpurškimo metodą keičiant išpurškimo trukmę ir atstumą;ištirti gautų dangų talpines ir fotoelektrochemines savybes bei nustatyti fotoelektrocheminio ir fotokonversijos efektyvumą ir talpos priklausomybę nuo dangų sintezės sąlygų;sudaryti ZnCo₂O₄ sintezės, dangų paruošimo principinę technologinę schemą ir išanalizuoti darbų saugą bei gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2023 m. kovo 17 d. potvarkiu Nr. V25-02-4 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.
Vadovė	<u>Doc. dr. Agnė Šulčiūtė</u> <u>2023 02 02</u> (vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)
Užduotį gavau:	<u>Kristijonas Kacevičius</u> <u>2023 02 02</u> (studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Kacevičius Kristijonas. ZnCo₂O₄ špinelio ir jo dangų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės. Magistro baigiamasis projektas. Vadovė doc. dr. Agnė Šulčiūtė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžineriniai mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: cinko kobalto oksidai, špinelis, dangų nusodinimas, išpurškimo metodas, elektrocheminės savybės, talpinės savybės.

Kaunas, 2023. 64 p.

Santrauka

Magistro baigiamajame projekte nagrinėjamos cinko kobalto oksidų (CKO) dangų talpinės bei fotoelektrocheminės savybės. ZnCo₂O₄ sintezei vykdyti parinktas nesudėtingas degimo metodas dėl greito proceso vyksmo ir geros produkto kokybės. Sudarytas tirpalas iš pradžių iškaitinamas 300 °C temperatūroje, o gauti CKO milteliai iškaitinami 600 °C temperatūroje. Produkto morfologijai, topografijai ir sudėčiai nustatyti naudojami metodai: skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM), rentgeno spinduliuotės dispersijos spektrografija (EDS), rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė (RSDA) bei Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija (FT-IR). Tyrimų metu lyginami iškaitintas ir neiškaitintas CKO špinelis, pastarąjį sudaro ZnO ir Co₃O₄ mišinys, anglies struktūros, karboksilinės grupės bei kitos priemaišos. Iškaitintame junginyje gautas grynas ZnCo₂O₄ špinelis. Dangos nusodinamos ant TEC-15 stiklo plokštelių naudojant išpurškimo metodą ir keičiant sluoksnių kiekį nuo 1 iki 20. Sudarytų dangų elektrocheminės savybės tiriamos atliekant tiesinio skleidimo voltamperometriją (TSV). Remiantis gautais rezultatais apskaičiuojamas fotoelektrocheminis efektyvumas (IPCE) bei fotokonversijos efektyvumas (ABPE). Talpinės plonasluoksnių dangų savybės tiriamos naudojant įkrovimo/iškrovimo metodą bei apskaičiuojama specifinė galia, specifinė energija bei specifinė talpa. Nustatyta, kad geriausiomis talpinėmis (SP = 21250 W·h/kg; SE = 42,52 W/kg; SC = 423,73 F/g) bei fotoelektrocheminėmis (IPCE = 11,44 %; ABPE = 2,36 %) savybėmis pasižymėjo 16-os (ZnCo₂O₄) sluoksnių danga, kurios iškrovimo laikas yra 7,2 sekundės.

Kacevičius Kristijonas. Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of ZnCo_2O_4 Spinel and Its Coatings. Master's Final Degree Project. Supervisor Assoc. Prof. dr. Agnė Šulčiūtė; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering sciences, Chemical engineering.

Keywords: zinc cobalt oxides, spinel, coating, spray deposition, electrochemical properties, capacitive properties.

Kaunas, 2023. 64 p.

Summary

The master's thesis project addresses capacitive and photoelectrochemical properties of zinc cobalt oxide (ZCO) coatings. For the synthesis of ZnCo_2O_4 , a simple combustion method was chosen due to its fast process and good product quality. The resulting solution is initially annealed at 300 °C and the resulting ZCO powder is annealed at 600 °C. Methods used to determine the morphology, topography and composition of the product: scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray diffraction analysis (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). The analyses compare annealed and unannealed ZCO spinel, the latter consisting of a mixture of ZnO and Co_3O_4 , carbon structures, carboxyl groups and other impurities. In the annealed compound, pure ZnCo_2O_4 spinel was obtained. The coatings are deposited on TEC-15 glass wafers using the spray method and varying the number of layers from 1 to 20. The electrochemical properties of the synthesized coatings were investigated by linear sweep voltammetry (LSV). Based on the results obtained, the photoelectrochemical efficiency (IPCE) and the photoconversion efficiency (ABPE) are calculated. The capacitive properties of the thin-film coatings are investigated using the charge/discharge method and the specific power, specific energy and specific capacitance are calculated. It was found that the best capacitive (SP = 21250 W·h/kg; SE = 42.52 W/kg; SC = 423.73 F/g) and photoelectrochemical (IPCE = 11.44 %; ABPE = 2.36 %) performance was obtained for the 16-layer (ZnCo_2O_4) coating, with a discharge time of 7,2 seconds.

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų ir terminų sąrašas	12
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Zn-Co oksidų sintezės žaliavos	14
1.2. Cinko oksidas	15
1.3. Kobalto(II, III) oksidas	16
1.4. Cinko kobalto oksidai.....	17
1.5. Zn-Co oksidų morfologija ir struktūra	18
1.6. Špinelio sintezės metodai	20
1.7. CKO panaudojimas	21
1.8. Dangų sudarymas ir dengimo metodai	23
1.8.1. Molekulinio pluošto epitaksija	24
1.8.2. Zolių-gelių nusodinimas.....	24
1.8.3. Besisukančio padėklo metodas.....	24
1.8.4. Impulsinis lazerinis nusodinimas	25
1.8.5. Elektroforezė	26
1.8.6. Elektrocheminis nusodinimas.....	26
1.8.7. Išpurškimo metodas.....	27
2. Tiriamoji dalis.....	29
2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai.....	29
2.1.1. ZnCo ₂ O ₄ sintezė	29
2.1.1.1. Iškaitinimo temperatūra	30
2.1.2. Stiklo plokštelių paruošimas.....	30
2.1.3. Tirpiklio parinkimas	31
2.1.4. Dangų sintezė	31
2.1.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.....	33
2.1.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija.....	33

2.1.7. Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija	34
2.1.8. Elektrocheminiai matavimai.....	34
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	36
2.2.1. Susintetintų mišrių Zn-Co oksidų parametrų įtaka struktūrai ir morfologijai.....	36
2.2.2. ZnCo ₂ O ₄ dangų talpinės savybės.....	39
2.2.3. ZnCo ₂ O ₄ dangų elektrocheminės savybės.....	43
2.2.4. Projektuojamos žaliavų normos ZnCo ₂ O ₄ sintezei.....	49
3. Rekomendacijos.....	50
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
4.1. Darbuotojų sauga.....	52
4.2. Veiksniai ir medžiagos keliančios grėsmę	52
4.3. Pavojingos medžiagos ir prevencija	53
Išvados	55
Literatūros sąrašas	56
Priedai.....	62
1 priedas. Pavojingos medžiagos	62

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Naudojamų cheminių medžiagų sąrašas.....	29
2.2 lentelė. TEC-15 savybės.....	29
2.3 lentelė. Tirpiklių fizikinės savybės [59-62]	31
2.4 lentelė. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės parametrai.....	33
2.5 lentelė. Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizės parametrai.....	34
2.6 lentelė. Sintezės žaliavų kiekiai	36
2.7 lentelė. CKO RSDA duomenys	37
2.8 lentelė. $ZnCo_2O_4$ bandinių elementinė sudėtis	39
2.9 lentelė. Skirtingų energijos kaupiklių technologijų savybės [73].....	39
2.10 lentelė. 16-os sluoksnių $ZnCo_2O_4$ dangos elementinė sudėtis	48
2.11 lentelė. Geriausiomis savybėmis pasižymėjusios dangos, nusodintos ant TEC-15 apibendrinimas	48

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Cinko nitrato heksahidrato struktūrinė formulė (autorius formulė)	14
1.2 pav. Kobalto nitrato heksahidrato struktūrinė formulė (autorius formulė)	14
1.3 pav. Citrinos rūgšties struktūrinė formulė (autorius formulė).....	15
1.4 pav. ZnO kristalinės struktūros: a) viurcito; b) akmens druskos; c) sfalerito [12]	15
1.5 pav. Cinko oksidų nanovamzdelių struktūra [14]	16
1.6 pav. Kobalto (II, III) oksido kristalinė struktūra [15]	16
1.7 pav. ZnCo ₂ O ₄ špinelio kristalinė struktūra [21].....	17
1.8 pav. SEM nuotraukos – nanostruktūrų pavyzdžiai. A) Akytos ZnCo ₂ O ₄ /MnO ₂ heterostruktūros, (B) ZnCo ₂ O ₄ /MnO ₂ nanovielos, (C) mezoporiniai ZnCo ₂ O ₄ /NiO į geležies panašūs klasteriai, (D) ZnCo ₂ O ₄ /CdS nanogėlės, (E) į hortenziją panašios ZnCo ₂ O ₄ /Ni ₃ V ₂ O ₈ nanostruktūros, (F) ZnCo ₂ O ₄ /Ni ₃ S ₂ heterostruktūrizuotos nanovielos [24]	18
1.9 pav. Nanostruktūrų dimensijos [27].....	19
1.10 pav. Deguonies ertmė kristalinėje struktūroje (autorius paveikslas).....	19
1.11 pav. Supaprastinta CKO sintezės eiga (autorius schema)	21
1.12 pav. Energijos kaupimo įrenginių tipai [37, 38]	22
1.13 pav. Standartinė superkondensatoriaus konstrukcija: (1) energijos šaltinis, (2) kolektorius, (3) polarizuotas elektrodas, (4) dvigubas Helmholtco sluoksnis, (5) elektrolitas bei teigiami ir neigiami jonai, (6) separatorius [40].....	22
1.14 pav. Standartinė fotoelektriko konstrukcija: (A) – kolektorius, (B) – aukštos įtampos baterija su ampermetru, (C) – emiteris [43]	23
1.15 pav. Besisukančio padėklo nusodinimo etapai [46].....	25
1.16 pav. Supaprastinta impulsinio lazerinio nusodinimo proceso schema [50]	26
1.17 pav. Principinė išpurškimo metodo schema [58]	28
2.1 pav. Supaprastinta ZnCo ₂ O ₄ sintezės schema (autorius schema).....	30
2.2 pav. Dangų nusodinimo taikant išpurškimo metodą pavyzdinė schema (autorius paveikslėlis)	32
2.3 pav. Suformuotų plonasluoksnių dangų nuotrauka taikant išpurškimo metodą (autorius nuotrauka).....	33
2.4 pav. Elektrocheminių matavimų aparatūros schema (autorius schema): 1 – potenciostatas/galvonostatas, 2 – fotoelektrocheminė kvarcinė celė, 3 – pagalbinis Pt elektrodas, 4 – lyginamasis Ag,AgCl KCl _(sot) elektrodas, 5 – darbinis CKO elektrodas, 6 – UV lempa, 7 – laboratorinis stovas	35
2.5 pav. Neiškaitinto bei iškaitinto 600 °C temperatūroje 4 val. CKO RSDA spektrai. Žymės: 1 – neiškaitintas ZnCo ₂ O ₄ ; 2 – iškaitintas ZnCo ₂ O ₄ ; ▼ – ZnCo ₂ O ₄ ; ◇ – ZnO; ◆ – Co ₃ O ₄	36
2.6 pav. FT-IR analizės absorbcijos spektrai: 1 – neiškaitinto ZnCo ₂ O ₄ ; 2 –iškaitinto ZnCo ₂ O ₄	37

2.7 pav. ZnCo ₂ O ₄ neiškaitintų miltelių SEM nuotraukos ir EDS elementų žemėlapiai esant didinimui: a) x3000; b) x10000; c) x200 bei iškaitintų 600 °C temperatūroje esant didinimui: d) x3000; e) x10000; f) x1000.	38
2.8 pav. Savitosios talpos ir savitosios energijos priklausomybė nuo ZnCo ₂ O ₄ sluoksnių skaičiaus šarminiame tirpale, kurio pH=13	40
2.9 pav. ZnCo ₂ O ₄ dangų sluoksnių skaičiaus priklausomybės nuo talpinių charakteristikų Ragono diagrama, kai elektrolitas šarminis tirpalas (pH=13)	41
2.10 pav. Savitosios talpos ir savitosios energijos priklausomybė nuo ZnCo ₂ O ₄ sluoksnių skaičiaus buferiniame tirpale, kurio pH=7	42
2.11 pav. ZnCo ₂ O ₄ dangų sluoksnių skaičiaus priklausomybės nuo talpinių charakteristikų Ragono diagrama, kai elektrolitas buferinis tirpalas (pH=7)	42
2.12 pav. CKO dangų voltamperogramos natūralaus apšvietimo (raudona spalva) ir UV spinduliuotės poveikyje (mėlyna spalva). Intarpai: fotosrovės tankio priklausomybė nuo potencialo	43
2.13 pav. Fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo CKO sluoksnių skaičiaus	47
2.14 pav. Iškaitintos 400 °C temperatūroje 16-os ZnCo ₂ O ₄ sluoksnių dangos SEM ir EDS žemėlapiai esant didinimui: a) x5000; b) x20000; c) x3000.	48
3.1 pav. ZnCo ₂ O ₄ sintezės ir dangų nusodinimo principinė technologinė schema: DT – dozavimo talpa. Žymėjimai: MD – masinis dozatorius, TD – tūrinis dozatorius; JT – juostinis transporteris; IS – išcentrinis siurblys; R – sumaišymo reaktorius; KR – kaitinimo krosnis; SC – skiriamasis ciklonas; SCB – skiriamojo ciklono bunkeris; SM – srautinis malūnas; S – sietas; MK – mufelinė krosnis; M – maišymo talpa; P – purkštuvas; GT – grandininis transporteris; KA – karutis; AK – automatinis keltuvas; F – filtras; EG – ekstraktoriaus gaubtas; VS – vakuuminis siurblys; K – kondensatorius; M – variklis; T – temperatūros daviklis; H – kaitinamas paviršius.	51

Santrumpų ir terminų sąrašas

Santrumpos:

ABPE – fotokonversijos efektyvumas.

CKO – cinko kobalto oksidai.

EDS – rentgeno energijos dispersijos spektroskopinė analizė.

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės analizė.

ILN – impulsinis lazerinis nusodinimas.

IPCE – fotoelektrocheminis efektyvumas.

MPE – molekulinio pluošto epitaksija.

RSDA – rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė.

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija.

Įvadas

Kasmet didėjant tvarių energijos kaupiklių paklausai superkondensatoriai tapo neatsiejamu bei vienu perspektyviausių energijos šaltinių. Jie pritaikomi įvairiausiose aukštų technologijų įrenginiuose, kaip elektra varomose transporto priemonėse, nešiojamuose išmaniuose įrenginiuose, kitose elektronikos pramonėse bei elektros energijos kaupikliuose. Didelė superkondensatorių paklausa siejama su jų ypatingomis savybėmis: ilgas cikliškumas, didelis galios tankis bei mažos energijos sąnaudos [1].

Pagal įkrovos kaupimo mechanizmą superkondensatoriai skirstomi į dvi kategorijas: angliavandenilių pagrindo elektriniai dvigubo sluoksnio kondensatoriai (EDSK) ir pereinamųjų metalų oksidų ir (arba) laidžių elektrai polimerų pagrindo pseudokondensatoriai [2]. Šiame baigiamajame magistro projekte nagrinėjami cinko kobalto oksidai yra priskiriami prie pseudokondensatorių klasės. Šios klasės kondensatoriai kaupia elektros energiją panašiu principu kaip ir akumuliatoriai, tačiau jų savitoji talpa yra didesnė [3].

Pastaruoju metu vis daugiau tyrimų atliekama analizuojant potencialius naujos kartos metalų oksidų pseudokondensatorius. Remiantis literatūros duomenimis, kobalto(II, III) oksidai pasižymi didele savitąja talpa ($3560 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [3]) bei puikiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis. Visgi, šis metalo oksidas yra plačiai išnagrinėtas, todėl dėmesys krypta į metalo oksidų mišinius su kobalto(II, III) oksidu. Cinko oksidas pasižymi viena didžiausių savitųjų talpų (978 mAhg^{-1} [4]) iš pereinamųjų metalų oksidų. Remiantis literatūros duomenimis nustatyta, kad šis metalų oksidų derinys pasižymi geromis fotoelektrocheminėmis bei talpinėmis savybėmis. Taip pat ZnCo_2O_4 nėra plačiai ištirtas, todėl šiame projekte siekiama išanalizuoti paminėtas junginio savybes, morfologiją ir remiantis eksperimentiniais duomenimis aprašyti ZnCo_2O_4 panaudojimo potencialą [3, 4]. Didelio efektyvumo metalų oksidų pseudokondensatoriai pasižymi geromis elektrocheminėmis savybėmis, mažais gamybos kaštais, greita jonų difuzija (įkrovos ir iškrovos metu), neprarandant savitosios galios [5].

Darbo tikslas: susintetinti ZnCo_2O_4 špinelį ir ištirti jo struktūrą, morfologiją bei taikymą suformuojant dangas ant elektrai laidaus stiklo.

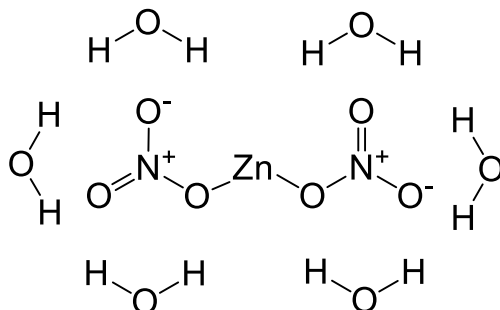
Darbo uždaviniai:

1. susintetinti ZnCo_2O_4 bei įvertinti sintezės sąlygų įtaką struktūrai ir morfologijai;
2. suformuoti plonasluoksnes ZnCo_2O_4 dangas taikant išpurškimo metodą keičiant išpurškimo trukmę ir atstumą;
3. ištirti gautų dangų talpines ir fotoelektrochemines savybes bei nustatyti fotoelektrocheminio ir fotokonversijos efektyvumą ir talpos priklausomybę nuo dangų sintezės sąlygų;
4. sudaryti ZnCo_2O_4 sintezės, dangų paruošimo principinę technologinę schemą ir išanalizuoti darbų saugą bei gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Zn-Co oksidų sintezės žaliavos

Cinko nitratas yra kristalinė, bespalvė, higroskopinė druska, tirpi tiek vandenyje, tiek alkoholiuose [6]. Dažniausiai aptinkamas heksahidrato pavidalu – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (žr. 1.1 pav.).



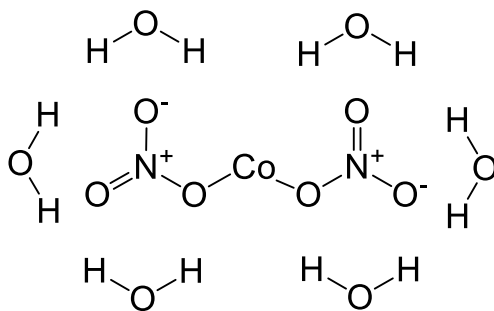
1.1 pav. Cinko nitrato heksahidrato struktūrinė formulė (autorius formulė)

Cinko nitratas gaminamas tirpinant cinko metalą, cinko oksidus azoto rūgštyje. Toliau pateikiamos galimos sintezės lygtys [6]:



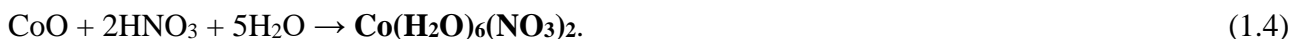
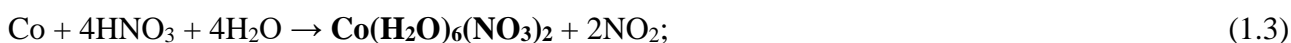
Medžiaga yra nedegi, tačiau pasižymi katalizinėmis savybėmis. Cinko nitratas, reakcijose su oksidatoriais, skyla į cinko oksidus ir nuodingus azoto oksidus. Naudojama kaip cheminių reakcijų katalizatorius, dažų gamyboje, medicinoje [6].

Kobalto nitratas yra kristalinė, raudonos spalvos druska, tirpi vandenyje bei kituose poliniuose tirpikliuose [7]. Dažniausiai aptinkamas heksahidrato pavidalu – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (žr. 1.2 pav.).



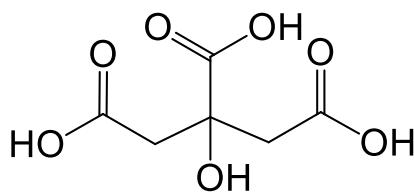
1.2 pav. Kobalto nitrato heksahidrato struktūrinė formulė (autorius formulė)

Kobalto nitratas sintetinamas veikiant kobaltą ar jo oksidus (hidroksidus, karbonatus) azoto rūgštimi. Galimos sintezės lygtys [7]:



Kobalto nitratas yra kenksmingas įkvėpus, pasižymi katalizinėmis savybėmis. Kobalto nitratai naudojami kaip katalizatoriai, dažų ir rašalų gamyboje, sintetinant gryną kobaltą [7].

Citrinos rūgštis yra bespalvė organinė rūgštis, natūraliai randama įvairiuose citrusiniuose vaisiuose. Junginio cheminė formulė yra C₆H₈O₇ (žr. 1.3 pav.).

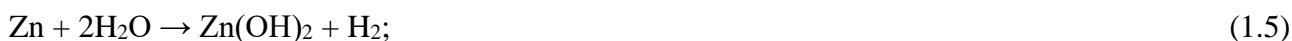


1.3 pav. Citrinos rūgšties struktūrinė formulė (autoriaus formulė)

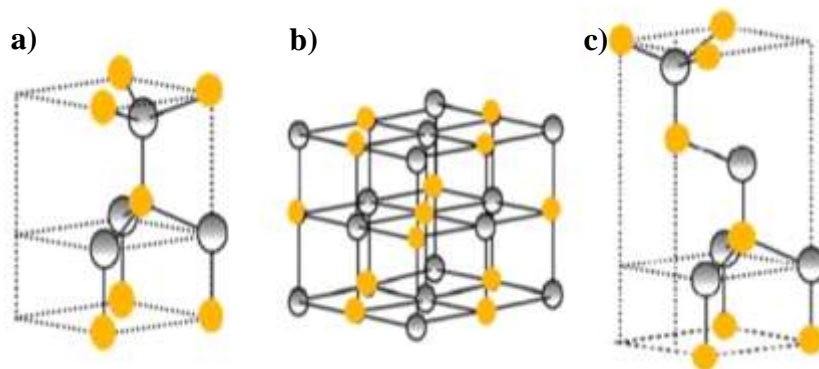
Citrinos rūgštis komerciškai gaminama fermentacijos būdu, naudojant „*Aspergillus niger*“ rūšies grybus ir cukrozės arba gliukozės terpę. Pasiekus reikiamą koncentraciją produktas nusodinamas naudojant kalcio oksalatą esant 7,2 pH. Ji kristalizuojama monohidrato (tirpalo temperatūra žemesnė už 36,5 °C) arba bevandenio (tirpalo temperatūra aukštesnė už 40 °C) produkto pavidalu. Kadangi citrinos rūgštis, pasižymi antioksidacinėmis savybėmis ji gali būti pritaikoma farmacijos pramonėje, taip pat gali būti naudojama kaip konservantas, antikoaguliantas ar kaip pH reguliatorius [8, 9].

1.2. Cinko oksidas

Neorganinis, miltelių pavidalo, netirpus vandenyje junginys, kurio cheminė formulė ZnO. Jis yra naudojamas daugybėje gamybos procesų: pigmentų [10], stiklo [10], cemento [10], gumos [10], akumuliatorių (baterijų) [10] bei kituose. Natūraliai randamas mineralo cinkito sudėtyje, tačiau didžioji dalis medžiagos yra išgaunama sintetinant. Galimi gamybos metodai: tiesioginis ir netiesioginis, šlapias cheminis ir laboratorinės sintezės procesai. Sintezės metodai yra pagrįsti aukštatemperatūriniu cinko oksidavimu. Laboratorijoje dažniausiai naudojama sintezė [10]:



Cinko oksidas aptinkamas trijų kristalinių formų: kubinė – akmens druskos, heksagoninė – viurcito, kubinė – sfalerito (žr. 1.4 pav.). Viurcito struktūra yra termodinamiškai stabiliausia, todėl yra dažniausiai aptinkama. Perspektyvai, akmens druskos struktūra gali susidaryti tik esant aukšto slėgio sąlygomis, todėl yra reta [11].



1.4 pav. ZnO kristalinės struktūros: a) viurcito; b) akmens druskos; c) sfalerito [12]

Cinko oksidas yra n-tipo puslaidininkis, turintis platų draustinės juostos tarpą (3,4 eV) bei didelę eksitono surišimo energiją (60 eV). Taip pat jis pasižymi nanostruktūrų įvairove: nanovamzdelių

(angl. nanorods) (žr. 1.5 pav.) [10], nanovielų (angl. nanowires) [10], nanospyruoklių (angl. nanosprings) [10], nanožiedų (angl. nanorings) [10], nanojuostų (angl. nanobelts) [10] bei nanogėlių (angl. nanoflowers) [10] struktūromis. Šios struktūros pritaikomos optinėje elektronikoje [10], saulės elementų gamyboje [10], ličio jonų baterijose [10] bei superkondensatoriuose [10] ir kt. Medžiaga taip pat pasižymi tiek pjezo tiek piroelektrinėmis savybėmis, todėl pritaikoma cheminiuose jutikliuose, naudojama kaip fotokatalizatorius (pvz. vandenilio gamyboje) [10, 13].



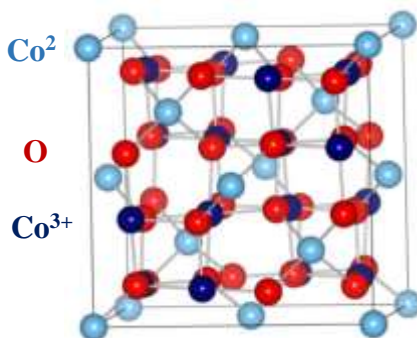
1.5 pav. Cinko oksidų nanovamzdelių struktūra [14]

1.3. Kobalto(II, III) oksidas

Kobalto(II, III) oksidas yra mišraus valentingumo, antiferomagnetinis junginys savo struktūroje turintis kobalto ir deguonies atomus. Tai yra tamsiai pilkos spalvos milteliai netirpstantys vandenyje, tačiau tirpūs rūgštyse bei šarmuose. Kobalto (II, III) oksidas yra p-tipo puslaidininkis, turintis 1,6 eV energijos tarpą. Jis yra efektyvus vandens oksidacijos bei metano deginimo katalizatorius, taip pat panaudojamas ličio jonų baterijų anodų gamyboje, dujų jutikliuose. Kobaltas yra vitamino B12 sudedamoji dalis ir yra svarbus elementas organizmams, visgi dideli kiekiai kobalto (ar jo oksidų) yra toksiški. Kobalto oksidų šeimą sudaro trijų tipų medžiagos [15, 16]:

- Kobalto (II) oksidas – CoO;
- Kobalto (III) oksidas – Co₂O₃;
- Kobalto (II, III) oksidas – Co₃O₄ (žr. 1.6 pav.).

Kobalto (II, III) oksidas yra sintetinamas kobalto (II) oksidą kaitinant oro aplinkoje, 600 – 700 °C temperatūroje [16]:



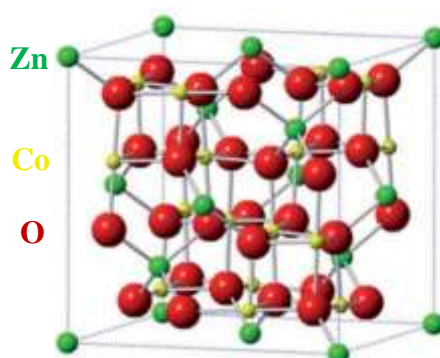
1.6 pav. Kobalto (II, III) oksido kristalinė struktūra [15]

Tarp įvairiausių pereinamųjų metalų oksidų vienas perspektyviausių pseudokondensatorių yra kobalto (II, III) oksidas. Jis plačiai paplitęs gamtoje bei junginiuose randamas įvairių oksidacijos laipsnių, kas palengvina redokso reakcijų tyrimus. Kobalto (II, III) oksidas yra pigesnis lyginant su kitomis panašaus pobūdžio medžiagomis (pvz. Mn_3O_4) bei pasižymi didele savitąja talpa [17]. Eksperimentiškai nustatyta kobalto oksidų savitoji talpa ($\sim 860 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [18]) stebima daug mažesnė už teorinę ($3560 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [3]), t.y maždaug 4 kartais mažesnė.

Remiantis literatūros duomenimis apskaičiuota kobalto (II, III) oksido praktinė savitoji talpa bei iškrovimo/įkrovimo ciklų atsikartojamumas, lyginant su kitais energijos kaupikliais, nėra dideli. Tai lemia nedidelis Co_3O_4 laidumas bei dalelių sulipimas ir agregatų suformavimas [3]. Pastaruoju metu siekiant pagerinti kaupiklių efektyvumą Co_3O_4 yra įterpiamas į kitų metalo oksidų struktūrą. Pavyzdžiui, tyrimai atliekami su $ZnCo_2O_4$, kurio savitoji talpa ($1135 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [19]) yra aukštesnė už Co_3O_4 bei $NiCo_2O_4$ ($1025 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ [19]) [19].

1.4. Cinko kobalto oksidai

Cinko kobalto oksidas yra vandenyje netirpus, juodos spalvos, bekvapis neorganinis junginys. Jis, kaip ir kobalto (II, III) oksidas, pasižymi špinelio struktūra. Špinelio struktūros turi normaliąją ir atvirkštinę dviejų tipų gardelę: AB_2O_4 ir $B[AB]O_4$. $ZnCo_2O_4$ špinelio struktūrą sudaro glaudžiai supakuota kubo formos oksido jonų gardelė, kurioje A divalentis katijonas (cinkas) užima tetraedrinę vietą, o B trivalentis katijonas (kobaltas) užima oktaedrinę vietą. $ZnCo_2O_4$ pasižymi tiek atvirkštine, tiek įprastine špinelio struktūra [20, 21]. $ZnCo_2O_4$ špinelio kristalinė struktūra pateikiama 1.7 paveiksle.



1.7 pav. $ZnCo_2O_4$ špinelio kristalinė struktūra [21]

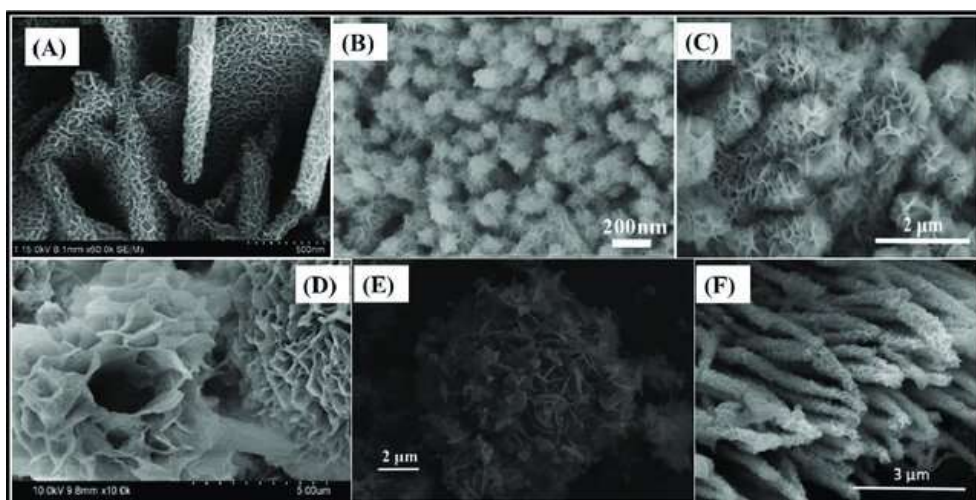
Kobalto intarpus turintys špinelio tipo oksidai, kaip $NiCo_2O_4$, $MgCo_2O_4$, $MnCo_2O_4$, $ZnCo_2O_4$ ir kiti, pasižymi puikiomis fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, kurios pritaikomos daugelyje svarbių sričių, pavyzdžiui, ličio jonų baterijose [20], superkondensatoriuose [20], katalizatoriuose [20] bei jutikliuose [20]. Visgi, ZnO turi didesnę (teorinę) savitąją talpą (978 mAhg^{-1}) nei kiti pereinamųjų metalų oksidai, kaip, NiO (718 mAhg^{-1}) ar MnO (756 mAhg^{-1}). Remiantis literatūros analizės duomenimis galima teigti, kad cinko ir kobalto oksidų mišinys pasižymi geromis pseudokondensatorių savybėmis. Taip pat cinko kobalto oksidai tiriami vis dažniau dėl savo plataus panaudojimo spektro (superkondensatorių, jutiklių, fotoanodų gamyboje), gerų fotoelektrocheminių, energijos kaupimo savybių bei nesudėtingos ir pigios gamybos [20, 22].

1.5. Zn-Co oksidų morfologija ir struktūra

Medžiagų morfologija ir struktūra yra svarbi nagrinėjant analizuojamos medžiagos savybes, sandarą, grynumą. Analizuojant medžiagų struktūras nanoskalėje nustatomos junginių unikalios fizikinės, cheminės, optinės ar mechaninės savybės, kurias nulemia dalelių morfologija. Savybės kaip: elektrinis laidumas, cheminis reaktyvumas, lydymosi temperatūra gali kisti priklausomai nuo dalelių dydžio ir tipo [23].

Nanostruktūros gali būti sintetamos įvairių morfologijų (žr. 1.8 pav.):

- nanovamzdeliai (angl. nanorods) [24];
- nanovielos (angl. nanowires) [24];
- tetrapodai (angl. tetrapods) [24];
- nanojuostos (angl. nanobelts) [24];
- nanogėlės (angl. nanoflowers) [24];
- nanoplokštelės (angl. nanoflakes) [24];
- nanolapai (angl. nanoleaves) [24] ir kiti.




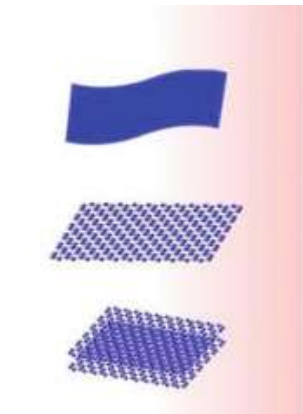
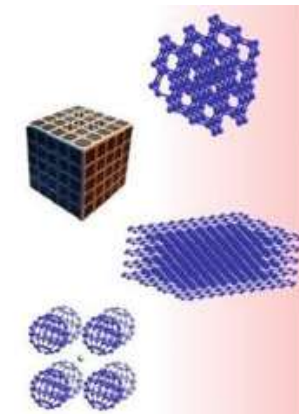
1.8 pav. SEM nuotraukos – nanostruktūrų pavyzdžiai. A) Akytos $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ heterostrukūros, (B) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{MnO}_2$ nanovielos, (C) mezoporiniai $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{NiO}$ į gėles panašūs klasteriai, (D) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{CdS}$ nanogėlės, (E) į hortenziją panašios $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ nanostruktūros, (F) $\text{ZnCo}_2\text{O}_4/\text{Ni}_3\text{S}_2$ heterostrukūrizuotos nanovielos [24]

Apibendrinant literatūros duomenis galima teigti, kad pagal dimensiją nanostruktūros yra skirstomos į tris grupes (žr. 1.9 pav.):

- Vienos dimensijos (1D) – dvi dimensijos (x, y) yra nanoskalės ribose, o trečioji už nanoskalės ribų. Pavyzdžiui 1D nanostruktūros: adatos (angl. needles), kaspiniai (angl. ribbons), vamzdeliai (angl. tubes), diržai (angl. belts), laidai (angl. wires), žiedai (angl. rings) bei spyruoklės (angl. springs). Vienadimensinės medžiagos yra plonasluoksnės dangos. Jos naudojamos srityse kaip: chemija, elektronika, inžinerija. Sudaromos antikorozinės, dekoratyvinės, laidžios/nelaidžios elektros srovei dangos, vandeniui atsparios dangos.

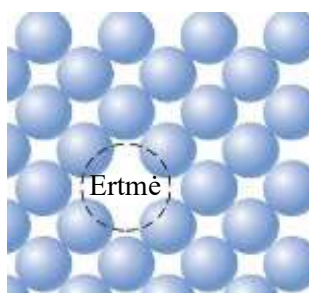
Plonasluoksnių dangų nusodinimui taikomi sintezės metodai: išpurškimo, elektrocheminio nusodinimo, besisukančio padėklo, impulsinis lazerinis, elektroforezės ir kiti [23, 24, 25, 26].

- Dviejų dimensijų (2D) – viena dimensija (x) yra nanoskalėje, kitos dvi už jos ribų. Pavyzdžiui 2D nanostruktūros: lėkštės (angl. plates), lakštai (angl. sheets). Tai yra nanostruktūrinės plėvelės arba nanoporų filtrai. Dalelės pasižymi dideliu paviršiaus ploto ir tūrio santykiu, taip pat priskiriamos prie dviejų dimensijų nanostruktūrų [23, 25].
- Trijų dimensijų (3D) – nei viena dimensija nėra nanoskalės ribose. Pavyzdžiui 3D nanostruktūros: snaigės (angl. snowflakes), spygliuotos struktūros dariniai (angl. coniferous), gėlės (angl. urchin-like flowers and dandelions). Taip pat gali būti plonos plėvelės, kurių porėtumas nusakomas atominėje skalėje, koloidinės medžiagos [23, 25].

	1 Dimensija	2 Dimensijos	3 Dimensijos
Iliustracija			
Struktūros	Nanovamzdeliai, nanovielos, nanokaspiniai, anglies nanovamzdeliai	Nanoplievelės ir nanosluoksniai, grafenas, grafeno oksidai, dvisluoksnis grafenas	Grafitas (ir jo oksidai), polikristalai, deimantas, aerogeliai
Dimensija ir dalelių dydis, nm	x, y dimensijos < 100 nm	Vienos krypties dimensija (x) < 100 nm	x, y, z dimensijos > 100 nm

1.9 pav. Nanostruktūrų dimensijos [27]

Kristalinės struktūros defektai dažniausiai atsiranda dėl kobalto valentingumo kitimo (jonai pasišalina iš kristalo), kas sukelia deguonies ertmių atsiradimą struktūroje (žr. 1.10 pav.). Kintant kobalto valentingumui, jo atomai užima neįprastą vietą kristalinėje gardelėje ir joje susidaro ertmės (Šotkio defektai). Kristalo struktūrinių defektų koncentracija didėja didėjant sintezės temperatūrai bei junginio šaldymo greičiui [28, 29].



1.10 pav. Deguonies ertmė kristalinėje struktūroje (autoriaus paveikslas)

Deguonies ertmės gardelėje turi įtakos medžiagos fizikinėms bei cheminėms savybėms. Jos gali suformuoti stiprų cheminį ryšį tarp metalų atomų ir taip patobulinti medžiagų funkcines savybes (mechanines, elektrines, optines, termines ir kt.). Degimo proceso metu, besiskiriant dujoms, junginiuose susiformuoja mezoporos. Šios ertmės sudaro sąlygas geresnei jonų pernašai iš elektrodo į elektrolitą. Tačiau didelis kiekis defektų (absorbuoto deguonies) mažina medžiagos tankį ir silpnina kristalinę struktūrą [29, 30].

Kobalto intarpai įsiterpę į cinko oksido struktūrą suteikia medžiagai feromagnetinių savybių, taip pat pakeičia optines savybes (pvz. šviesos poliarizaciją, poliarizacijos plokštumos sukimą) bei pakeičia atstumą tarp kristalinės gardelės kraštinių. Legiruotų nanovamzdelių magnetinės savybės tiesiogiai susijusios su kaitinimo temperatūra. Kaitinant žemesnėje nei 500 °C temperatūroje yra sustiprinamas junginio feromagnetizmas, o kaitinant aukštesnėje nei 700 °C temperatūroje – netenka magnetinių savybių [30].

1.6. Špinelio sintezės metodai

Remiantis literatūros duomenimis dažniausiai kaip superkondensatoriai naudojami špineliai – NiCo_2O_4 , MgCo_2O_4 , MnCo_2O_4 , ZnCo_2O_4 , kadangi šios medžiagos pasižymi didele savitąja talpa, galia bei energija. Tačiau dalis sintezės metodų yra ganėtinai sudėtingi, reikalauja santykinai sudėtingos įrangos ir užima daug laiko.

ZnCo_2O_4 gali būti sintetinami taikant šiuos sintezės metodus: terminio skilimo [31], hidroterminę sintezę [31], nusodinimą iš tirpalų [31], mikroemulsijos [31], zolių-gelių [31] bei kiti. CKO gamybai parenkamas nesudėtingas bei greitas sintezės būdas. Vienas iš CKO pranašumų yra galimybė sintetinti medžiagą tam panaudojant nesudėtingą ir nebrangų sintezės metodą – degimo metodą. Degimo sintezės metodas išskiriamas į dviejų tipų: savaiminę sintezę aukštoje temperatūroje arba terminio sprogimo režimas [32]. Remiantis literatūros duomenimis labiausiai paplitęs terminas yra degimo metodas/sintezė [33].

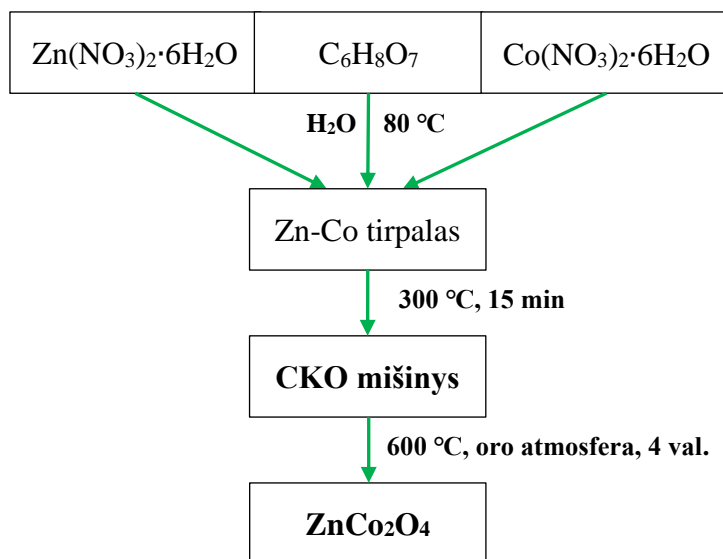
Degimo metodas yra populiarus sintezės metodas, naudojamas susintetinti kompozitus ar funkcines medžiagas, miltelius [33]. Apibendrinant literatūros duomenis galima teigti, kad metodas naudojamas įvairių neorganinių nanomedžiagų gamyboje. Degimo metodas pradėtas naudoti 1971 metais A. Meržanovo (Merzhanov). Jis taip pat vadinamas savaimine aukštatemperatūre sinteze, kadangi neorganinė medžiaga susidaro egzoterminių degimo reakcijų metu. Degimo sintezė yra pagrįsta greita savaimine redokso reakcija tarp reakcijos kuro ir oksidanto, dalyvaujant metalų katijonams. Reakcijos kuras – organinė medžiaga (pvz. citrinos rūgštis), sudaranti kompleksinius junginius su metalų jonais, o oksidantas – metalų pirmtakas (pvz. metalų nitratai) [34, 35].

Keičiant CKO iškaitinimo temperatūrą keičiasi ir susintetintų dalelių morfologija. Remiantis literatūros analizės duomenimis buvo nustatyta, kad didinant iškaitinimo temperatūrą iki 600 – 700 °C CKO savitoji talpa proporcingai didėja iki tam tikros ribos. Didinant iškaitinimo temperatūrą iki 800 °C yra stebimas spartus dalelių didėjimas, mažėjanti savitoji talpa ir mažėjantis galimos sugeneruoti energijos kiekis. Taigi, aukštatemperatūrio (800 °C temperatūroje) režimo metu prasideda junginių dekompozicija.

Pagrindinis metodo trūkumas – sudėtinga fazinių ir morfologinių kitimų kontrolė. Remiantis literatūros duomenimis galima teigti, kad degimo sintezės metodas yra lengvai pritaikomas

pramonėje dėl mažų energijos kaštų, nebrangios įrangos, geros produkto kokybės bei greitos reakcijos kinetikos [32].

Remiantis literatūros duomenimis šio magistrinio darbo metu cinko kobalto oksidams sintetinti buvo naudojamos trys pagrindinės žaliavos: cinko nitratas, kobalto nitratas bei citrinos rūgštis. Birių žaliavų tirpalui (tikslinio produkto gamybos tarpinis produktas) sudaryti naudojamas distiliuotas vanduo [36]. Supaprastinta CKO sintezės schema pavaizduota 1.11 paveiksle.

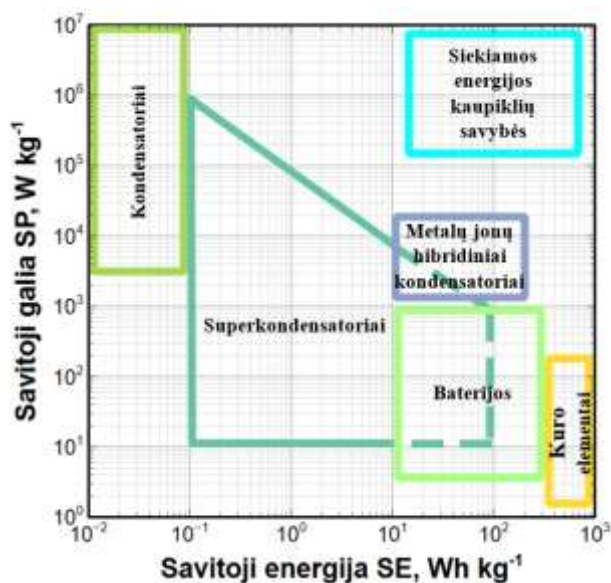


1.11 pav. Supaprastinta CKO sintezės eiga (autorius schema)

Sintezės metu 80 °C temperatūros vandenyje sudaromas pradinių žaliavų tirpalas. Tirpalas iškaitinamas 300 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje apie 15 minučių, per kurias pašalinamos pridėtinės medžiagos: nitratai, anglies junginiai ir vanduo. Paskutinis sintezės etapas – iškaitinimas 600 °C temperatūroje oro atmosferoje apie 4 valandas. Sintezės temperatūra lemia susidarančių CKO dalelių morfologiją bei šaltinių produktų išsiskyrimo greitį [36].

1.7. CKO panaudojimas

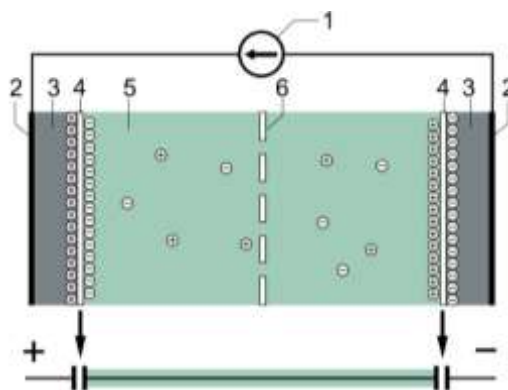
Cinko kobalto oksidai tampa vis patrauklesnėmis medžiagomis superkondensatorių gamyboje dėl sintezės paprastumo, gerų fotoelektrocheminių bei talpinių savybių, plataus panaudojimo spektro. Pagrindiniai kintamieji analizuojami tiriant medžiagų talpines savybes yra savitoji galia, savitoji energija bei savitoji talpa. Didelio našumo elektrodo medžiagų kūrimo pagrindinis tikslas yra padidinti savitąją energiją nesumažinant savitosios galios ir neprarandant ciklo ilgaamžiškumo. Savitoji galia yra santykinis dydis, nurodantis pasiekiamą galios vertę, masės vienetui [37, 38]. Savitoji energija – nurodo sukaupiamą energijos kiekį, masės vienetui. Savitoji talpa – nusako sukaupiamą elektros krūvį, masės vienetui [37]. Remiantis 1.12 paveikslu galima nusakyti energijos kaupiklio tipą remiantis analizuojamų medžiagų/įrenginių savitąja energija bei savitąja galia. Kondensatoriai pasižymi didele savitąja galia bei maža savitąja energija. Baterijos atvirkščiai – didele savitąja energija, tačiau maža savitąja galia. Tačiau siekiant numatyto tikslo yra tiriamos medžiagos turinčios tarpines savybes tarp dviejų minėtų energijos kaupiklių tipų. Superkondensatoriai gali pasižymėti sąlyginai didele savitąja galia kartu su sąlyginai didele savitąja energija. Remiantis šio magistrinio projekto metu gautais rezultatais, siekiama nustatyti, ar tiriamos ZnCo₂O₄ talpinės savybės yra priskiriamos superkondensatoriaus tipo medžiagoms bei numatyti praktinį medžiagos, kaip energijos kaupiklio, potencialą.



1.12 pav. Energijos kaupimo įrenginių tipai [37, 38]

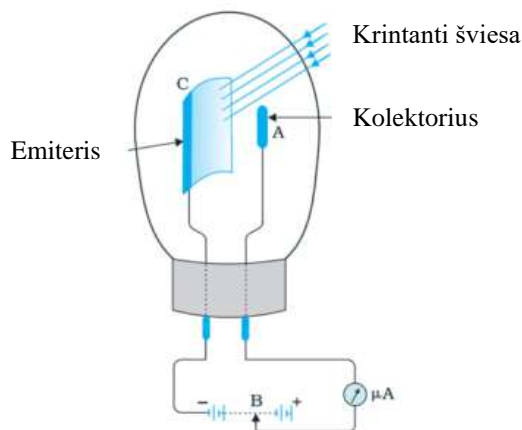
Remiantis literatūros duomenimis, CKO pritaikomas gaminant fotoelektrikus [39], elektrokatalizatorius [39], superkondensatorius [39], ličio jonų baterijas [39] bei sensorius [39] (dažniausiai dujų).

- Superkondensatoriai.** Pastarieji pasižymi labai geromis energijos kaupimo savybėmis, užtikrinant didesnę tvarumą ir ekologiškumą. Dėl greito iškrovimo ir įkrovimo ciklo, ilgo tarnavimo laiko, stabilumo bei aukšto galios tankio yra projektuojami kaip ateityje pakeisiantys ličio jonų baterijas. Jie yra patrauklūs telekomunikacijų, automobilių, aviacijos ir kosmoso pramonės šakose [39]. Superkondensatoriai skirstomi į tris tipus: dvisluoksnius elektrinius kondensatorius (DEK), pseudokondensatorius (PK) bei hibridinius (dviejų minėtų kombinacija). DEK atveju energija yra kaupiama kondensatoriui kaupiant jonus, kurie adsorbuojasi ant elektrodo paviršiaus. Kaip elektrodas dažniausiai naudojamos anglies struktūros [39]. PK atveju energijos kaupimas vyksta taip pat elektrodų paviršiuje – greitų bei grįžtamų redokso reakcijų metu. Tipinės PK medžiagos yra minėti kobalto oksidai, taip pat nikelio, mangano oksidai ir kiti. Standartinė superkondensatoriaus konstrukcija pateikiama 1.13 paveiksle.



1.13 pav. Standartinė superkondensatoriaus konstrukcija: (1) energijos šaltinis, (2) kolektorius, (3) polarizuotas elektrodas, (4) dvigubas Helmholco sluoksnis, (5) elektrolitas bei teigiami ir neigiami jonai, (6) separatorius [40].

- **Dujų sensoriai** tai metalo oksidų pagrindo (puslaidininkų) sensoriai skirti aptikti galimą pavojų ir apsaugoti žmones bei aplinką, pavyzdžiui, kenksmingų dujų nuotėkio atveju. Šie sensoriai pritaikomi automobilių, buities, saugumo ir kitose pramonės šakose. Dujų sensorių srityje daugiausia tiriamos n-tipo puslaidininkinės medžiagos, tokios kaip cinko, alavo ir titano oksidai. P-tipo oksidų puslaidininkų tyrimų nėra gausu. Plačiau ištirti yra kobalto (Co_3O_4) bei vario ir nikelio oksidai. Tačiau reikia tobulinti oksidų savybes, sensorių jautrumą bei didinti darbinę temperatūrą. Dujų sensorių jutiklinės charakteristikos keičiamos keičiant metalų oksidų sintezės sąlygas, struktūrą, morfologiją ir sudėtį [41].
- **Fotoanodai.** CKO pasižymi fotocheminėmis savybėmis prilygstančiomis titano oksidui (TiO_2). Dažams jautrių saulės elementų (DJSE) fotoanodų gamybai vis dažniau yra naudojami cinko oksidai ir panašios medžiagos (pavyzdžiui, cinko kobalto oksidai). Apibendrinant literatūros duomenis galima teigti, kad tai yra alternatyvios medžiagos minėtiems titano oksidams, dėl labai artimo/panašaus draustinės juostos pločio bei nesudėtingo gamybos proceso. Tipišką DJSE sudaro: laidus substratas (anodas) padengtas puslaidininkiu (turinčiu plačią draustinės energijos juostą ir pasižyminčiu fotoelektrocheminėmis savybėmis), elektrolitas sudarytas iš redokso poros ir platinos arba anglies elektrodas [42]. Paprastą fotoelementą sudaro fotojautri metalinė plokštelė – emiteris ir vielinė kilpa – kolektorius, įmontuotos kvarcinėje kolboje. Šis prietaisas yra sujungtas su aukštos įtampos baterija (išorine grandine). Emiteris veikiamas tam tikro bangos ilgio šviesa išspinduliuoja fotoelektronus. Sugeneruoti fotoelektronai perduodami į kolektorių. Apibendrinant, šis elementas konvertuoja apšvietimo intensyvumo pokytį į fotosrovės pokytį. Standartinė fotoelektriko konstrukcija pateikiama 1.14 paveiksle.



1.14 pav. Standartinė fotoelektriko konstrukcija: (A) – kolektorius, (B) – aukštos įtampos baterija su ampermetru, (C) – emiteris [43]

1.8. Dangų sudarymas ir dengimo metodai

Dangų suformavimo tikslas – patobulinti padengiamą substratą. Taigi, substrato paviršių padengus danga yra sutvirtinamas paviršius, suteikiamas atsparumas korozijai, dilimui, o taip pat hidrofobiški paviršiai gali tapti hidrofiliškais ir atvirkščiai. Dengimo būdo parinkimas priklauso nuo dengiamojo paviršiaus, pavyzdžiui, paviršiaus savybių (laidus/nelaidus elektrai, kokia forma ir kt.), iš kokios medžiagos sudarytas (metalas, plastikas ar stiklas ir kt.). Šiame magistriniame arbe analizuojamas paviršius yra laidaus stiklo TEC-15 plokštelės. Dažniausiai naudojami dangų sudarymo metodai [26, 44, 45, 46, 49, 51, 53, 56]:

- molekulinio pluošto epitaksija;
- zolių-gelių;
- besisukančio padėklo;
- impulsinis lazerinis nusodinimas (nusodinimas iš garų fazės);
- elektroforezė;
- elektrocheminis nusodinimas;
- išpurškimo.

1.8.1. Molekulinio pluošto epitaksija

Molekulinio pluošto epitaksija (MPE) – įvairių medžiagų (oksidų, metalų) monokristalinių plėvelių nusodinimo metodas. Šis metodas naudojamas puslaidininkų, tranzistorių, šviesą skleidžiančių diodų, lazerių gamyboje. Jis yra vienas pagrindinių, kuriant įvairias nanotechnologijas. Svarbiausias metodo parametras yra nusodinimo greitis, kuris lemia epitaksinį plėvelių augimą (mažiau nei 3000 nm per valandą). Šiems nusodinimo greičiams pasiekti naudojamas vakuumas. Dengimo metu, siekiant kontroliuoti kristalinių dangų augimą, naudojama didelės energijos atspindžio elektronų difrakcija (angl. RHEED). MPE metu yra tiksliai kontroliuojamas kiekvieno sudaromo sluoksnio storis (iki monoatominų sluoksnių tikslumo). Dėl nešančiųjų dujų nenaudojimo ir itin aukšto vakuomo, pasiekiamas labai aukštas sudaromų plėvelių grynumas. Visgi, MPE dengimo aparatūra yra ganėtinai sudėtinga, o jos eksploatavimas yra sąlyginai brangus [44].

1.8.2. Zolių-gelių nusodinimas

Zolių-gelių nusodinimo metodas naudojamas sintetinant didelius kiekius nanodalelių. Metodo privalumas yra galimybė kontroliuoti nusodinamų dangų dalelių dydžius, jų orientaciją, morfologiją, kristalinę struktūrą bei fizikines ir chemines savybes. Šis metodas dažnai taikomas plonų metalų oksidų plėvelių nusodinimui. Proceso etapai apima cheminių reakcijų vyksmus, branduolių susidarymą ir kristalų susidarymą. Dalelių dydis ir forma priklauso nuo branduolių bei kristalų susidarymo termodinaminių ir kinetinių parametrų [44, 45].

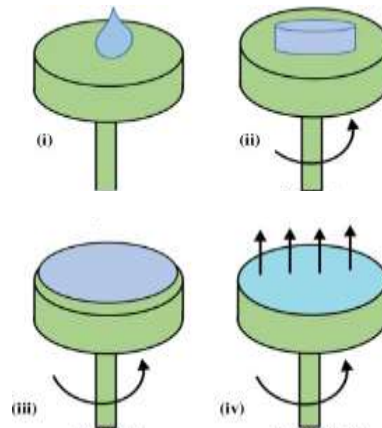
Zolių-gelių nusodinimas yra sąlyginai pigus. Dangos nusodinamos kaitinant metalų druskų ar kompleksų vandeninius tirpalus uždaroje talpoje kartu su dengiamais substratais. Tirpalų temperatūra dažnai parenkama žemesnė (< 100 °C), dėl metalų oksidų temperatūrinio jautrumo. Aukšta temperatūra sukelia junginių terminį skilimą, fazių pokyčius bei šalutines reakcijas. Tirpalo sudarymui naudojami ir neorganiniai, ir organiniai tirpikliai. Visgi, pastarieji dažnai neigiamai veikia sudaromų plėvelių grynumą, yra toksiški, todėl naudojami rečiau. Metodas taikomas nusodinant tokius metalų oksidus kaip Fe_3O_4 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO_2 , RuO_2 , ZnO ir kitus [45].

1.8.3. Besisukančio padėklo metodas

Besisukančio padėklo dangų nusodinimo metodas naudojamas plonų plėvelių gamyboje. Dengimas aprašomas keturiais etapais (žr. 1.15 pav.):

- i. nusodinimas;

- ii. išsukimas aukštyn (angl. spin-up);
- iii. išsukimas žemyn (angl. spin-down);
- iv. garinimas.



1.15 pav. Besisukančio padėklo nusodinimo etapai [46]

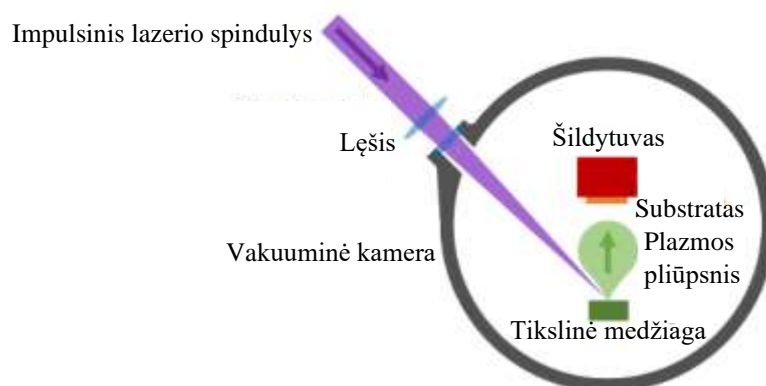
Pirmo etapo metu medžiaga yra nusodinama ant besisukančio padėklo. Antro ir trečio etapo metu nuosekliai vyksta medžiagos išsukimas į viršų ir apačią. Besisukant padėklui (veikiant išcentrinėms jėgoms) tirpalas yra paskirstomas ant substrato paviršiaus. Dėl didelių sukimosi greičių tirpalo sluoksnis plonėja ir tolygiai pasiskirsto. Nusodinamo sluoksnio storis priklauso nuo padėklo sukimosi greičio ir tirpalo klampos. Ketvirtas etapas – garinimas vyksta viso proceso metu. Garavimo metu iš tirpalo pasišalina lakūs komponentai [46, 47]. Pagrindinis metodo trūkumas yra substrato dydžio ribojimai. Didinant paviršių būtini didesni pajėgumai, o tirpalo plėvelė sunkiau paskirstoma paviršiuje. Remiantis literatūros duomenimis, proceso metu apie 95 – 98 % dengiamojo tirpalo pasišalina ir tik apie 2 – 5 % yra padengiamas paviršius. Dėl šių priežasčių procesas yra ypatingai neefektyvus [47].

1.8.4. Impulsinis lazerinis nusodinimas

Impulsinis lazerinis nusodinimas (ILN) yra plačiai naudojamas aukštatemperatūrinis metodas plonomis plėvelėms nusodinti. Proceso metu didelės galios lazerio impulsas yra nukreipiamas į dengiamąją medžiagą. Lazeris išgarina ją susidarant medžiagos plazmai, kuri nusėda ant šalia esančio substrato [48]. Reakcijos kamera gali būti naudojama itin aukšto vakuumo arba dujų atmosferos režimu. Metalų oksidams nusodinti naudojama deguonies atmosfera, siekiant pilnos oksidacijos. Impulsinio lazerinio nusodinimo įranga yra daug paprastesnė lyginant su molekulinio pluošto epitaksijos. Tačiau lazerinės abliacijos procesas yra ganėtinai sudėtingas. Išgaravusi medžiaga pasklinda kameroje kaip energetinis pliūpsnis, sudarytas iš atomų, elektronų, jonų, molekulių. Pastarieji yra nusodinami ant iki tam tikros temperatūros (nulemia nusodinamos medžiagos augimo savybes) įkaitinto substrato paviršiaus. ILN procesas yra sudėtingas ir reikalauja kruopščios proceso optimizacijos. Supaprastinta impulsinio lazerinio nusodinimo proceso schema pateikiama 1.16 paveiksle. Impulsinio lazerinio nusodinimo stadijos:

- lazerio absorbcija tiksline medžiaga;
- medžiagos išskaidymas lazeriu ir plazmos susidarymas;

- plazmos pasiskirstymas vakuuminėje kameroje;
- išskaidytos medžiagos nusodinimas ant substrato;
- plonasluoksnės plėvelės branduolių susidarymas ir augimas [49].



1.16 pav. Supaprastinta impulsinio lazerinio nusodinimo proceso schema [50]

1.8.5. Elektroforezė

Elektroforezė – plonų arba storų dangų ar plėvelių nusodinimo procesas. Jis pagrįstas įkrautų dalelių nusodinimu elektriniame lauke ant priešingo krūvio laidaus elektrodo. Elektroforezės metodas yra taikomas: metalų, polimerų ir kompozitų milteliams, keramikos, ar koloidinėms dalelėms nusodinti. Šio proceso privalumai yra trumpas nusodinimo laikas, galimybė nusodinti medžiagas ant sudėtingų geometrinių formų substratų, didelis plėvelių homogeniškumas bei nesudėtinga įranga. Elektroforezės metu nesudėtingai kontroliuojami dangų storiai ir morfologija. Pagrindiniai kontrolės parametrai: nusodinimo laikas ir elektrodo potencialas [51].

Išskiriamos dvi elektroforezės rūšys: katodinė ir anodinė. Katodinė – teigiamos medžiagos dalelės nusodinamos ant neigiamo elektrodo (katodo). Anodinė – neigiamos dalelės nusodinamos ant teigiamo elektrodo (anodo). Dalelių krūviai bei jų judrumas, sudarant elektrinį lauką vandens terpėje, yra pagrindinės proceso varomosios jėgos [52]. Šis metodas taikomas gaminant antikoroazines dangas [52], superlaidininkų plėveles [52], liuminescencines medžiagas [52], mikrogelius [52], ceolitines membranas [52] bei kitose srityse.

Elektroforezinių dangų adhezija yra vienas iš procesą ribojančių veiksnių. Siekiant gauti kokybiškas dangas paprastai yra atliekamas terminis apdorojimas, padidinant medžiagos tankį bei dangos sukibimą su substratu.

1.8.6. Elektrocheminis nusodinimas

Elektrocheminis nusodinimas yra panašus į elektroforezinį, kadangi abu procesai yra vykdomi elektrocheminėje celėje. Vis dėl to, priešingai nei elektroforezės atveju, elektrocheminio nusodinimo metu vyksta cheminės sujungimo oksidacijos ir redukcijos reakcijos. Dangų nusodinimui naudojama elektros srovė. Procesu metu elektrolite arba anodo paviršiuje esantys laisvieji jonai nusėda ant neigiamai įkrauto katodo. Dalelių dydį lemiantys proceso parametrai: vonelės elektrolito sudėtis, temperatūra, pH, srovės tankis. Šiuo metodu nesudėtingai sintetamos įvairios nanostruktūros, kaip nanovielos, nanovamzdeliai, dendritinės bei kompozitinės nanostruktūros ir kitos. Elektrocheminis

nusodinimas yra efektyvus, paprastas, ekologiškas procesas, o nusodinamos dangos pasižymi aukštu grynumu [53].

1.8.7. Išpurškimo metodas

Išpurškimo (išpurškimo pirolizės) metodas yra pagrįstas aerozolio sudarymu iš dengiamosios medžiagos tirpalo. Tai yra vienas pagrindinių metodų sintetinant homogeniškas dangas. Taikant šį metodą galima suformuoti didelio paviršiaus ploto plonasluoksnes grynas dangas [54, 55]. Naudojant nesudėtingą purškimo įrangą ir dengiamos medžiagos tirpalą sudaroma plonasluoksnė danga ant substrato paviršiaus. Sudarytos dangos yra kaitinamos nugarinant lakų tirpiklį nuo substrato ir nusodinant tikslinės medžiagos daleles. Pagrindiniai proceso etapai [56]:

1. dangos išpurškimas;
2. tirpiklio išgarinimas nuo substrato paviršiaus;
3. dangos džiovinimas.

Išpurškimo metodas gali būti vykdomas paprastuoju būdu arba papildomai naudojant pirolizę. Išpurškimo pirolizės metu vykdomi keli papildomi etapai [56]:

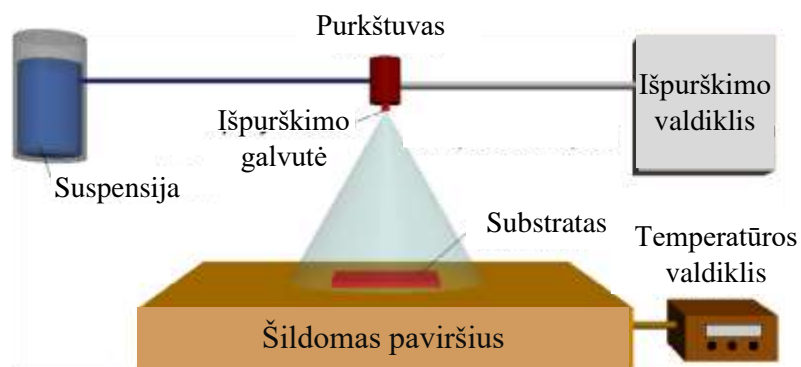
4. nuosėdų atkaitinimas aukštoje temperatūroje (termolizė);
5. apibrėžtos fazinės sudėties mikroporingų dalelių sudarymas;
6. kietųjų dalelių sudarymas;
7. kietųjų dalelių sukepimas.

Metodą ribojantis veiksnys yra dengiamojo tirpalo paruošimas. Norint pasiekti aukštą efektyvumą būtina sudaryti smulkių lašelių suspensiją. Priklausomai nuo naudojamo purškimo būdo metodas skirstomas į:

- slėginį išpurškimą (naudojant pneumatine energiją);
- ultragarsinį išpurškimą (naudojant vibracinę energiją);
- elektrostatinį išpurškimą (naudojant elektros energiją).

Šiame darbe naudojamas slėginis išpurškimas nenaudojant pirolizės. Pagrindiniai metodo privalumai: paprasta, nebrangi bei ekonomiškai efektyvi įranga. Išpurškimo metodas nereikalauja naudoti aukštos kokybės tirpiklių, galimas bet kokios birios medžiagos dengimas. Dalelių morfologija reguliuojama keičiant išpurškimo sąlygas, tirpiklius bei išpurškiamų tirpalų koncentracijas ar išpurškiamo srauto greitį. Taip pat nesunkiai reguliuojamas išpurškiamos dangos storis ir kiekis, keičiant išpurškimo angos diametrą, kompresoriaus slėgį bei atstumą iki substrato. Išpurškimo metodo trūkumai: nedidelė sudaromų dangų išėiga, sudėtinga augimo temperatūros kontrolė [47].

Tipinę išpurškiamo dangų nusodinimo įrangą sudaro purkštuvai (atomizatoriai), dengiamos medžiagos tirpalas, substrato šildytuvas ir temperatūros reguliatorius (žr. 1.17 pav.).



1.17 pav. Principinė išpurškimo metodo schema [58]

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir tyrimo metodai

Tyrimo metu buvo naudojamos analitinės klasės cheminės medžiagos, kurių sąrašas yra pateikiamas 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Naudojamų cheminių medžiagų sąrašas

Cheminė medžiaga	Cheminė formulė	Kilmės šalis
Acetonas (99,8 %)	CH ₃ COCH ₃	Lietuva (Eurochemicals)
Natrio hidroksidas (99 %)	NaOH	Lietuva (Eurochemicals)
Azoto rūgštis (65 %)	HNO ₃	Čekija (Penta)
Metanolis (≥ 99 %)	CH ₃ OH	Lietuva (Eurochemicals)
Etanolis (96 %)	CH ₃ CH ₂ OH	Lietuva (Stumbras)
Etilacetatas (99,8 %)	CH ₃ COOC ₂ H ₅	Lietuva (Eurochemicals)
2-propanolis (99 %)	(CH ₃) ₂ CHOH	Lietuva (Eurochemicals)
Cinko nitrato heksahidratas (≥ 99 %)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Lietuva (Eurochemicals)
Kobalto nitrato heksahidratas (≥ 99 %)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Lietuva (Eurochemicals)
Citrinos rūgštis (≥ 99 %)	C ₆ H ₈ O ₇	Lietuva (Eurochemicals)

Dangos dengiamos ant elektrai laidaus TEC-15 stiklo, kurio savybės yra pateikiamos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. TEC-15 savybės

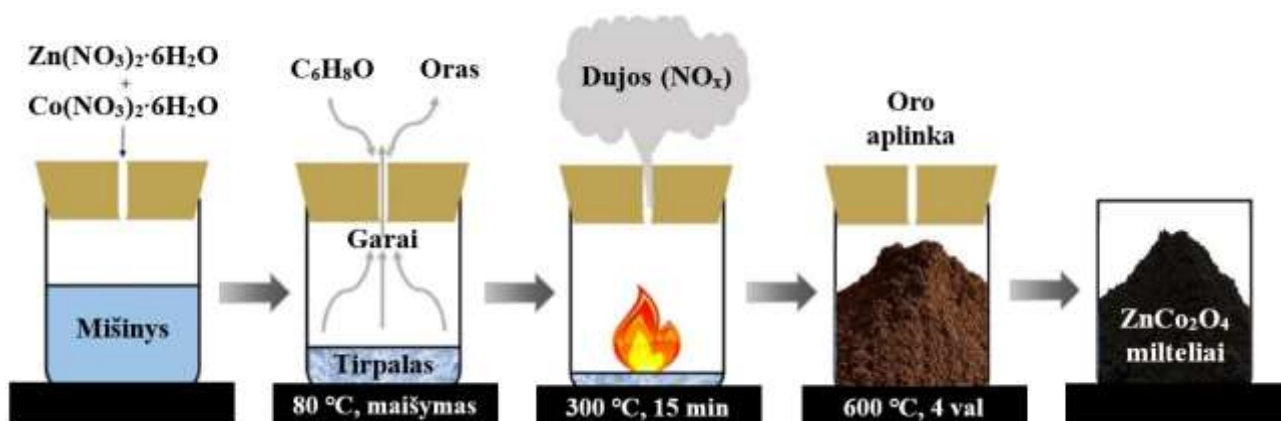
Rodiklio pavadinimas	Vertė	Matavimo vienetai
Storis	2,2	mm
Paviršiaus varža	≈15	Ω/cm ²
Regimosios spinduliuotės pralaidumas	82-84,5	%
Fluoru legiruoto alavo oksido dangos sluoksnio storis	<200	mm

2.1.1. ZnCo₂O₄ sintezė

ZnCo₂O₄ sintezė buvo atliekama pasitelkiant degimo metodą, kurio schema pateikiama 2.1 paveiksle. Naudojama nesudėtinga ir pigi įranga: šildančioji magnetinė maišyklė, termometras, laboratorinis stovas, cheminės stiklinės, mufelinė krosnis. Sintezės procesą galima suskirstyti į keturis etapus:

1. **Žaliavų paruošimas.** Cinko nitratas, kobalto nitratas sudedami į cheminę stiklinę ir supilamas distiliuotas vanduo. Gautas mišinys išmaišomas.
2. **Pradinio tirpalo sudarymas.** Stiklinė perkeliama ant magnetinės maišyklės. Žaliavų mišinys yra pašildomas iki 80 °C oro atmosferoje, sudedama citrinos rūgštis ir mišinys yra maišomas 10 minučių.
3. **Tirpalo kaitinimas.** Po pradinio tirpalo sudarymo jis yra perkeliamas į aukštatemperatūrius indus (tiglius) ir kaitinamas iš anksto įkaitintoje mufelinėje krosnyje (300 °C temperatūroje oro aplinkoje). Kaitinimas trunka apie 15 minučių per kurias pašalinami nitratai, anglies junginiai ir vanduo, susidarant dujoms. Procesas priimamas baigtas kuomet dujos nebesiskiria. Gaunami rudos spalvos CKO milteliai.

4. **Iškaitinimas.** Rudos spalvos CKO milteliai sutrinami naudojant grūstuvę ir iškaitinami oro aplinkoje 600 °C temperatūroje 4 valandas. Tiksliai kaitinimo sparta yra 5 °C/min.



2.1 pav. Supaprastinta $ZnCo_2O_4$ sintezės schema (autoriaus schema)

2.1.1.1. Iškaitinimo temperatūra

Remiantis literatūros duomenimis buvo nustatyta, kad esant 300, 400 ir 600 °C iškaitinimo temperatūrai, CKO bandinių savitoji talpa yra atitinkamai $202 \frac{F}{g}$, $668 \frac{F}{g}$ ir $843 \frac{F}{g}$, esant srovės tankiui $1 \frac{A}{g}$ [35]. Aukštesnėje iškaitinimo temperatūroje kaip 800 °C, sparčiai didėja dalelių dydis, o savitoji talpa mažėja ($432 \frac{F}{g}$). Šis temperatūrinis poveikis susijęs su dideliu mikroįtempimų ir įtrūkimų susidarymu pakartotinai įkraunant ir iškraunant jonus. Taigi, pasirinkta iškaitinimo temperatūra 600 °C ir $ZnCo_2O_4$ savybės yra tiriamos būtent šio temperatūrinio režimo atveju [35].

2.1.2. Stiklo plokštelių paruošimas

Stiklo plokštelės TEC-15 yra naudojamos kaip substratas CKO dangoms dengti. Prieš dengimą, siekiant išvengti dulkių, riebalų bei kitų pašalinių medžiagų, kadangi tai lemia dangų dengimo kokybę ir jų savybes, plokštelių paviršius yra paruošiamas pagal procesą:

1. plokštelės yra veikiamos 1 mol/L natrio šarmo tirpalu, ~10 minučių;
2. plaunamos tekančiu vandentiekio ir distiliuotu vandeniu;
3. plokštelės yra veikiamos 1 mol/L azoto rūgšties tirpalu, ~10 minučių;
4. plaunamos tekančiu vandentiekio ir distiliuotu vandeniu;
5. plokštelės sudedamos į stiklinę su acetonu, patalpinamos į ultragarso vonią Elmasonic H (Vokietija) ir sonifikuojamos 30 minučių;
6. pakartotinai nuplaunamos vandentiekio ir distiliuotu vandeniu, nusausinamos bei pilnai išdžiovinamos.

Prieš dengimą buvo nustatytos paruoštų substrato plokštelių laidžiosios paviršiaus pusės naudojant multimetą Mastech (JAV). Dangos formuojamos ant laidžiųjų pusių.

2.1.3. Tirpiklio parinkimas

Remiantis literatūros duomenimis buvo pasirinkti keturi dažnai naudojami tirpikliai atsižvelgiant į jų skirtingas klampas. Dengimo tirpalai sudaromi naudojant 4 potencialiai geriausiai tinkančius tirpiklius: metanolį, etanolį, 2-propanolį bei etilacetatą. Metanolis yra dažnas šalutinis įvairių procesų produktas, jo gaminama daug ir yra nebrangus. Etanolis yra draugiškas aplinkai, jo taip pat gaminama daug bei šis tirpiklis yra pigus. Remiantis literatūros duomenimis, etilacetatas bei 2-propanolis yra lakūs bei iškaitinus ypatingai lengvai pasišalina iš dengiamos medžiagos paviršiaus, todėl yra dažnai naudojami CKO ir cinko oksido suspensijų sudarymui. Tirpiklių savybės pateikiamos 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. Tirpiklių fizikinės savybės [59-62]

Rodiklis	Metanolis	Etanolis	Etilacetatas	2-propanolis
Molekulinė masė, g/mol	32,04	46,07	88,11	60,01
Virimo temperatūra, °C	64,7	78,2	77,10	82,6
Tankis, kg/m ³	792	789,45	902	786
Klampa, mPa·s (25 °C)	0,545	1,074	0,426	1,96

Toliau vertinami papildomi kintamieji siekiant parinkti tinkamiausią tirpiklį, kaip medžiagų kaina ir toksiškumas.

Metanolis yra labai nuodinga, degi ir kenksminga medžiaga, kurios garai yra šiek tiek sunkesni už orą ir gali nesunkiai pasklisti po patalpą. Patekus į akis ar ant odos veikia kaip dirgiklis, o prarijus galimas optinių nervų pažeidimas ar potenciali mirtis. Metanolio toksiškumas pasireiškia dviem mechanizmais: veikia kaip centrinės nervų sistemos depresantas arba organizme yra išskaidomas iki toksiško formiato [59]. Metanolio vieno litro kaina, remiantis „Eurochemicals“ duomenimis yra 5,04€.

Etilacetatas yra degus skystis, kuris dirgina akis, gerklės ertmę, nosį, gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Turint kontaktą su dideliais kiekiais ar koncentracijomis ore galimas sąmonės praradimas [62]. Etilacetato vieno litro kaina, remiantis „Eurochemicals“ duomenimis yra 8,11€.

Apibendrinus literatūros duomenis galima teigti, kad etilacetato toksiškumas bei pavojus žmogui yra daug mažesnis, lyginant su metanolium, todėl dangų sudarymui parinktas tirpiklis – etilacetatas.

2.1.4. Dangų sintezė

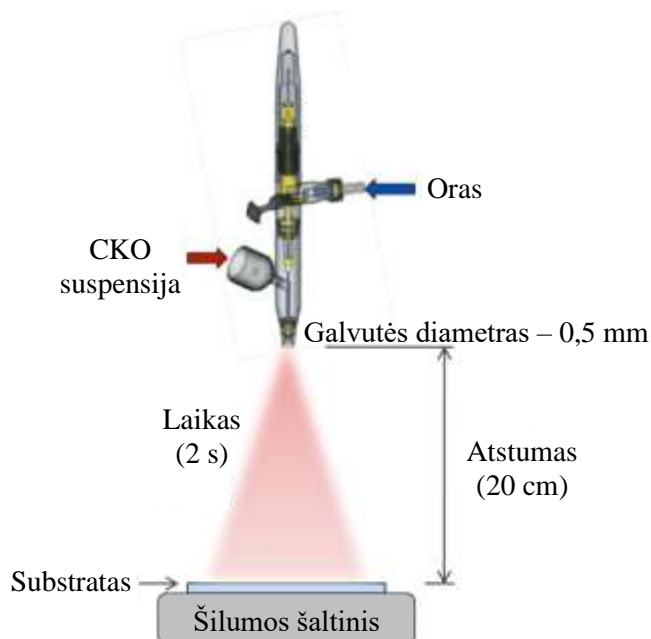
Dangų sintezei naudojami 600 °C temperatūroje 4 valandas iškaitinti CKO milteliai. Suspensija sudaroma esant CKO koncentracijai 10 mg/ml. Ruošiamos trys porcijos suspensijos po 200 miligramų CKO medžiagos ir 20 mililitrų etilacetato. Mišiniai patalpinami į ultragarso vonią *Elmasonic S 15 H (Elma Schmidbauer, Vokietija)* ir sonifikuojami 30 minučių. Siekiant išvengti dalinio dalelių nusėdimo, dengimo metu nenaudojamos tirpiklio porcijos paliekamos ultragarso vonioje, o naudojama tirpalo porcija po pulverizatoriaus užpildymo taip pat grąžinama į vonią.

ZnCO₂O₄ dangos sintetamos naudojant paprastą, pigų ir universalų išpurškimo metodą. Šis metodas užtikrina lankstumą keičiant dangų storį bei tolygumą. Šie parametrai reguliuojami keičiant išpurškimo angos diametrą, atstumą iki substrato, kompresoriaus slėgį ir purškimo laiką.

Dangos sudaromos ant paruoštų TEC-15 stiklo plokštelių, kurios purškimo metu yra laikomos ant šilumos šaltinio paviršiaus (~80 °C temperatūros). Palaikant aukštesnę substrato temperatūrą, greičiau nugarinamas tirpiklis ir sutrumpinami išpurškimo ciklai. Laiko tarpai tarp sluoksnių dengimo yra 20 sekundžių, per kurias tirpiklis nugaruoja ir susidaro kietasis $ZnCO_2O_4$ sluoksnis. Nepalaikant tinkamo dangų dengimo laiko tarp purškimų gaunami netolygūs sluoksniai, prastėja dangų kokybė. Išpurškimas buvo atliekamas naudojant 0,3 ir 0,5 milimetrų diametro išpurškimo galvutes. Naudojant 0,3 milimetrų galvutę pastebėta, jog dangos gaunamos itin plonos, o po kurio laiko galvutė užsikemša CKO dalelėmis. Dėl pakartotino užsikimšimo, gaunamos netolygios dangos, todėl nuspręsta naudoti 0,5 milimetrų diametro išpurškimo galvutę. Šiuo atveju, visų 20 dangų sudarymo metu visiško nepraeinamumo nepastebėta, o dengiami sluoksniai gaunami tolygesni ir vizualiai geriau matomi.

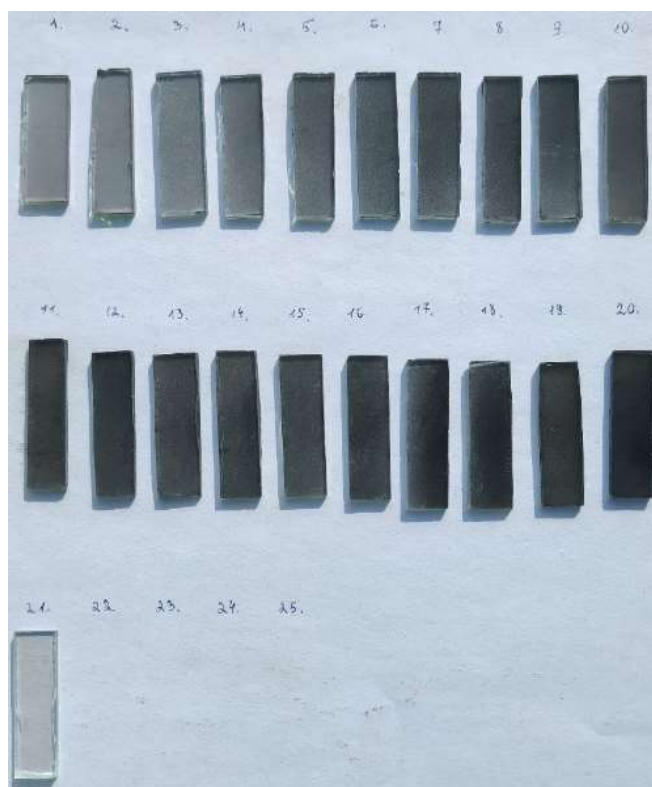
Dangų storiui taip pat didelę įtaką turi atstumas tarp substrato ir pulverizatoriaus išpurškimo galvutės. Bandymų metu buvo nustatyta, jog pulverizatoriui esant 15 centimetru atstumu (ir mažiau) substratas yra padengiamas netolygiai dėl per mažo išpurškimo spindulio. Esant artimam atstumui dažnu atveju stikliukai yra nupučiami dėl per daug koncentruoto oro srauto. Didinant atstumą iki 25 centimetrų ir daugiau didelė dalis tirpiklio yra išvaistoma į aplinką, taip sudarant tolygias, tačiau labai plonas dangas. Siekiant tolygaus dangų sudarymo ir didesnio tirpalo panaudojimo efektyvumo, nustatytas optimaliausias atstumas tarp substrato ir pulverizatoriaus galvutės yra 20 centimetrų.

Vienas dangos sluoksnis yra sudaromas dangą nusodinant apie 2 sekundes, t.y. vieną sekundę purškimas vykdomas iš kairės į dešinę ir vieną sekundę – iš dešinės į kairę. Parinktas išpurškimo laikas leidžia vizualiai matyti skirtumą tarp plokštelės-etalono ir plokštelės padengtos vienu sluoksniu. Plonasluoksnės dangos suformuojamos nuo vieno iki dvidešimties sluoksnių. 2.2 paveiksle pateikiama pavyzdinė išpurškiamo nusodinimo dangų sintezės schema, pažymint pagrindinius proceso parametrus.



2.2 pav. Dangų nusodinimo taikant išpurškimo metodą pavyzdinė schema (autorius paveikslėlis)

2.3 paveiksle pateikiamos suformuotų, ant TEC-15 elektrai laidaus stiklo, plonasluoksnių dangų nuotraukos taikant išpurškimo metodą.



2.3 pav. Suformuotų plonasluoksnių dangų nuotrauka taikant išpurškimo metodą (autoriaus nuotrauka)

2.1.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Atliekant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) buvo naudojamas rentgeno spinduliuotės difraktometras *Bruker D8 Advance* (*Bruker*, Vokietija). Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės parametrai pateikiami 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Rentgeno spinduliuotės difrakcinės analizės parametrai

Rodiklis	Vertė
Įtampa	40 kV
Srovės stipris	40 mA
Filtrai	Ni
Spinduliuotė	Cu K α
Detektoriaus judėjimo žingsnis	0,02 °
Intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje	0,5 s

Analizuojamas junginys identifikuojamas naudojantis *Bruker Diffrac.EVA V3.0* (*Bruker*, Vokietija) programa pagal nustatytas analitines rentgenogramas ir remiantis *PDF-2* (*International Centre for Diffraction Data*, JAV) duomenų baze.

2.1.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija

Skenuojančioji elektroninė mikroskopija (SEM) buvo atlikta naudojantis elektroniniu mikroskopu *Quanta 200 FEG* (*FEI Company*, Olandija). Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizės parametrai pateikiami 2.5 lentelėje.

2.5 lentelė. Skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos analizės parametrai

Parametrai	Reikšmė
Vakuumo režimas	Žemas
Detektorius	LFD
Didinimas	50000 kartų
Darbinis atstumas	7,5 – 10 mm
Elektronus greitinanti įtampa	10 – 20 kV

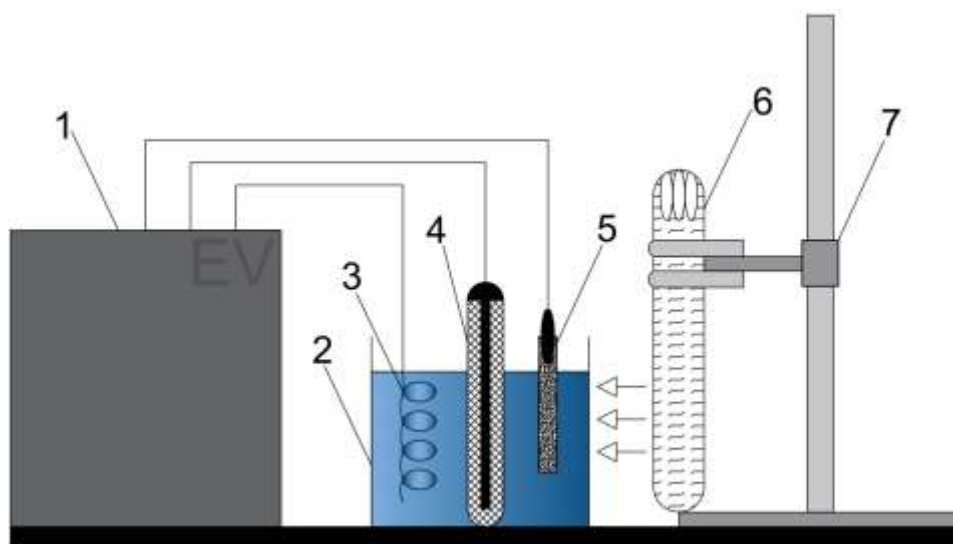
Į SEM įrenginį įmontuotas rentgeno energijos dispersijos spektroskopinės analizės (EDS) spektrometras *XFlash 4030* (*Bruker*, Vokietija).

2.1.7. Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija

Analizuojamos medžiagos spektrai buvo užrašomi naudojantis Furjė transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FT-IR) spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System* (*Perkin Elmer*, JAV). Analizei buvo paruošiami vienodų kiekių iškaitinto ir neiškaitinto CKO bandiniai. Spektrai užrašomi bangos ilgio diapazone $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

2.1.8. Elektrocheminiai matavimai

Elektrocheminės ir talpinės savybės buvo ištirtos taikant tiesinio skleidimo voltamperometrijos (TSV) ir galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo matavimai, kurie buvo atliekami naudojant galvanostatą / potenciostatą *BioLogic SP-150* (*BioLogic Science Instruments*, Prancūzija). Šie matavimai atliekami naudojant 2.4 paveiksle pateikiamą elektrocheminių tyrimų aparatūrą. Fotoelektrocheminė kvarcinė celė yra pripildoma elektrolitu – $0,1 \text{ mol/l}$ buferiniu tirpalu, kurio $\text{pH} = 7$ ($61,5 \text{ ml}$ 1 mol/l K_2HPO_4 sumaišytas su $38,5 \text{ ml}$ 1 mol/l KH_2PO_4) bei kitu atveju celė pripildoma šarminiu elektrolitu ($0,1 \text{ mol/l}$ NaOH), kurio $\text{pH} = 13$. Į celę įmontuojama trijų elektrodų sistema: lyginamasis elektrodas – $\text{Ag,AgCl|KCl}_{(\text{sotus})}$, darbinis elektrodas – ant TEC-15 stiklo plokštelių nusodinta ZnCo_2O_4 danga ir pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas $\sim 15 \text{ cm}^2$). Siekiant įvertinti fotoelektrochemines savybes buvo naudotas ultravioletinės spinduliuotės šaltinis, Aqua Forte PL UV-C (18 W) UV lempa. Ši UV lempa parinkta atlikus UV-vis spektroskopijos analizę, kurios metu nustatytas absorbcijos juostos bangos maksimumas buvo ties 254 nm . UV lempa tvirtinama laboratoriniame stove taip, kad tarp lempos ir analizuojamos dangos elektrodo paviršiaus būtų 2 centimetrų atstumas. Maksimalus UV spinduliuotės bangos ilgis (λ_{max}) – 254 nm , UV spinduliuotės stipris – $0,305 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Eksperimentiniai duomenys yra fiksuojami ir apdorojami programinės įrangos EC-Lab® V10.39 pagalba.



2.4 pav. Elektrocheminių matavimų aparatūros schema (autoriaus schema): 1 – potenciostatas/galvonostatas, 2 – fotoelektrocheminė kvarcinė celė, 3 – pagalbinis Pt elektrodas, 4 – lyginamasis Ag,AgCl|KCl_(sot) elektrodas, 5 – darbinis CKO elektrodas, 6 – UV lempa, 7 – laboratorinis stovas

Analizuojamojo darbinio ZnCo₂O₄ elektrodo fotoelektrocheminis efektyvumas IPCE (angl. *incident photon to current efficiency*) apskaičiuojamas naudojant lygtį (1.1) [63]:

$$IPCE(\%) = 100 \cdot \frac{1240 \cdot |j|}{\lambda \cdot P}; \quad (2.1)$$

čia j – fotosrovės tankis, mA·cm⁻²; λ – UV spinduliuotės bangos ilgis, nm; P – UV spinduliuotės galia, mW·cm⁻².

ZnCo₂O₄ fotokonversijos efektyvumas ABPE (angl. *applied bias photon to current efficiency*) apskaičiuojamas taikant lygtį (1.2) [64]:

$$ABPE(\%) = \left(\frac{|j| \cdot |1,23 - |V_{pot}||}{I} \right) \cdot 100; \quad (2.2)$$

čia V_{pot} – potencialas, V; I – UV spinduliuotės stipris, mW·cm⁻².

V_{pot} apskaičiuojamas naudojant lygtį (1.3):

$$V_{appl} = V_{UV} - V_a; \quad (2.3)$$

čia V_d – ZnCo₂O₄ elektrodo (apšvietus UV spinduliuote) potencialas matuojant fotosrovę, V; V_a – CKO elektrodo (esant atvirai grandinei) potencialas, V.

ZnCo₂O₄ dangų talpinės charakteristikos: savitoji galia (SP), savitoji energija (SE), savitoji talpa (CP) apskaičiuojamos taikant formules [65]:

$$SC = \frac{I_{i\dot{v}} \cdot t_{išk}}{\Delta V \cdot m}; \quad (2.4)$$

$$SE = \frac{\frac{1}{2} \cdot SC \cdot \Delta V^2}{3,6}; \quad (2.5)$$

$$SP = \frac{3600 \cdot SE}{t_{išk}}; \quad (2.6)$$

čia I_{ji} – įkrovimo iškrovimo srovė, A; t_{isk} – iškrovimo trukmė, s; ΔV – potencialų skirtumas, V; m – dangos masė, g.

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Susintetintų mišrių Zn-Co oksidų parametru įtaka struktūrai ir morfologijai

Ciklo kobalto oksidų sintezei naudojamų medžiagų kiekiai pateikiami 2.6 lentelėje.

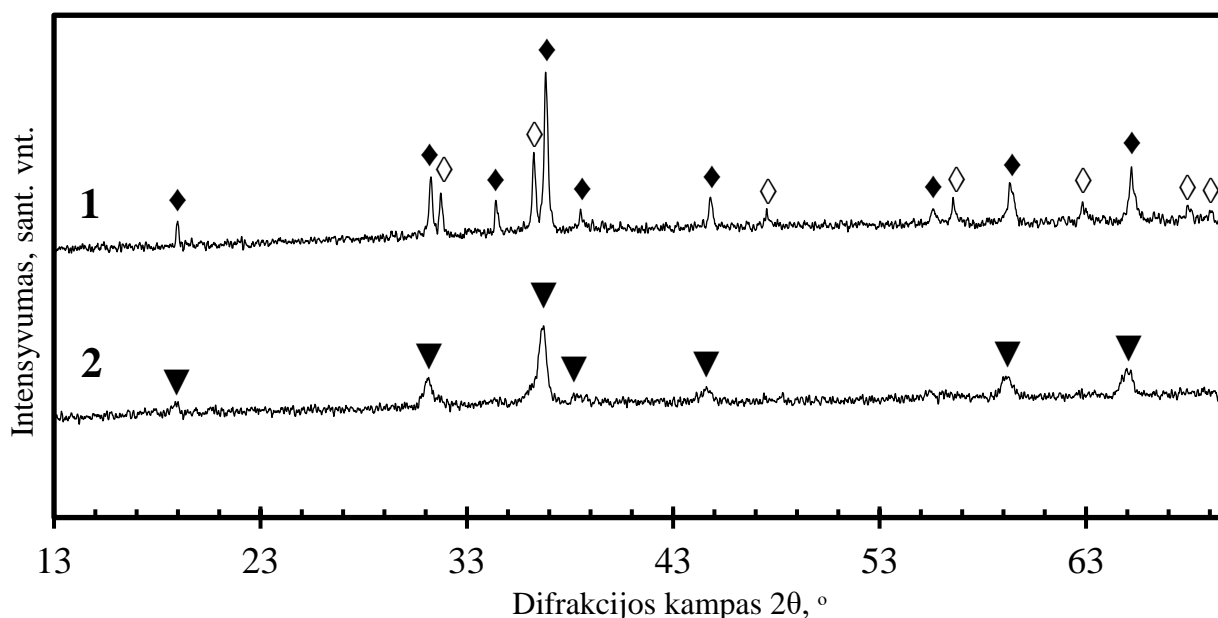
2.6 lentelė. Sintezės žaliavų kiekiai

Pavadinimas	Kiekis
Cinko nitrato heksahidratas	3,05 g
Kobalto nitrato heksahidratas	6,00 g
Citrinos rūgštis	18,00 g
Distiliuotas vanduo	5,00 ml

Naudojant pateiktus žaliavų kiekius, po pirminio tirpalo kaitinimo etapo, buvo gauta 25,5 gramai rudos spalvos CKO miltelių. Iškaitinimo procese buvo naudojama 20,33 gramai CKO miltelių. Po iškaitinimo gauta 3,19 gramų juodos spalvos cinko kobalto oksidų miltelių. Sintezės metu vykstančios cheminės reakcijos lygtis:



Siekiant nustatyti susintetintų mišrių Zn-Co oksidų parametru įtaką struktūrai bei morfologijai buvo atlikta rentgeno spinduliuotės difrakcinė (RSDA), Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės (FT-IR), skenuojančios elektroninės mikroskopijos (SEM) bei rentgeno energijos dispersijos spektroskopinė (EDS) analizės.



2.5 pav. Neiškaitinto bei iškaitinto 600 °C temperatūroje 4 val. CKO RSDA spektrai. Žymės: 1 – neiškaitintas ZnCo_2O_4 ; 2 – iškaitintas ZnCo_2O_4 ; ▼ – ZnCo_2O_4 ; ◆ – ZnO ; ◆ – Co_3O_4 .

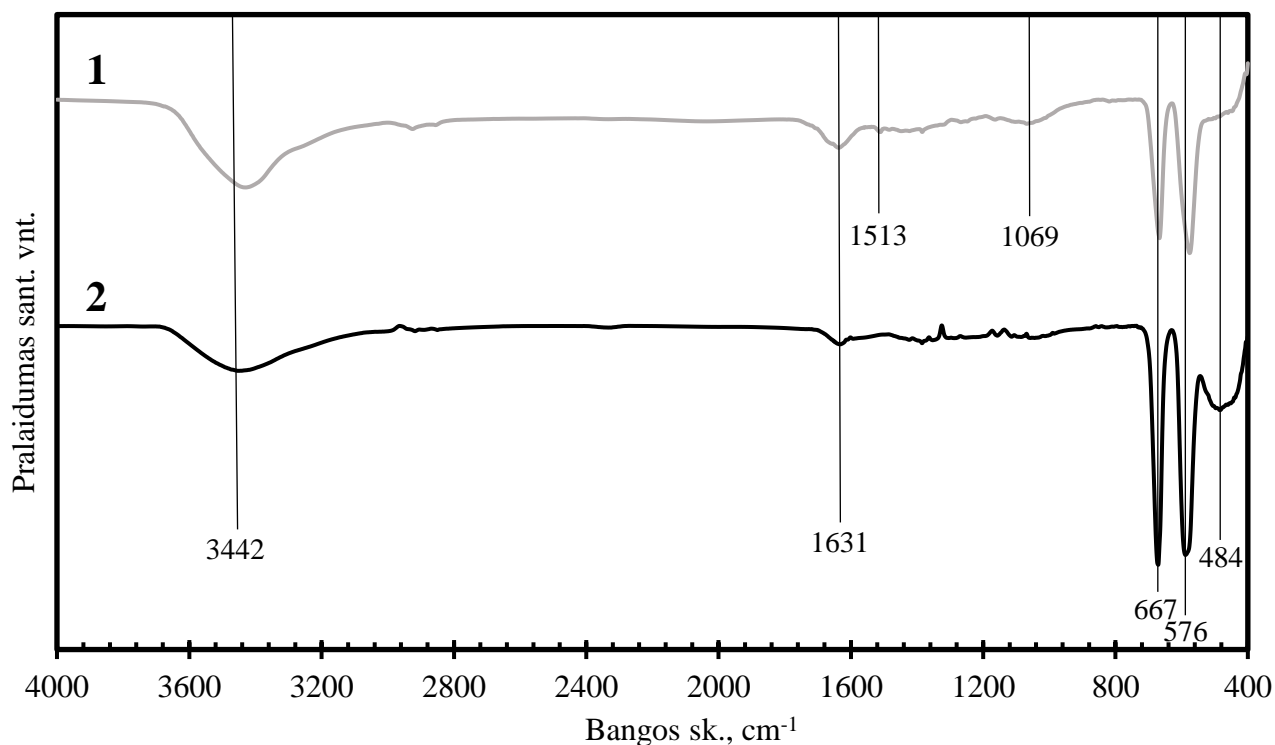
Nekaitintame CKO rentgeno spektre (žr. 2.5 pav. 1) stebimos devynios būdingosios smailės esant šiems 2θ kampams: 18,99°; 31,27°; 34,41°; 36,84°; 38,55°; 44,79°; 55,62°; 59,33°; 65,23°. Remiantis

gautais tyrimo duomenimis galima teigti, jog šios smailės yra būdingos Co_3O_4 špineliui (PDF2 Nr. 80-1535). Taip pat pirmajame spektre matomos septynios būdingosios ZnO (viurcito) heksagoninės singonijos (PDF2 Nr. 36-1451) smailės esant šiems 2θ kampams: $31,74^\circ$; $36,27^\circ$; $47,52^\circ$; $56,56^\circ$; $62,86^\circ$; $67,92^\circ$; $69,04^\circ$. Tačiau iškaitinto 600°C temperatūroje 4 val. CKO difrakciniame spektre (žr. 2.5 pav. 2) matomos tik ZnCo_2O_4 špineliui (PDF2 Nr. 81-2299) būdingosios septynios smailės esant šiems 2θ kampams: $18,75^\circ$; $31,01^\circ$; $36,55^\circ$; $38,20^\circ$; $44,51^\circ$; $58,99^\circ$; $64,96^\circ$. Apibendrinant RSDA analizės rezultatus galima teigti, kad neiškaitintame (žr. 2.5 pav. 1) bandinyje buvo identifikuoti mišrūs Zn-Co oksidai (Co_3O_4 bei ZnO), o ZnCo_2O_4 špinelis nesusidarė. Taigi, galima teigti, kad ZnCo_2O_4 špineliui sudaryti yra būtinas iškaitinimo procesas, tik po kurio buvo identifikuotas tikslinis produktas (ZnCo_2O_4). 2.7 lentelėje pateikiami RSDA rezultatai.

2.7 lentelė. CKO RSDA duomenys

Tiriamoji medžiaga	Identifikuoti oksidai	PDF2 Nr.
Nekaitintas ZnCo_2O_4	ZnO (viurcitas) Co_3O_4 špinelis	36-1451 80-1535
Iškaitintas ZnCo_2O_4	ZnCo_2O_4 špinelis	81-2299

Iškaitinto ir neiškaitinto CKO bandinių struktūrai įvertinti buvo atlikta FT-IR analizė. CKO bandinių FT-IR spektrai pateikti 2.6 pav.



2.6 pav. FT-IR analizės absorbcijos spektrai: 1 – neiškaitinto ZnCo_2O_4 ; 2 – iškaitinto ZnCo_2O_4

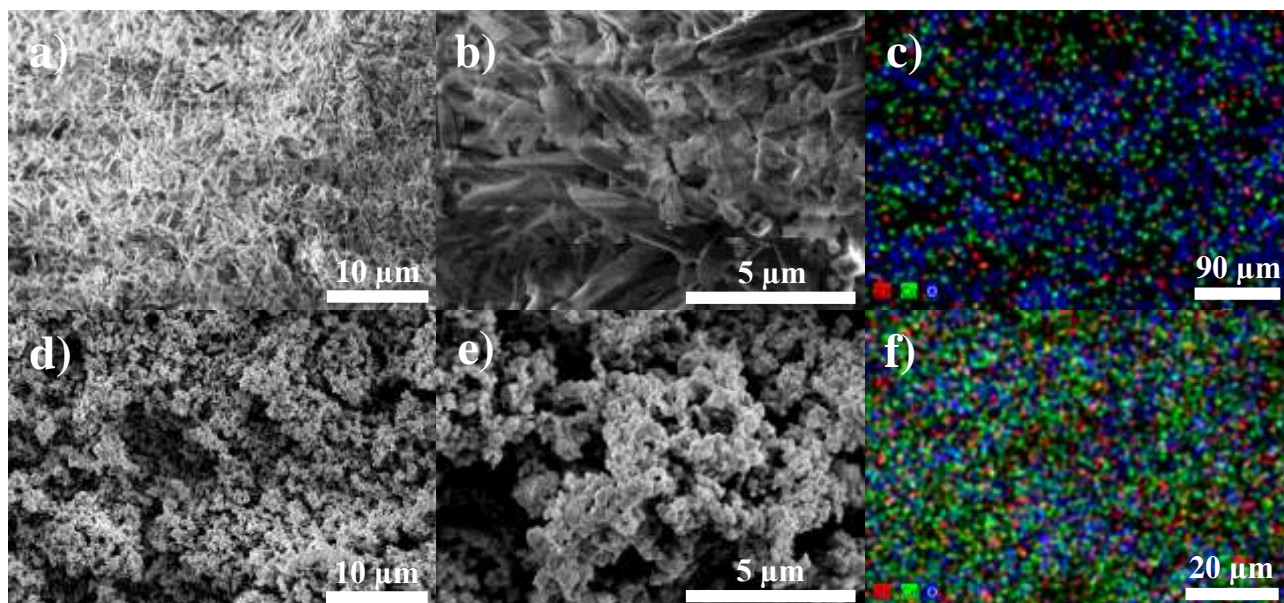
Iš analizės rezultatų matyti, kad neiškaitinto CKO spektre nuo 4000 cm^{-1} iki 1000 cm^{-1} stebimos didesnio intensyvumo absorbcijos smailės, o iškaitintame atvirkščiai. Tai leidžia suprasti, kad mišinyje yra pradinių medžiagų arba kaitinimo metu susidariusių šalutinių produktų priemaišų.

Abiejuose FT-IR analizės spektruose matomi intensyvūs absorbcijos smailių maksimumai ties 3442 cm^{-1} , kurie yra priskiriami H-O-H grupės virpesiams ir charakterizuoja chemisorbuotas vandens

molekules [66]. Vienas intensyvesnių absorbcijos smailių maksimumas ties 1631 cm^{-1} gali būti priskiriamas prie fizikinės sorbcijos būdu adsorbuotų vandens molekulių [67]. Smailės maksimumas ties 1513 cm^{-1} priskiriamas asimetriniams N–O grupės virpesiams ir yra stebimas tik neiškaitinto ZnCo_2O_4 absorbcijos spektre (žr. 2.6 pav. 1). Taip pat tik neiškaitinto ZnCo_2O_4 absorbcijos spektre stebima mažo intensyvumo absorbcijos smailė ties 1069 cm^{-1} , kuri priskiriama C–O grupės virpesiams [68]. Po iškaitinimo N–O bei C–O grupės virpesiai nėra matomi, tai atitinka ir RSDA analizės duomenis, taigi galima teigti, kad po iškaitinimo susidaro tik grynas ZnCo_2O_4 špinelis. Taip pat abiejuose ZnCo_2O_4 absorbcijos spektruose „pirštų antspaudu“ srityje ties 667 cm^{-1} , 576 cm^{-1} bei 484 cm^{-1} matomi smailių maksimumai atitinka metalų oksidų M–O jungčių virpesius. Pirmasis matomas aštrus absorbcijos smailės maksimumas ties 667 cm^{-1} identifikuojamas kaip Co–O jungties virpesiai, kai Co^{3+} jonai špinelio kristalinėje gardelėje yra oktaedrinėje padėtyje. Kitas – ties 567 cm^{-1} yra priskiriamas taip pat Co–O jungties virpesiams, tačiau šiuo atveju Co^{2+} jonai špinelinėje gardelėje yra tetraedrinėje padėtyje [69, 70]. Po iškaitinimo proceso išryškėjęs mažesnio intensyvumo smailės maksimumas ties 484 cm^{-1} charakterizuoja Zn–O ryšio virpesius tetraedrinėje padėtyje [71]. Taigi, remiantis gautais RSDA ir FT-IR rezultatais galima teigti, kad nekaitintame CKO mėginyje susidarė mišrūs Zn-Co oksidai, o tuo tarpu pirmtakus iškaitinus $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 4 valandas – tik grynas ZnCo_2O_4 špinelis.

Atomų bei porų dydis ir jų kiekis dangos paviršiuje lemia talpines bei fotoelektrochemines savybes. Remiantis literatūros duomenimis nustatyta, kad sferinės mikrodalelės yra linkusios išsidėstyti taip, kad susidarytų porėta, homogeniška plonasluoksnė danga tokiu būdu padidinant savitosios talpos vertę. Taigi, siekiant didesnės superkondensatorių talpos ir ciklo trukmės yra būtina tinkama mikrodalelių morfologija, didelis paviršiaus plotas ir dangos turėtų būti homogeniškos [36].

Skenuojančiuoju elektroniniu mikroskopu analizuojama ZnCo_2O_4 paviršiaus morfologija. SEM įrenginyje taip pat įmontuotas (EDS) energijos dispersijos spektroskopas, kuris suteikia informaciją apie analizuojamo paviršiaus elementinę sudėtį. SEM ir EDS analizės buvo atliktos 2 bandiniams: iškaitintiems bei neiškaitintiems CKO milteliams. SEM ir EDS žemėlapiai pateikiami 2.7 paveiksle.



2.7 pav. ZnCo_2O_4 neiškaitintų miltelių SEM nuotraukos ir EDS elementų žemėlapiai esant didinimui: a) x3000; b) x10000; c) x200 bei iškaitintų $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje esant didinimui: d) x3000; e) x10000; f) x1000.

Žemėlapiuose matyti, jog neiškaitintų (žr. 2.7 pav. a, b) CKO miltelių paviršių sudaro sferinės ir pusiau sferinės mikrodalelės bei plokštelių (angl. flakes) formos mikrodalelės. Remiantis literatūros duomenimis, galima teigti, kad didinant iškaitinimo temperatūrą dalelių dydis mažėja, o plokštelių formos pereina į sferines ir pusiau sferines formas [72]. Taigi išanalizavus (žr. 2.7 pav. d, e) miltelių žemėlapius stebimas literatūroje minėtas plokštelių morfologijos išnykimas, o iškaitinto CKO struktūrą sudaro likutinės sferinės ir pusiau sferinės mikrodalelės. Taip pat iškaitintame bandinyje dalelės sumažėja iki ~0,5 μm ir padidėja struktūros porėtumas. Remiantis EDS analizės duomenimis galima teigti, kad (žr. 2.7 pav. c, f) neiškaitintame (c) bandinyje deguonies susidaro dvigubai daugiau nei Co ar Zn. O iškaitintame (f) bandinyje stebimas deguonies kiekio sumažėjimas ir pastovesnis elementinės sudėties pasiskirstymas. Taip pat matoma būtina ZnCo₂O₄ elementinė sudėtis (Zn, Co, O), kurioje vyrauja kobaltas, o cinkas išsidėstęs daugiau po kobalto paviršiniu sluoksniu.

2.8 lentelė. ZnCo₂O₄ bandinių elementinė sudėtis

Bandinys	Elementas	Kiekis (at. %)
ZnCo ₂ O ₄ neiškaitinti milteliai	Zn	18,37
	Co	24,12
	O	57,51
ZnCo ₂ O ₄ iškaitinti milteliai (600°C temp.)	Zn	31,41
	Co	57,71
	O	10,88

Remiantis 2.8 lentelės duomenimis galima teigti, kad 600 °C temperatūroje iškaitintų bandinių elementinė sudėtis kinta deguonies atžvilgiu: deguonies kiekis sumažėja (neiškaitintame CKO – 57,51 %, iškaitintame CKO – 10,88 %) ir tuo pačiu padidėja cinko (neiškaitintame – 18,37 %, iškaitintame CKO – 31,41 %) bei kobalto (neiškaitintame – 24,12 %, iškaitintame CKO – 57,71 %) elementiniai kiekiai. EDS rezultatai taip pat patvirtina ir FT-IR bei RSDA analizių rezultatus, t.y. bandiniuose vyrauja cinkas, kobaltas ir deguonis.

2.2.2. ZnCo₂O₄ dangų talpinės savybės

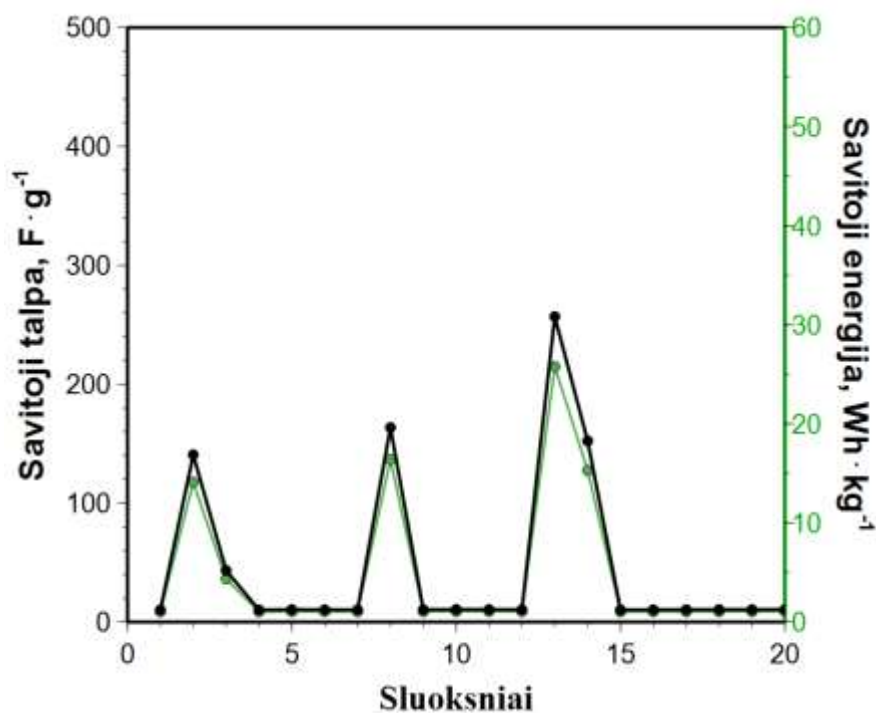
Galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo trukmė yra viena svarbiausių charakteristikų įvertinant analizuojamų medžiagų potencialų pritaikymą superkondensatoriuose. Remiantis gautomis įkrovimo/iškrovimo trukmėmis apskaičiuojama: savitoji energija (SE), savitoji galia (SP) ir savitoji talpa (SC), naudojant 2.1.8 skyriuje pateiktomis formulėmis. Minėti analizuojamo ZnCo₂O₄ parametrai yra lyginami su standartiniais superkondensatorių parametrais. Skirtingų energijos kaupiklių savybės pateikiamos 2.9 lentelėje.

2.9 lentelė. Skirtingų energijos kaupiklių technologijų savybės [73]

Technologija	Iškrovos laikas, s	Savitoji galia, W/kg	Savitoji energija, Wh/kg	Tikėtinas ciklų kiekis, vnt.	Įkrovimo/iškrovimo efektyvumas, %
Švino-rūgštiniai akumuliatoriai	> 1080	10 – 1000	10 – 100	< 500	0,7 – 0,85
Ličio jonų akumuliatoriai	> 3600	600 – 1800	60 – 180	1000 – 2500	85 – 90
Superkondensatoriai	1 – 30	10 – 10 ⁶	0,1 – 100	~10 ⁶	0,8 – 0,98
Kondesatoriai	10 ⁻⁶ – 10 ⁻¹	10 ⁴ – 10 ⁷	< 0,1	~10 ⁶	0,9 – 0,98

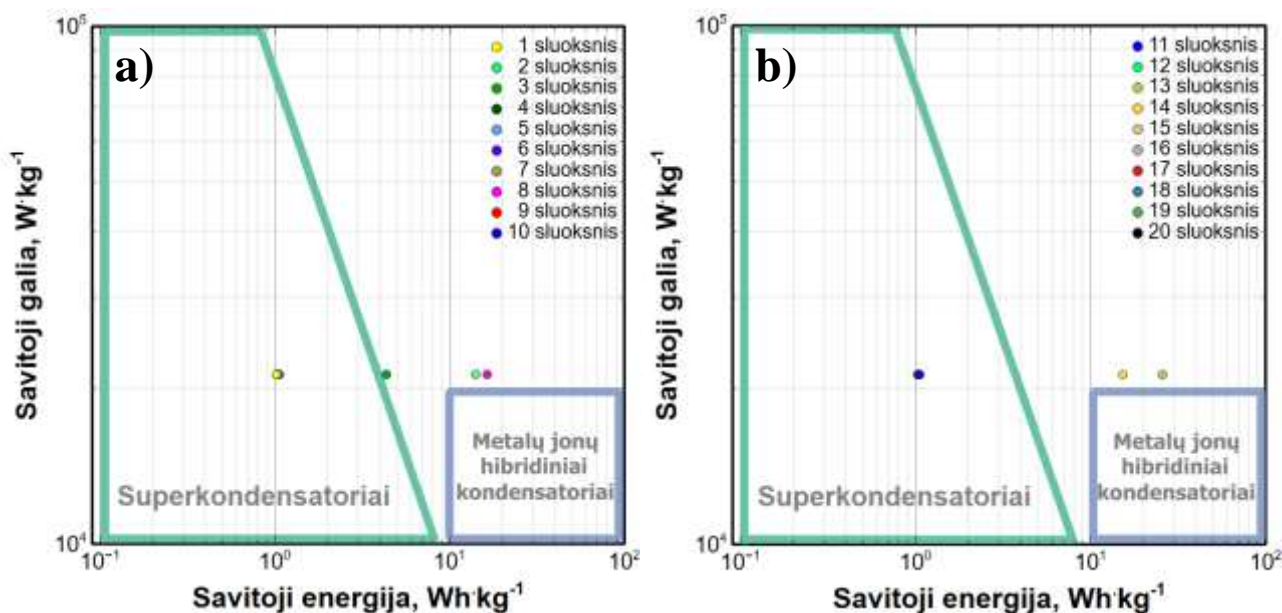
Superkondensatoriai pasižymi didele savitąja energija bei galia, ciklą tarnavimo laiku ir stabilumu, taip pat yra tvaresni ir ekologiškesni. Remiantis literatūros duomenimis galima teigti, kad cinko oksidas nepasižymi gera praktine savitąja talpa. Tačiau kobalto(II, III) oksidams yra būdinga kaupti krūvį, dėl galimų kobalto krūvinių perėjimų iš Co^{2+} į Co^{3+} (ir atvirkščiai). Dalinis Co_3O_4 špinelinės struktūros kobalto pakeitimas į cinką gali padidinti Co_3O_4 savitąją talpą ir redokso reakcijų aktyvumą [74]. Taigi, talpinės suformuotų ZnCo_2O_4 dangų savybės tiriamos išmatuojant įkrovimo/iškrovimo laiką. Matavimai atlikti potencialų ribose nuo -0,15 V iki 0,7 V, esant srovės tankiui $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$. Fotoelektrocheminė celė vienu atveju buvo pripildyta 0,1 mol/l buferiniu tirpalu (pH = 7), kitu atveju 0,1 mol/l natrio šarmo tirpalu (pH = 13).

2.8 paveiksle ir 2.10 paveiksle pateikiami $600 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitintų plonasluoksnių ZnCo_2O_4 dangų savitosios talpos (SC) bei savitosios energijos (SE) priklausomybių grafikai nuo dangų sluoksnių skaičiaus buferiniame bei šarminiame elektrolituose. Iš 2.8 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad iškaitintų ZnCo_2O_4 dangų sluoksnių savitosios talpos ir savitosios energijos vertės šarminiame tirpale (pH=13) atitinka superkondensatoriams taikomas vertes. Tačiau yra matomas talpinių charakteristikų verčių išsibarstymas, kaip pavyzdžiui **2 – 3-ju, 8-ių** bei **13 – 14-os** (SC – nuo $43,32 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ iki $256,79 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; SE – nuo $4,35 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ iki $25,77 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) sluoksnių dangų SE bei SC vertės yra didesnės nei kitų sluoksnių. Remiantis literatūros duomenimis galima daryti prielaidą, kad šiuose sluoksniuose paviršiuje yra išsidėstęs Co, kuriam yra būdinga kaupti krūvį, dėl kobalto krūvinių perėjimų iš Co^{2+} į Co^{3+} [74]. Tuo tarpu **1-no, 4 – 7-ių, 9-ių – 12-os** bei **15-os – 20-ies** (SC – nuo $10,17 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ iki $10,54 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$; SE – nuo $1,02 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ iki $1,06 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) sluoksnių dangų SC ir SE vertės labai žemos bei panašios ir galima daryti prielaidą, kad šiuose sluoksniuose paviršiuje yra išsidėstęs Zn, kuris nepasižymi geromis talpinėmis savybėmis. Taigi, apibendrinant galima teigti, kad dangų sluoksniai keičia tipą, vyrauja p- (paviršiuje Co-O grupė) arba n-tipas (paviršiuje Zn-O grupė) bei **13-os** sluoksnių danga pasižymi didžiausia savitąja talpa (SC) – $256,79 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ ir savitąja energija (SE) – $25,77 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$.



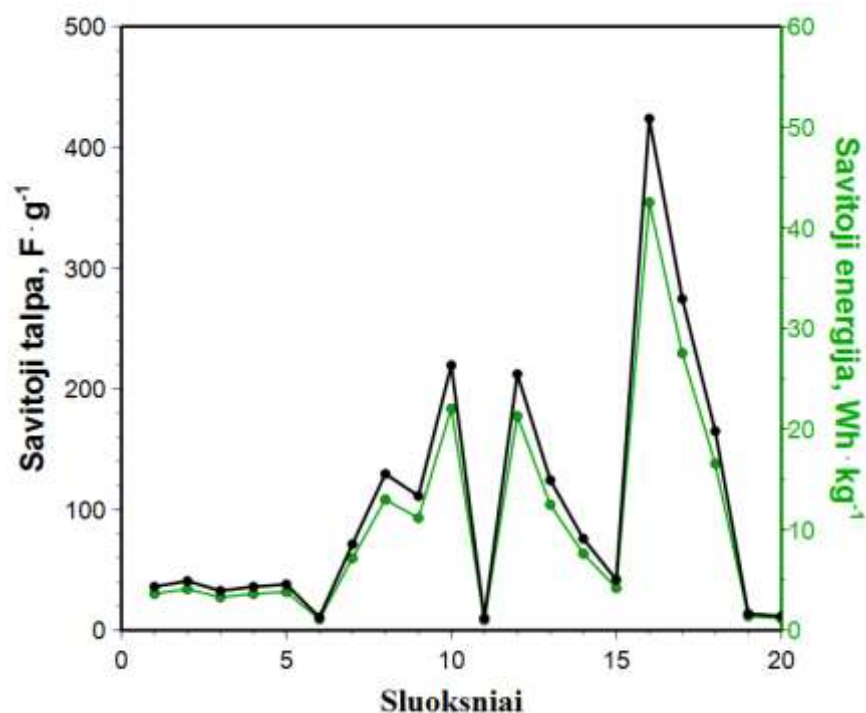
2.8 pav. Savitosios talpos ir savitosios energijos priklausomybė nuo ZnCo_2O_4 sluoksnių skaičiaus šarminiame tirpale, kurio pH=13

Toliau, pateikiamos analizuojamų plonasluoksnių dangų Ragono – savitosios galios (SP) priklausomybės nuo savitosios energijos (SE) diagramos. Norint nustatyti kuriam tipui kaupikliai priklauso yra apskaičiuojamos SP ir SE vertės (žr. 1.7 skyrių). Remiantis 2.9 paveiksle pateiktais analizės rezultatais šarminiam elektrolite matoma, kad visos ištirtos plonasluoksnės dangos patenka į superkondensatorių sritį. Aukščiau pastraipoje aptartos plonasluoksnės dangos (2, 3, 8, 13 bei 14 sluoksnių) patenka į sritį už superkondensatorių ribų, t.y. pasižymi didesnėmis SP bei SE vertėmis nei superkondensatoriai.



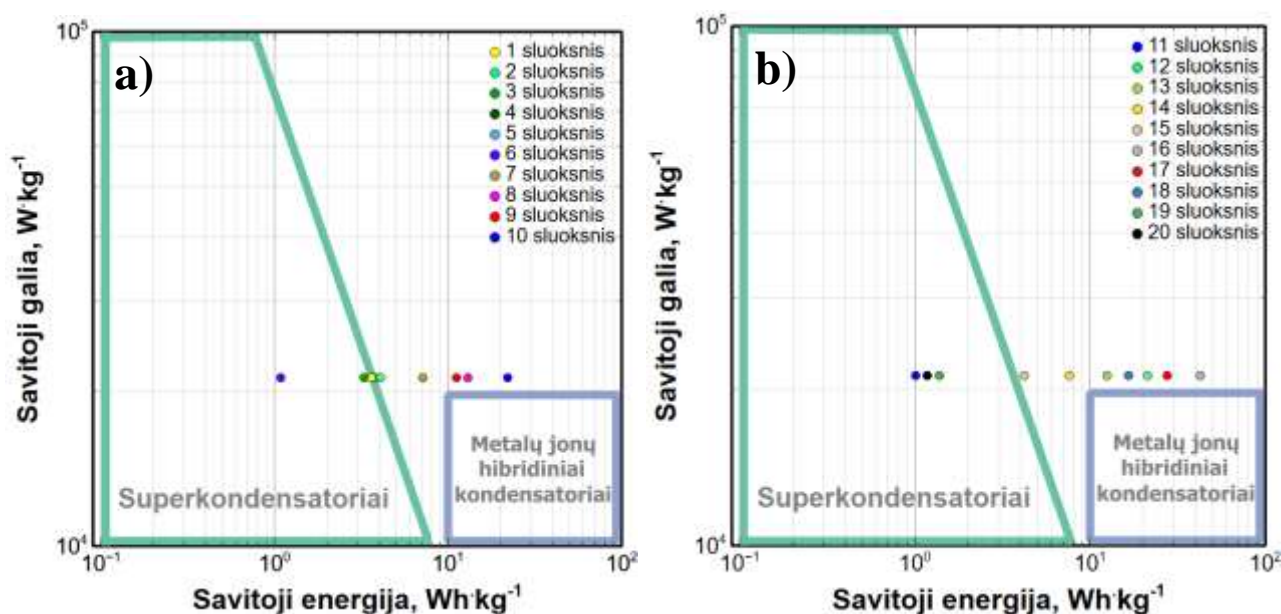
2.9 pav. ZnCo₂O₄ dangų sluoksnių skaičiaus priklausomybės nuo talpinių charakteristikų Ragono diagrama, kai elektrolitas šarminis tirpalas (pH=13)

Remiantis 2.10 paveikslo duomenimis matoma, kad iškaitintų ZnCo₂O₄ plonasluoksnių dangų talpinių savybių charakteristikos buferiniame tirpale (pH=13) yra mažiau išbarstytos. Šiuo atveju, tyrimo rezultatuose nestebimos ypatingai panašios plonasluoksnių dangų SC bei SE vertės. Tačiau žemomis SC ir SE vertėmis pasižymėjo **1-no – 6-ių, 11-os, 15-os, 19-os** bei **20-ties** (SC – nuo 10,05 F·g⁻¹ iki 41,86 F·g⁻¹; SE – nuo 1,01 Wh·kg⁻¹ iki 4,2 Wh·kg⁻¹) sluoksnių dangos, todėl galima teigti, kad jų paviršiuje yra išsidėstęs kobaltas. Daugiau plonasluoksnių dangų pasižymėjo tinkamomis talpinėmis savybėmis, kaip **7 – 10-oji, 12-oji, 14-oji, 17-oji** bei **18-oji** (SC – nuo 71,27 F·g⁻¹ iki 219,42 F·g⁻¹; SE – nuo 7,15 Wh·kg⁻¹ iki 22,02 Wh·kg⁻¹) dangos, o geriausiomis talpinėmis charakteristikomis pasižymėjo **16-os** sluoksnių danga, kurios savitoji talpa – 423,73 F/g, o savitoji energija – 42,52 W/kg. Nors plonasluoksnių dangų savitoji energija atitinka superkondensatorių tipą (1 – 100 Wh/kg), visgi daugelio analizuojamų dangų savitosios talpos nėra ypatingai didelės. Apibendrinant tyrimo rezultatus šarminėje ir buferinėje terpėje, galima pastebėti, kad pastaruoju atveju gauti pastovesni ir geresni ZnCo₂O₄ dangų talpinių parametrų rezultatai.



2.10 pav. Savitosios talpos ir savitosios energijos priklausomybė nuo $ZnCo_2O_4$ sluoksnių skaičiaus buferiniame tirpale, kurio $pH=7$

2.11 paveiksle, remiantis savitosios energijos vertėmis, matomas platus bandinių pasiskirstymas. Taip pat, remiantis gautais duomenimis galima teigti, kad dauguma plonasluoksnių dangų (2-a, 7-ta, 8-ta, 9-ta, 10-ta, 12-ta, 13-ta, 14-ta, 16-ta, 17-ta bei 18-ta) patenka į sritį už superkondensatorių, t.y. pasižymi didesnėmis savitosios energijos vertėmis nei superkondensatoriai. Likusios plonasluoksnės dangos patenka į superkondensatorių sritį. Geriausiomis talpinėmis savybėmis pasižymėjo 16-os, 17-os, 12-os, bei 10-ies sluoksnių dangos. Apibendrinant galima teigti, kad visos $ZnCo_2O_4$ plonasluoksnės dangos gali būti panaudojamos kaip superkondensatoriai, o pastarųjų minėtų dangų talpinės charakteristikos yra geresnės už tipinių superkondensatorių.



2.11 pav. $ZnCo_2O_4$ dangų sluoksnių skaičiaus priklausomybės nuo talpinių charakteristikų Ragono diagrama, kai elektrolitas buferinis tirpalas ($pH=7$)

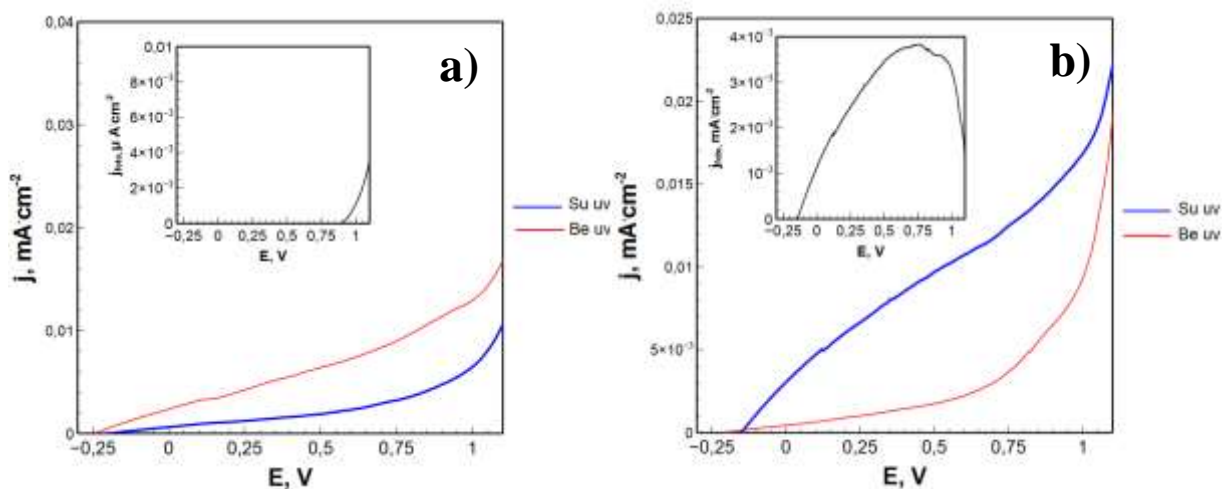
Remiantis talpinių charakteristikų priklausomybių duomenimis galima teigti, kad šiame darbe suformuotos plonasluoksnės $ZnCo_2O_4$ dangos pasižymėjo didesnėmis SP ir SE vertėmis buferiniame elektrolite nei šarminiame elektrolite. Praktikoje superkondensatorių talpa yra dažniausiai tiriama šarminiame arba rūgštiniame elektrolite, tačiau pastaruoju metu vis ieškoma superkondensatoriams tinkamų medžiagų kurios būtų talpios esant neutraliai terpei [74, 75]. Taigi, galima teigti, kad šiame projekte suformuotos plonasluoksnės dangos gali būti perspektyvios medžiagos superlaidininkų gamyboje. Dėl išvardintų priežasčių, tolimesniems tyrimams buvo parinktas neutralus elektrolitas. Taip pat neutrali terpė yra palankesnė inžineriniu atžvilgiu, kadangi išvengiama talpų ir įrenginių korozijos, o atsižvelgiant į medžiagos kenksmingumą bei darbų saugą šarminė terpė yra pavojingesnė.

2.2.3. $ZnCo_2O_4$ dangų elektrocheminės savybės

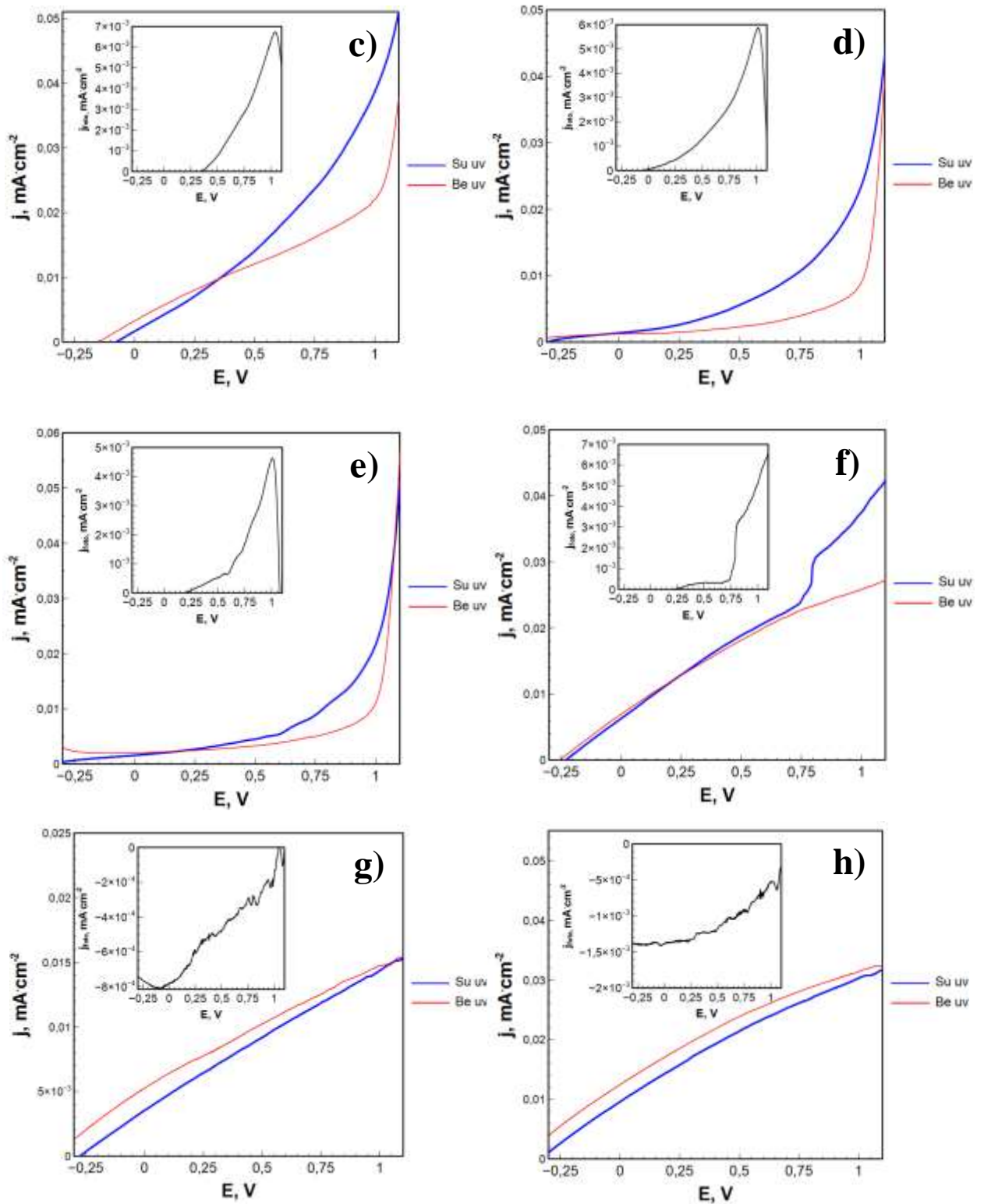
Siekiant nustatyti CKO dangų fotoelektrocheminį aktyvumą buvo atliktas fotosrovės tankio priklausomybės nuo elektrinio potencialo (skirtingomis UV spinduliuotės sąlygomis) tyrimas. Nusodintos dangos poliarizuojamos dviem režimais: veikiant natūraliu apšvietimu bei UV spinduliuote.

Fotoelektrocheminės savybės buvo tiriamos 0,1 M NaOH (pH = 13) bei buferiniame (61,5 ml 1 mol/l K_2HPO_4 + 38,5 ml 1 mol/l KH_2PO_4 , pH = 7) elektrolituose. Remiantis literatūros duomenis galima teigti, kad kai kurių metalų oksidų (pvz. $CuCo_2O_4$, $NiCo_2O_4$, $FeCo_2O_4$) talpinių charakteristikų (SC, SE) vertės pasiekiamos didesnės juos veikiant šarminėje terpėje nei neutralioje [75]. Tačiau, šiame baigiamajame magistriniame projekte, ištyrus nusodintas $ZnCo_2O_4$ dangas galima daryti išvadą, kad dangų talpinių charakteristikų vertės buvo didesnės esant neutraliai (buferinis tirpalas pH=7) terpei. Taip pat buvo ištirtos ir fotoelektrocheminės savybės šarminiame tirpale, tačiau gautos vertės buvo pakankamai nežymios (pvz. 11-os sluoksnių ICPE – 0,0003 %; ABPE – 0,000004 %, 5-ių sluoksnių ICPE – 0,001 %; ABPE – 0,00001 % bei 7-ių, 9-ių, 17-os sluoksnių (ICPE – 0,006 %; ABPE – 0,0002 %) [74, 75]. Taigi, tolimesniuose elektrocheminiuose tyrimuose nuspręsta naudoti tik neutralią terpę.

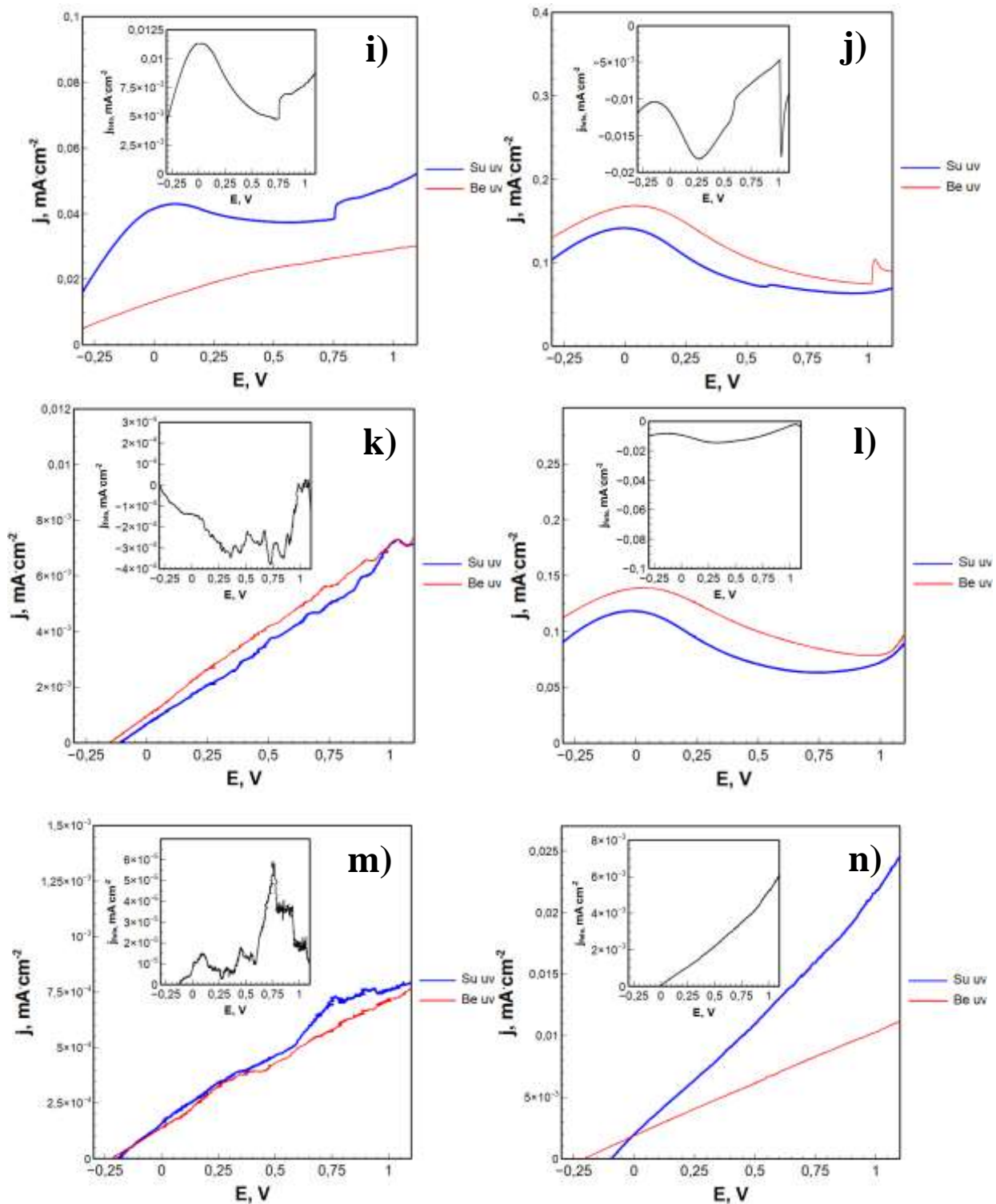
$ZnCo_2O_4$ plonasluoksnės dangos poliarizuotos anodinėje (deguonies išskyrimo) srityje, elektrinio potencialo ribose nuo -0,3 iki -1,1 V, kai skleidimo greitis – 10 mV/s. Plonasluoksnių $ZnCo_2O_4$ dangų voltamperogramos, jas veikiant natūraliu apšvietimu ir UV spinduliuote, pateiktos 2.12 paveiksle.



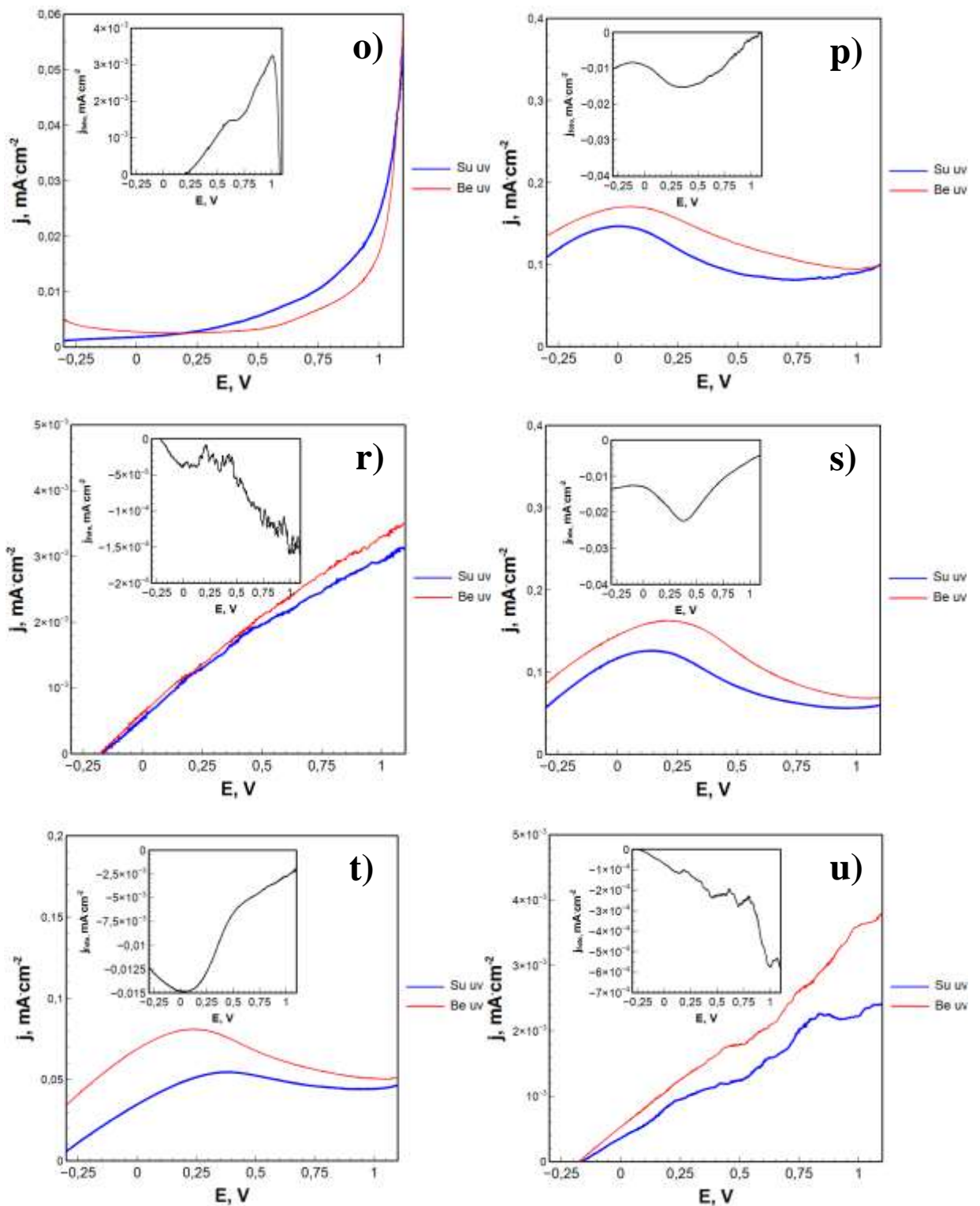
2.12 pav. CKO dangų voltamperogramos natūralaus apšvietimo (raudona spalva) ir UV spinduliuotės poveikyje (mėlyna spalva). Intarpai: fotosrovės tankio priklausomybė nuo potencialo



2.12 pav. tęsinys. CKO dangų voltamperogramos natūralaus apšvietimo (raudona spalva) ir UV spinduliuotės poveikyje (mėlyna spalva). Intarpai: fotosrovės tankio priklausomybė nuo potencialo



2.12 pav. tēsinys. CKO dangų voltamperogramos natūralaus apšvietimo (raudona spalva) ir UV spinduliuotės poveikyje (mėlyna spalva). Intarpai: fotosrovės tankio priklausomybė nuo potencialo

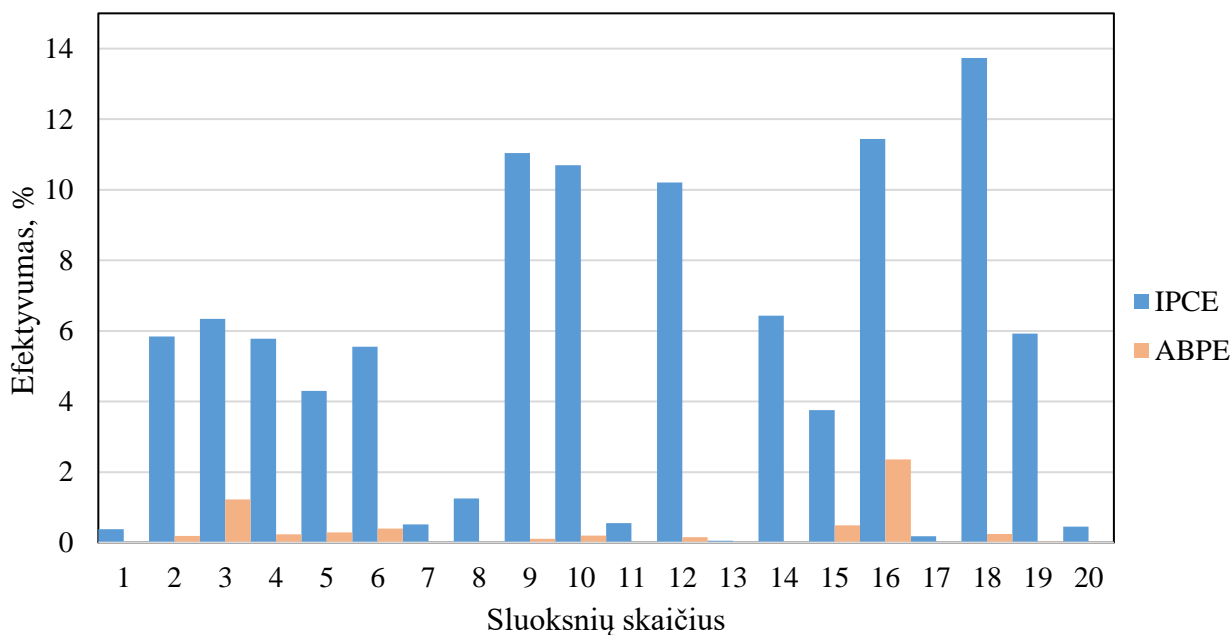


2.12 pav. tęsinys. CKO dangų voltamperogramos natūralaus apšvietimo (raudona spalva) ir UV spinduliuotės poveikyje (mėlyna spalva). Intarpai: fotosrovės tankio priklausomybė nuo potencialo

Remiantis gautais rezultatais, 9 iš 20 atveju polirizuojant plonasluoksne dangą UV spinduliuote buvo stebimas srovės padidėjimas anodinėje srityje. Šis srovės padidėjimas yra būdingas n-tipo puslaidininkams ir yra susijęs su fotogeneruotų elektronų difuzija link katodo. Fotosrovė tai skirtumas srovės stiprio poliarizuojant UV spinduliuote ir be jos. Fotosrovės dydis priklauso nuo fotogeneruotų krūvininkų kiekio $ZnCo_2O_4$ dangos paviršiuje bei nuo vykstančių šalutinių oksidacijos procesų susidarant hidroksilo (OH^-) radikalui ar vandenilio persoksidui (H_2O_2) [76].

Fotoelektrocheminį aktyvumą ZnCo_2O_4 špineliui suteikia cinko intarpai, o Co_3O_4 fotoelektrocheminėmis savybėmis nepasižymi. Srovės sumažėjimas apšvietus bandinius UV spinduliuote gali būti stebimas dėl besikeičiančios sluoksnių paviršiaus struktūros (Zn-O ir Co-O jungčių išsidėstymo sluoksnio paviršiuje ar gilumoje). Struktūros paviršiuje esant daugiau cinko atomų ZnCo_2O_4 fotoaktyvumas didėja ir gaunama fotosrovė yra teigiama. Struktūros paviršiuje esant daugiau kobalto, jis veikia kaip fotosrovės inhibitorius. Fotoaktyvumas mažėja, o fotosrovė gaunama neigiama [77].

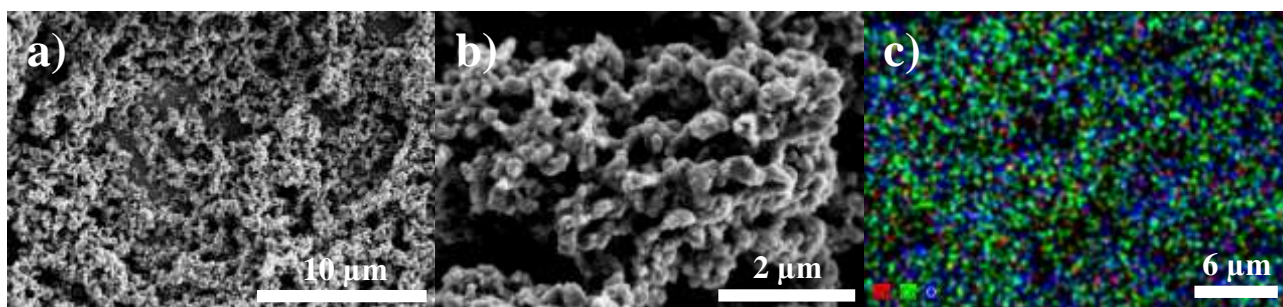
Apskaičiuotų fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) bei fotokonversijos efektyvumo (ABPE) verčių priklausomybė nuo ZnCo_2O_4 dangų sluoksnių skaičiaus pateikiama 2.13 paveiksle.



2.13 pav. Fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo CKO sluoksnių skaičiaus

Remiantis tyrimo duomenimis galima teigti, kad didžiausiomis IPCE ir ABPE vertėmis pasižymėjo **16-os** sluoksnių ZnCo_2O_4 dangos. Šios dangos IPCE – 11,44 % ir ABPE – 2,36 %. Taip pat vienomis didžiausių IPCE verčių pasižymėjo ir **18-os** (IPCE – 13,74 % ir ABPE – 0,24 %), **9-ių** (IPCE – 11,04 % ir ABPE – 0,11 %), **10-ies** (IPCE – 10,69 % ir ABPE – 0,20 %) bei **12-os** (IPCE – 10,21 % ir ABPE – 0,15 %) sluoksnių dangos, tačiau buvo gautos nedidelės ABPE vertės. Galima daryti prielaidą, kad šis ABPE verčių sumažėjimas gali būti siejamas su paviršiaus viršutiniuose sluoksniuose išsidėsčiusiu kobaltu [74, 77]. Taigi, kobaltas limituoja elektronų pernašą dangos paviršiuje ir dangos fotokonversijos efektyvumas mažėja. Taip pat IPCE vertės stebimos didesnės esant paviršiniam cinko išsidėstymui. Taigi, paviršiuje esant cinkui yra nesudėtingai generuojami elektronai ir fotoelektrocheminis aktyvumas didėja.

Iškaitintos 400 °C temperatūroje 16-os sluoksnių ZnCo_2O_4 dangos EDS žemėlapis patvirtina iškaitintų ZnCo_2O_4 miltelių elementinę struktūrą. SEM nuotraukos patvirtina sferinių ir pusiau sferinių mikrodalelių morfologiją (pakartotinai dangas iškaitinus 400 °C temperatūroje). Papildomai iškaitinus dangas dalelių dydis sumažėjo (~0,2 μm), tačiau forma nepakito.



2.14 pav. Iškaitintos 400 °C temperatūroje 16-os $ZnCo_2O_4$ sluoksnių dangos SEM ir EDS žemėlapiai esant didinimui: a) x5000; b) x20000; c) x3000.

2.10 lentelė. 16-os sluoksnių $ZnCo_2O_4$ dangos elementinė sudėtis

Bandinys	Elementas	Kiekis (at. %)
$ZnCo_2O_4$ 16-os sluoksnių danga (papildomai iškaitinta 400°C temp.)	Zn	25,72
	Co	48,90
	O	25,38

Apibendrinant gautus rezultatus galima teigti, kad geriausiomis talpinėmis ir fotoelektrocheminėmis charakteristikomis pasižymėjo danga, kurios sluoksnių skaičius – 16 (žr. 2.11 lentelė).

2.11 lentelė. Geriausiomis savybėmis pasižymėjusios dangos, nusodintos ant TEC-15 apibendrinimas

Sluoksnių skaičius	Savitoji talpa (SC), F/g	Savitoji galia (SP), Wh/kg	Savitoji energija (SE), W/kg	IPCE, %	ABPE, %	EDS		SEM
						Elementas	Kiekis (at.%)	Dalelių forma
$ZnCo_2O_4$ – 16	423,73	21250	42,52	11,44	2,36	Zn	25,72	Sferinė (pusiau sferinė), 0,2 μm
						Co	48,90	
						O	25,38	

Suformuotos $ZnCo_2O_4$ dangos pasižymi būdingomis superkondensatorių savybėmis ir priklausomai nuo dengiamų dangų sluoksnių skaičiaus yra priskiriamos prie metalo oksidinių pseudokondensatorių tipo medžiagų. 16-os sluoksnių $ZnCo_2O_4$ danga pasižymi 423,73 F/g savitąja talpa, 21250 Wh/kg savitąja galia bei 42,52 W/kg savitąja energija. Remiantis literatūros duomenimis galima teigti, kad danga nepasižymi ypatingai išreikštomis fotoelektrocheminėmis savybėmis (IPCE – 11,44 % ir ABPE – 2,36 %). Visgi, SEM analizės metu identifikuotos sferinės ir pusiau sferinės dalelės yra linkusios sudaryti porėtas, homogeniškas, didelio paviršiaus ploto struktūras. Tokia plonasluoksnių dangų paviršiaus struktūra padidina junginio savitąją talpą, todėl tai yra svarbus talpinių savybių kontrolės taškas [36]. Nustačius $ZnCo_2O_4$ elementinę sudėtį buvo identifikuoti visi numatyti elementai: Zn, Co, O bei patvirtintas grynas $ZnCo_2O_4$ (CKO iškaitinus 600 °C temperatūroje). Magistro baigiamajame projekte nagrinėjamas $ZnCo_2O_4$ pasižymi tiek talpinėmis tiek fotoelektrocheminėmis savybėmis, todėl gali būti pritaikomas fotoelektrikų [39], elektrokatalizatorių [39], superkondensatorių [39], sensorių [39] bei kitų energijos kaupiklių gamyboje.

2.2.4. Projektuojamos žaliavų normos $ZnCo_2O_4$ sintezei

Periodinės $ZnCo_2O_4$ sintezės metu planuojama pagaminti 100 kilogramų špinelio dengimo procesui vykdyti. Sintezės procese dalyvauja 4 medžiagos, iš jų 3 kietos: cinko nitrato heksahidratas, kobalto nitrato heksahidratas, citrinos rūgštis bei tirpalo sudarymui naudojama 1 skysta – distiliuotas vanduo.

Kadangi tikslinė produkto masė (100 kg) yra numatyta po iškaitinimo proceso, būtina nustatyti medžiagos išėigą kaitinimo proceso metu ir CKO masę perskaičiuoti. Išėigos nustatymui naudojamosi eksperimentiniais duomenimis, kurie pateikiami 2.2.1 pastraipoje. Tyrimo metu naudojant atitinkamus kiekius žaliavų, nustatyta, jog kaitinant 20,33 gramus CKO (pirminio produkto), gauname 3,19 gramų iškaitintos (antrinio produkto) medžiagos. Nustatoma iškaitinimo išėiga:

$$\eta_{išk} = \frac{m_{CKO_{išk}}}{m_{CKO_{neišk}}} \cdot 100 \% = \frac{0,00319 \text{ kg}}{0,02033 \text{ kg}} \cdot 100 \% = 15,691 \%$$

čia: $\eta_{išk}$ – iškaitinto CKO išėiga, %; $m_{CKO_{išk}}$ – iškaitinto CKO masė, kg; $m_{CKO_{neišk}}$ – neiškaitinto CKO masė, kg.

Sintezėje dalyvaujančių medžiagų nuostoliai (pvz. dėl užsilikimo dozavimo ir tiekimo įrenginiuose) nėra vertinami. Priimant, kad iškaitinimo naudingumas yra 15,691 % perskaičiuojama pirminio CKO masė:

$$m_{CKO_{pirm}} = \frac{m_{CKO} \cdot 100 \%}{\eta_{išk}} = \frac{100 \text{ kg} \cdot 100 \%}{15,691 \%} = 637,308 \text{ kg}$$

čia: $m_{CKO_{pirm}}$ – pirminė cinko kobalto oksido masė, kg; m_{CKO} – galutinio (antrinio) CKO masė, kg.

Eksperimentiškai nustatyta, kad naudojant 2.6 lentelėje pateiktus kiekius žaliavų, gauname 25,5 gramus pirminio CKO. Toliau nustatoma, kiek kartų daugiau žaliavų reikia naudoti sintezėje siekiant išgauti 637,691 kg pirminio CKO.

$$x = \frac{m_{CKO_{pirm}}}{m_{CKO_{pirm.eks.}}} = \frac{637,308 \text{ kg}}{0,0255 \text{ kg}} = 24992,471$$

čia: x – žaliavų perskaičiavimo faktorius; $m_{CKO_{pirm.eks.}}$ – pirminio CKO eksperimentiškai gauta masė, kg. Nustaćius faktorių perskaičiuojamos visų 4 žaliavų dalyvaujančių sintezėje masės ($\rho_{H_2O} = 1000 \text{ kg/m}^3$):

$$m_{Zn(NO_3)_2} = 0,00305 \text{ kg} \cdot 24992,471 = 76,227 \text{ kg}$$

$$m_{Co(NO_3)_2} = 0,006 \text{ kg} \cdot 24992,471 = 149,955 \text{ kg}$$

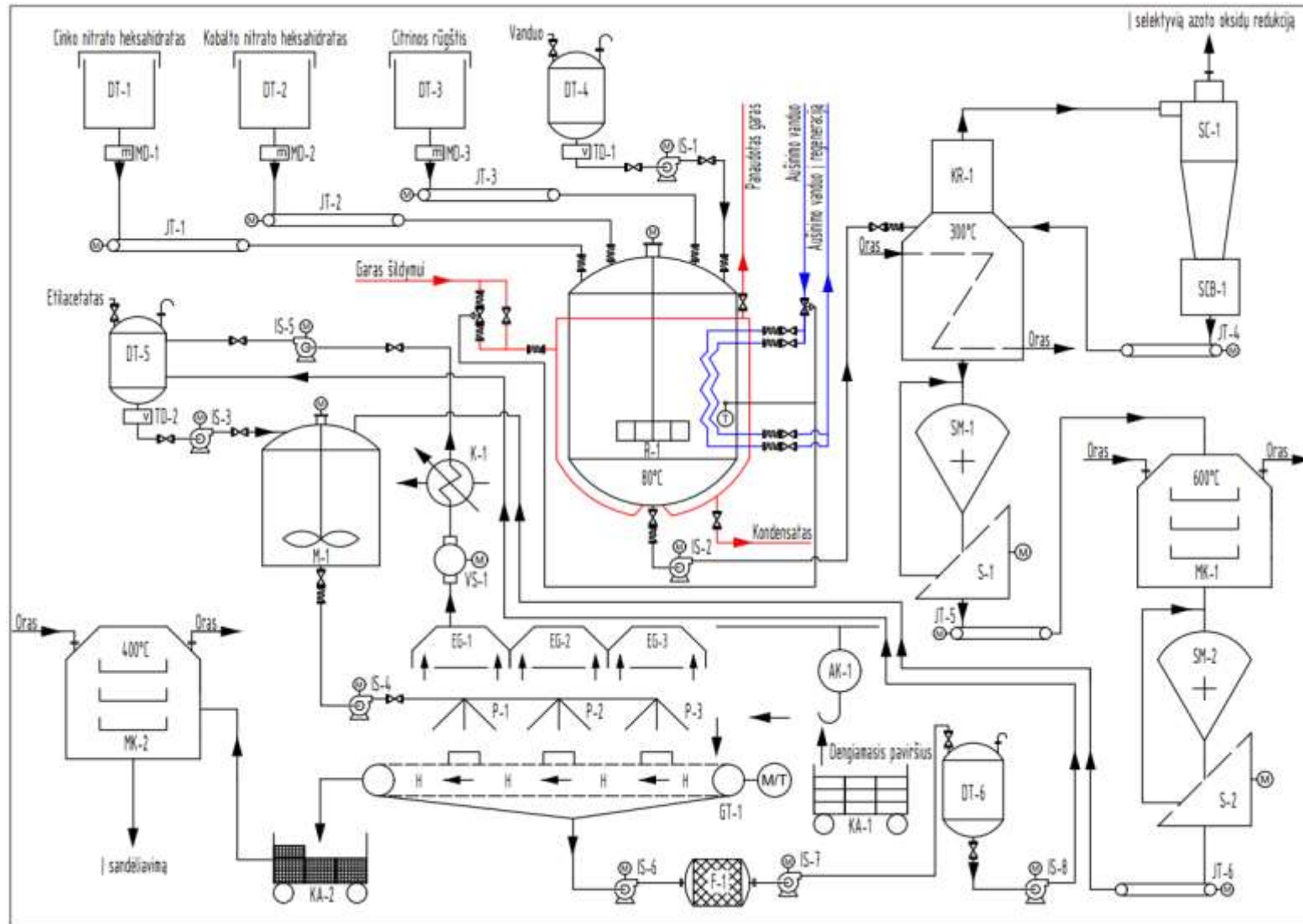
$$m_{c.r.} = 0,018 \text{ kg} \cdot 24992,471 = 449,865 \text{ kg}$$

$$m_{H_2O} = 0,005 \text{ kg} \cdot 24992,471 = 124,962 \text{ kg}$$

čia: $m_{Zn(NO_3)_2}$ – cinko nitrato heksahidrato masė, kg; $m_{Co(NO_3)_2}$ – kobalto nitrato heksahidrato masė, kg; $m_{c.r.}$ – citrinos rūgšties masė, kg; m_{H_2O} – vandens masė, kg.

3. Rekomendacijos

Principinė CKO sintezės ir dangų formavimo technologinė schema bei įrangos išdėstymas pavaizduotas toliau esančiame brėžinyje (žr. 3.1 pav.). Bendrą procesą sudaro du atskiri etapai: $ZnCo_2O_4$ sintezė ir pagamintos dangos formavimas ant TEC-15 stiklo plokštelių. Dozavimo talpyklos DT-1, DT-2, DT-3, DT-4 atitinkamai pripildomos cinko nitrato heksahidratu, kobalto nitrato heksahidratu, citrinos rūgštimi bei vandeniu. 2.2.1 skyriuje apskaičiuoti žaliavų kiekiai yra tiekiami masės dozatoriais MD-1, MD-2 bei tūriniu dozatoriumi TD-1 ir juostiniais konvejeriais JT-1, JT-2 bei išcentrinio siurbliu IS-1 (vanduo) į sumaišymo reaktorių R-1. Pradiniam tirpalui sudaryti įjungiami reaktoriaus maišyklė ir į reaktoriaus apvaskalą tiekiamas karštas garas. Optimali reaktoriaus temperatūra tirpalo sudarymo metu – 80 °C. Pasiekus 80 °C temperatūrą iš dozavimo talpos DT-3 masės dozatoriumi MD-3 bei juostiniu konvejeriu JT-3 tiekama citrinos rūgštis. Mišinys maišomas 10 minučių. Temperatūrai pasiekus nepageidautiną ribą (>80 °C) į reaktoriuje esantį gyvatuką yra tiekiamas aušinimo vanduo taip ją reguliuojant. Temperatūra stebima talpoje įrengtu temperatūros davikliu. Paruoštas pradinis $ZnCo_2O_4$ tirpalas išcentrinio siurbliu IS-2 tiekiamas į iki 300 °C įkaitintą krosnį KR-1. Tirpalas kaitinamas 15 minučių. Kaitinimo metu skiriasi nitratai, anglies junginiai ir vanduo, susidarant rudos spalvos CKO milteliams. Išsiskyręs dujų ir garų mišinys nukreipiamas į skiriamąjį cikloną SC-1, kuriame CKO milteliai atskiriami nuo dujinės fazės ir susikaupia skiriamąjo ciklono bunkeryje SCB-1. Dujos yra nukreipiamos į selektyvią azoto oksidų redukciją, kitame ceche. Iš skiriamąjo ciklono bunkerio SCB-1 juostiniu transporteriu JT-4 nuo dujų atskirti CKO milteliai grąžinami į krosnį KR-1. Po tirpalo iškaitinimo tarpinis produktas iš krosnies tiekiamas į srautinį malūną SM-1, kuriame oro srovė susmulkina birią medžiagą. Susmulkinta medžiaga siojama per vibracinį anoduoto aliuminio membranių sietą S-1 (naudojamas ypatingai mažo skersmens dalelėms atskirti). Per didelės dalelės (>500 nm) nuo sieto paviršiaus grąžinamos atgal į srautinį malūną. Toliau susmulkintos reikiamo dydžio (<500 nm) dalelės juostiniu transporteriu JT-5 tiekiamos iškaitinimui 600 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje MK-1. Gautas galutinis produktas ($ZnCo_2O_4$) – juodos spalvos milteliai dar kartą susmulkinami naudojant srautinį malūną SM-2 ir siojami per vibracinį anoduoto aliuminio membranių sietą S-2 (<100 nm dalelės). Pirmasis proceso etapas (sintezė) pabaigiamas juostiniu transporteriu JT-6 medžiagą perkeliant į maišymo talpą M-1. Etilacetatas, naudojamas dangų formavimo tirpalui sudaryti, tiekiamas į dozavimo talpą DT-5. Reikiamas tirpiklio kiekis (10 m³) tūriniu dozatoriumi TD-2 bei išcentrinio siurbliu IS-3 tiekiamas į maišyklę. Mišinys maišomas 15 minučių, kol sudaroma stabili suspensija. Suspensija išcentrinio siurbliu IS-4 tiekama į purkštuvus P-1, P-2, P-3. Karučiu KA-1 dengiamasis substratas (TEC-15) transportuojamas prie dangų formavimo linijos ir automatinio keltuvu AK-1 yra perkeliamas ant grandininio transporterio GT-1. Purškimo metu substratas padengiamas $ZnCo_2O_4$ suspensija. Grandininio transporterio paviršius yra kaitinamas, siekiant sparčiau pašalinti tirpiklį nuo dengiamojo paviršiaus. Skysta perteklinė etilacetato frakcija surenkama po grandininio transporteriu ir išcentrinio siurbliu IS-6 tiekama į kietųjų dalelių filtrą F-1. Išfiltruotas tirpiklis išcentrinio siurbliu IS-7 tiekiamas į dozavimo talpą DT-6 ir išcentrinio siurbliu IS-8 atgal į etilacetato dozavimo talpą DT-5. Didelė dalis tirpiklio dengimo proceso metu išgaruoja ir yra surenkama ekstraktoriaus gaubtais EG-1, EG-2, EG-3 ištraukiant iš aplinkos orą su tirpiklio dalelėmis. Oro mišinys vakuuminio siurbliu VS-1 tiekiamas į kondensatorių K-1. Kondensuoti tirpiklio garai išcentrinio siurbliu IS-5 grąžinami į etilacetato talpą DT-5. Substratas padengtas $ZnCo_2O_4$ sluoksniu, transportuojamas karučiu KA-2 į iki 400 °C temperatūros įkaitintą mufelinę krosnį MF-2, kurioje galutinai užfiksuojamas padengtos dangos sluoksnis (pagerinama adhezija su substratu). Iš mufelinės krosnies MF-2 galutinis produktas, naudojant robotizuotas „pick & place“ sistemas arba rankiniu būdu, transportuojamas į sandėliavimą.



3.1 pav. $ZnCo_2O_4$ sintezės ir dangų nusodinimo principinė technologinė schema: DT – dozavimo talpa. Žymėjimai: MD – masinis dozatorius, TD – tūrinis dozatorius; JT – juostinis transporteris; IS – išcentrinis siurblys; R – sumaišymo reaktorius; KR – kaitinimo krosnis; SC – skiriamasis ciklonas; SCB – skiriamojo ciklono bunkeris; SM – srautinis malūnas; S – sietas; MK – mufelinė krosnis; M – maišymo talpa; P – purkštuvai; GT – grandininis transporteris; KA – karutis; AK – automatinis keltuvas; F – filtras; EG – ekstraktoriaus gaubtas; VS – vakuuminis siurblys; K – kondensatorius; M – variklis; T – temperatūros daviklis; H – kaitinamas paviršius.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Darbuotojų sauga

Chemijos pramonės srityse darbuotojų sauga yra vienas svarbiausių darbo kultūros bruožų. Darbo vieta privalo būti pritaikyta atitinkamiems darbams atlikti ir aprūpinta visomis reikalingomis saugos priemonėmis kaip: gesintuvai, efektyvios vėdinimo sistemos, cheminių medžiagų neutralizavimo vietos, akių, odos praplovimo stotelės ir kitos priemonės reikalingos užtikrinti saugią darbo aplinką (apsauginiai akiniai, pirštinės, apranga ir t.t.). Darbuotojai privalo būti reguliariai apmokomi (arba atnaujinamos jų žinios) siekiant nuolat užtikrinti gerą asmeninę sveikatą bei bendrą darbuotojų saugą. Prevencinį darbo saugos planą sudaro: įgūdžių tobulinimas ir jų įgavimas, įvairių situacijų mokymai bei žinių patikrinimas.

Remiantis *Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymu* (Dokumento nr. IX-1672) kiekvienam darbuotojui, nepriklausomai nuo darbo aplinkos, įmonės veiklos rūšies ar darbo pobūdžio privalo būti suteiktos saugios bei nekenksmingos darbo sąlygos. Šias teises į saugią darbo aplinką užtikrina Lietuvos Respublikos Konstitucija bei darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas ir kiti teisės aktai. Siekiant sudaryti arba atkurti saugią darbo aplinką darbuotojas turi teisę teikti pasiūlymus arba reikalauti nekenksmingų darbo sąlygų kreipiantis tiesiogiai į darbovietės atstovą, vadovą, kitą įgaliotą asmenį, sveikatos ir darbuotojų saugos komitetą, LR valstybinę darbo inspekciją ir kitas valstybines instancijas [78].

4.2. Veiksniai ir medžiagos keliančios grėsmę

ZnCo₂O₄ sintezės bei dangų formavimo metu darbuotojai susiduria su tokiais pavojais kaip: žaliavų arba produkto transportavimas, mechaninių įrenginių gedimai (varikliai, vožtuvai, siurbliai), karšti garai, vanduo, paviršiai, galimos avarijos, garso bei oro tarša, vibracijos, kenksmingi garai ar dujos.

Siekiant užtikrinti nekenksmingą darbo aplinką darbuotojam yra išduodamos visos būtinos apsaugos priemonės: apsauginės aprangos (batai, rūbai), garsą izoliuojančios ausinės, šalmai, apsauginiai akiniai.

ZnCo₂O₄ fotocheminių savybių tyrimų metu susiduriama su ultravioletinės spinduliuotės šaltiniu, kuris gali sukelti akių dirginimą bei sausėjimą, kataraktą, odos vėžį ir bendrai nuslopinti imuninę sistemą. Dirbant su UV spinduliuotės šaltiniais būtina naudoti apsauginius rūbus, akinius, įrangoje įmontuotus apsauginius skydus ar kitas apsaugos priemones.

Toliau pateikiamos pavojingos medžiagos su kuriomis susiduriama ZnCo₂O₄ sintezės bei dangų formavimo proceso metu:

- kobalto nitratas;
- cinko nitratas;
- citrinės rūgštis;
- cinko kobalto oksidas;
- azoto dioksidas (NO₂);

- šalutiniai sintezės produktai (azoto bei acto rūgštys);
- Etilacetatas.

Dirbant su bet kokio tipo pavojingomis medžiagomis darbuotojas visada neša atsakomybę ne tik už save bei kitus dirbančius toje pačioje aplinkoje. Darbuotojų atsakomybė ir nuodugnios žinios apie pavojų keliančias medžiagas yra vieni svarbiausių aspektų užtikrinant saugią bei nekenksmingą darbo aplinką.

4.3. Pavojingos medžiagos ir prevencija

Kobalto nitrato heksahidratas (>98 % grynumo) – kieta kristalinė medžiaga tiekiamą iš pakrovimo bunkerio į reaktorių. Galimas tiesioginis sąlytis darbo metu. Medžiaga yra kenksminga prarijus, sąlytyje su oda arba įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, smarkiai pažeidžia akis, apsunkina kvėpavimą. Galimas vėmimas, padidėjus apakimo rizika, dusulys. Po kontakto su medžiaga rekomenduojama pašalinti užterštus drabužius. Įkvėpus išeiti iš užterštos patalpos ir kvėpuoti grynu oru. Patekus ant odos ją plauti dideliu kiekiu vandens, po sąlyčio su akimis nedelsiant jas skalauti (apie 15 minučių). Prarijus burną skalauti dideliu kiekiu vandens. Simptomams nepraeinant skubiai keiptis į gydytoją [79].

Kobalto nitrato heksahidrato ženklavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [79]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H272 Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.

H302 Kenksminga prarijus.

H317 Gali sukelti alerginę odos reakciją.

H318 Smarkiai pažeidžia akis.

H334 Įkvėpus gali sukelti alerginę reakciją, astmos simptomus arba apsunkinti kvėpavimą.

H341 Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus.

H350i Gali sukelti vėžį įkvėpus.

H360F Gali pakenkti vaisingumui.

H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.

Ispėjamieji pranešimai

P201 Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas.

P220 Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo drabužių/degių medžiagų.

P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

Cinko nitrato heksahidratas (>98 % grynumo) – kieta kristalinė medžiaga tiekiamą iš pakrovimo bunkerio į reaktorių. Tiesioginis sąlytis darbo metu galimas pakraunant medžiagą į bunkerį. Cinko nitratas yra kenksminga medžiaga prarijus, dirgina odą, kvėpavimo takus bei sukelia stiprų akių dirginimą. Po kontakto su minėta medžiaga rekomenduojama nusivilkti užterštus drabužius. Įkvėpus rekomenduojama kvėpuoti grynu oru, išeiti iš užterštos patalpos. Patekus ant odos plauti vandens srove, o patekus į akis skalauti dideliu kiekiu vandens (apie 10 minučių) atmerkus vokus. Prarijus

skalauti dideliu kiekiu vandens. Nepraėjus minėtiems dirginimo simptomams būtina kreiptis į gydytoją [80].

Cinko nitrato heksahidrato ženklimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [80]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H272 Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.

H302 Kenksminga prarijus.

H315 Dirgina odą.

H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.

H335 Gali dirginti kvėpavimo takus.

H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus

Ispėjamieji pranešimai

P220 Laikyti atokiau nuo drabužių bei kitų degių medžiagų.

P273 Saugoti, kad nepatektų į aplinką.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.

Cinko kobalto oksidas – galimas kontaktas purškimo proceso metu. Medžiaga yra kenksminga prarijus, dirgina odą ir akis bei gali sukelti alergines reakcijas. Įkvėpus medžiagos išeiti į gryną orą. Patekus ant odos ar į akis plauti dideliu vieniu vandens. Pašalinti užterštus drabužius. Prarijus gerti didelius kiekius vandens ir skatinti vėmimą. Nepraėjus simptomams nedelsiant kreiptis į gydytojus [81].

Cinko kobalto oksidų ženklimas [81]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H302 Kenksminga prarijus.

H317 Gali sukelti alerginę odos reakciją.

H410 Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.

Išvados

1. ZnCo_2O_4 susintetintas naudojant degimo metodą, iškaitinus tarpinį produktą $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. 4 valandų iškaitinimo trukmė bei temperatūra parinkta remiantis literatūros duomenimis siekiant susintetinti homogeninės struktūros didelės savitosios talpos ZnCo_2O_4 špinelį. Tyrimų metu nustatyta, kad $600\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitinta medžiaga yra mezoporinės struktūros, su $\sim 0,5\text{ }\mu\text{m}$ dydžio sferinėmis ir pusiau sferinėmis mikrodalelėmis, grynas ZnCo_2O_4 . Po pakartotino iškaitinimo $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje dalelės sumažėjo ($\sim 0,2\text{ }\mu\text{m}$) be struktūrinių pakitimų.
2. Išpurškimo metodu suformuotos ZnCo_2O_4 dangos ant TEC-15 stiklo plokštelių. Dangos suformuotos keičiant ZnCo_2O_4 sluoksnių skaičių nuo 1 iki 20 bei pakartotinai iškaitinus $400\text{ }^\circ\text{C}$. Sudaryta 20 skirtingo storio ZnCo_2O_4 dangų.
3. Ištirtos 20-ties dangų fotoelektrocheminės bei talpinės savybės dviejuose skirtingose terpėse: šarminėje ir neutralioje. Remiantis tyrimo rezultatais nustatyta, kad geriausiomis fotoelektrocheminėmis (IPCE – 11,44 %, ABPE – 2,36 %) bei talpinėmis (SP = 21250 $\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$, SE = 42,52 W/kg , SC = 423,73 F/g) savybėmis pasižymėjo 16-oji danga neutralioje terpėje. Šios charakteristikos yra priskiriamos pseudokondensatorių tipui.
4. Remiantis gautų rezultatų analizės duomenimis, sudaryta principinė ZnCo_2O_4 sintezės ir dangų formavimo technologinė schema. Išnagrinėti proceso metu naudojamų medžiagų pavojai bei darbų sauga.

Literatūros sąrašas

1. ZHANG, Lei et al. A review of supercapacitor modeling, estimation, and applications: A control/management perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. [interaktyvus] 2018, 81 (2), 1868-1878 [žiūrėta 2023-04-08]. ISSN: 1364-0321. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.283>.
2. JU SEONG, Kim et al. 1-D structured flexible supercapacitor electrodes with prominent electronic/ionic transport capabilities. *ACS Applied Materials and Interfaces*. [interaktyvus] 2014, 6 (1), 268 - 274 [žiūrėta 2023-04-08]. Prieiga per: 10.1021/am404132j.
3. DUAN, Yu et al. Facile fabrication of electroactive microporous Co₃O₄ through microwave plasma etching for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2019, 771 (1), 156-161 [žiūrėta 2023-05-27]. ISSN: 0925-8388. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.204>.
4. XIE, Qingshui et al. Synthesis of ZnO–ZnCo₂O₄ hybrid hollow microspheres with excellent lithium storage properties. *Electrochimica Acta* [interaktyvus]. 2015, 169, 283-290 [žiūrėta 2023-05-27]. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.04.041>.
5. WEI, Weifeng, et al. G. Manganese oxide-based materials as electrochemical supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*. [interaktyvus] 2011, 40 (3), 1697 - 1721 [žiūrėta 2023-04-08]. Prieiga per: 10.1039/c0cs00127a.
6. PubChem: Zinc Nitrate. © PubChem [žiūrėta 2022-02-20]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ZINC-nitrate>.
7. PubChem: Cobalt Nitrate. © PubChem [žiūrėta 2022-02-20]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cobalt%20dinitrate>.
8. PubChem: Citric Acid. © PubChem [žiūrėta 2022-02-20]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Citric-Acid>.
9. MAX, Belén et al. Biotechnological production of citric acid. *Brazilian Journal of Microbiology*. [interaktyvus] 2010, 41 (4), 862–875 [žiūrėta 2023-04-08]. Prieiga per: 10.1590/S1517-838220.
10. VÖLZ, Hans G. et al. Pigments, Inorganic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. [interaktyvus] Weinheim (DE), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006 [žiūrėta 2023-04-08]. Prieiga per: https://doi.org/10.1002/14356007.a20_243.pub2.
11. LEE, Kian Mun et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: A review. *Water Research* [interaktyvus]. 2016, 88, 428-448 [žiūrėta 2023-05-27]. ISSN 0043-1354. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>.
12. ZARE, Mina et al. Emerging Trends for ZnO Nanoparticles and Their Applications in Food Packaging. *ACS Food Science & Technology* [interaktyvus]. 2022, 2 (5), 763-781 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acsfoodscitech.2c00043>.
13. GOMEZ, Jorge L., Onur TIGLI. Zinc oxide nanostructures: from growth to application. *Journal of Materials Science* [interaktyvus]. 2013, 48, 612–624 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s10853-012-6938-5>.
14. HE, Hui et al. Electrophoretic fabrication of silver nanostructure/zinc oxide nanorod heterogeneous arrays with excellent SERS performance. *Journal of Materials Chemistry C*. [interaktyvus] 2015, 8 (3), 1724-1731 [žiūrėta 2023-04-08]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C4TC02677B.
15. CHEN, Jia, Xifan WU, Annabella SELLONI. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Phys. Rev. B* [interaktyvus]. 2011, 83 (24), 245204 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: 10.1103/PhysRevB.83.245204.

16. PubChem: Cobalt(II) oxide. © PubChem [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cobalt_II_oxide.
17. ZHOU, Jiao-Jiao et al. Co₃O₄@CoNi-LDH core/shell nanosheet arrays for high-performance battery-type supercapacitors. *Chemical Engineering Journal*. [interaktyvus] 2018, 350 (1), 551-558 [žiūrēta 2023-04-08]. ISSN: 1385-8947. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.023>.
18. ALI, Faisal, N.R. KHALID. Facile synthesis and properties of chromium-doped cobalt oxide (Cr-doped Co₃O₄) nanostructures for supercapacitor applications. *Applied Nanoscience* [interaktyvus]. 2020, 10 (9), 1481–1488 [žiūrēta 2023-05-27]. Prieiga per: 10.1007/s13204-020
19. MULIK, Swapnajit V. et al. Square-Facet Nanobar MOF-Derived Co₃O₄@Co/N-doped CNT Core–Shell-based Nanocomposites as Cathode Materials for High-Performance Supercapacitor Studies. *ACS Omega* [interaktyvus]. 2023, 8 (2), 2183–2196 [žiūrēta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06369>.
20. ELEN, Ken et al. Hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: a statistical determination of the significant parameters in view of reducing the diameter. *Nanotechnology*. [interaktyvus] 2009, 20 (5), 055608 [žiūrēta 2023-04-08]. Prieiga per: DOI: 10.1088/0957-4484/20/5/055608.
21. DEYANG, Zhang, et al. Self-assembly of Mesoporous ZnCo₂O₄ Nanomaterials: Density Functional Theory Calculation and Flexible All-Solid-State Energy Storage. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2015, 4 (2), 568-577 [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: 10.1039/c5ta07105d.
22. SREEJESH, Mnasc et al. Microwave assisted synthesis of rGO/ZnO composites for non-enzymatic glucose sensing and supercapacitor applications. *Ceramics International* [interaktyvus]. 2017, 43 (6), 4895-4903 [žiūrēta 2023-04-10]. ISSN: 0272-8842. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.140>.
23. AZEEZ, H. H. et al. Synthesis and Applications of ZnO Nanoparticles: A Review. *Jordan Journal of Physics* [interaktyvus]. 2020, 13 (2), 123-135 [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: <https://doi.org/10.47011/13.2.4>.
24. GONÇALVES, Josué M. et al. Recent progress in ZnCo₂O₄ and their composites for energy storage and conversion: A review. *Energy Advances* [interaktyvus]. 2022, 1, 793-841 [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: 10.1039/D2YA00106C.
25. BUZEA, Cristina, Ivan I. PACHECO, Kevin ROBBIE. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases* [interaktyvus]. 2007, 2 (4), 17-71 [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: 10.1116/1.2815690.
26. ŠULČIŪTĖ, Agnė, Eugenijus VALATKA. Sythesis, composition and photoelectrochemical activity of zinc – cobalt oxide coatings. *Technology of inorganic materials* [interaktyvus]. 2011, 57 (1-2), 23-30 [žiūrēta 2023-04-11]. ISSN: 2029-719X. Prieiga per: <https://doi.org/10.5755/>.
27. GARCÍA-BETANCOURT, María Luisa et al. Low Dimensional Nanostructures: Measurement and Remediation Technologies Applied to Trace Heavy Metals in Water. *Trace Metals in the Environment* [interaktyvus]. 2020 [žiūrēta 2023-04-10]. Prieiga per: 10.5772/intechopen.9326.
28. KÜNNETH, Christopher et al. Chapter 6 - Thermodynamics of Phase Stability and Ferroelectricity From First Principles. *In Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials* [interaktyvus]. 2019, 245-289 [žiūrēta 2023-04-10]. ISBN: 9780081024300. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102430-0.00006-1>.

29. BALANDIS, Alfredas, Evaldas PACAUSKAS, Giedrius VAICKELIONIS ir Zenonas VALANČIUS. Silikatų chemija. Kaunas: Technologija, 2010. ISBN 978-9955-25-781-3.
30. CUI, Jingbiao, Qi ZENG, Ursula J. GIBSON. Synthesis and magnetic properties of Co-doped ZnO/ZnO nanowires. *Journal of Applied Physics*. 2006, 99 (8), 08M113 [žiūrėta 2023-04-10]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1063/1.2169411>.
31. MORÁN-LÁZARO, Juan Pablo et al. Synthesis Characterization of Nanostructured ZnCo₂O₄ with High Sensitivity to CO Gas. *Nanostructured Materials* [interaktyvus]. 2017 [žiūrėta 2023-04-10]. Prieiga per: DOI: 10.5772/68043.
32. PARAUHA, Yatish R., Vaibhavi SAHU, S.J. DHOBLE. Prospective of combustion method for preparation of nanomaterials: A challenge. *Materials Science and Engineering: B* [interaktyvus]. 2021, 267 (1), 115054 [žiūrėta 2023-04-10]. ISSN: 0013-4686. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115054>.
33. VARMA, Arvind, Alexander S. MUKASYAN. Combustion synthesis of advanced materials: Fundamentals and applications. *Korean Journal of Chemical Engineering* [interaktyvus]. 2004, 21 (2), 527–536 [žiūrėta 2023-04-10]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/BF02705444>.
34. LIU, Guanghua, Jiangtao LI, Kexin CHEN. Combustion synthesis of refractory and hard materials: A review. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* [interaktyvus]. 2013, 39 (1), 90-102 [žiūrėta 2023-04-10]. ISSN: 0263-4368. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.09.002>.
35. DEGANELLO, Francesca, Avesh Kumar TYAGI. Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* [interaktyvus]. 2018, 64 (2), 23-61 [žiūrėta 2023-04-10]. ISSN: 0960-8974. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2018.03.001>.
36. BHAGWAN, Jai et al. Aqueous asymmetric supercapacitors based on ZnCo₂O₄ nanoparticles via facile combustion method. *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2020, 815 (1), 152456 [žiūrėta 2023-04-12]. ISSN: 0925-8388. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152456>.
37. TIWARI, Santosh K. et al. Current Research of Graphene-Based Nanocomposites and Their Application for Supercapacitors. *Nanomaterials (Basel)* [interaktyvus]. 2020, 10 (10), 2046 [žiūrėta 2023-04-11]. ISSN: 2079-4991. Prieiga per: DOI: 10.3390/nano10102046.
38. LIU, Ying et al. Anode Material of Vanadium Nitride for Supercapacitors: A Topic Review. *Journal of Materials Chemistry A* [interaktyvus]. 2020, 8 (17), 8218–8233 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1039/D0TA01490G>.
39. KÖTZ, R., M. CARLEN. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* [interaktyvus]. 2000, 45 (15-16), 2483-2498 [žiūrėta 2023-04-11]. ISSN: 0921-5107. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6).
40. Wikimedia Commons: Electric double-layer capacitor. © 2020 Tosaka. [žiūrėta 2023-04-11]. Prieiga per: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_capacitor_\(2_models\)_-1_NT.PNG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Electric_double-layer_capacitor_(2_models)_-1_NT.PNG).
41. STAAF, L.G.H. et al. Present and future supercapacitor carbon electrode materials for improved energy storage used in intelligent wireless sensor systems. *Nano Energy* [interaktyvus]. 2014, 9 (1), 128-141 [žiūrėta 2023-04-11]. ISSN: 2211-2855. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.028>.
42. THAMBIDURAI, S. et al. Morphology dependent photovoltaic performance of zinc oxide-cobalt oxide nanoparticle/nanorod composites synthesized by simple chemical co-precipitation

- method. *Journal of Alloys and Compounds* [interaktyvus]. 2021, 852 (1), 156997 [žiūrėta 2023-04-11]. ISSN: 0925-8388. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156997>.
43. toppr: Photocell. © 2023 Haygot Technologies, Ltd. [žiūrėta 2023-04-11]. Prieiga per: <https://www.toppr.com/ask/content/concept/photocell-210498/>.
 44. LÉVY, F. Film Growth and Epitaxy: Method. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering* [interaktyvus]. 2016 [žiūrėta 2023-04-11]. ISBN: 9780128035818. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.01012-2>.
 45. AUGELLO, C., H. LIU. Surface modification of magnesium by functional polymer coatings for neural applications. *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications* [interaktyvus]. 2015, 2 (1), 335-353 [žiūrėta 2023-04-11]. ISBN: 9781782420781. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-078-1.00012-8>.
 46. YILBAS, Bekir Sami, Abdullah AL-SHARAFI, Haider ALI. Chapter 3 - Surfaces for Self-Cleaning. *Self-Cleaning of Surfaces and Water Droplet Mobility* [interaktyvus]. 2019, 45-98 [žiūrėta 2023-04-12]. ISBN: 9780128147764. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814776-4.00003-3>.
 47. SAHU, Niranjana, B. PARIJA, S. PANIGRAHI. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. *Indian Journal of Physics* [interaktyvus]. 2009, 83 (4), 493–502 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s12648-009-0009-z>.
 48. NUR, Omer, Magnus WILLANDER. Chapter 3 - Conventional nanofabrication methods. *Low Temperature Chemical Nanofabrication. Micro and Nano Technologies* [interaktyvus]. Norwich (NY): William Andrew Publishing, 2020, 49-86. ISBN: 9780128133453. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813345-3.00003-4>.
 49. VAZIRI, M. R. et al. Monte Carlo simulation of the subsurface growth mode during pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 2011, 110 (4), 043304 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1063/1.3624768>.
 50. Wikimedia Commons: Diagram of pulsed laser deposition. © 2016 Tedsanders. [žiūrėta 2023-04-11]. Prieiga per: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Diagram_of_pulsed_laser_deposition.png.
 51. BOCCACCINI, A. R. et al. Electrophoretic deposition of biomaterials. *Journal of The Royal Society Interface* [interaktyvus]. 2010, 7 (5), 581-613 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: DOI: 10.1098/rsif.2010.0156.focus.
 52. RANJBAR, Zahra, Marzieh BAKHTIARY-NOODEH. Chapter 8 - Electrophoretic deposition of waterborne colloidal dispersions. *Handbook of Waterborne Coatings* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, 181-194 [žiūrėta 2023-04-12]. ISBN: 9780128142011. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814201-1.00008-1>.
 53. GAO-REN, Li et al. Electrochemical synthesis of nanostructured materials for electrochemical energy conversion and storage. *Nanoscale* [interaktyvus]. 2013, 10 (5), 4056-4069 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: 10.1039/C3NR00607G.
 54. PEREDNIS, Dainius, Ludwig J. GAUCKLER. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics* [interaktyvus]. 2005, 14 (2), 103-111 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: 10.1007/s10832-005-0870-x.
 55. KIM, Jae-Kwang. Supercritical synthesis in combination with a spray process for 3D porous microsphere lithium iron phosphate. *CrystEngComm* [interaktyvus]. 2014, 16 (13), 2818-2822 [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: 10.1039/C3CE42264J.
 56. GAVRILOVIĆ, Tamara V. et al. Chapter 2 - Synthesis of Multifunctional Inorganic Materials: From Micrometer to Nanometer Dimensions. *Nanomaterials for Green Energy. Micro and Nano Technologies* [interaktyvus]. Riga (LV): Elsevier, 2018, 55-81. ISBN: 9780128137314. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813731-4.00002-3>.

57. MESSING, Gary L., Shi-Chang ZHANG, Gopal V. JAYANTHI. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993, 76 (11), 2707-2726 [žiūrėta 2023-04-12]. ISSN: 0002-7820. Prieiga per: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb04007.x>.
58. Topography Simulation of Novel Processing Techniques: Spray Pyrolysis Deposition. © 2022 L. Filipovic. [žiūrėta 2023-04-11]. Prieiga per: <https://www.iue.tuwien.ac.at/phd/filipovic/node56.html>.
59. Sigmaaldrich: Methanol. © 2023 Merck KGaA. [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/product/aldrich/494291>.
60. Pubchem: Ethanol (Compound). © 2023 National Library of Medicine. [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>.
61. LSU: Isopropyl Alcohol Solvent Properties © 2023 Louisiana State University. [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/IPA.htm>.
62. Microkat: Ethyl acetate © 2023 Microkat. [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Ethyl%20acetate.html>.
63. OSTACHAVIČIŪTĖ, Simona, Agnė ŠULČIŪTĖ, Eugenijus VALATKA. The morphology and electrochemical properties of WO₃ and Se-WO₃ films modified with cobalt-based oxygen evolution catalyst. *Materials Science and Engineering: B* [interaktyvus]. 2020, 260, 114630 [žiūrėta 2023-05-27]. ISSN 0921-5107. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114630>.
64. SIMANAITIENĖ, Aušra et al. Mixed zinc–cobalt oxide coatings for photocatalytic applications. *Applied Physics A* [interaktyvus]. 2020, 126 (9), 695 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03871-1>.
65. EBRAHIMZADE, Hossein, Gholam Reza KHAYATI, Mahin SCHAFFIE. Preparation and kinetic modeling of β-Co(OH)₂ nanoplates thermal decomposition obtained from spent Li-ion batteries. *Advanced Powder Technology* [interaktyvus]. 2017, 28 (10), 2779-2786 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.08.005>.
66. XUECHUN, Xiao, Bingguo Peng, Linfeng Cai, Xuanming Zhang, Sirui Liu, Yude Wang. The high efficient catalytic properties for thermal decomposition of ammonium perchlorate using mesoporous ZnCo₂O₄ rods synthesized by oxalate co-precipitation method. *Scientific Reports* [interaktyvus]. 2018, 8 (1), [žiūrėta 2023-05-14]. Prieiga per: DOI: 10.1038/s41598-018-26022.
67. WANG, Wenqi. Facile hydrothermal synthesis of ZnCo₂O₄ nanostructures: controlled morphology and magnetic properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* [interaktyvus]. 2021, 32, 16662–16668 [žiūrėta 2023-05-14]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-021-06221-w>.
68. MANDAL, Bithika, Paromita Roy, Partha Mitra. Comparative study on organic effluent degradation capabilities and electrical transport properties of polygonal ZnCo₂O₄ spinels fabricated using different green fuels. *Materials Science and Engineering: C* [interaktyvus]. 2020, 177, 111304 [žiūrėta 2023-05-14]. ISSN 0928-4931. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111304>.
69. NETALA, Vasudeva Reddy et al. First report of biomimetic synthesis of silver nanoparticles using aqueous callus extract of *Centella asiatica* and their antimicrobial activity. *Applied Nanoscience*. [interaktyvus]. 2014, 5 (7), 123–129 [žiūrėta 2023-05-29]. Prieiga per: 10.1007/s13204-014-0374-6.
70. ALTAF, N-H et al. Characterization of manganese/cobalt oxide composites synthesized by chemical co-precipitation method. *IOP Conf. Ser: Materials Science and Engineering*

- [interaktyvus]. 2020, 863(1), 012021 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: 10.1088/1757-899X/863/1/012021.
71. WINIARSKI, Juliusz et al. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. *Journal of Spectroscopy* [interaktyvus]. 2018, 012021 [žiūrėta 2023-05-27]. ISSN 2314-4920. Prieiga per: 10.1155/2018/2079278.
 72. NIKZAD, L., M. R. VAEZI, S. ALIBEIGI. Preparation of Cobalt Oxide/Zinc Oxide Nanocomposite. *International Journal of Engineering* [interaktyvus]. 2010, 23 (2), 133-138 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: https://www.ije.ir/article_71845.html.
 73. LAZAROV, Vladimir Dimitrov et al. Application Of Supercapacitors In Hybrid Systems. *Proceedings of the Technical University - Sofia* [interaktyvus]. 2010, 60 (1), 299-310 [žiūrėta 2023-05-27]. Prieiga per: <https://www.researchgate.net/publication/235798522>.
 74. TIWARI, Nidhi, Snehal KADAM, Shrinivas KULKARNI. Synthesis and characterization of ZnCo₂O₄ electrode for high-performance supercapacitor application. *Materials Letters* [interaktyvus]. 2021, 298 (1), 130039 [žiūrėta 2023-04-11]. ISSN: 0167-577X. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130039>.
 75. KIM, Tae Woo et al. Electrochemical Synthesis of Spinel Type ZnCo₂O₄ Electrodes for Use as Oxygen Evolution Reaction Catalysts. *The Journal of Physical Chemistry Letters* [interaktyvus]. 2014, 5 (13), 2370-2374 [žiūrėta 2023-05-28]. Prieiga per: 10.1021/jz501077u.
 76. DOMÈNECH, Xavier et al. H₂O₂ Formation from photocatalytic processes at the ZnO/water interface. *Environmental Science and Pollution Research* [interaktyvus]. 2001, 8 (4), 285-287 [žiūrėta 2023-05-28]. Prieiga per: 10.1007/BF02987409.
 77. SARKAR, Ayan et al. Designing Co-Pi Modified One-Dimensional n-p TiO₂/ZnCo₂O₄ Nanoheterostructure Photoanode with Reduced Electron-Hole Pair Recombination and Excellent Photoconversion Efficiency (>3%). *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2017, 121 (46), 25705-25717 [žiūrėta 2023-05-28]. Prieiga per: 10.1021/acs.jpcc.7b08213.
 78. e-seimas: Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas. © Lietuvos Respublikos Seimas [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalActEditions/lt/TAD/TAIS.215253?faces-redirect=true>.
 79. Carlroth: SDL - Kobalto (II) nitrato heksahidratas ≥98 %. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-9928-LT-LT.pdf>
 80. Carlroth: SDL - Cinko nitrato heksahidratas ≥98 %. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-6634-LT-LT.pdf>
 81. ltschem: SDS - Zinc cobalt oxide. © LTS RESEARCH LABORATORIES, INC. [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.ltschem.com/msds/ZnCoO.pdf>
 82. Carlroth: SDL - Citrinų rūgštis monohidratas. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-1818-LT-LT.pdf>
 83. Carlroth: SDL - Acto rūgštis ROTIPURAN® 100 %. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-3738-LT-LT.pdf>
 84. Carlroth: SDL - Acto rūgštis etilo esteris >99,5 %. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-9928-LT-LT.pdf>
 85. Linde-gas: SDL - Azoto dioksidas. © Linde Gas UAB [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: https://www.linde-gas.lt/lt/images/Azoto%20dioksidas_1.1_LT_tcm619-456593.pdf
 86. Carlroth: SDL - Azoto rūgštis ROTIPURAN® ≥65 %. © Carl Roth GmbH + Co. KG [žiūrėta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-4989-LT-LT.pdf>

1 priedas. Pavojingos medžiagos

Citrinos rūgštis – kieta kristalinė medžiaga taip pat tiekama į reaktorių iš atitinkamo bunkerio. Medžiaga smarkiai dirgina akis, gali sukelti kvėpavimo takų dirginimą. Rekomendacijos patekus į akis, ant odos, prarijus arba įkvėpus išlieka tapačios prieš tai aptartosioms medžiagoms (cinko arba kobalto oksidai) [82].

Citrinos rūgšties monohidrato ženklavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [82]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.

H335 Gali dirginti kvėpavimo takus.

Ispėjamieji pranešimai

P261 Stengtis neįkvėpti rūko/garų/aerolio.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.

Acto rūgštis – šalutinis CKO sintezės produktas. Skystis ir garai yra degūs. Medžiaga gali smarkiai pažeisti akis bei nudeginti odą. Būtina laikyti atokiau nuo atviros liepsnos ar kitų aukštos temperatūros šaltinių. Prarijus skalauti dideliu kiekiu vandens ir griežtai neskatinėti vėmimo. Po tiesioginio kontakto skubiai nusivilti užterštus drabužius, odą plauti vandeniu. Patekus į akis nepertraukiamai kelias minutes plauti vandeniu. Visais atvejais nedelsiant kreiptis į Apsinuodijimų Kontrolės ir Informacijos Biurą/gydytoją [83].

Acto rūgšties ženklavimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [83]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H226 Degus skystis ir garai.

H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Ispėjamieji pranešimai

P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

Etilacetatas (>99,5 % grynumo) – bespalvis organinis tirpiklis. Galimas tiesioginis kontaktas dengimo proceso metu (sudarant ZnCO₂O₄ suspensiją arba purškimo metu). Etilacetatas yra ypatingai degus, tiek skystos, tiek dujinės fazės. Gali sukelti stiprų akių dirginimą. Įkvėpus juntamas mieguistumas arba galvos svaigimas. Esant daugkartiniam kontaktui su odą, sukelia jos skilimą.

Patariama dirbti gerai vėdinamose patalpose. Patekus į akis gausiai plauti vandeniu kelias minutes. Vengti kontakto su oda [84].

Etilacetato ženklimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [84]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H225 Labai degūs skystis ir garai.

H319 Sukelia smarkų akių dirginimą.

H336 Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.

Ispėjamieji pranešimai

P210 Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti.

P243 Imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti.

Azoto dioksidas (NO₂) – nuodingos dujos susidarančios sintezės metu. Galimas kontaktas esant mechanizmų pralaidumui. Dujos gali sukurti mirtį jas įkvėpus. Smarkiai pažeidžia akis ir nudegina odą. Patekus ant odos pašalinti užterštus drabužius, odą skalauti dideliais kiekiais vandens. Patekus į akis plauti jas gausiu kiekiu vandens. Įkvėpus skubiai išeiti iš patalpos (išnešti žmogų jei be sąmonės) ir kvėpuoti grynu oru. Visais atvejais po pirminio atsako į pavojus rekomenduojama skubiai kreiptis į gydytoją [85].

Azoto dioksido ženklimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [85]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H270 Gali sukelti arba padidinti gaisrą, oksidatorius.

H280 Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti.

H330 Mirtina įkvėpus.

H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

Ispėjamieji pranešimai

P220 Laikyti atokiau nuo drabužių bei kitų degių medžiagų.

P244 Saugoti, kad ant vožtuvų ir jungiamųjų detalių nepatektų alyvos ir tepalų.

P260 Neįkvėpti dujų/garų.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

Azoto rūgštis – šalutinis CKO sintezės produktas. Medžiaga gali stipriai nudeginti odą ir akis. Toksiška įkvėpus. Patekus ant odos ar į akis kuo skubiau plauti dideliais kiekiais vandens. Nusivilti užterštus drabužius. Įkvėpus skubiai palikti užterštą patalpą, išeiti į gryną orą. Visais atvejais nedelsiant kreiptis į Apsinuodijimų Kontrolės ir Informacijos Biurą/gydytoją [86].

Azoto rūgšties ženklimas pagal Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006 (REACH) [86]

Pavojinga



Pranešimai apie pavojų

H272 Gali padidinti gaisrą, oksidatorius.

H290 Gali ėsdinti metalus.

H314 Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.

H331 Toksiška įkvėpus.

Ispėjamieji pranešimai

P220 Laikyti/sandėliuoti atokiau nuo degių medžiagų.

P260 Neįkvėpti rūko/garų/aerolio.

P280 Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.