



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės būdu suformuotų
dangų savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Jovita Grigonytė

Projekto autorė

lekt. dr. Agnė Šulčiūtė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės būdu suformuotų dangų savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Jovita Grigonytė

Projekto autorė

lekt. dr. Agnė Šulčiūtė

Vadovė

doc. dr. Anatolijus Eisinis

Konsultantas

lekt. dr. Nerita Žmuidzinavičienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Jovita Grigonytė

Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės būdu suformuotų dangų savybių tyrimas

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.

Jovita Grigonytė

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. K. Baltakys

Suderinta:
Fizikinės ir neorganinės chemijos katedros
vedėja prof. dr. I. Ancutienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03
2021 m. 04 mėn. 15 d.

2021 m. 04 mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės būdu suformuotų dangų savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: susintetinti cinko oksidą taikant terminę sintezę, suformuoti elektroforezės būdu ZnO plonasluoksnes dangas ir ištirti jų fotokatalizines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti ZnO keičiant terminės sintezės temperatūrą;
2. ištirti susintetinto ZnO morfologiją ir struktūrą;
3. parinkti tinkamą tirpiklį stabilios ZnO suspensijos sudarymui;
4. suformuoti plonasluoksnes ZnO dangas keičiant elektroforezės potencialą ir trukmę;
5. ištirti fotokatalizines suformuotų ZnO plonasluoksnių dangų savybes;
6. sudaryti ZnO terminės sintezės gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

lekt. dr. Agnė Šulčiūtė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Jovita Grigonytė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Grigonytė, Jovita. Terminis ZnO gavimas ir elektroforizės būdu suformuotų dangų savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Agnė Šulčiūtė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: cinko oksidas, elektroforezė, plonasluoksnės dangos, elektrocheminės savybės

Kaunas, 2021. 67 p.

Santrauka

ZnO yra naudojamas kaip daugiafunkcinė medžiaga dėl unikalių fizikinių ir cheminių savybių: didelio cheminio stabilumo, elektrocheminio sujungimo koeficiento, plataus absorbcijos diapazono, paramagnetinės prigimties ir didelio fotostabilumo. Viena iš svarbiausių ZnO savybių – fotokatalizinis aktyvumas, jis suteikia galimybę skaidyti teršalus ir vandenį į vandenilio ir deguonies dujas. Todėl šio darbo tikslas buvo taikant terminę sintezę susintetinti cinko oksidą, elektroforezės būdu suformuoti ZnO plonasluoksnės dangas ir ištirti jų fotokatalizines savybes. ZnO buvo susintetintas 1 valandos terminės sintezės būdu iš cinko acetato 400–600 °C temperatūroje. ZnO bandinio struktūra ir morfologija nustatytos taikant tokius metodus kaip: rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė, terminė analizė, skenuojamoji elektroninė mikroskopija, rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo sintezės temperatūros produkte vyraujanti vienintelė ZnO polimorfinė atmaina - viurcitas. Taip pat atlikus tyrimus, buvo įvertinta, kad dalelių forma ir dydis priklauso nuo sintezės temperatūros. Susintetintas 400–450 °C temperatūroje ZnO sudarė pavienes cilindrinės formos daleles (dydis atitinkamai – 0,578 μm ir 0,493 μm). Susintetintame 500 °C temperatūroje ZnO pastebimas morfologijos pokytis – iš pavienių cilindrių formuojasi cilindrinų dalelių aglomeratai, kurių dydis – 0,471 μm. Aukštesnėse temperatūrose susintetintas ZnO sudarė tik cilindrinų dalelių aglomeratus (0,343 μm ir 0,295 μm). Visuose ZnO bandiniuose buvo aptikta cinko, deguonies ir anglies. Susintetintas terminės sintezės metodu ZnO toliau buvo nusodinamas ant elektrai laidaus stiklo plokštelių, keičiant pastovią įtampą nuo 15 V iki 30 V (žingsnis – 5 V) ir elektrolizės trukmę nuo 5 min. iki 30 min. Pastovus potencialas buvo palaikomas nuo 15 V iki 30 V, žingsnis – 5 V, nusodinimo trukmė buvo nuo 5 min. iki 30 min. (žingsnis – 5 min.). Nustatyta, kad fotoelektrochemiškai aktyviausia, produktyviausia ir stabiliausia ZnO danga suformuota iš 500 °C temperatūroje susintetinto ZnO, kai įtampa – 25 V ir elektrolizės trukmė – 20 min., gaunamos didžiausia fotosrovė (11,95 μA/cm²), didžiausios fotoelektrocheminio ir fotokonversijos efektyvumo vertės (2,65 % ir 1,49 %).

Grigonytė, Jovita. Electrophoretic Deposition for Film Formation of Thermally Synthesized ZnO and Properties of as-prepared Films

Master's Final Degree Project / supervisor lect. dr. Agnė Šulčiūtė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: zinc oxide, electrophoretic deposition, thin films, electrochemical properties.

Kaunas, 2021. 67 p.

Summary

ZnO is used as a multifunctional material due to its unique physical and chemical properties: wide absorption range, high chemical stability, high electrochemical binding coefficient, paramagnetic nature and photostability. One of the most important properties of ZnO is the photocatalytic activity, which allows it to decompose pollutants and water into hydrogen and oxygen gases. Therefore, the aim of this work was to synthesize zinc oxide by thermal synthesis, to form ZnO thin film films by electrophoresis and to study their photocatalytic properties.

ZnO was synthesized using thermal synthesis method at 400–600 ° C temperature for 1 hour. The structure and morphology of the sample were determined using: X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy, X-ray energy dispersion spectroscopy. Studies have shown that the shape and size of the particles depend on the synthesis temperature. The ZnO, synthesized at 400–450 ° C temperature, formed single cylindrical particles (size 0.493–0.578 μm). ZnO, synthesized at 500 °C temperature, morphology changed to agglomerates formed from individual cylinders (size 0.471 μm). At higher temperatures, the synthesized ZnO formed only agglomerates of cylindrical particles (0.295–0.343 μm). Zinc, oxygen and carbon were detected in all samples. Additionally, synthesized ZnO was further deposited on electrically conductive glass electrodes and maintained the constant potential 15–30 V, the step - 5 V, the electrolysis time 5–30 min (step – 5 min). It was found, that the most photochemically active, productive and stable thin film was formed from ZnO synthesized at 500 ° C temperature, at a voltage of 25 V and an electrolysis time of 20 min. It produced the highest photocurrent value (11.95 μA/cm²), the highest photoelectrochemical and photoconversion efficiency values (2.65% and 1.49%).

Turinys

Lentelių sąrašas	9
Paveikslų sąrašas	10
Santrumpų sąrašas	12
Įvadas	13
1. Literatūros apžvalga	15
1.1. ZnO panaudojimo aktualumas ir gavimas pramonėje	15
1.1.1. Pirometalurginė sintezė	15
1.1.2. Purškiamos pirolizės procesas	17
1.1.3. Hidrometalurginė sintezė	18
1.2. Laboratorinė cheminė ZnO sintezė	19
1.2.1. Mechaninė-cheminė sintezė	19
1.2.2. ZnO nusodinimo procesai	19
1.2.3. ZnO nusodinimas esant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms	20
1.2.4. ZnO sintezė zolių-gelių metodu	21
1.2.5. ZnO sintezė iš emulsijų	21
1.3. Fizikiniai ZnO gavimo metodai	22
1.3.1. Cinko oksido gavimas sonocheminės sintezės būdu	22
1.3.2. Cinko oksido sintezė naudojant dietilcinką, deguonį ir helį kaip nešančiąsias dujas	22
1.4. Biologiškai aktyvaus ZnO sintezė	22
1.5. Elektrocheminiai dangų nusodinimo metodai	23
1.6. ZnO fizikinės savybės, struktūra, morfologija ir panaudojimas	24
2. Tiriamoji dalis	26
2.1. Naudotos medžiagos	26
2.2. Tyrimų metodikos	26
2.2.1. Tiriamųjų medžiagų sintezė	26
2.2.2. Tirpiklio parinkimas	26
2.2.3. TEC-15 stiklo plokštelių paruošimas	27
2.2.4. ZnO dangų sintezė	27
2.2.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė	27
2.2.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija	28
2.2.7. Optinė mikroskopija	28
2.2.8. Dalelių dydis, jų pasiskirstymas ir savitojo paviršiaus ploto nustatymas	28
2.2.9. Vienalaikė terminė analizė	29
2.2.10. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija	29
2.2.11. Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija	29
2.2.12. Elektrocheminiai matavimai	29
2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	31
2.3.1. Pradinių medžiagų sintezė. Terminės sintezės temperatūros įtaka susintetinto ZnO struktūrai ir morfologijai	31
2.3.2. Elektroforezinis ZnO dangų nusodinimas	38
3. Rekomendacijos	56
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	58

Išvados	61
Literatūros sąrašas	62
Publikacijų sąrašas	67
Priedai.....	68
1 priedas. Cinko acetato saugaus naudojimo duomenys	68
2 priedas. Etanolio saugaus naudojimo duomenys	69
3 priedas. 2-propanolio saugaus naudojimo duomenys.....	69
4 priedas. Etilacetato saugaus naudojimo duomenys	70
5 priedas. Kalio hidrofosfato saugaus naudojimo duomenys	71
6 priedas. Diklio hidrofosfato saugaus naudojimo duomenys.....	72

Lentelių sąrašas

1.1 lentelė. Fizikinės ZnO savybės [45–47]	24
2.1 lentelė. Tyrimuose naudotos medžiagos.....	26
2.2 lentelė. TEC-15 plokštelių savybės	26
2.3 lentelė. RSDA analizės parametrai	27
2.4 lentelė. Parametrai naudoti SEM analizės metu	28
2.5 lentelė. Parametrai, kurie buvo naudoti dalelių dydžio, jų pasiskirstymo nustatymo metu	29
2.6 lentelė. VTA parametrai (DSK-TGA).....	29
2.7 lentelė. DSK parametrai	29
2.8 lentelė. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose bandinių pavadinimų trumpiniai ir optinės mikroskopijos nuotraukos, kai didinimas x15000	31
2.9 lentelė. ZnO miltelių, susintetintų skirtingose temperatūrose, apskaičiuotas kristalų dydis.....	34
2.10 lentelė. EDS procentinė ZnO bandinių sudėtis.....	37
2.11 lentelė. Atrinktų ZnO dangų pavadinimų trumpiniai	39
2.12 lentelė. Geriausios fotokatalizinėmis savybėmis pasižyminčios dangos, jų struktūra ir morfologija	55
4.1 lentelė. Metanolio pavojingumo ir atsargumo frazės	59
4.2 lentelė. Metanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės	59
4.3 lentelė. Cinko oksido pavojingumo ir atsargumo frazės	60
4.4 lentelė. Cinko oksido pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės	60
1 lentelė. Cinko acetato dihidrato pavojingumo ir atsargumo frazės.....	68
2 lentelė. Cinko acetato dihidrato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	68
3 lentelė. Etanolio pavojingumo ir atsargumo frazės.....	69
4 lentelė. Etanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	69
5 lentelė. 2-propanolio pavojingumo ir atsargumo frazės.....	70
6 lentelė. 2-propanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	70
7 lentelė. Etilacetato pavojingumo ir atsargumo frazės.....	71
8 lentelė. Etilacetato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	71
9 lentelė. Kalio hidrofosfato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	71
10 lentelė. Diklio hidrofosfato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės.....	72

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Netiesioginio proceso schema [13].....	16
1.2 pav. Purškiamos pirolizės proceso schema [13].....	18
1.3 pav. ZnO kristalo struktūros. (a) – kubinės singonijos sfaleritas, (b) – heksagoninės singonijos viurcitas [48].....	25
2.1 pav. Aparatūros naudotos elektrocheminis tyrimams schema: 1 – potenciostatas / galvonostatas, 2 – fotoelektrocheminė kvarcinė celė, 3 – pagalbiniis elektrodas, 4 – lyginamasis elektrodas, 5 – darbinis elektrodas, 6 – elektromagnetinė maišyklė, 7 – UV lempa, 8 – stovas.....	30
2.2 pav. Cinko acetato dihidrato VTA analizės kreivė: 1 – TGA, 2 – DSK	31
2.3 pav. ZnO RSDA kreivės, kai ZnO buvo susintetintas temperatūrose °C: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 550, 5 – 600	33
2.4 pav. ZnO FT-IR analizės spektrai, kai ZnO buvo susintetintas, °C: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 550, 5 – 600 temperatūrose.....	35
2.5 pav. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, dalelių dydžio koncentracija: (a) – 0,03–10 μm, (b) – 11–130 μm	36
2.6 pav. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, SEM (didinimas x10000) (a, c, e, g, i) ir EDS žemėlapiai (b, d, f, h, j); a ir b – Z400, c ir d – Z450, e ir f – Z500, g ir h – Z550, i ir j – Z600	38
2.7 pav. Tirpiklių išvaizda tyrimo metu, tam tikru laiko momentu: a – po 5 min., b – po 10min., c – po 15min., d – po 20min., e – po 25 min., f – po 30min.	39
2.8 pav. ZD400 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s: (a) – ZD400-5, (b) – ZD400-10, (c) – ZD400-15, (d) – ZD400-20, (e) – ZD400-25, (f) – ZD400-30. Intarpai: ZD400 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s	42
2.9 pav. ZD400 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. $E = +0,6$ V. Intarpas: ZD400 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės	43
2.10 pav. ZD400 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui	43
2.11 pav. ZD450 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s: (a) – ZD450-5, (b) – ZD450-10, (c) – ZD450-15, (d) – ZD450-20, (e) – ZD450-25, (f) – ZD450-30. Intarpai: ZD450 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s	44
2.12 pav. ZD450 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. $E = +0,6$ V. Intarpas: ZD450 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės	45
2.13 pav. ZD450 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui	46
2.14 pav. ZD500 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s: (a) – ZD500-5, (b) – ZD500-10, (c) – ZD500-15, (d) – ZD500-20, (e) – ZD500-25, (f) – ZD500-30. Intarpai: ZD500 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10$ mV/s	47

2.15 pav. ZD500 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD500 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės	48
2.16 pav. ZD500 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui	49
2.17 pav. ZD550 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD550-5, (b) – ZD550-10, (c) – ZD550-15, (d) – ZD550-20, (e) – ZD550-25, (f) – ZD550-30. Intarpai: ZD550 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$	50
2.18 pav. ZD550 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD550 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės	51
2.19 pav. ZD550 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui	52
2.20 pav. ZD600 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD600-5, (b) – ZD600-10, (c) – ZD600-15, (d) – ZD600-20, (e) – ZD600-25, (f) – ZD600-30. Intarpai: ZD600 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$	53
2.21 pav. ZD600 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD600 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės	54
2.22 pav. ZD600 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui	55
3.1 pav. ZnO terminės sintezės principinė schema. 1 – žaliavos bunkeris, 2 – svorinis dozatorius, 3 – rutuliniai malūnai, 4 – juostiniai transporteriai, 5 – krosnis, 6 – ciklonas, 7 – sietas, 8 – produkcijos bunkeris	57
4.1 pav. Metanolio įspėjamieji ženklai: 1 – degi medžiaga, 2 – nuodinga medžiaga, 3 – pavojinga gyvybei medžiaga	59
4.2 pav. Cinko oksido įpėjamasis ženklas – pavojinga aplinkai medžiaga	60
1 pav. Cinko acetato dihidrato įspėjamieji ženklai: 1 – edžioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga, 3 – pavojinga aplinkai medžiaga.....	68
2 pav. Etanolio įpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga.....	69
3 pav. 2-propanolio įpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga.....	69
4 pav. Etilacetato įpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga.....	70

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

ABPE – fotokonversijos efektyvumas (angl. *applied bias photon to current efficiency*)

CTAB – cetiltrimetilamonio bromidas

DEZ – dietilocinas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EDS – energijos dispersijos spektroskopinė analizė

FT-IR – Furjė transformacijos infraraudonosios (FT-IR) spinduliuotės analizė

HMT – heksametilentetraminas

IPCE – fotoelektrodo fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. *incident photon to current efficiency*)

PAM – paviršiaus aktyvios medžiagos

RSDA – Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

SDS – natrio dodecilsulfatas

SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija

TEA – trietanolaminas

TEM – prašviečiančioji elektroninė mikroskopija

TGA – termogravimetrinė analizė

TMAH – tetrametilamonio hidroksidas

TSV – tiesinio skleidimo voltamperometrija

UV – ultravioletinė spinduliuotė

VTA – vienalaikė terminė analizė

Įvadas

Šiandien nanotechnologija apima įvairias sritis, tokias kaip medžiagų mokslas ar įvairių technologijų pritaikymą nanometrų skalėje. Todėl vis didėja poreiktis kurti nanodydžio puslaidininkius, kuriuos galima lengvai ir efektyviai panaudoti gaminant daugiafunkcionalius prietaisus [1]. Dėl šios priežasties pastaraisiais metais cinko oksidas (ZnO) susilaukia didelio susidomėjimo ir dėl savo išskirtinių elektroninių, optinių, mechaninių, magnetinių ir cheminių savybių metalų oksidų nanodalelių tyrimuose [2]. Taip pat šis oksidas yra fotoelektrochemiškai aktyvus ir jo fotoelektrocheminį aktyvumą lemia dalelių dydis, morfologija, struktūra, grynumas ir kiti veiksniai [3]. Dėl unikalių fizikinių ir cheminių savybių, tokių kaip didelis cheminis stabilumas, didelis elektrocheminio sujungimo koeficientas, platus absorbcijos diapazonas, paramagnetinė prigimtis ir didelis fotostabilumas, šis puslaidininkis gali būti panaudojamas kaip daugiafunkcinė medžiaga [2].

Kadangi ZnO yra fotokataliziškai aktyvus, todėl susilaukia dėmesio ir sprendžiant aplinkosaugines problemas – plačiai naudojamas fotokataliziniu būdu skaidant teršalus. Apšvitinus ZnO valentinėje ir laidumo juostose susidaro elektrono ir skylės pora. Antrinės reakcijos tarp skylės ir elektrono sukuria OH• radikalus. OH• radikalas yra svarbus oksidatorius, kuris reaguodamas su organiniais teršalais juos skaido. Tačiau ZnO dėl savo draustinės juostos negali būti naudojamas kaip fotokatalizatorius regimojoje šviesoje [4]. ZnO nanostruktūrų dydis ir morfologija gali turėti įtakos tiek fotokataliziniam aktyvumui, tiek fizikinėms savybėms. Remiantis literatūros duomenimis yra žinoma, kad dėl mažų matmenų ZnO nanostruktūros sukuriama trumpų atstumų fotogeneruoti krūvininkai gali judėti greičiau sukuriant greitą krūvininkų migracijos efektyvumą ir didelį paviršiaus plotą, kuris pagerina fotokatalizės aktyvumą [5]. Galima daryti išvadą, kad kontroliuojant ZnO dalelių dydį ir morfologiją sintezės metu, galima keisti savybes ir panaudojimo galimybes.

Nanodydžio ZnO dalelės pasižymi antibakterinėmis savybėmis. ZnO pasižymi dideliu antimikrobinu poveikiu, kai dalelių dydis yra sumažinamas iki nanometrų diapozono. Tuomet ZnO nanodalelės gali sąveikauti su bakterijos paviršiumi ir / arba su vidumi, veikiant baktericidiniais mechanizmais. Ši ZnO savybė pritaikoma maisto pramonėje [6]. ZnO nanodalelės turi platų antimikrobinį spektrą, įskaitant *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Bacillus subtilis* ir M13 bakteriofagą. Jos gali būti derinamos su antibiotikais, priešuždegiminiais vaistais, siekiant sustiprinti antimikrobinį poveikį prieš patogeninius mikroorganizmus, išvengiant atsparumo antibiotikams neklinikinėmis ir klinikinėmis sąlygomis. ZnO naudojimas buvo išplėstas taikant biomedicinos programas, pavyzdžiui, implantus, kosmetiką [7].

ZnO yra labai svarbi technologinė medžiaga, o jo nanostruktūrinės medžiagos plačiai naudojamos elektronikos, optikos ir fotonikos srityse. Dėl ZnO viurcito atmainos simetrijos centro nebuvimo ir elektrocheminio sukibimo, cinko oksidas pasižymi stipriomis pjezoelektrinėmis ir piroelektrinėmis savybėmis. Būtent dėl šios priežasties ZnO naudojamas ir pjezoelektriniuose jutikliuose [1]. Kadangi ZnO turi plačią draustinę juostą (3,37 eV), kurią galima praplėsti ultravioletine spinduliuote (UV) [8], todėl yra tinkamas naudoti ultravioletiniams lazeriams, elektros generatoriams, saulės elementams, dujų jutikliams [9], elektronų emisijos įrenginiams, kondensatoriams, varistoriams, fotokatalizatoriams, skaidrioms UV spinduliuotei atsparioms dangoms, fotospausdinimui, elektrofotografijai, elektrocheminiams ir elektromechaniniams nanoprietaisams, kremams, žaizdų gydymui, antibakterinėms priemonėms [2, 10], egzemos ir žmonių ekskoriacijos vaistams [2].

ZnO milteliai plačiai naudojami kaip priedai gaminant stiklą, keramiką, cementą, gumą [11], tepalus, dažus, klijus, hermetikus, pigmentus, maistą, bakterijas, feritus, antipirenus [2]. ZnO dangos yra vertinamos kaip apsauginis sluoksnis nuo drėgmės mediniams (pušies, eglės, buko ar ąžuolo) paviršiams [12].

Darbo tikslas:

Susintetinti cinko oksidą taikant terminę sintezę, suformuoti elektroforezės būdu ZnO plonasluoksnės dangas ir ištirti jų fotokatalizines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti ZnO keičiant terminės sintezės temperatūrą;
2. ištirti susintetinto ZnO morfologiją ir struktūrą;
3. parinkti tinkamą tirpiklį stabilios ZnO suspensijos sudarymui;
4. suformuoti plonasluoksnės ZnO dangas keičiant elektroforezės potencialą ir trukmę;
5. ištirti fotokatalizines suformuotų ZnO plonasluoksnių dangų savybes;
6. sudaryti ZnO terminės sintezės gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. ZnO panaudojimo aktualumas ir gavimas pramonėje

Pastaraisiais metais ZnO yra domimasi dėl jo fizikinių ir cheminių savybių bei plataus pritaikomumo [13]. Cinko oksidas yra unikali medžiaga, pasižyminti puslaidininkinėmis, pjezoelektrinėmis ir piroelektrinėmis savybėmis. Todėl dėl šių savybių bei tam tikros nanostruktūros ZnO yra svarbus ir plačiai taikomas nanoelektronikoje, optoelektronikoje, jutikliuose, šviesios skleidimo dioduose, fotokatalizėje, nanogeneratoriuose.

Šią medžiagą galima susintetinti ne tik cheminiu ar fizikiniu būdu, bet ir taikant įvairius biosintezės metodus – naudojant aplinkai draugiškus, netoksiškus ir saugius reagentus [9, 14, 15].

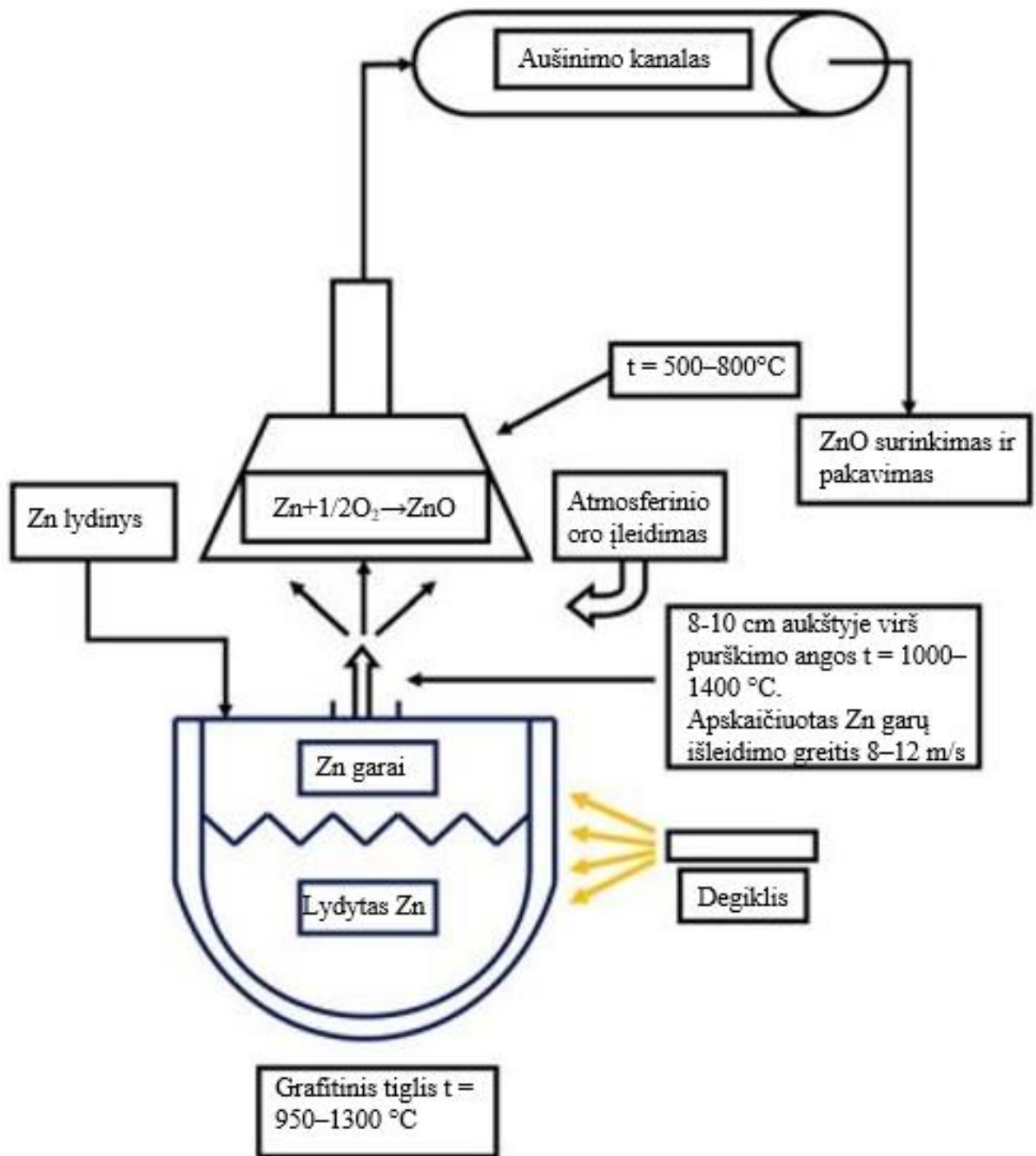
ZnO pramonėje dažniausiai yra gaminamas taikant pirometalurgijos (netiesioginio proceso, tiesioginio proceso, purškiamos pirolizės) arba hidrometalurgijos metodus. ZnO taip pat gali būti gaunamas kaip šalutinis kai kurių cheminių reakcijų produktas, pavyzdžiui, gaminant natrio hidrosulfitą (natrio ditionitą). Kiekviename procese gaunamas cinko oksidas pasižymi palyginti skirtingomis savybėmis, kas lemia skirtingą cinko oksido pritaikymą. Todėl gamybos procesai yra parenkami pagal turimas žaliavas ir siekiamas cinko oksido savybes tolimesniam naudojimui. Didžiausia cinko oksido dalis pramonėje yra gaunama netiesioginio proceso metu, kitaip vadinamu prancūziškuoju procesu. Taip pat pramoninėje gamyboje didelė dalis cinko oksido gaunama naudojant tiesioginį procesą (amerikietiškojį procesą), kuriame dažniausiai naudojamos cinko turinčios atliekos [13].

1.1.1. Pirometalurginė sintezė

Netiesioginis (prancūziškasis) procesas. Jame pradinė medžiaga yra metalinis cinkas. Šio proceso metu yra šildomas tigris, kuriame yra įdėtas cinkas, anga yra uždengiama, jog būtų galima nukreipti susidariusius cinko garus. 1230–1270 °C temperatūros intervale cinko garai pasiekia 0,2–1,1 MPa slėgį (cinkas lydosi 420 °C ir verda 907 °C temperatūrose). Atidengus angą, dėl slėgių skirtumo, cinko garai išsiveržia 8–12 m/s greičiu, dėl to įvyksta greita oksidacija ir matoma žaliai balta liepsna, kurios ilgis yra apie 30 cm, o temperatūra 1100–1400 °C. Dėl susidariusios aukštos temperatūros yra naudojamos saugos priemonės, pavyzdžiui nerūdijančiojo plieno sietai [16].

Įprastiniuose įrenginiuose cinko oksido milteliai susidaro veikiant juos temperatūra. Milteliai supilami į 50–300 m ilgio aušinio kanalą ir surenkami maiše, esant žemesnei kaip 100 °C temperatūrai. Po surinkimo milteliai frakcionuojami pagal dalelių dydį naudojant vibruojančius sietus.

Prancūziškasis procesas yra plačiai naudojamas, laikomas greičiausiu ir produktyviausiu cinko oksido gamybos būdu [13]. Šio metodo schema pavaizduota 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Netiesioginio proceso schema [13]

Tiesioginio, amerikietiškojo, proceso metu yra naudojamos cinko rūdos arba lydinių šalutiniai produktai, kuriuose paprastai yra ir švino, dūmų dulkių, švino aukštakrosnių šlakų, malimo nuosėdų, elektrolitinio cinko išplovimo likučių, liejimo krosnių nuosėdų, netinkamo cinko oksido ir cinko pelenų, atlikusių nuo karšto cinkavimo. Jei naudojamose medžiagose yra švino ar chlorido, jie turi būti pašalinti prieš pradėdant cinko oksido sintezę.

Cinko metalas gaunamas redukcijos būdu vykdant garinimą aukštesnėje temperatūroje. Gaminant ZnO, garai patenka į degimo kamerą, kurioje yra pakartotinai oksiduojami panašiu būdu, kaip ir prancūziškajame metode.

Formuojant cinko garus yra svarbios viena nuo kitos priklausančios reakcijos:



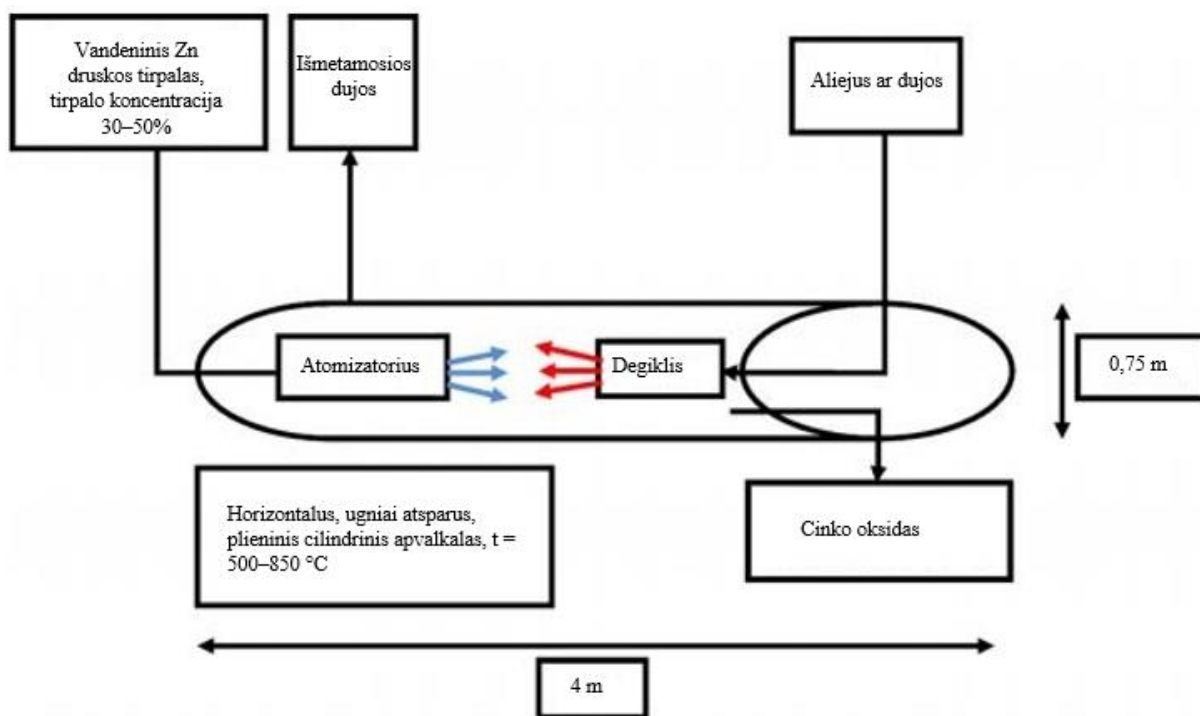
Cinko oksidas redukuojamas atliekant (1.1) ir (1.2) reakcijas. Gautas CO_2 pagal Boudouard'ą redukuojamas anglimi ir vėl susidaro CO. Dėl (1.4) reakcijos yra gaunamas didesnis kiekis anglies (II) oksido reduktoriaus ZnO gamybai.

Dėl mažesnio pradinės medžiagos grynumo ir anglies reduktoriaus, galutinis produktas dažniausiai yra prastesnės kokybės, palyginti su netiesioginio (prancūziško) proceso metu gautu cinko oksidu, Tiesioginio proceso metu gauto ZnO sudėtyje galimos švino ar kitos priemaišos. Taip pat šiuo metodu susintetinto ZnO cheminės ir fizikinės savybės skiriasi [13, 17].

1.1.2. Purškiamos pirolizės procesas

Purškiamos pirolizės procesui tinkamos pirminės medžiagos yra vandeniniai cinko druskų tirpalai: cinko acetatas, formiatas, karboksilatas, nitratas, sulfatas. Organinėms druskoms teikiama pirmenybė dėl jų žemesnės skilimo temperatūros. Tačiau žaliavinės medžiagos pasirinkimas taip pat priklauso nuo kainos, tirpumo ir stabilumo apdorojimo metu, reaktyvumo ir toksiškumo. Aukštesnė temperatūra ir labiau koncentruoti tirpalai lemia mažesnę nesintetinto cinko oksido paviršiaus plotą. Gaminamų cinko oksido miltelių tūrinis tankis yra labai mažas – apie 100 g/l. Purškiamos pirolizės proceso metu termiškai suyrančios cinko turinčios druskos tirpalas yra išpurškiamas, tada termiškai suskaidomas iki cinko oksido pirolizės bokšte arba panašiam aparate. Šiuo metodu gauta medžiaga yra vienalytė, vienodos dalelių formos, mažo dalelių pasiskirstymo ir kontroliuojamo grynumo [13, 18].

Įprastinį nanodalelių gamybai skirtą aerolių degimo reaktorių sudaro lašelių formavimo įrenginys – atomizatorius (naudojami ultragarsiniai ir dujiniai slėginiai atomizatoriai), šilumos tiekimo įrenginys, degiklis ir filtravimo įrenginys. Žaliavinės medžiagos kompozicija, lašelio dydis, liepsnos temperatūra ir buvimo reaktoriuje laikas yra kontroliuojami faktoriai formuojant cinko oksido sintezę ir nanodalelių savybes [13, 19]. Aparatūros schema pavaizduota 1.2 paveiksle.



1.2 pav. Purškiamos pirolizės proceso schema [13]

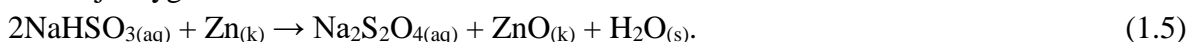
1.1.3. Hidrometalurginė sintezė

Hidrometalurginė sintezė nėra labai populiarus gaminant cinko oksidą. Šiuo metodu susintetintas cinko oksidas yra mažiau grynas, jo sudėtyje gali būti didesnis kiekis vandens, gautų dalelių morfologija gali būti netaisyklinga ir porėta. Tačiau hidrometalurgijos metodais susintetinti cinko oksidą yra pigiau, gaunamas didelis specifinis paviršiaus plotas, cheminis reaktyvumas, kuris yra pageidautinas kai kuriuose cinko oksido panaudojimo srityse.

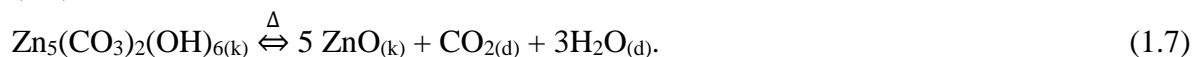
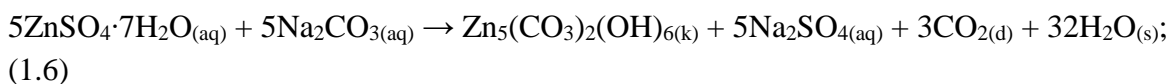
Daugelyje pramoninių hidrometalurginių procesų, skirtų gaminti cinko oksidą, naudojamos cinko turinčios atliekos, tokios kaip cinko pelenai (dėl jų lengvesnio prieinamumo ir santykinai mažesnių kainų), gauti iš karštų cinkavimo įrenginių. Šiuose procesuose cinko turintys junginiai iš vandeninio tirpalo nusodinami, atskiriami ir kalcinuojant paverčiami cinko oksidu. Taip pat galima cinko oksidą tiesiogiai nusodinti iš vandeninio tirpalo esant aukštesnei temperatūrai. Cinko oksidas susintetintas taikant „šlapia“ cheminį procesą yra skirstomas į tris kategorijas [13]:

- cinko oksidas susintetintas, kaip šalutinis natrio ditionato gamybos proceso produktas.

Reakcijos lygtis:



- cinko oksidas pagamintas reaguojant cinko druskai, pavyzdžiui, cinko sulfatui ir bazei (amoniakiniam vandeniui arba natrio hidroksidui), po to sekant cinko hidroksido kalcinavimui arba džiovinimui siekiant gauti cinko oksidą;
- cinko oksidas gaunamas dviejų pakopų cinko druskų ir druskų, kurios sudėtyje yra anglies, pavyzdžiui, natrio karbonato, amonio bikarbonato, reakcijos metu, po to gautą bazinį cinko junginį kalcinuojant arba apdorojant šarmu. Reakcijos lygtys:



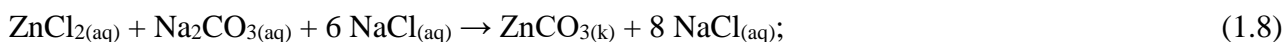
Kadangi pramoniniai gamybos būdai yra brangūs ir reikalaujantys daug išteklių bei suvartojantys daug energijos, todėl naujų gamybos būdų paieška yra aktuali problema, kurią sprendžia daugelis mokslininkų. Dauguma šių sintezės būdų šiuo metu yra išbandyti tik laboratorinėmis ir / arba pilotinėmis gamybos sąlygomis.

1.2. Laboratorinė cheminė ZnO sintezė

1.2.1. Mechaninė-cheminė sintezė

Mechaninis-cheminis procesas yra plačiai taikomas nanodalelių medžiagų sintezei. Tai paprastas, pigus ir patikimas metodas, ypač tinkantis didelio masto gamybai. Skiediklis pridedamas į pradinių medžiagų sudėtį, siekiant sustabdyti tolimesnį nanodalelių augimą, toliau vykdant mechaninį-cheminį apdorojimą.

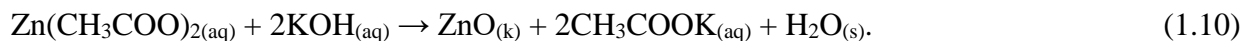
Sintezės pradinės medžiagos: bevandenis cinko chloridas (ZnCl_2), bevandenis natrio karbonatas (Na_2CO_3) ir natrio chloridas (NaCl). NaCl pridedamas į pradinių medžiagų sudėtį kaip skiediklis. Pradinės medžiagos 14 val. džiovinamos 180°C temperatūroje vakuume, siekiant pašalinti likusį ar absorbuotą vandenį. Milteliai sandariai patalpinami 300 ml nerūdijančiojo plieno inde, kuriame yra 8 nerūdijančiojo plieno rutuliai, kurių skersmuo 20 mm, ir 40 rutulių, kurių skersmuo 10 mm. Naudotas rutulių ir miltelių masių santykis 15:1, o NaCl ir ZnCl_2 molinis santykis 8:1. Malimas atliekamas 6 val. rutuliniame malūne, naudojant 600 aps./min. Sumalti milteliai 2 val. $400\text{--}800^\circ\text{C}$ temperatūroje oro atmosferoje termiškai apdorojami, kol gautas nanokristalinis cinko oksidas. Termiškai apdorotą mėginį plaunant distiliuotu vandeniu ultragarsinėje vonelėje pašalinamas šalutinis produktas – NaCl . Pašalinus NaCl gaunamas išgrynintas nanokristalinis ZnO . Grynas produktas išdžiovinamas vakuume. Reakcijos lygtis [20]:



1.2.2. ZnO nusodinimo procesai

Galima išskirti kelis ZnO nusodinimo proceso būdus.

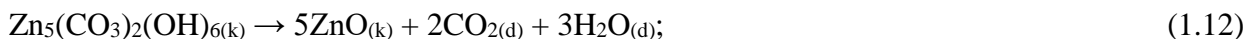
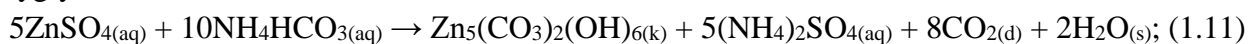
1. Cinko oksido gavimas iš vandeninių kalio hidroksido (KOH) ir cinko acetato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$) tirpalų. Nusodinimas atliekamas $0,5 \text{ dm}^3$ talpos reaktoriuje su greitai besisukančiu maišikliu. Maišiklio sukimosi greitis – apie 1200 aps./min. KOH tirpalas dozėmis pilamas į $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ tirpalą (arba atvirkščiai) esant skirtingoms temperatūroms nuo 20°C iki 80°C , kai substratų molinis santykis 1:1. Substratai dozuojami peristaltiniu siurbliu palaikant debitus 1,1, 3,0, 11 ir $15 \text{ cm}^3/\text{min}$. Gautas cinko oksidas filtruojamas sumažintame slėgyje. Nuosėdos kelis kartus praplaunamos vandeniu. Po plovimo mėginys 120°C temperatūroje džiovinamas stacionarioje džiovykloje [21]:



2. Cinko oksido gavimas iš vandeninių cinko acetato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), amonio karbonato ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), polietilenglikolio (PEG) tirpalų. Cinko oksido nusodinimui naudojamos analitiškai grynos medžiagos: cinko acetatas, amonio karbonatas, polietilenglikolis ir dejonizuotas vanduo.

Santykinė PEG molekulinė masė – 10000. Naudojamas dejonizuotas vanduo. $Zn(CH_3COO)_2$ ir $(NH_4)_2CO_3$ ištirpinami dejonizuotame vandenyje, siekiant gauti reikiamų koncentracijų tirpalus. Abu tirpalai lėtai lašinami į intensyviai maišomą PEG tirpalą (5 % (masės) vandeninis tirpalas). Nuosėdos surenkamos filtruojant. Jos tris kartus plaunamos naudojant išgrynintą vandenį ir etanolį. Tada nuosėdos 12 val. džiovinamos vakuume palaikant 100 °C temperatūrą. Gauta medžiaga 1 val. malama rutuliniame malūne ir 3 val. kalcinuojama 450 °C temperatūroje, siekiant gauti cinko oksidą [22].

3. Cinko oksido gavimas iš cinko nitrato ($Zn(NO_3)_2$) ir natrio hidroksido (NaOH). Pradinės žaliavos ZnO nusodinimui: cinko nitratas ir natrio hidroksidas, o tirpus krakmolas naudojamas kaip stabilizatorius. 27 °C temperatūroje 100 ml distiliuoto vandens ištirpinama 0,3 g krakmolo. Į šį tirpalą pridedama 10 ml 0,1 mol/l $Zn(NO_3)_2$. Tuomet gautas tirpalas 2 val. nuolat maišomas naudojant magnetinę maišyklę, kol visiškai ištirpsta pradinės medžiagos. Į paruoštą tirpalą indo sienelėmis lašinama 10 ml 0,2 mol/l NaOH tirpalas. Reakcija vykdoma 2 val., kol sulašinamas visas NaOH tirpalas. Po reakcijos tirpalas paliekamas nusistovėti 24 val. Supernatanto tirpalas atsargiai pašalinamas, o likęs tirpalas nucentrifuguojamas. Norint pašalinti šalutinius produktus nuosėdos perplaunamos etanolium. Vykdam džiovinimą 2 val. 100 °C temperatūroje gaunami ZnO milteliai [23].
4. Cinko oksido gavimas iš cinko sulfato ($ZnSO_4$), amonio hidrokarbonato (NH_4HCO_3) ir etanolio. Atliekant šį nusodinimą naudojamas membraninis reaktorius. Amonio hidrokarbonatas ir cinko sulfatas ištirpinami dejonizuotame vandenyje. Disperguotas srautas įspaudžiamas per membraną į mikrokanalą, siekiant susimaišymo su nuolatiniu srautu, kuris nenutrūksta gaunamas pro įleidimo angą. Du tirpalai maišomi mikrokanaale, siekiant sukelti cinko hidroksikarbonato perteklinį prisotinimą ir kristalinio produkto generavimą. Kambario temperatūroje, šalinant šalutinį produktą ($(NH_4)_2SO_4$), milteliai plaunami distiliuotu vandeniu tol, kol tiriant plovimo vandenį su 6 % $BaCl_2$ tirpalu nelieka baltų nuosėdų. Gautas produktas plaunamas tris kartus etanolium, o išplauti milteliai 12 val. džiovinami 100 °C temperatūroje ir kalcinuojami. Reakcijos lygtys [24]:



1.2.3. ZnO nusodinimas esant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms

ZnO nusodinimo procesai esant paviršiaus aktyvioms medžiagoms skiriami į kelis būdus.

1. Cinko oksido gavimas iš cinko chlorido ($ZnCl_2$), amoniakinio vandens ($NH_3 \cdot H_2O$), cetiltrimetilamonio bromido (CTAB). CTAB grynumas – 98 %, o neorganinių žaliavų – ne mažiau kaip 98 %. Sintezės metodas pagrįstas katijonine paviršiaus aktyviosios medžiagos (CTAB) ir įprastų cheminių medžiagų ($ZnCl_2$ ir $NH_3 \cdot H_2O$) kaip pradinių žaliavų naudojimu. Reakcija atliekama kambario temperatūroje. Siekiant paruošti ZnO, CTAB sumaišomas su dejonizuotu vandeniu iki vienalyčio tirpalo, kurio koncentracija 0,08 mol/l. Nuolat maišant į CTAB vienalytį tirpalą įpilama 10 ml praskiesto 25 % $NH_3 \cdot H_2O$ tirpalo. Tirpalui tapus homogeniniu, energingai maišant pridedama 0,40 mol/l $ZnCl_2$ tirpalo. Po 4 val. maišymo produktas paliekamas aplinkos temperatūroje dar 96 val. Siekiant pašalinti CTAB, produktas filtruojamas, praplaunamas distiliuotu vandeniu ir džiovinamas kambario temperatūroje. Visiškas paviršiaus aktyviosios medžiagos išskyrimas iš susintetinto ZnO pasiekiamas produktą 2 val. 500 °C temperatūroje termiškai apdorojant tekančio oro atmosferoje [25].

2. Cinko oksido gavimas iš cinko nitrato heksahidrato ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), natrio hidroksido (NaOH), natrio laurilsulfato (dodecilsulfato) (SDS), trietanolamino (TEA). Į 1 mol/l 20 ml vandeninį cinko nitratą maišant įpilama 2 mol/l 48 ml natrio hidroksido. Tada tirpalas praskiedžiamas distiliuotu vandeniu iki 100 ml, gauto tirpalo pH būna apie 9. 0,1 mol/l 10 ml SDS arba 1 mol/l 10 ml TEA naudojami kaip priedai. SDS arba TEA lašinamas į tirpalą. Gautas mišinys perkeliamas į 250 ml apvaliadugnę kolbą ir kaitinamas 50–55 min. iki virimo temperatūros (110 °C). Šį laiką palaikoma pastovi temperatūra. Karštas tirpalas atšaldomas iki kambario temperatūros ir filtruojamas. Balti ZnO milteliai surenkami ir išdžiovinami ore iki pastovios masės [26].

1.2.4. ZnO sintezė zolių-gelių metodu

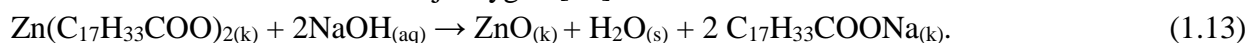
ZnO gavimo zolių-gelių metodu skiriami į kelis būdus.

1. Cinko oksido gavimas iš cinko acetato dihidrato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), oksalo rūgšties ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) ir etanolio. ZnO milteliai ruošiami zolių-gelių metodu iš cinko acetato dihidrato ir oksalo rūgšties, naudojant etanolį kaip tirpiklį. ZnO gelis gaunamas ištirpinus 50,1 mmol/l $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 300 ml etanolio. Mišinys virinamas 60 °C temperatūroje ir intensyviai maišomas 30 min. 140 mmol/l $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ sumaišoma su 200 ml etanolio ir lėtai įpilama į jau paruoštą tirpalą. Gautas mišinys 60 min. virinamas 50 °C temperatūroje, po to paliekamas atvėsti iki kambario temperatūros. Paskutiniame sintezės etape ZnO gelis 20 val. džiovinamas 80 °C temperatūroje, o milteliai kaitinami oro sraute (0,1 mmol/s) 4 val. 650 °C temperatūroje [27].
2. Cinko oksido gavimas iš cinko 2-etilheksanoato, tetrametilamonio hidroksido (TMAH), etanolio ir 2-propanolio. Kambario temperatūroje į skirtingos masės pradinę žaliavą – cinko 2-etilheksanoatą (0,982 g, 1,496 g, 1,995 g, 5,002 g, 1,009 g, 5,010 g), pridedama 90 ml 2-propanolio. Po intensyvaus maišymo gaunamas skaidrus tirpalas. Tada į šį tirpalą, intensyviai maišant, pridedama 10 ml 25 % TMAH tirpalo. Susidariusios koloidinės suspensijos paliekamos 30 min. (1–4 bandiniai) arba 24 val. (5–6 bandiniai). Praėjus atitinkamam laikui koloidinės suspensijos tris kartus plaunamos etanolio ir du kartus distiliuotu vandeniu, po to išdžiovinamos 60 °C temperatūroje [28].

1.2.5. ZnO sintezė iš emulsijų

ZnO sintezė iš emulsijų skirstoma į kelis metodus.

1. Cinko oksido gavimas iš cinko oleato ($\text{Zn}(\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COO})_2$), natrio hidroksido (NaOH), dekanų, vandens, etanolio. Cinko oksidas gaunamas cinko oleato ir natrio hidroksido sąveikos metu. Natrio hidroksidas ištirpinamas vandenyje arba etanolyje ir paruošiamas 200 ml tirpalas. Cinko oleatas ištirpinamas dekanu ir paruošiamas 200 ml tirpalas. Cinko oleato tirpalo molinė koncentracija 0,04 mol/l išlieka pastovi visuose eksperimentuose. Natrio hidroksido molinės koncentracijos tirpalai – 0,08 mol/l arba 0,16 mol/l. Natrio hidroksido tirpalas sumaišomas su cinko oleato tirpalu. Gauta dviejų fazių sistema maišoma 2 val. kambario temperatūroje arba 90 °C temperatūroje, nenutraukiant susidariusio cheminio ryšio tarp dekanų ir vandens. Gaunamas cinko oksidas. Reakcijos lygtis [29]:



2. Cinko oksido gavimas iš cinko acetato, natrio hidroksido ir kalio hidroksido, cikloheksano, nejoninės paviršiaus aktyvios medžiagos (PAM). Cinko oksido žaliava – 0,9 mol/l, 1,4 mol/l ir 1,9 mol/l cinko acetato dihidrato tirpalas. Kaip nusodinanti medžiaga naudojamas 1,8 mol/l kalio hidroksidas arba natrio hidroksidas. Emulsijos formavimui naudojamas cikloheksanas kaip organinė fazė ir nonilfenilpolioksietilenglikolio eteriai NP3 ir NP6 kaip emulsiklių mišinys. Visi

reagentai analitinio grynumo. Emulsikliai ištirpinami organinėje fazėje, tuomet įdedama cinko acetato. Mišinys homogenizuojamas 30 min. Taip paruošiama emulsija ZnO nuosėdoms sudaryti. Nusodinimas vykdomas 500 cm³ talpos reaktoriuje su homogenizatoriumi. Emulsija patalpinama į reaktorių, į jį įpilamas kalio arba natrio hidroksido tirpalas, dozavimui naudojama peristaltinė pompa. Sistema maišoma 9000 aps./min. greičiu. Reaktoriuje gauta sistema destabilizuojama 80 °C temperatūroje. Organinė fazė atskiriama vakuuminio garinimo metu ir gautas mišinys filtruojamas sumažintame slėgyje. Tada mėginys plaunamas karštu distiliuotu vandeniu ir metanoliu, siekiant pašalinti emulsiklių likučius. Siekiant gauti ZnO, filtratas džiovinamas stacionarioje džiovykloje 120 °C temperatūroje [30].

1.3. Fizikiniai ZnO gavimo metodai

1.3.1. Cinko oksido gavimas sonocheminės sintezės būdu

Sintzei naudojamas analitinio grynumo cinko nitrato heksahidratas ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) ir heksametilentetraminas (HMT). 0,074 g $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ištirpinama dejonizuotame vandenyje, siekiant gauti 50 ml tirpalą ($[Zn^{2+}] = 0,005 \text{ mol/l}$). Tada į gautą tirpalą įpilama 0,035 g HMT ($[HMT] = 0,005 \text{ mol/l}$). Išlaikant aplinkos sąlygas, tirpalas veikiamas didelio tankio ultragarso zondų, kuris nardinamas tiesiai į tirpalą. Veikiant ultragarsu, reakcijos tirpalo temperatūra pakyla maždaug iki 80 °C. Pasibaigus reakcijai, balti produktai atskiriami centrifuguojant, tris kartus plaunant dejonizuotu vandeniu ir vieną kartą plaunant absoliučiu etanoliu. Atskirtas produktas 2 val. džiovinamas vakuume 60 °C temperatūroje [31].

1.3.2. Cinko oksido sintezė naudojant dietilcinką, deguonį ir helį kaip nešančiąsias dujas

ZnO gaunamas naudojant cheminę garų sintezę. Pirmiausia gaminami žaliaviniai garai cheminėje garų sintezėje. Cinko oksidui gauti kaip žaliava naudojamas dietilocinas (DEZ). Tada garai pereina į reaktorių, kurio sienelės yra įkaitusios iki 900 °C temperatūros, naudojant helį kaip nešančiąsias dujas. Reaktoriuje DEZ skyla ir reaguoja su deguonimi taip sudarydamas ZnO nanodaleles [32].

1.4. Biologiškai aktyvaus ZnO sintezė

Nanodalelių biosintezė yra nanodalelių sintezės metodas naudojant mikroorganizmus ir augalus. Tai yra ekologiškas, ekonomiškai, biologiškai suderinamas ir saugus metodas. Žalioji sintezė leidžia gaminti didelius cinko oksido nanodalelių kiekius be papildomų priemonių. Taip susintetintos cinko oksido nanodalelės pasižymi didesniu kataliziniu aktyvumu, retai naudojamos brangios ir toksiškos cheminės medžiagos [33].

Augalų dalys, tokios kaip lapai, stiebas, šaknys, vaisiai ir sėklos, yra naudojamos cinko oksido nanodalelių sintzei, nes jos gamina išskirtinius fitocheminius produktus. Natūralių augalų dalių ekstraktų naudojimas yra labai ekologiškas ir pigus procesas, nereikia naudoti jokių tarpinių bazinių grupių. Tokia sintezė užima daug mažiau laiko, nereikalauja brangios įrangos ir žaliavos, todėl gaunamas labai grynas produktas, kuriame nėra priemaišų. Augalai naudojami nanodalelių sintezėje lemia didelio masto stabilų, skirtingos formos ir dydžio nanodalelių gamybą. Nors augalų ekstraktų naudojimas ZnO nanodalelių sintezėje dar nėra gerai iširtas, tačiau ZnO gauti naudojamas *Aloe vera* augalo lapų ekstraktas. Naudojant šį lapų ekstraktą kartu su cinko nitratu gaunamos ypač stabilios sferinės ZnO nanodalelės. Atlikus skenuojančiosios elektroninės mikroskopijos (SEM) ir prašviečiančiosios elektroninės mikroskopijos (TEM) analizes, gauti duomenys parodė, kad gautas

ZnO – polidispersinis, o rutulio formos dalelės nuo 25 nm iki 40 nm dydžio. Nustatyta, kad kontroliuojant lapų ekstrakto koncentraciją galima keisti dalelių dydį [15].

Taip pat daugybė biologinių sistemų, tokių kaip bakterijos, grybeliai ir mielės yra naudojami ZnO nanodalelių sintezėje. Sintezė naudojant mikroorganizmus apima sudėtingus ląstelių kultūrų palaikymo metodus, gyvą sintezę ir kelis gryninimo etapus, kol yra gaunamos nanodalelės. Suskaidytos sferinės ir šešiakampės formos ZnO nanodalelės, kurių dydis kinta nuo 1,2 nm iki 6,8 nm, susintetintos naudojant *Aspergillus fumigatus* TFR-8 grybelio kamieną. Šios nanodalelės stabilios 90 dienų [33].

1.5. Elektrocheminiai dangų nusodinimo metodai

Elektrocheminis nusodinimas yra plačiai naudojamas formuojant ZnO plonas dangas ir įvairias ZnO nanostruktūras. Šis metodas nėra sudėtingas, jam nereikia modernios įrangos ir ypatingų eksperimento sąlygų [34].

Nusodinamos medžiagos morfologiją, struktūrą ir vienodumą yra paprasta valdyti koreguojant tam tikrus elektrocheminio nusodinimo parametrus, pavyzdžiui, nusodinimo režimą, taikomą potencialą, srovės tankį, pirminių medžiagų koncentraciją, papildomų medžiagų pridėjimą. Tačiau elektrocheminis nusodinimas turi ir trūkumų. Pagrindiniai trūkumai yra šie: oksidinės dangos dažniausiai yra amorfinės ir gautosioms dangoms būdinga nevienalytė struktūra [35, 36].

Naudojant elektrocheminio nusodinimo potenciostatinėmis sąlygomis metodą nusodintos cinko-kobalto oksidų dangos ant nerūdijančiojo plieno. Kaip pagrindas naudojamos AISI 304 nerūdijančiojo plieno 0,5 mm storio plokštelės. Visi tirpalai ruošiami naudojant distiliuotą vandenį ir analitinio grynumo reagentus: cinko acetatą (97 %), kobalto acetatą (97 %) ir kalio nitrata (99 %). Siekiant suformuoti cinko-kobalto oksidų dangas palaikomas pastovus –1,15 V potencialas. Sintzei buvo naudojami tik šviežiai paruošti tirpalai. Viso eksperimento metu tirpalai nekeičiami. Elektrocheminis nusodinimas atliekamas esant 70 °C temperatūrai. Nusodintos dangos nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamos kambario temperatūroje. Paruošti mėginiai atmosferos sąlygomis termiškai apdorojami 400 °C temperatūroje. Remiantis SEM, gautos dangos – plokštelių formos su įterptais cinko acetato jonais [37].

Cinko oksido dangos paruošiamos ant nerūdijančiojo plieno plokštelių elektrocheminiu nusodinimu esant galvanostatinėmis sąlygomis, t. y. palaikant vienodą įtampą. Sintze atliekama naudojant 0,05 mol/l cinko acetato tirpalą, 0,1 mol/l kalio nitrato tirpalą ir 0,001 mol/l azoto rūgšties tirpalo elektrolitą, kurio pradinis pH = 5,8. Kaip pagrindas naudojamos AISI 304 nerūdijančiojo plieno 0,5 mm storio plokštelės. Siekiant suformuoti ant plieninio pagrindo ZnO dangas, srovės tankis keičiamas nuo 0,10 mA·cm⁻² iki 1,5 mA·cm⁻². Sintzei naudojami tik šviežiai paruošti tirpalai. Viso eksperimento metu paruošti tirpalai nekeičiami. Elektrocheminis nusodinimas atliekamas 2–30 min., 20–70 °C temperatūroje. Nusodintos dangos nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir išdžiovinamos kambario temperatūroje. Paruošti mėginiai 1 val. termiškai apdorojami atmosferos sąlygomis 400 °C temperatūroje. Remiantis SEM, gautos ZnO dangos – plokštelių formos. Termiškai apdorojus dangas 400 °C temperatūroje, jų paviršius keičiasi, išryškėja granulės, kurių skersmuo nuo 30 nm iki 110 nm. [38–39].

Tradicinio elektroforezinio nusodinimo metu palaikoma nuolatinė įtampa, kai sukurtas elektros laukas perneša įkrautas daleles prie elektrodų, kur jos nusėda ir suformuoja dangą / plėvelę.

Pagrindiniai elektroforezinio nusodinimo privalumai yra maža kaina, žema proceso temperatūra, selektyvumas, tankus nanomedžiagų susipakavimas, galimybė kontroliuoti dangos / plėvelės storį. Taigi, elektroforezinio nusodinimo metu galima greitai pagaminti dangas / plėveles, susidedančias iš keleto tankiai susipakavusių nanomedžiagų, tarp kurių pasireiškia stabilizuojančios Van der Valso sąveikos jėgos, sluoksnių [38, 40].

Elektroforezinio nusodinimo proceso metu ant aliuminio lydinio pagrindo, ruošiant itin hidrofobines ZnO dangas, ZnO hidrofilinės dalelės sumaišomos su 0,01 mol/l etanolio stearino rūgšties, 2-propanolio ir tret-butilo alkoholio mišiniu, tūrio santykis – 1:2:4 (gaminant nefunkcionalizuotas ZnO plėveles ant aliuminio lydinio, naudojamas etanolio, 2-propanolio ir tret-butanolio alkoholio tirpalų mišinys tuo pačiu tūrio santykiu). Po to mišinys 1 val. veikiamas ultragarsu. Pora švarių AA6061 aliuminio lydinio plokštelių vertikaliai panardinamos į suspensiją ir laikomos 1,5 cm atstumu, tuomet 10 min. leidžiama 30 V nuolatinė srovė, esant 10–50 °C vonelės temperatūrai [41].

1.6. ZnO fizikinės savybės, struktūra, morfologija ir panaudojimas

ZnO yra vienas svarbiausių gaminamų cinko junginių kaip žalvario gamybos šalutinis produktas. Paprastai, tai yra baltos spalvos viurcito struktūros milteliai. Kaitinant šiuos miltelius deguonis atsiskiria nuo kristalo gardelės (išgaruoja), todėl ZnO spalva iš baltos tampa geltona [42].

ZnO nanodalelės yra mažesnės nei 50 nm, tačiau pasižymi dideliu paviršiaus plotu ($> 10,8 \text{ m}^2/\text{g}$) bei yra kataliziškai aktyvios. Tačiau skirtingais sintezės metodais yra gaunamas skirtingų kristalinių ir morfologinių savybių ZnO, kas lemia ZnO savybių nevienodumą. ZnO yra žinomas kaip puslaidininkis, turintis plačią draustinę juostą (3,37 eV) ir didelę eksitonų ryšio energiją (60 meV) [43, 44].

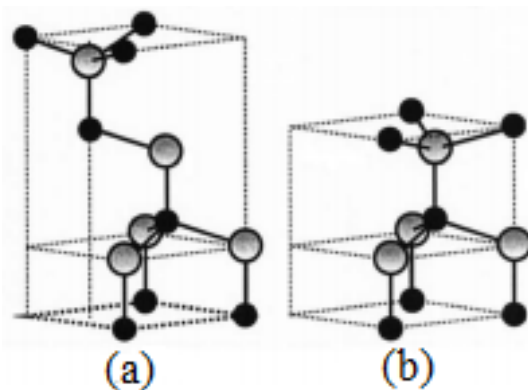
ZnO pasižymi specifinėmis optinėmis, elektrinėmis ir šiluminėmis savybėmis. Taip pat yra geras laidininkas bei termiškai stabilus ypač esant aukštai temperatūrai [13]. ZnO fizikinės savybės pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Fizikinės ZnO savybės [45–47]

Savybė	Vertė
Spalva	Balta
Forma	Milteliai
Dalelių dydis	$< 50 \text{ nm}$
Paviršiaus plotas	$> 10,8 \text{ m}^2/\text{g}$
Tankis	$5,675 \text{ g}/\text{cm}^3$
Kietumas	5,0
Šilumos laidumas	$23,4 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$
Specifinė šilumos talpa	$0,494 \text{ J}/(\text{g}\cdot^\circ\text{C})$

ZnO yra būdingos kristalinės struktūros (žr. 1.3 pav.) :

- heksagoninės singonijos viurcitas;
- kubinės singonijos sfaleritas.



1.3 pav. ZnO kristalo struktūros. (a) – kubinės singonijos sfaleritas, (b) – heksagoninės singonijos viurcitas [48]

Aplinkos sąlygomis termodinamiškai stabili fazė yra viurcitas. Sfalerito kristalinė struktūra gaunama auginant ZnO kristalą ant kubinio substrato pagrindo. Vėliau ant šio pagrindo pradeda formuotis sfaleritas [48].

ZnO nanodalelių morfologiją galima valdyti keičiant sintezės metodą, proceso sąlygas, pirmtakus, elektrolito pH ir reagentų koncentracijas. ZnO nanodalelių formos yra įvairios, pavyzdžiui, prancūziškuoju ar amerikietiškuoju metodais gautos nanodalelės yra mazgelių, suapvalintos netaisyklingos arba adatos formos. Vis dėlto yra nemažai ir kitų morfologijų, jos visos yra gautos esant specifinėms sąlygoms. Galimos kitos ZnO nanodalelių formos: vielos (angl. *nanowires*), plokštelės (angl. *nanoplates*), lakštai (angl. *nanosheets*), netaisyklingos formos dalelės (angl. *irregularly-shaped particles*), šešiakampės prizmės (angl. *hexagonal prisms*), korio formos (angl. *nanocombs*), tripodai (angl. *nanotripods*), tetrapodai (angl. *tetrapods*), vamzdeliai (angl. *nanorod*), adatos (angl. *nanoneedles*), gėlės (angl. *nanoflower*) ir kt. [13].

ZnO žemės plutoje randamas mineralas cinkitas, tačiau didžioji dalis komerciškai naudojamo šio oksido yra sintetinama įvairiais metodais. Dėl savo optinių ir elektroninių savybių ZnO yra naudojamas optoelektronikos srityje [26], matomos ir UV spinduliuotės spektruose, taip pat naudojamas etanolio dujų jutikliuose, fotokatalizatoriuose, varistoriuose, elektronikoje, paviršiaus akustinių bangų įrenginiuose, pjezoelektriniuose keitikliuose, cheminiuose jutikliuose, saulės elementuose [9, 49–50].

Kadangi ZnO yra netoksiškas ir nedirginantis žmogaus odos, todėl yra naudojamas kaip priedas tekstilės ir paviršių, kurie liečiasi su oda, gaminiuose. ZnO sugeria UV spinduliuotę, todėl naudojamas apsaugos nuo saulės spinduliuotės priemonėse. Nustatyta, kad ZnO gali sukelti reaktyvių deguonies dalelių susidarymą, kas lemia antibakterines ir priešvėžines savybes. Būtent dėl šių savybių ZnO nanodalelės yra naudojamos farmacijoje ir kosmetikoje [15, 51].

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudotos medžiagos

Tyrime buvo naudotos analitiškai grynos medžiagos, kurios pateiktos 2.1 lentelėje. Naudojant azoto rūgštį ir natrio hidroksidą buvo ruošiami 0,1 mol/l azoto rūgštis ir 0,1 mol/l natrio hidroksido tirpalai. ZnO dangų nusodinimui buvo naudotos alavo oksidu legiruoto stiklo plokštelės (TEC-15), jų savybės nurodytos 2.2 lentelėje. 0,1 mol/l azoto rūgštis ir 0,1 mol/l natrio hidroksido tirpalai buvo naudojami TEC-15 stiklo plokštelių plovimui.

2.1 lentelė. Tyrimuose naudotos medžiagos

Cheminė medžiaga	Cheminės medžiagos formulė	Kilmės šalis
Acetonas, 99,8 % analitiškai grynas	CH ₃ COCH ₃	Eurochemicals, Lietuva
Azoto rūgštis, 65 %	HNO ₃	Penta, Čekija
Cinko acetato dihidratas, 99,5 %	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Reachem, Slovakija
Etanolis (žemės ūkio paskirties), 96 %	CH ₃ CH ₂ OH	Stumbras, Lietuva
Etilacetatas, 99,8 % analitiškai grynas	CH ₃ COOC ₂ H ₅	Eurochemicals, Lietuva
Kalio dihidrofosfatas, 99,5 %	KH ₂ PO ₄	Eurochemicals, Lietuva
Kalio hidrofosfatas, 99 %	K ₂ HPO ₄	Eurochemicals, Lietuva
Metanolis, ≥ 99%	CH ₃ OH	Eurochemicals, Lietuva
Natrio hidroksidas, 99%	NaOH	Eurochemicals, Lietuva
2-propanolis, 99 % analitiškai grynas	(CH ₃) ₂ CHOH	Eurochemicals, Lietuva

2.2 lentelė. TEC-15 plokštelių savybės

Savybės	
Fluoru legiruoto alavo oksido dangos sluoksnio storis	< 200 nm
Plokštelės storis	2,2 mm
Paviršinė varža	≈13 Ω/cm ²
Regimosios spinduliuotės pralaidumas	82–84,5 %

2.2. Tyrimų metodikos

2.2.1. Tiriamųjų medžiagų sintezė

Cinko oksido sintezei buvo naudotas cinko acetatas, kurio grynumas buvo 99,5 %. 1,5 g Zn(CH₃COO)₂·2H₂O buvo pasverta ir įdėta į aliuminio oksido (keraminius) tiglius. Tigliai buvo uždengti aliuminio folija, joje buvo padarytos skylutės dujoms išeiti. Tigliai buvo dedami į krosnį SNOL 8,2/1100 (Umega, Lietuva) ir kaitinami skirtingose (400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C) temperatūrose 1 val. keliant temperatūrą 10 °C/min. greičiu. Gauti baltai pilkos spalvos ZnO milteliai.

2.2.2. Tirpiklio parinkimas

Tyrimo metu buvo parinktas tirpiklis pagal ZnO nusėdimo laiką suspensijoje. Jo metu nustatyta, kokio tirpiklio ir ZnO bandinių suspensija bėgant laikui yra stabiliausia. Suspensijai sudaryti buvo

įpilta 20 ml atitinkamo tirpiklio (metanolio, etanolio, 2-propanolio, etilacetato), pasverti 0,2 g (10 mg/ml) nuo 400 °C iki 600 °C temperatūroje susintetinti ZnO bandiniai suberti į atitinkamus tirpiklius (darbe pateikiamos nuotraukos 400 °C temperatūroje susintetinto ZnO). Suformuota suspensija buvo rankiniu būdu supurtyta ir palikta 15 min. ultragarso vonelėje. Suspensijos išimtos iš ultragarso vonelės buvo paliktos nusistovėti nuo 5 min. iki 30 min., atitinkamai stebint kas 5 min.

2.2.3. TEC-15 stiklo plokštelių paruošimas

TEC-15 stiklo plokštelių paruošimo etapai:

- 1) plokštelės 10 min. laikomos 1 mol/l NaOH tirpale;
- 2) naudojant pincetą, plokštelės ištraukiamos iš 1 mol/l NaOH tirpalo, kruopščiai nuplaunamos tekančiu vandentiekio vandeniu ir distiliuotu vandeniu;
- 3) nuplautos plokštelės 5 min. laikomos praskiestojoje azoto rūgštyje;
- 4) naudojant pincetą, plokštelės ištraukiamos iš praskiestosios azoto rūgšties, kruopščiai nuplaunamos distiliuotu vandeniu;
- 5) plokštelės įmerkiamos į acetoną, stiklinėlė su acetonu ir plokštelėmis 10 min. dedama į ultragarso vonelę *Elmasonic S 15 H (Elma Schmidbauer, Vokietija)*.
- 6) naudojant pincetą, plokštelės ištraukiamos iš acetono, nuplaunamos distiliuotu vandeniu ir paliekamos išdžiūti.

2.2.4. ZnO dangų sintezė

Dangų sintezei buvo naudotas ZnO, kuris buvo susintetintas 400–600 °C temperatūrų intervale.

Suspensijos paruošimas: 1,5 g ZnO buvo suspenduota 150 ml metanolyje (ZnO kiekis 10 mg/ml), mišinį patalpinant į ultragarso vonelę *Elmasonic S 15 H (Elma Schmidbauer, Vokietija)* 30 min.

Dangos ant TEC-15 stiklo plokštelių buvo suformuotos naudojant nuolatinį trijų kanalų, 375 W, kelių režimų DC maitinimo šaltinį *MX180TP (AIM-TTI, Jungtinė Karalystė)*. Įtampa buvo keičiama nuo 15 V iki 30 V, žingsnis 5 V, o nusodinimo laikas – 5–30 min., žingsnis 5 min. ZnO dangos susiformavo prie neigiamojo elektrodo (anodo).

2.2.5. Rentgeno spinduliuotės difrakcinė analizė

Atliekant rentgeno spinduliuotės difrakcinę analizę (RSDA) buvo naudojamas rentgeno spinduliuotės difraktometras *Bruker D8 Advance (Bruker, Vokietija)*. Šios analizės metu nustatyti parametrai pateikti 2.3 lentelėje.

2.3 lentelė. RSDA analizės parametrai

Parametrai	
Spinduliuotė	Cu K _α
Filtras	Ni
Detektoriaus judėjimo žingsnis	0,02 °
Intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje	0,5 s
Įtampa U _a	40 kV
Srovės stipris I	40 mA

Junginiai buvo identifikuoti naudojantis *Bruker Diffrac.EVA V3.0* (*Bruker*, Vokietija) program pagal analizės metu užrašytas rentgenogramas bei naudojantis *PDF-2* (*International Centre for Diffraction Data*, JAV) duomenų base.

ZnO kristalitų dydis buvo įvertintas taikant Šererio lygtį (2.1) [52]:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

čia λ – Cu K_{α} spinduliuotės bangos ilgis ($1,54056 \cdot 10^{-10}$ m); θ – difrakcijos kampas, laipsniai; B_{hkl} – ZnO būdingosios smailės plotis radianais esant pusei smailės aukščio; k – konstanta (0,94).

2.2.6. Skenuojanti elektroninė mikroskopija ir rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopija

Atliekant skenuojamąją elektroninę mikroskopiją (SEM) buvo naudotas elektroninis mikroskopas *Quanta 200 FEG* (*FEI Company*, Olandija). Šios analizės metu naudoti parametrai pateikti 2.4 lentelėje.

2.4 lentelė. Parametrai naudoti SEM analizės metu

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

Naudojantis skenuojančiu elektroniniu mikroskopu buvo atlikta rentgeno energijos dispersijos spektroskopinė analizė (EDS). Rentgeno spinduliuotės dispersijos spektrometras *XFlash 4030* (*Bruker*, Vokietija) buvo įmontuotas į jį.

2.2.7. Optinė mikroskopija

Naudojantis *SteREO Discovery.V12* (*Zeiss*, Vokietija) mikroskopu buvo atliktos ZnO bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos, kurių dėka buvo nustatyta prie 400–600 °C temperatūros susintetintų ZnO bandinių spalvos pokytis. Pagrindinis objektyvas – *PlanApoS 1,5x*.

2.2.8. Dalelių dydis, jų pasiskirstymas ir savitojo paviršiaus ploto nustatymas

Naudojant lazerinį granuliometrą *CILAS 1090 LD* (*CILAS*, Prancūzija) buvo nustatytas ZnO, susintetinto skirtingose temperatūrose, dalelių dydis ir granuliometrija. Analizei nustatyti parametrai pateikti 2.5 lentelėje. Savitojo paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas pagal nustatytą granuliometrinę sudėtį.

2.5 lentelė. Parametrai, kurie buvo naudoti dalelių dydžio, jų pasiskirstymo nustatymo metu

Parametrai	
Intervalas	0,1–500 μm
Dispersinė fazė	suspaustas oras (2500 mbar)
Kietų dalelių pasiskirstymas oro sraute	10–15 %
Matavimo trukmė	15 s

2.2.9. Vienalaikė terminė analizė

Naudojantis terminiu analizatoriumi *Lineis STA PT1000 (Linseis Messgeraete, Vokietija)* su S tipo termopora buvo atlikta vienalaikė terminė analizė (VTA). VTA parametrai nurodyti 2.6 lentelėje.

2.6 lentelė. VTA prametrai (DSK-TGA)

Parametrai	
Temperatūros kėlimo greitis	15 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Temperatūros intervalas	30–800 $^{\circ}\text{C}$
Etalonas	tuščias Pt tiglis
Atmosfera krosnyje	oras

2.2.10. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Naudojantis analizatoriumi *Netzsch DSC 214 Polyma (Netzsch, Vokietija)* buvo atlikta diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). DSK parametrai nurodyti 2.7 lentelėje.

2.7 lentelė. DSK parametrai

Parametrai	
Temperatūros kėlimo greitis	5 $^{\circ}\text{C}/\text{min.}$
Temperatūros intervalas	15–330 $^{\circ}\text{C}$
Etalonas	tuščias Al tiglis
Atmosfera krosnyje	oras

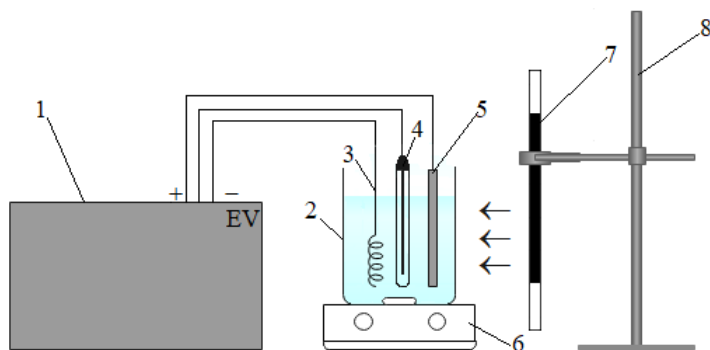
2.2.11. Furjė transformacijos infraraudonosios spinduliuotės spektroskopija

Naudojantis Furjė transformacijos infraraudonosios (FT-IR) spinduliuotės spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System (Perkin Elmer, JAV)* buvo užrašyti FT-IR spektrai. Pirmiausia analizei buvo paruošta tabletė, kuri buvo supresuota vakuuminėje presformoje (1 mg ZnO sumaišytas su 200 mg KBr). Analizė atlikta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone (4000–400 cm^{-1}).

2.2.12. Elektrocheminiai matavimai

Naudojant potenciostatą / galvanostatą *BioLogic SP-150 (BioLogic Science Instruments Prancūzija)*, buvo atlikti tiesinio skleidimo voltamperometrijos (TSV) bei chronoamperometrijos matavimai. Elektrocheminiams matavimams atlikti buvo naudojama aparatūra, kurios schema pateikta 2.1 paveiksle. Į fotoelektrocheminę kvarcinę celę, kuri buvo užpildyta elektrolitu – 0,1 mol/l buferiniu tirpalu, kurio pH buvo 7 (61,5 ml 1 mol/l K_2HPO_4 sumaišytas su 38,5 ml 1 mol/l KH_2PO_4), buvo įmerkta trijų elektrodų sistema. Šią sistemą sudarė lyginamasis elektrodas – $\text{Ag,AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$,

darbinis elektrodas – ZnO dangos, nusodintos ant TEC-15 stiklo plokštelių, pagalbinis elektrodas – Pt viela, šio elektrodo geometrinis paviršiaus plotas buvo apie 15 cm². Taip pat buvo naudota UV lempa *General Electric F8W/BLB*, kuri buvo skirta sukurti UV spinduliuotės šaltinį, reikalingą TSV matavimams atlikti. UV lempa buvo įtvirtinta stovė taip, kad tarp lempos ir darbinio elektrodo paviršiaus būtų 2 cm atstumas. Maksimalus bangos ilgis (λ_{\max}) buvo 366 nm, vidutinis spinduliuotės stipris (P) buvo 1,8 mW·cm⁻². Siekiant eksperimentinių duomenų užrašymo ir apdorojimo buvo naudota *EC-Lab® V10.39* programinė įranga.



2.1 pav. Aparatūros naudotos elektrocheminiams tyrimams schema: 1 – potenciostatas / galvonostatas, 2 – fotoelektrocheminė kvarcinė celė, 3 – pagalbinis elektrodas, 4 – lyginamasis elektrodas, 5 – darbinis elektrodas, 6 – elektromagnetinė maišyklė, 7 – UV lempa, 8 – stovas.

- Fotoelektrodo fotoelektrocheminio efektyvumo apskaičiavimas. ZnO dangų fotoelektrodo fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. *incident photon to current efficiency*, IPCE) buvo apskaičiuotas taikant lygtį (2.2) [53]:

$$IPCE(\%) = 100 \cdot \frac{1240 \cdot j_{ph}}{\lambda \cdot P}; \quad (2.2)$$

čia j_{ph} – fotosrovės tankis, mA·cm⁻²; λ – krintančios spinduliuotės bangos ilgis, nm; P – krintančios spinduliuotės stipris (mW·cm⁻²).

- Susintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumo apskaičiavimas. Foto-atsako efektyvumui apibūdinti buvo taikomi fotonų ir srovės efektyvumo (angl. *applied bias photon to current efficiency*, ABPE) skaičiavimai, taikant lygtį (2.3) [54]:

$$ABPE(\%) = \left(\frac{|j_{ph}| \times |1,23 |V_{appl}|}{I_0} \right) \times 100; \quad (2.3)$$

čia j_{ph} – fotosrovės tankis, mA·cm⁻²; I_0 – krintančios spinduliuotės stipris, mW·cm⁻²; V_{appl} – potencialas, V, kuris apskaičiuojamas taikant (2.4) lygtį.

$$V_{appl} = V_{mea} - V_{oc}. \quad (2.4)$$


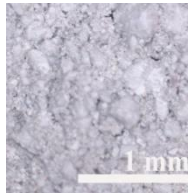
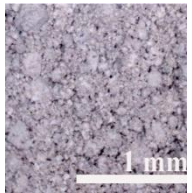
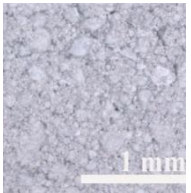
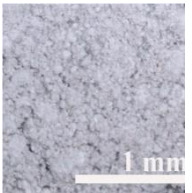
čia V_{mea} – darbinio elektrodo potencialas apšvietus UV spinduliuote matuojant fotosrovę, V; V_{oc} – darbinio elektrodo potencialas, esant atvirai grandinei, V.

2.3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

2.3.1. Pradinių medžiagų sintezė. Terminės sintezės temperatūros įtaka susintetinto ZnO struktūrai ir morfologijai

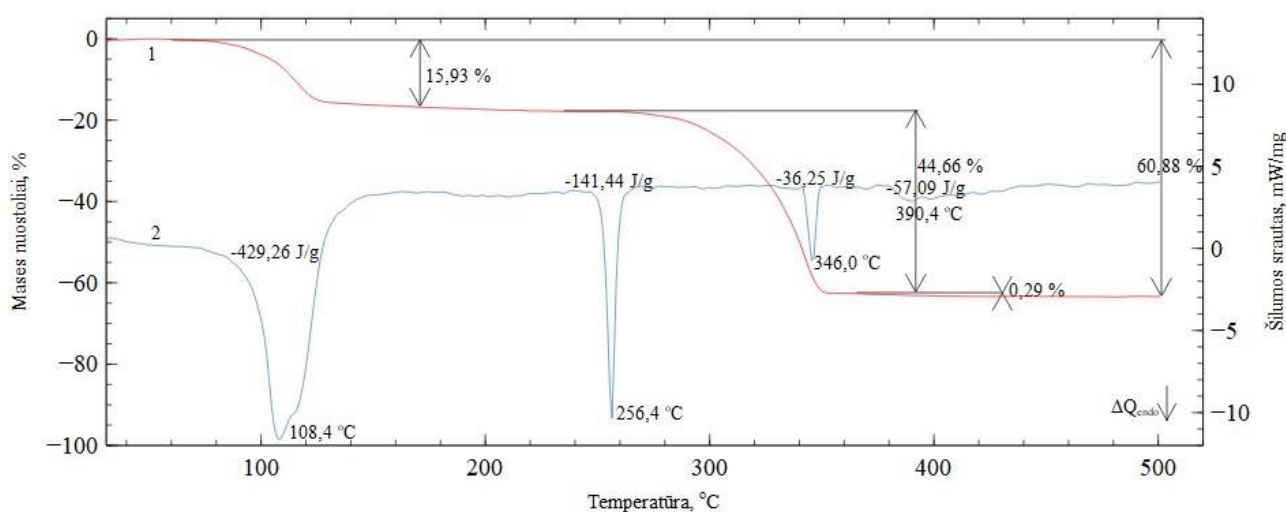
Pradžioje buvo vykdoma cinko acetato dihidrato terminė sintezė 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600 °C temperatūrose siekiant susintetinti ZnO. Gautų ZnO bandinių trumpiniai ir optinės mikroskopijos nuotraukos pateikti 2.8 lentelėje.

2.8 lentelė. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose bandinių pavadinimų trumpiniai ir optinės mikroskopijos nuotraukos, kai didinimas x15000

ZnO bandinio pavadinimas	Z400	Z450	Z500	Z550	Z600
ZnO bandinių sintezės temperatūra, °C	400	450	500	550	600
ZnO bandinių optinės mikroskopijos nuotraukos					

Remiantis optinės mikroskopijos nuotraukomis, galima pastebėti, kad ZnO miltelių spalva kito, kintant sintezės temperatūrai. Z400 ir Z450 miltelių spalva buvo balkšva, o pasiekus sintezės 500 °C temperatūrą milteliai papilkėjo. Keliant temperatūrą iki 550–600 °C miltelių spalva išliko panaši – pilkšvai balta.

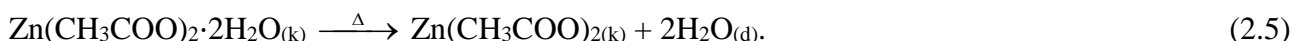
Siekiant įvertinti terminės sintezės temperatūros įtaką produkto terminiam stabilumui (ZnO) ir jo morfologijai pirmiausia buvo atlikta termogravimetrinė (TGA) ir difrakcinė skenuojamoji kalorimetrinė (DSK) analizė, kuri parodė pradinės žaliavos / prekursoriaus – cinko acetato dihidratui būdingų terminių virsmų prigimtį. Rezultatai pateikti 2.2 paveiksle.



2.2 pav. Cinko acetato dihidrato VTA analizės kreivė: 1 – TGA, 2 – DSK

VTA analizės DSK kreivėje stebimi keturi endoterminiai efektai.

Pirmas endoterminis efektas (95–130 °C temperatūros intervale), yra būdingas cinko acetato dehidratacijai, kurio šiluma yra lygi –429,26 J/g, [55]:

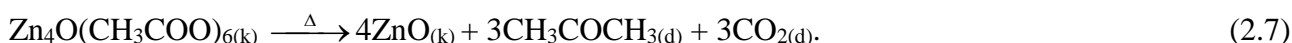


Remiantis TGA gautais duomenimis apskaičiuota, kad šiame intervale masės nuostoliai sudaro 15,93 %. Pagal literatūroje pateikiamą cinko acetato skilimo lygtį (2.5 lygtis), buvo apskaičiuotas cinko acetato kiekis, kuris tiriamajame bandinyje yra 96,91 %.

Antrasis endoterminis efektas, kurio šiluma –141,44 J/g, stebimas 252,6–259,4 °C temperatūros intervale, kuriame vyksta bevandenio cinko acetato skilimas, kurio reakcijos lygtis pateikta žemiau [55–56]:



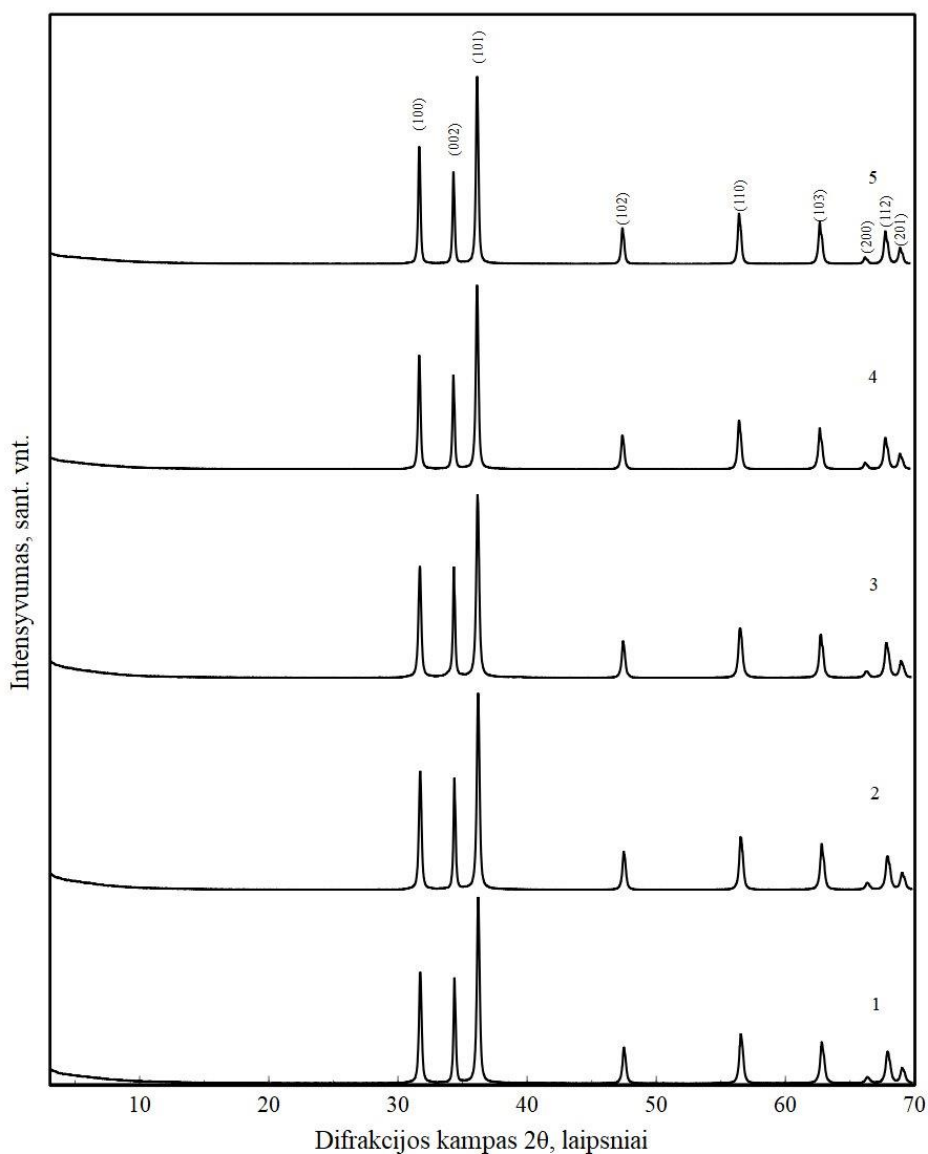
Tuo tarpu trečiasis endoterminis efektas, kurio šiluma –36,25 J/g, stebimas 342,1–348,6 °C temperatūros intervale, siejamas su ZnO ir 2-propanono (acetono) susidarymu [55]:



Remiantis TG analizės gautais duomenimis apskaičiuota, kad 240–350 °C temperatūros intervale masės nuostoliai sudaro 44,66 %.

Stebimas nedidelis ketvirtasis endoterminis efektas, kurio šiluma –57,09 J/g, stebimas 381,2–399,9 °C temperatūros intervale, yra susijęs su organinių junginių oksidacija [55].

Norint įvertinti temperatūros įtaka gautų bandinių struktūriniais pokyčiams, buvo atlikta RSDA. Šios analizės rezultatai pateikti 2.3 paveiksle.



2.3 pav. ZnO RSDA kreivės, kai ZnO buvo susintetintas temperatūrose °C: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 550, 5 – 600

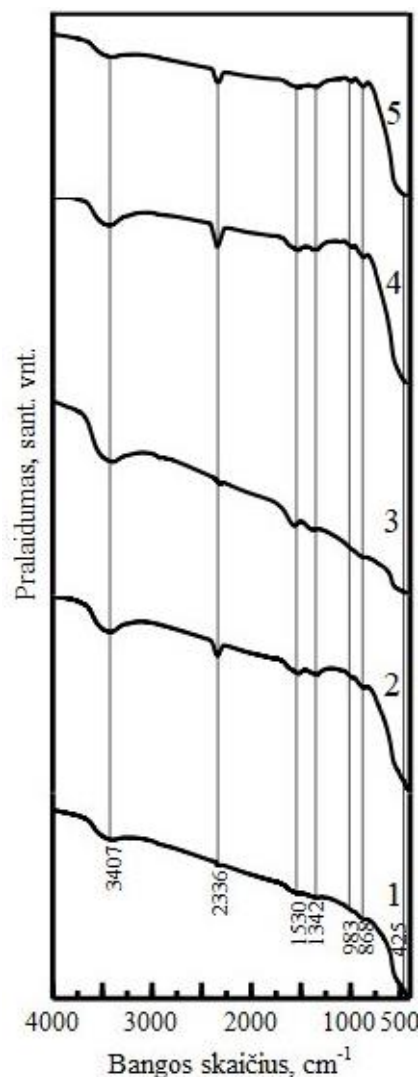
Visų ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, RSDA kreivėse stebimos difrakcinės smailės yra būdingos vienai kristaliniai ZnO atmainai – viurcitui (PDF Nr. 36-1451). Minėtas junginys susidaro žemiausioje degimo temperatūroje (po terminio apdorojimo 400 °C). Norint įvertinti ir palyginti struktūros pokyčius degimo metu, buvo stebimas trijų intensyviausių smailių, kurių tarplokštuminiai atstumai yra šie ($d = 2,814 \text{ \AA}$; $2,603 \text{ \AA}$; $2,476 \text{ \AA}$) intensyvumo pokyčio priklausomybė nuo degimo temperatūros. Gauti analizės rezultatai, parodė, kad keliant izoterminio išlaikymo temperatūrą, ZnO smailių intensyvumas didėja. Naudojant Šererio lygtį (2.1) buvo apskaičiuotas ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, kristalinių dydis. Rezultatai pateikti 2.9 lentelėje.

2.9 lentelė. ZnO miltelių, susintetintų skirtingose temperatūrose, apskaičiuotas kristalitų dydis

ZnO miltelių bandinio pavadinimas	Tarpplotkštumini atstumas d, Å	Intensyvumas, sant. vnt.	Difrakcijos kampas 2θ, °	ZnO kristalitų dydis, nm
Z400	2,81	174,27	31,72	60,5
	2,60	165,76	34,37	85,3
	2,47	290,65	36,20	58,0
Z450	2,81	157,27	31,76	61,7
	2,60	160,03	34,41	89,2
	2,48	280,05	36,24	58,5
Z500	2,81	162,16	31,73	55,4
	2,60	148,10	34,38	73,3
	2,48	265,31	36,21	54,0
Z550	2,81	191,69	31,73	74,1
	2,60	154,92	34,38	90,3
	2,48	315,53	36,21	67,6
Z600	2,81	202,45	31,73	79,0
	2,60	158,98	34,38	86,8
	2,48	326,07	36,21	73,0

Keliant sintezės temperatūrą nuo 400 °C iki 450 °C stebimas kristalitų dydžio didėjimas. Temperatūrai keičiantis nuo 450 °C iki 500 °C kristalitų dydis sumažėja, tai galima sieti su dalelių formos bei dydžio pokyčiu, kuriuos patvirtino SEM / EDS (žr. 2.6 pav.) ir granulimetrinės analizės rezultatai (žr. 2.5 pav.). Šioje temperatūroje gautų ZnO bandinių kristalitų dydis buvo mažiausias (55,4 nm, 73,3 nm, 54,0 nm). Temperatūrą keliant nuo 500 °C iki 600 °C kristalitų dydis laipsniškai didėja. Didžiausi kristalitai gauti esant 600 °C temperatūrai (79,0 nm, 86,8 nm, 73,0 nm).

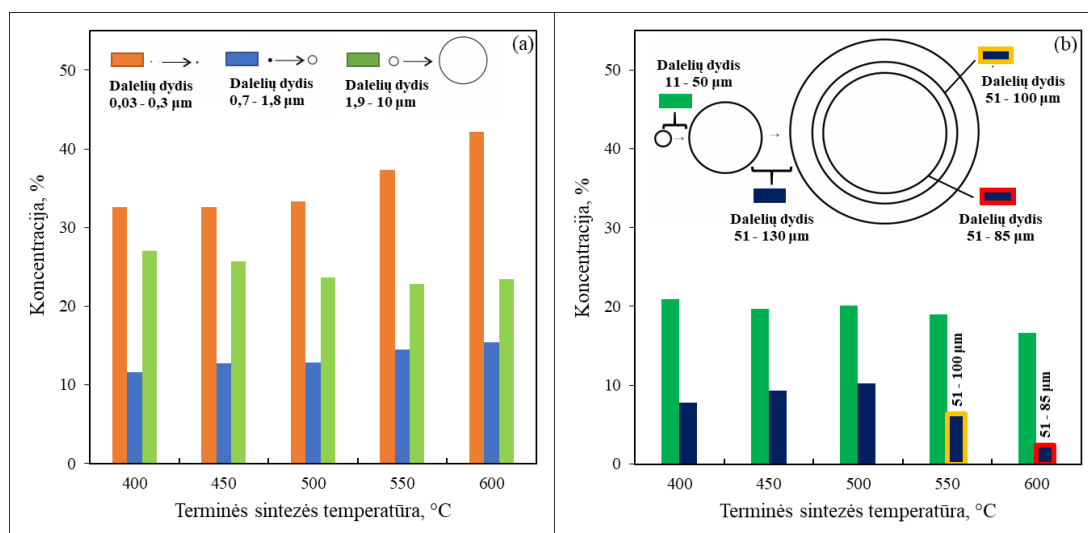
ZnO bandinių, gautų skirtingose temperatūrose, struktūros įvertinimui buvo atlikta ir FT-IR spektroskopija. Skirtingose temperatūrose susintetintų ZnO miltelių FT-IR spektrai pateikti 2.4 paveiksle.



2.4 pav. ZnO FT-IR analizės spektrai, kai ZnO buvo susintetintas, °C: 1 – 400, 2 – 450, 3 – 500, 4 – 550, 5 – 600 temperatūrose

ZnO miltelių FT-IR spektruose ties 3407 cm^{-1} maksimumu stebimos smailės, kurias galima sieti su hidroksigrupių sukeliama valentiniais virpesiais [57]. Smailės, kurių maksimumai stebimi ties 2336 cm^{-1} , gali būti priskiriamos CO_2 virpesiams [58]. COO^- grupės asimetriniams virpesiams galima priskirti maksimumus, esančius ties 1530 cm^{-1} . Smailės ties 1342 cm^{-1} galima priskirti CH_3 grupės buvimui [55]. Maksimumai esantys ties 983 cm^{-1} ir 868 cm^{-1} ryškiausiai matomi ZnO gauto 550 °C ir 600 °C . Jie gali būti siejami su Zn-OH ir C=O ryšio virpesiais [59]. Zn-O ryšio virpesiams būdingi smailės maksimumai esantys ties 425 cm^{-1} [55, 59]. Galima pastebėti, kad ZnO absorbcijos juostos intensyvumas didėja kylant sintezės temperatūrai, tokiu būdu pašalinant organines priemaišas iš bandinių. Remiantis VTA duomenimis yra žinoma, kad termiškai skylant cinko acetatui susidaro cinko oksidas, acto rūgštis, anglies dioksidas ir acetonas [56].

Lazeriniu granuliometru *CILAS 1090 LD* (*CILAS*, Prancūzija) buvo nustatyta ZnO bandinių granuliometrinė sudėtis ir apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas. Gauti rezultatai pateikti 2.5 paveiksle.



2.5 pav. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, dalelių dydžio koncentracija: (a) – 0,03–10 μm, (b) – 11–130 μm

Remiantis gautais duomenimis 2.5 paveiksle, galima teigti, kad sintezės temperatūros didinimas turi įtakos susidarančių dalelių dydžiui. Didinant ZnO sintezės temperatūrą, dalelių, kurių skersmens dydis 0,03–0,3 μm ir 0,7–1,8 μm, koncentracija didėjo, tačiau dalelių, kurių skersmens dydis 1,9–10 μm, koncentracija mažėjo (žr. 2.5 pav. a).

Sintezės temperatūros didinimas lėmė didžiausių dalelių koncentracijos padidėjimą 7,8–10,19 % sintezės temperatūrai esant 400–500 °C tuo tarpu aukštesnėje temperatūroje 550 °C dalelių koncentracija sumažėjo iki 6,37 % (51–100 μm), o 600 °C sumažėjo net iki 2,4 % (51–85 μm) (žr. 2.5 pav. b). Nustačius granulimetrinę sudėtį ir apskaičiavus savitąjį paviršiaus plotą, nustatyta, kad didėjant ZnO terminės sintezės temperatūrai, savitasis paviršiaus plotas didėjo. Z400 bandinio savitasis paviršiaus plotas buvo 13006,91 cm²/g, Z450 – 13078,13 cm²/g, Z500 – 13330,98 cm²/g, Z550 – 15046,32 cm²/g, o Z600 – 17022,13 cm²/g.

Norint įvertinti bei nustatyti paviršiaus morfologiją buvo atlikta skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM), o pasitelkiant į SEM integruotą rentgeno spinduliuotės energijos dispersijos spektroskopą (EDS) buvo įvertinta paviršiaus elementinė sudėtis. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, SEM nuotraukos ir EDS žemėlapiai pateikti 2.6 paveiksle. Nuotraukose stebimos (Z400 ir Z450) pavienės cilindro formos dalelės (žr. 2.6 pav. a ir c). Iš gautų nuotraukų apskaičiuotas preliminarus Z400 dalelių dydis – 0,578 μm, o Z450 – 0,493 μm. Matoma, kad Z500 bandinyje vyksta morfologijos pokyčiai – iš pavienių cilindrių formuojasi cilindriųjų dalelių aglomeratai, taip pat vis dar stebimos ir pavienės cilindro formos dalelės (žr. 2.6 pav. e). Preliminarus cilindriųjų dalelių aglomeratų dydis – 0,471 μm. Tuo tarpu Z550 ir Z600 bandinius sudaro tik cilindriųjų dalelių aglomeratai, o pavienės pavienės cilindro formos dalelės nebesudaro (žr. 2.6 pav. g ir i). Apskaičiuotas preliminarus Z550 cilindriųjų dalelių aglomeratų dydis – 0,343 μm, o Z600 – 0,295 μm.

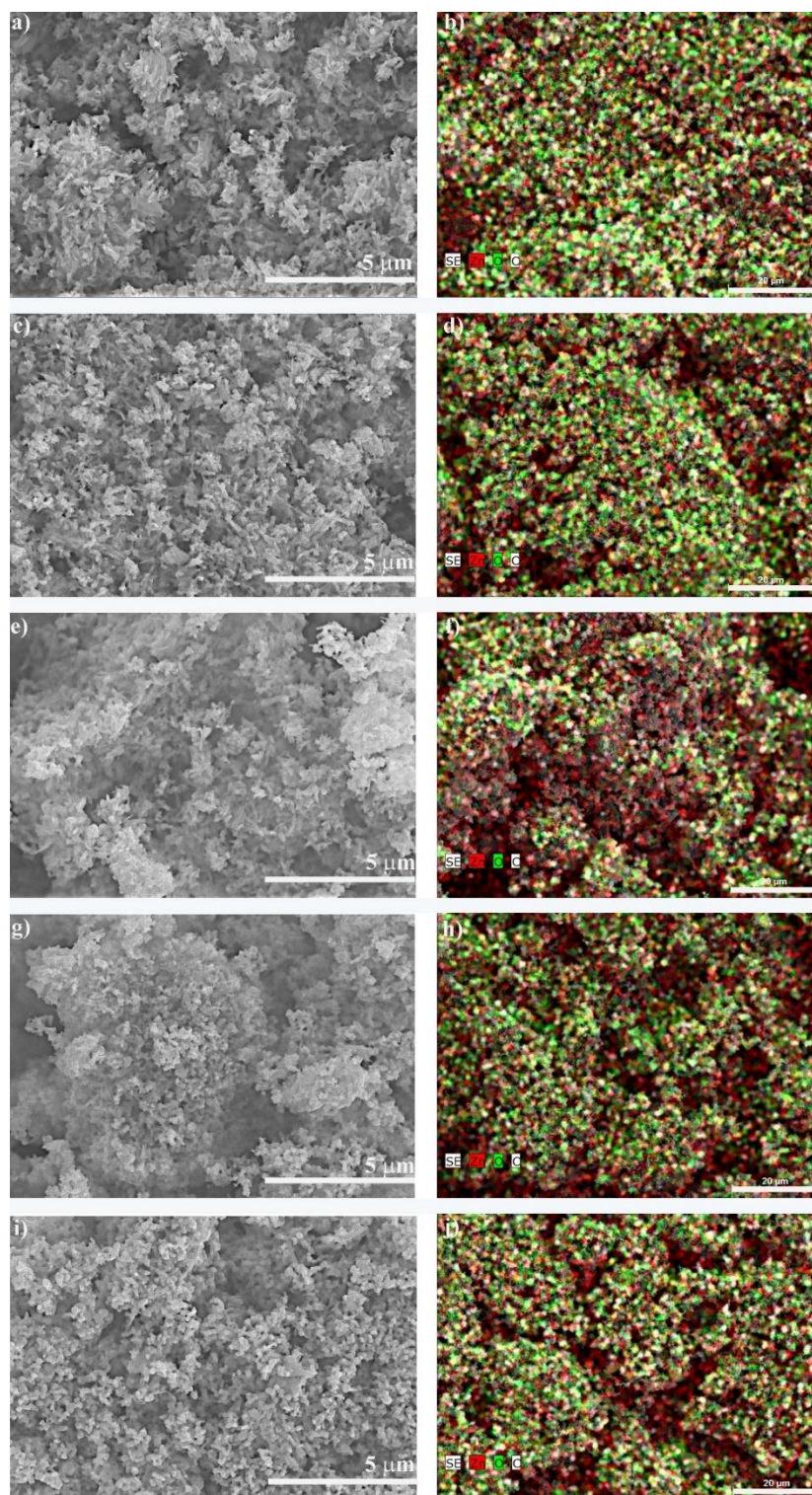
EDS analizė pavirtina RSDA ir FTIR analizių metu gautus rezultatus, jog ištirtuose bandiniuose yra cinko ir deguonies. Remiantis EDS žemėlapių duomenis, galima teigti, kad visuose bandiniuose, nepaisant jų sintezės temperatūros, cinkas yra susitelkęs vidiniuose sluoksniuose (raudona spalva), o paviršiniame sluoksnyje aplink cinką yra išsidėstęs deguonis (žalia spalva). Taip pat nustatyta, kad

Z500 bandiniuose pagausėja cinko paviršiniame sluoksnyje, kuris padidinus sintezės temperatūrą labiau linkęs išsidėstyti vidiniame sluoksnyje, tai galima paaiškinti tuo, kad 500 °C temperatūroje, kaip matoma iš SEM nuotraukų, prasideda dalelių morfologijos pokytis iš pavienių cilindrių formuojasi cilindrinę dalelių aglomeratai. Susidaręs ZnO stebimas raudonai rudos spalvos, daugiausia jo paviršiuje stebima Z500 bandinyje.

2.10 lentelė. EDS procentinė ZnO bandinių sudėtis

ZnO bandinio pavadinimas	Elementas	Norm. atom. %
Z400	O	34,95
	Zn	65,05
Z450	O	36,55
	Zn	63,45
Z500	O	33,16
	Zn	66,84
Z550	O	27,44
	Zn	72,56
Z600	O	32,92
	Zn	67,08

Remiantis 2.10 lentelės duomenimis, galima teigti, kad didėjant sintezės temperatūrai, cinko kiekis norm. atom. % kinta nuo 65,05 % iki 72,56 %. Tuo tarpu deguonies kiekis mažėja, norm. atom. % nuo 34,95 % iki 24,44 %.



2.6 pav. ZnO bandinių, susintetintų skirtingose temperatūrose, SEM (didinimas x10000) (a, c, e, g, i) ir EDS žemėlapiai (b, d, f, h, j); a ir b – Z400, c ir d – Z450, e ir f – Z500, g ir h – Z550, i ir j – Z600

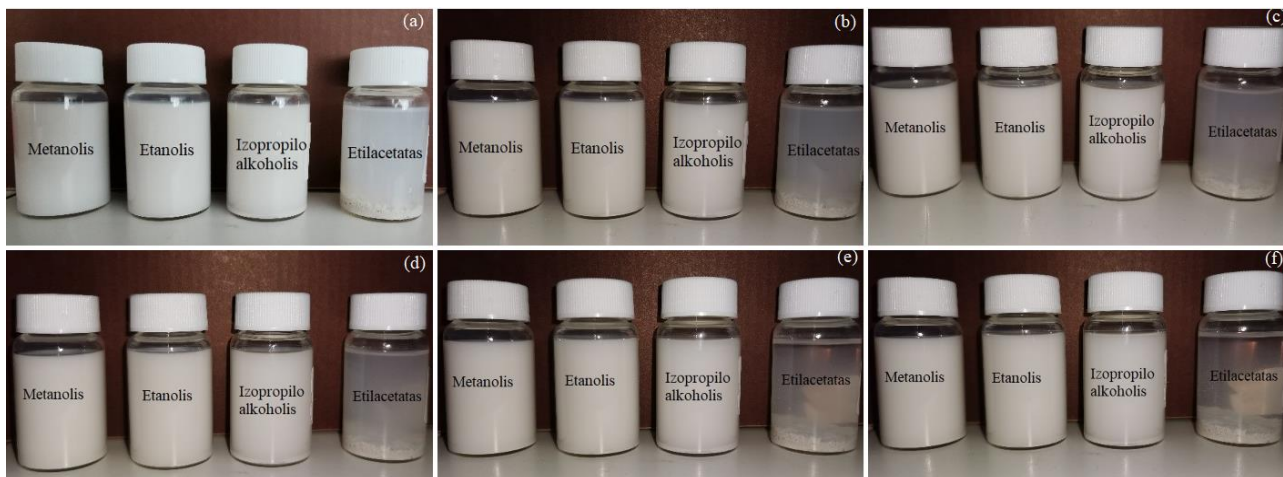
2.3.2. Elektroforezinis ZnO dangų nusodinimas

Buvo atliktas tirpiklių parinkimo tyrimas ir suspensijoje esančio ZnO nusėdimo laiko panaudojant keturis dažniausiai naudojamus tirpiklius, kurių klampis ir tankio vertės, kai temperatūra – 20 °C yra artimos:

- metanolis, klampa (η) – 0,59 mPa·s, tankis (δ) – 0,791 g/ml [60];

- etanolis, $\eta - 0,544-0,59$ mPa·s, $\delta - 0,789$ g/ml [61];
- 2-propanolis, $\eta - 0,56$ mPa·s, $\delta - 0,785$ g/ml [62];
- eticetetas, $\eta - 0,426$ mPa·s, $\delta - 0,902$ g/ml [63].

Tyrimo metu buvo nustatyta, kurio tirpiklio ir ZnO miltelių suspensija bėgant laikui yra stabiliausia. Pasirinkta stebėti kas 5 min. nuo 5 min. iki 30 min., kadangi 30 min. yra maksimali elektroforezės metodo nusodinimo trukmė, kai suspensija turi išlikti stabili. Rezultatai pateikti 2.7 paveiksle. Stebima, kad jau po 20 min. etanolyje, po 10 min. 2-propanolyje susidaro ZnO nuosėdos, o etilacetate po 5 min. jau matome dalinai nusėdusį ZnO. Taigi įvertinus gautus rezultatus, nustatyta, kad patvariausia suspensija yra metanolio ir ZnO, todėl toliau tyrimams buvo naudojama ji.



2.7 pav. Tirpiklių išvaizda tyrimo metu, tam tikru laiko momentu: a – po 5 min., b – po 10min., c – po 15min., d – po 20min., e – po 25 min., f – po 30min.

Preliminarūs tyrimai parodė, kad geresnėmis elektrocheminėmis savybėmis pasižymi ZnO, susintetinto terminės sintezės būdu esant 400–600°C temperatūrai, dangos, nusodintos elektroforezės metodu palaikant pastovią 25 V įtampą. Dėl šios priežasties detalesni tyrimai buvo vykdomi tik šioms plonasluoksnėms dangoms. Dangų pavadinimų trumpiniai pateikti 2.11 lentelėje.

2.11 lentelė. Atrinktų ZnO dangų pavadinimų trumpiniai

ZnO dangos pavadinimo trumpinys	ZnO sintetės temperatūra, °C	ZnO dangų sintezės trukmė, min.
ZD400-5	400	5
ZD400-10	400	10
ZD400-15	400	15
ZD400-20	400	20
ZD400-25	400	25
ZD400-30	400	30
ZD450-5	450	5
ZD450-10	450	10
ZD450-15	450	15
ZD450-20	450	20

2.11 lentelės tęsinys.

ZnO dangos pavadinimo trumpinys	ZnO sintetės temperatūra, °C	ZnO dangų sintezės trukmė, min.
ZD450-25	450	25
ZD450-30	450	30
ZD500-5	500	5
ZD500-10	500	10
ZD500-15	500	15
ZD500-20	500	20
ZD500-25	500	25
ZD500-30	500	30
ZD550-5	550	5
ZD550-10	550	10
ZD550-15	550	15
ZD550-20	550	20
ZD550-25	550	25
ZD550-30	550	30
ZD600-5	600	5
ZD600-10	600	10
ZD600-15	600	15
ZD600-20	600	20
ZD600-25	600	25
ZD600-30	600	30

ZnO dangos pasižymi fotokatalizinėmis savybėmis. Todėl taikant elektroforezės metodą dangos buvo suformuotos ant elektrai laidaus stiklo TEC-15 palaikant 25 V pastovią įtampą. Dangų nusodinimas buvo atliekamas keičiant nusodinimo laiką nuo 5 min. iki 30 min., žingsnis – 5 min. Siekiant pašalinti sintezės metu naudojamo organinio tirpiklio įtaką, kiekviena danga 1 val. buvo iškaitinta 400 °C temperatūroje. Tuomet buvo tiriamas dangų fotokatalizinis aktyvumas ir jos buvo poliarizuojamos veikiant UV spinduliuote ir tamsoje, 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH = 7) (žr. poskyryje 2.2.12 Elektrocheminiai matavimai). Šis buferinis tirpalas buvo pasirinktas dėl pastovaus pH = 7 palaikymo, stabilumo, nes yra artimas vandens bei žmogaus sistemos pH. Fosfatinis buferinis tirpalas gerai tirpsta vandenyje ir pasižymi dideliu buferiniu pajėgumu. Pasirinkti potencialo skleidimo režimai buvo palaikomi nuo –0,4 V iki +1,0 V, o skleidimo greitis – 10 mV/s.

Užrašytos Z400 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje pateiktos 2.8 paveiksle. Srovės vertės UV spinduliuotės poveikyje ir srovės vertės tamsoje skirtumas yra fotosrovė. ZnO dangų, kurios nusodintos iš susintetinto 400 °C temperatūroje ZnO, fotosrovės pateiktos 2.8 paveikslo a–f intarpuose. Iš gautų duomenų matyti, kad UV spinduliuotė padidina srovę anodinėje srityje, taip patvirtindama, kad ZnO oksidas yra elektroninis (n-tipo) puslaidininkis. Dangos paviršiuje susidariusių laisvų hidroksiradikalų (OH•) bei kitų oksidacijos produktų (pavyzdžiui, H₂O₂) susiformavimas yra siejamas su fotosrovės atsiradimu [64]. Kadangi fotosrovė bendrai apibūdina fotokatalizinį dangų aktyvumą, jos vertė yra vienas iš svarbiausių dydžių norint parinkti

tinkamą fotokatalizatorių. Fotosrovės dydžio vertės pokytį lemia katalizatoriaus buvimas, jo struktūra, dangos savitasis ir aktyvus paviršiaus plotas, medžiagos / dangos dalelių dydis, forma ir storis bei elektrinis laidumas. Siekiant įvertinti fotosrovės kitimo įtaką bei pobūdį yra vadovaujama sužadintų krūvininkų judėjimu sistemoje. Yra žinomas dvi pagrindinės elektronų pernašos fotoelektrocheminės oksidacijos procesuose stadijos [65].

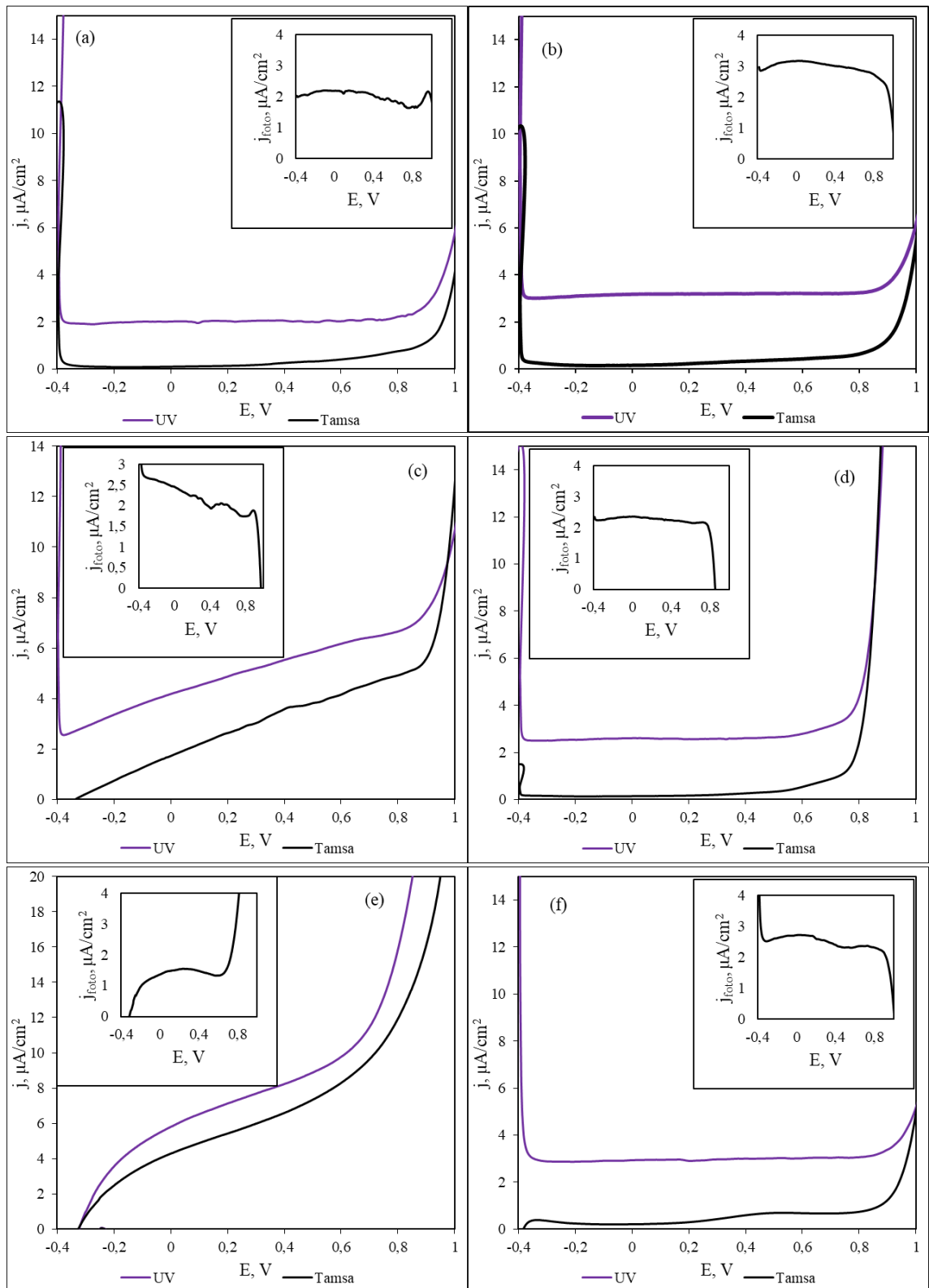
1. Elektronai, esantys cinko oksido puslaidininkio sluoksnyje, tekant srovei pradeda judėti link elektrai laidaus pagrindo (stiklo TEC-15), o skylės valentinėje juostoje juda priešinga kryptimi – neigiamo poliaus kryptimi. ZnO valentinėje ir laidumo juostose susidaro skylės ir elektrono pora.
2. Vyksta skylių reakcijos tarp skylės ir elektrono, reaguojant su paviršiuje adsorbuotomis molekulėmis ar junginiais sudarant OH• radikalus. Tuo tarpu OH• radikalas yra svarbus oksidatorius, kuris reaguodamas su organiniais teršalais juos skaido.

Pirmoji stadija palengvina fotogeneruotų elektronų pernašą plonasluoksnėse ZnO dangose, todėl elektronai greičiau pasiekia elektrai laidų paviršių ir išorinę grandinę. Fotosrovės ribinė vertė – kai fotogeneruotų skylių reakcijų ZnO paviršiuje greitis yra artimas elektronų pernašos greičiui. Kai yra pasiekama ribinė vertė, procesą limituoja adsorbuotų junginių dalelių ir skylių reakcijos paviršiuje. Mažų potencialų srityje fotosrovės didėja didėjant potencialui, nes elektronų judėjimas sluoksnyje apriboja fotokatalizinio proceso greitį.

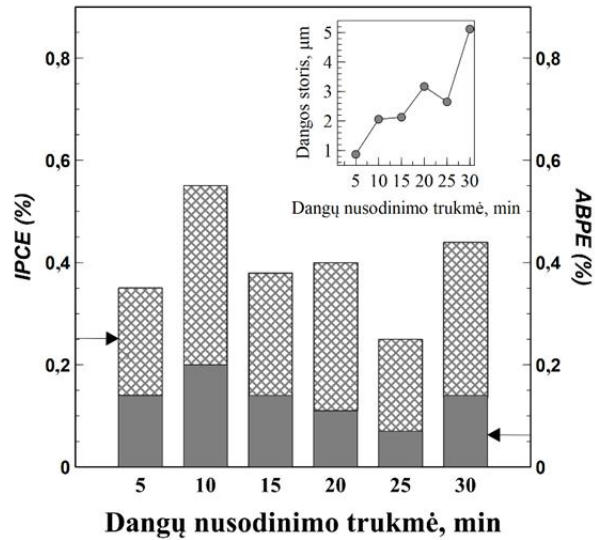
Fotosrovių, kurios gaunamos tamsoje ir veikiant UV spinduliuotei, padidėjimas didesnių negu +0,6 V potencialų srityje, siejamas su deguonies išsiskyrimu. Ši potencialų sritis dažniausiai pasižymi fotosrovės mažėjimu. O fotosrovės atsiradimas ir augimas neigiamesnių potencialų srityje iki teigiamesnio +0,6 V potencialo yra siejamas su krūvininkų difuzija arba migracija priklausomai nuo to ar danga suformuota iš aglomeruotų dalelių, ar yra vienalytė, tolygi.

Taigi siekiant įvertinti UV spinduliuotės poveikį susidariusiai fotosrovei buvo apskaičiuotas fotoelektrocheminis (IPCE, 2.2 lygtis) ir fotokonversijos efektyvumas (ABPE, 2.3 lygtis) (žr. 2.9 pav.) bei įvertinta šių faktorių priklausomybė nuo dangos storio. Apskaičiuotoji IPCE vertė apibūdina fotokatalizatoriaus fotonų, veikiančių fotoelektrocheminio elemento paviršių, konversijos į fotosrovę efektyvumą. Tuo tarpu ABPE vertė įvertina fotokonversijos efektyvumą, suteikdama informacijos apie fotoelektrocheminio vandens skaidymo į dujas produktyvumą.

2.9 paveikslo intarpe pateikta dangos storio priklausomybė nuo dangų nusodinimo laiko. Iš pateiktų duomenų matyti, kad didėjant nusodinimo laikui dangos storis didėja, tuo tarpu IPCE ir ABPE didžiausios vertės (IPCE 0,55% , ABPE 0,2 %) yra gautos esant 10 min. dangų nusodinimo trukmei ir optimaliam 2,06 μm storiui. Nors IPCE ir ABPE verčių skirtumai nėra dideli, tačiau verčių sumažėjimas gali būti siejamas su 1,2–2,5 karto storesnių dangų susidarymu. Todėl gali susiformuoti pakankamai netolygus, iš aglomeruotų dalelių sudarytas dangos paviršius, kuris gali limituoti elektronų pernašą fazių sąlyčio paviršiuje (2 stadija).

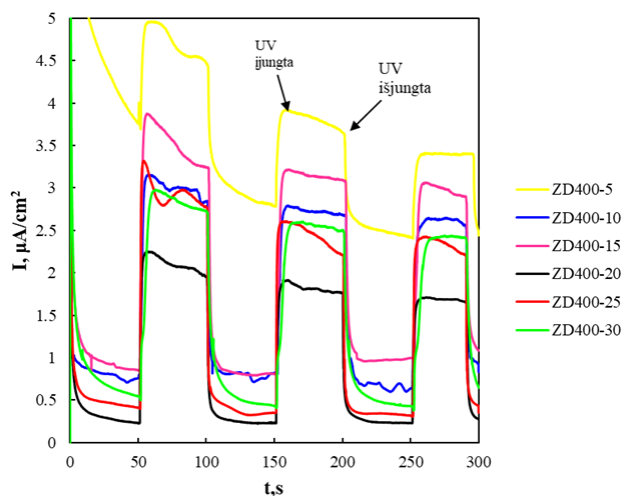


2.8 pav. ZD400 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD400-5, (b) – ZD400-10, (c) – ZD400-15, (d) – ZD400-20, (e) – ZD400-25, (f) – ZD400-30. Intarpai: ZD400 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$



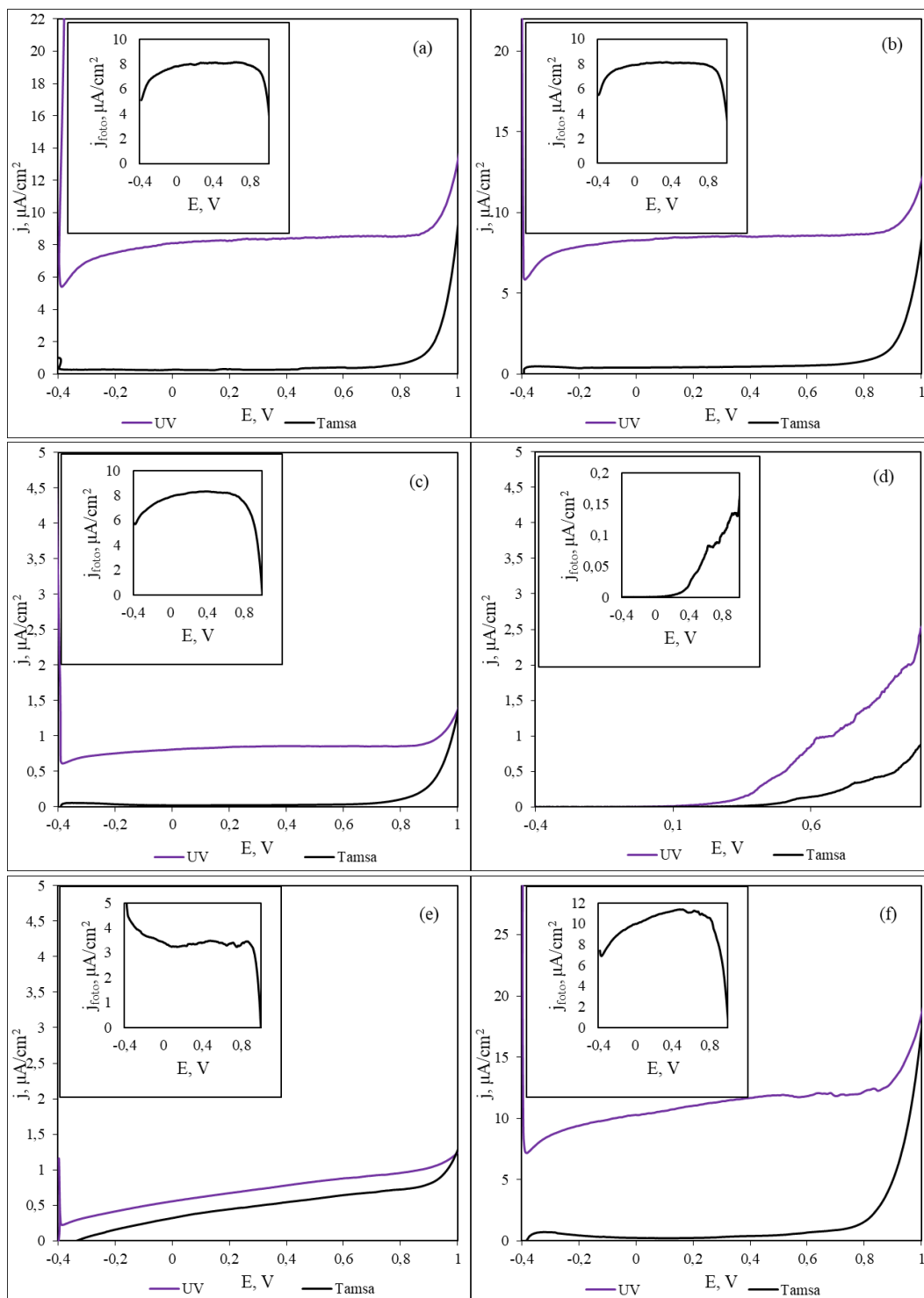
2.9 pav. ZD400 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD400 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės

Norint praktikoje taikyti fotoelektrocheminius procesus, būtina susintetinti tokius fotokatalizatorius, kurie būtų ne tik fotoaktyvūs, produktyvūs, bet ir stabilūs, t. y. jų voltamperometrinės charakteristikos išliktų pastovios ilgos eksploatacijos metu. 2.10 paveiksle pateikti eksperimentiniai duomenys apie ZD400 / stiklas elektrodų esant stacionariajam potencialui $E = +0,6$ V srovės stiprio verčių kitimą laike. Remiantis gautais duomenimis, galima teigti, kad ZnO dangos, nusodintos iš terminiu būdu susintetinto 400 °C temperatūroje ZnO, yra ne tik aktyvios UV spinduliuotės poveikyje bet ir stabilios laikui bėgant. Įjungus UV šviesos šaltinį, stebimas generuojamos fotosrovės padidėjimas iki UV spinduliuotės šaltinio išjungimo. Pradžioje srovės stipris šiek tiek sumažėja, tačiau nuo 150 sek. išlieka stabilus laikui bėgant. Generuojamos fotosrovės didėjimas fosfatiniame buferiniame tirpale rodo, kad skylių reakcijos nėra lėtinamos. Išjungus UV spinduliuotę, srovės stipris sumažėja ir grįžta prie pradinės vertės. ZD400-5 dangos srovės vertės didžiausios (5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), tačiau laikui bėgant įjungus UV šaltinį srovės vertės sumažėja pasiekiant stabilią vertę. Visų kitų elektrodų srovės stiprio sumažėjimas yra nežymus ir dangos išlieka pakankamai stabilios visą tyrimo laiką.



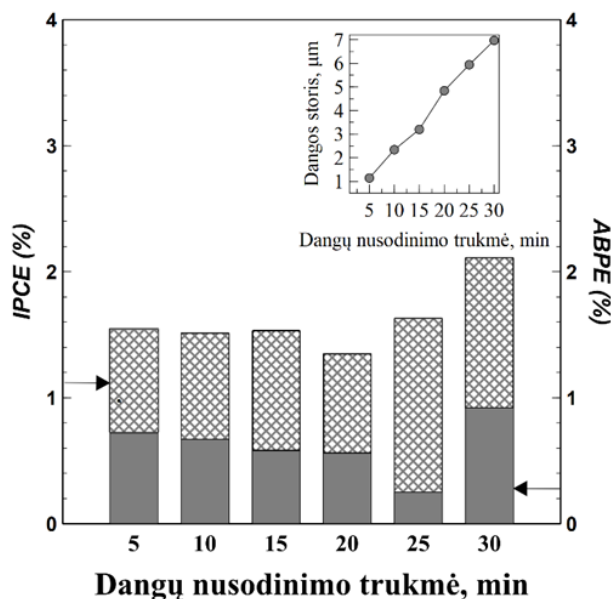
2.10 pav. ZD400 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui

Z450 dangų voltamperogramos, užrašytos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, pateiktos 2.11 paveiksle. ZnO dangų, kurios nusodintos iš susintetinto 450 °C temperatūroje ZnO, fotosrovės pateiktos 2.11 paveikslo a–f intarpuose. Iš gautų duomenų matyti, kad UV spinduliuotė padidina srovę anodinėje srityje, taip patvirtintina, kad ZnO oksidas, susintetintas 450 °C temperatūroje, yra elektroninis (n-tipo) puslaidininkis.



2.11 pav. ZD450 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD450-5, (b) – ZD450-10, (c) – ZD450-15, (d) – ZD450-20, (e) – ZD450-25, (f) – ZD450-30. Intarpai: ZD450 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$

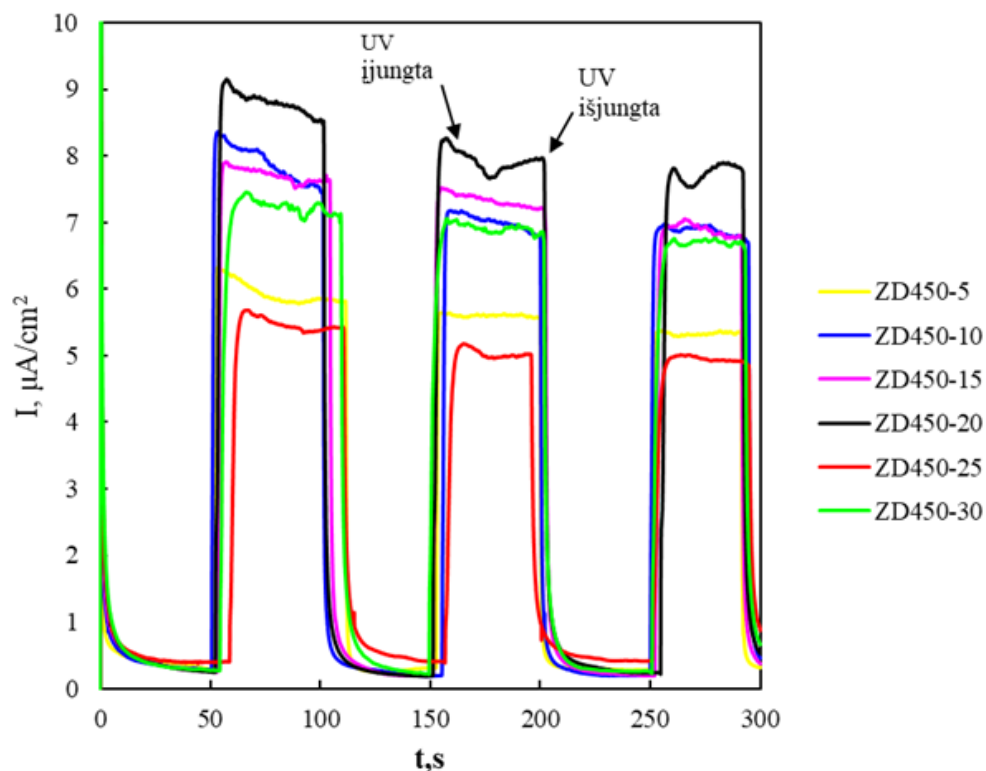
Siekiant tinkamai įvertinti fotosrovę apskaičiuojant fotoelektrocheminį aktyvumą (2.2 lygtis) ir susintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumą (2.3 lygtis) (žr. 2.12 pav.) buvo įvertintas ir dangos storis 2.12 paveiksle. 2.12 paveikslo intarpe pateikta dangos storio priklausomybė nuo dangų nusodinimo laiko. Iš pateiktų duomenų matyti, kad didėjant nusodinimo laikui dangos storis didėja, tuo tarpu IPCE ir ABPE didžiausios vertės (IPCE 2,11 % , ABPE 0,92%) yra gautos esant 30 min. dangų nusodinimo trukmei ir optimaliam 6,97 μm storiui. Todėl galima daryti prielaidą, kad susiformuojant tolygiai storai dangai ir joms sąveikaujant su fosfatinio buferiniu tirpalu galimai susiformavo erdvinio krūvio sluoksnis, kuris palengvina elektronų bei fotogeneruotų skylių atsiradimą ir krūvininkų pernašą. Nors IPCE ir ABPE verčių skirtumai nėra dideli, galima teigti kad susiformuoja tolygios storos dangos.



2.12 pav. ZD450 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiname buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD450 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės

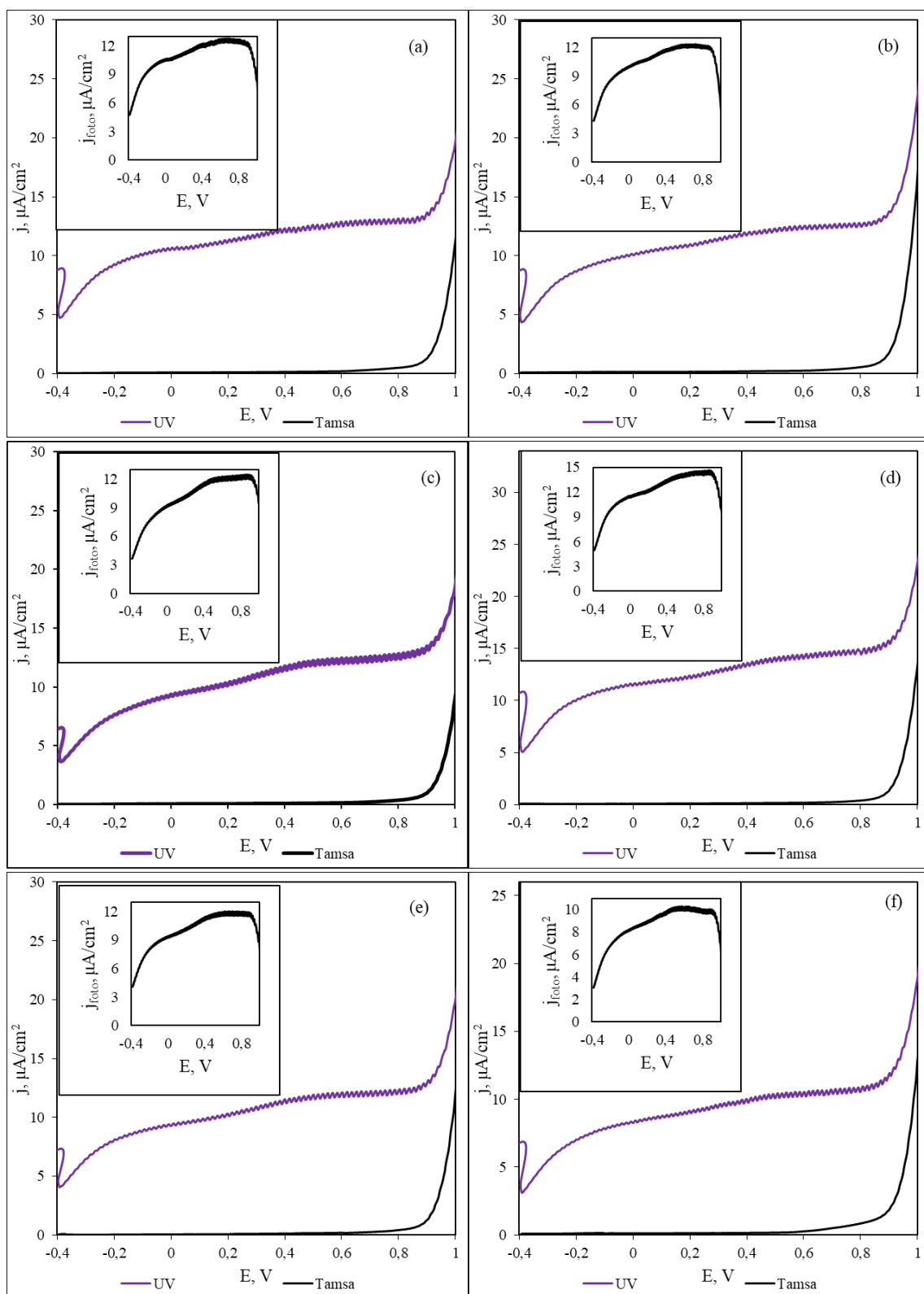
Remiantis gautais duomenimis, galima teigti, kad ZnO dangos, nusodintos iš terminiu būdu susintetinto 450 °C temperatūroje ZnO, yra taip pat aktyvios UV spinduliuotės poveikyje. Tyrimų rezultatai pateikti 2.13 paveiksle. Įjungus UV šviesos šaltinį stebimas generuojamos fotosrovės padidėjimas, kuris išlieka pakankamai stabilus laikui bėgant iki UV spinduliuotės šaltinio išjungimo. Generuojamos fotosrovės didėjimas fosfatiname buferiniame tirpale rodo, kad skylių reakcijos nėra lėtinamos bei išjungus UV spinduliuotę, srovės sumažėja ir grįžta prie pradinės vertės. ZD450-20 dangos srovės vertės didžiausios (9 mA/cm²), tačiau laikui bėgant įjungus UV šaltinį stebimas srovės stiprio netolygumas ir sumažėjimas gali būti siejamas su fotogeneruotų skylių oksidacijos reakcijomis ZnO paviršiuje, skaidant vandens molekules. Tuo tarpu elektronai, nedalyvaujantys vandens skaidymo reakcijoje, kaupiasi ZnO paviršiuje jį įkraudami neigiamuoju krūviu [66, 67].

ZD450-10 ir ZD450-15 dangų fotosrovės taip pat nežymiai sumažėja. Likusių dangų fotosrovių vertės mažesnės, tačiau viso tyrimo metu išlieka panašios, todėl, galima teigti, kad jos yra stabilesnės už ZD450-20, ZD450-15 ir ZD450-10.



2.13 pav. ZD450 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui

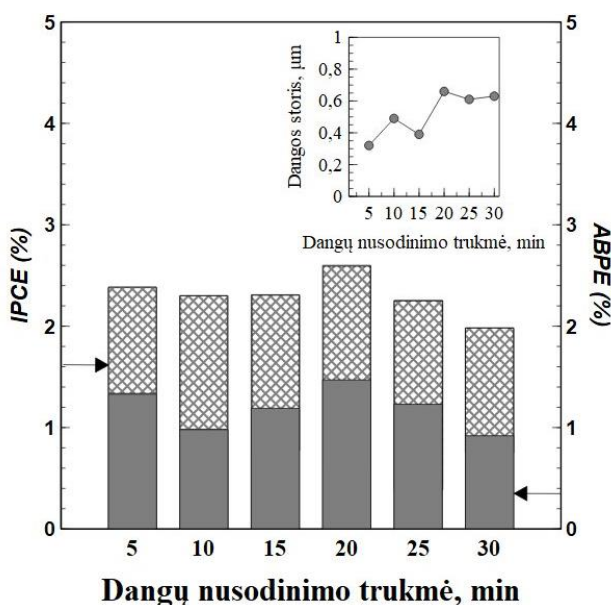
Užrašytos Z500 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje pateiktos 2.14 paveiksle. ZnO dangų, kurios nusodintos iš susintetinto 500 °C temperatūroje ZnO, fotosrovės pateiktos 2.14 paveikslo a–f intarpuose. Iš gautų duomenų matyti, kad UV spinduliuotė padidina srovę anodinėje srityje, taip patvirtintina, kad ZnO oksidas, susintetintas 500 °C temperatūroje, yra elektroninis (n-tipo) puslaidininkis.



2.14 pav. ZD500 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD500-5, (b) – ZD500-10, (c) – ZD500-15, (d) – ZD500-20, (e) – ZD500-25, (f) – ZD500-30. Intarpai: ZD500 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$

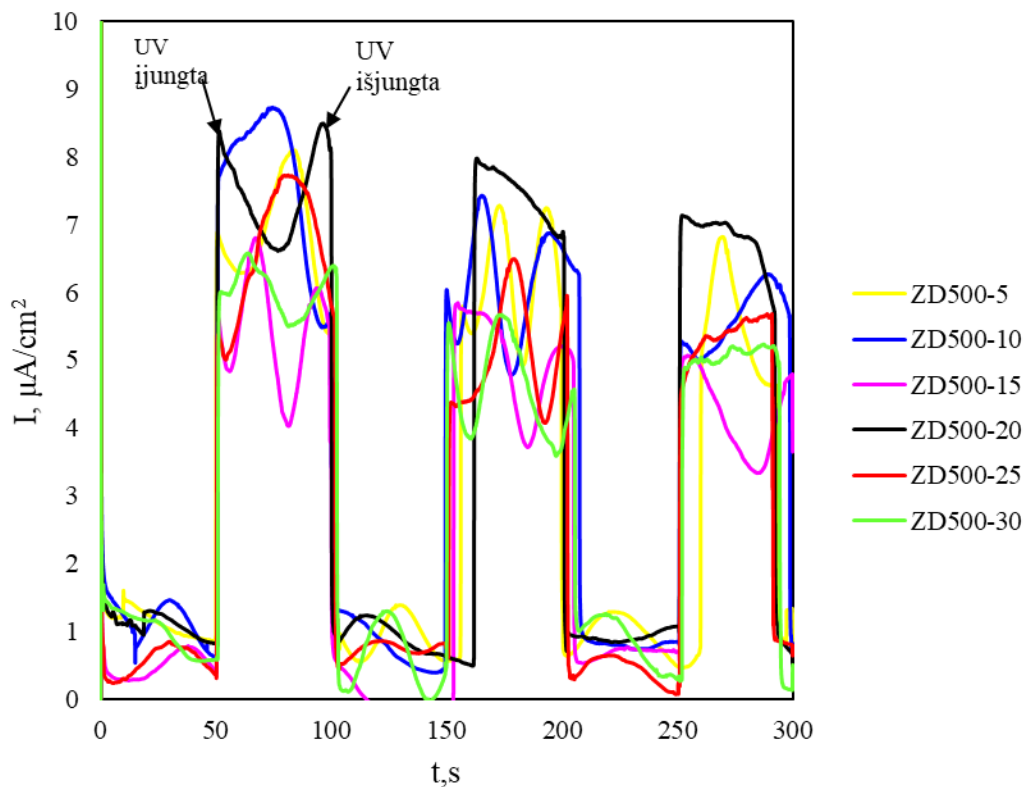
Siekiant tinkamai įvertinti fotosrovę apskaičiuojant fotoelektrocheminį aktyvumą (2.2 lygtis) ir sintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumą (2.3 lygtis) buvo įvertintas ir dangos storis (žr.

2.15 pav.). 2.15 paveikslo intarpe pateikta dangos storio priklausomybė nuo dangų nusodinimo laiko. Iš pateiktų duomenų matyti, kad storiusia danga buvo gauta nusodinant 20 min. Šios dangos IPCE ir ABPE yra didžiausios vertės (IPCE 2,65 %, ABPE 1,49 %), o optimalus storis – 0,76 μm . Todėl galima daryti prielaidą, kad susiformuojant tolygiai storai dangai ir joms sąveikaujant su fosfatiniu buferiniu tirpalu galimai susiformavo erdvinio krūvio sluoksnis, kuris palengvina elektronų bei fotogeneruotų skylių atsiradimą ir krūvininkų pernašą. Nors IPCE ir ABPE verčių skirtumai nežymūs, tačiau verčių sumažėjimas gali būti siejamas su 1,2–2 karto storesnių dangų susidarymu. Todėl gali susiformuoti pakankamai netolygus, nestabilus dangų paviršius, kuris gali limituoti elektronų pernašą fazių sąlyčio paviršiuje (2 stadija).



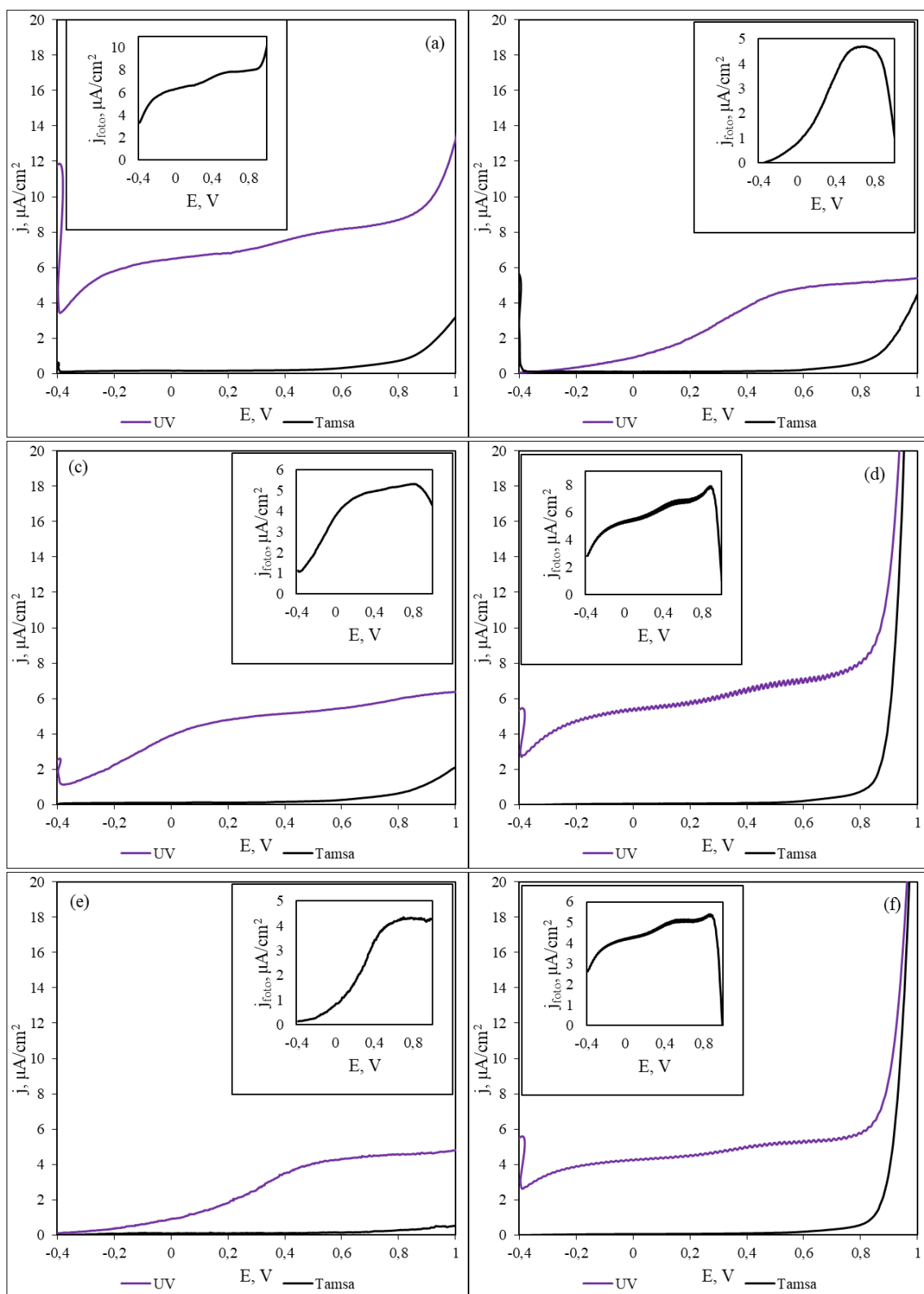
2.15 pav. ZD500 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD500 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės

Remiantis gautais elektrocheminiais duomenimis, galima teigti, kad ZnO dangos, nusodintos iš terminiu būdu susintetinto 500 °C temperatūroje ZnO, yra aktyvios UV spinduliuotės poveikyje (žr. 2.16 pav.). Įjungus UV šviesos šaltinį stebimas generuojamos fotosrovės padidėjimas. Generuojamos fotosrovės didėjimas fosfatiniame buferiniame tirpale rodo, kad skylių reakcijos nėra lėtinamos. Srovės stipris nebeišlieka toks stabilus kaip ZD400 ir ZD450 dangos. UV spinduliuotės poveikyje visų ZD500 dangų srovės stiprio vertės kinta, o išjungus UV spinduliuotės šaltinį sumažėja, tačiau taip pat matomas srovių verčių kitimas. Įjungus UV spinduliuotės šaltinį, ZD500-10 dangos srovės vertė didžiausia (8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), tačiau ji laikui bėgant yra nestabili ir žymiai sumažėja. Šie pokyčiai gali būti siejami su fotogeneruotų skylių oksidacijos reakcijomis, ant ZnO paviršiaus, skaidant vandens molekules. Tuo tarpu elektronai, nedalyvaujantys vandens skaidymo reakcijoje, kaupiasi ZnO paviršiuje jį įkraudami neigiamuoju krūviu [66, 67].



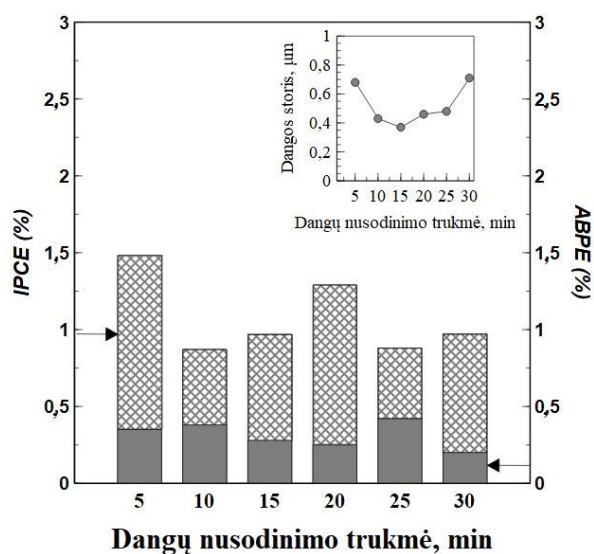
2.16 pav. ZD500 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio $\text{pH} = 7$, esant +0,6 V potencialui

Z550 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje pateiktos 2.17 paveiksle. ZnO dangų, kurios nusodintos iš susintetinto 550 °C temperatūroje ZnO, fotosrovės pateiktos 2.17 paveikslo a–f intarpuose. Iš gautų duomenų matyti, kad UV spinduliuotė padidina srovę anodinėje srityje, taip patvirtina, kad ZnO oksidas, susintetintas 550 °C temperatūroje, yra elektroninis (n-tipo) puslaidininkis.



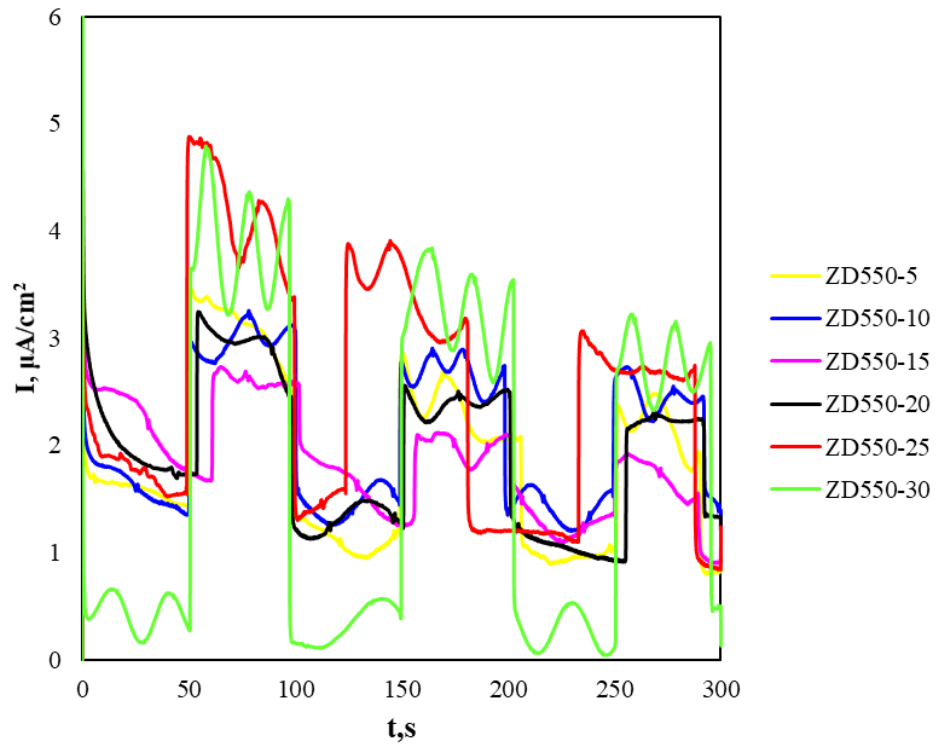
2.17 pav. ZD550 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD550-5, (b) – ZD550-10, (c) – ZD550-15, (d) – ZD550-20, (e) – ZD550-25, (f) – ZD550-30. Intarpai: ZD550 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$

Siekiant tinkamai įvertinti fotosrovę apskaičiuojant fotoelektrocheminį aktyvumą (2.2 lygtis) ir susintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumą (2.3 lygtis) buvo įvertintas ir dangos storis (žr. 2.18 pav.). 2.18 paveikslo intarpe pateikta dangos storio priklausomybė nuo dangų nusodinimo laiko. Iš pateiktų duomenų matyti, kad dangų storis mažėjo didinant nusodinimo laiką nuo 5 min. iki 15 min. Dangų storis didėjo didinant dangų nusodinimo laiką nuo 15 min. iki 30 min. IPCE ir ABPE didžiausios vertės gautos esant nusodinimo trukmei atitinkamai 5 min. (IPCE 1,48 % , ABPE 0,35 %) ir 20 min. (IPCE 1,29 % , ABPE 0,25 %) ir optimaliems storiams atitinkamai 0,68 μm ir 0,48 μm . Stebime, kad keičiantis sintezės temperatūrai dangų storis mažėja iki 15 min., vėliau didėja iki 30 min. IPCE ir ABPE verčių sumažėjimas gali būti siejamas su 0,6–1,3 karto plonesnių / storesnių dangų susidarymu. Todėl gali susiformuoti pakankamai netolygus, nestabilus dangų paviršius, kuris gali limituoti elektronų pernašą fazių sąlyčio paviršiuje (2 stadija).



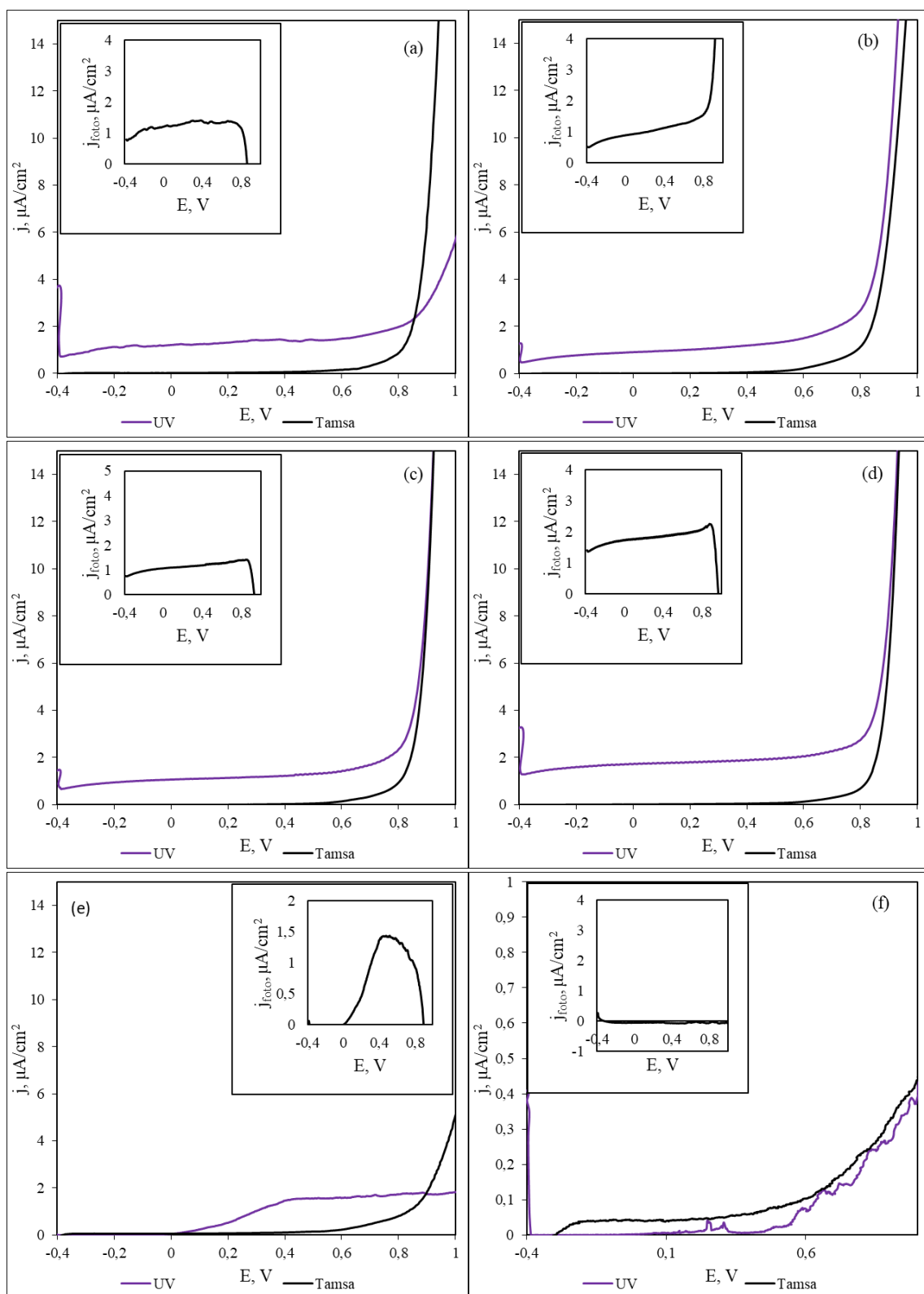
2.18 pav. ZD550 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD550 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės

Remiantis gautais elektrocheminiais duomenimis, galima teigti, kad ZnO dangos, nusodintos iš terminiu būdu susintetinto 550 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje ZnO, yra aktyvios UV spinduliuotės poveikyje. Tyrimų rezultatai pateikti 2.19 paveiksle. Įjungus UV šviesos šaltinį stebimas generuojamos fotosrovės padidėjimas. Generuojamos fotosrovės didėjimas fosfatiniame buferiniame tirpale rodo, kad skylių reakcijos nėra lėtinamos. Srovės nebeišlieka tokios stabilios kaip ZD400 ir ZD450 dangos, srovių stabilumas panašus į ZD500 dangų. UV spinduliuotės poveikyje visų ZD550 dangų srovių vertės kinta, o išjungus UV spinduliuotės šaltinį sumažėja, tačiau taip pat matomas srovių verčių kitimas. Įjungus UV spinduliuotės šaltinį, ZD550-25 dangos srovės vertė didžiausia (5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$), tačiau ji laikui bėgant yra nestabili ir žymiai sumažėja. Galima teigti, kad vyksta greitos fotogeneruotų skylių oksidacijos reakcijomis, ZnO paviršiuje, skaidant vandens molekules. Tuo tarpu elektronai, nedalyvaujantys vandens skaidymo reakcijoje, kaupiasi ZnO paviršiuje jį įkraudami neigiamuoju krūviu [66, 67].



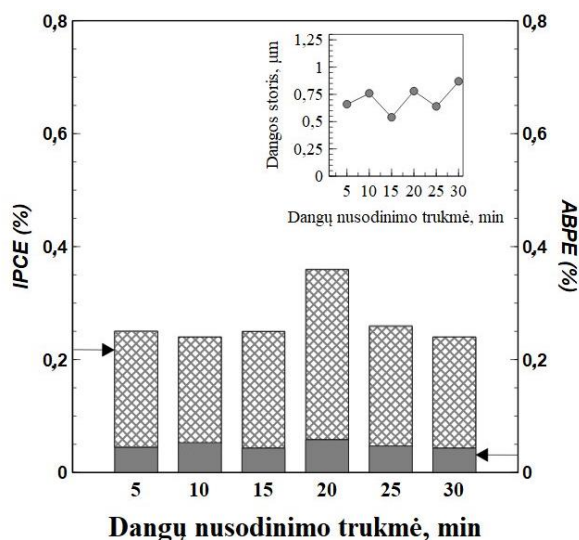
2.19 pav. ZD550 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui

Z600 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje pateiktos 2.20 paveiksle. ZnO dangų, kurios nusodintos iš susintetinto 600 °C temperatūroje ZnO, fotosrovės pateiktos 2.20 paveikslo a–f interpuose. Iš gautų duomenų matoma, kad UV spinduliuotė padidina srovę anodinėje srityje, tai patvirtina, kad ZnO, susintetintas 600 °C temperatūroje, yra elektroninis (n-tipo) puslaidininkis.



2.20 pav. ZD600 dangų voltamperogramos UV spinduliuotės poveikyje ir tamsoje, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$: (a) – ZD600-5, (b) – ZD600-10, (c) – ZD600-15, (d) – ZD600-20, (e) – ZD600-25, (f) – ZD600-30. Intarpai: ZD600 dangų generuojamų fotosrovių tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame elektrolite, kai potencialo sklaidymo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$

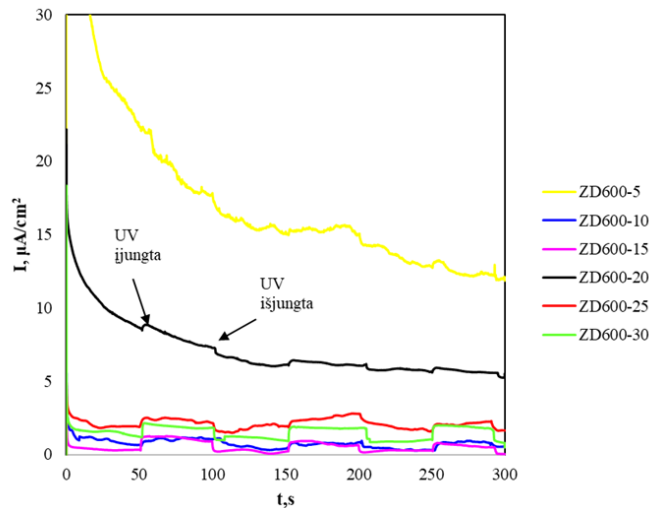
Siekiant tinkamai įvertinti fotosrovę apskaičiuojant fotoelektrocheminį aktyvumą (2.2 lygtis) ir susintetintų katalizatorių fotokonversijos efektyvumą (2.3 lygtis) buvo įvertintas ir dangos storis (žr. 2.21 pav.). 2.21 paveikslo intarpe pateikta dangos storio priklausomybė nuo dangų nusodinimo laiko. Iš pateiktų duomenų matyti, kad dangų storis neturi priklausomybės nuo nusodinimo trukmės. IPCE ir ABPE didžiausios vertės (IPCE 0,37 % , ABPE 0,06 %) gautos esant nusodinimo trukmei 20 min. ir optimaliam storiui 0,28 μm . Nors IPCE ir ABPE verčių skirtumai nėra dideli, tačiau verčių sumažėjimas gali būti siejamas su 0,2–5,2 karto storesnių / plonesnių dangų susidarymu. Todėl gali susiformuoti pakankamai netolygus, nestabilus dangų paviršius, kuris gali limituoti elektronų pernašą fazių sąlyčio paviršiuje (2 stadija).



2.21 pav. ZD600 dangų fotoelektrocheminio (IPCE) ir fotokonversijos efektyvumo (ABPE) priklausomybė nuo elektroforezės trukmės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH=7. E = +0,6 V. Intarpas: ZD600 dangų storio priklausomybė nuo elektrolizės trukmės

Remiantis gautais elektrocheminiais duomenimis, galima teigti, kad ZnO dangos, nusodintos iš terminiu būdu susintetinto 600 °C temperatūroje ZnO, yra mažai aktyvios UV spinduliuotės poveikyje. Tyrimų rezultatai pateikti 2.22 paveiksle. Įjungus UV šviesos šaltinį, vienintelė ZD600-5 danga, neparodė pastebimo fotosrovės padidėjimo. Kitose dangose stebimas generuojamos fotosrovės padidėjimas, kuris išlieka pakankamai stabilus laikui bėgant iki UV spinduliuotės šaltinio išjungimo. Generuojamos fotosrovės didėjimas fosfatiniame buferiniame tirpale rodo, kad skylių reakcijos nėra lėtinamos. Išjungus UV spinduliuotę, srovės sumažėja ir grįžta prie pradinės vertės. ZD600-5 dangos srovės vertės didžiausios (5 mA/cm²), tačiau laikui bėgant įjungus UV šaltinį srovės vertės mažėja. Kadangi susintetintos dangos yra plonos, jos nesuformuoja stabilaus signalo.

Remiantis 2.12 lentelėje pateiktais duomenimis, galime teigti, kad fotoelektrokataliziškai aktyviausia 0,76 μm storio danga, kuri suformuota iš 500 °C terminiu būdu susintetinto ZnO ir kai elektroforezės nusodinimo laikas yra 20 min. (ZD500-20). Palyginus gautąsias vertes su literatūros duomenimis, galime teigti, kad šiame darbe suformuota danga yra fotokataliziškai aktyvesnė ir produktyvesnė nei Degussa P25 TiO₂ (IPCE 2,88 % [68]), Se-WO₃ (j_{foto} 11,7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ABPE 0,67 % [69]), WO₃ (j_{foto} 5,2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ABPE 0,4 % [69]) dangų, išmatuotų tomis pačiomis sąlygomis.



2.22 pav. ZD600 dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale, kurio pH = 7, esant +0,6 V potencialui

2.12 lentelė. Geriausios fotokatalizinėmis savybėmis pasižyminčios dangos, jų struktūra ir morfologija

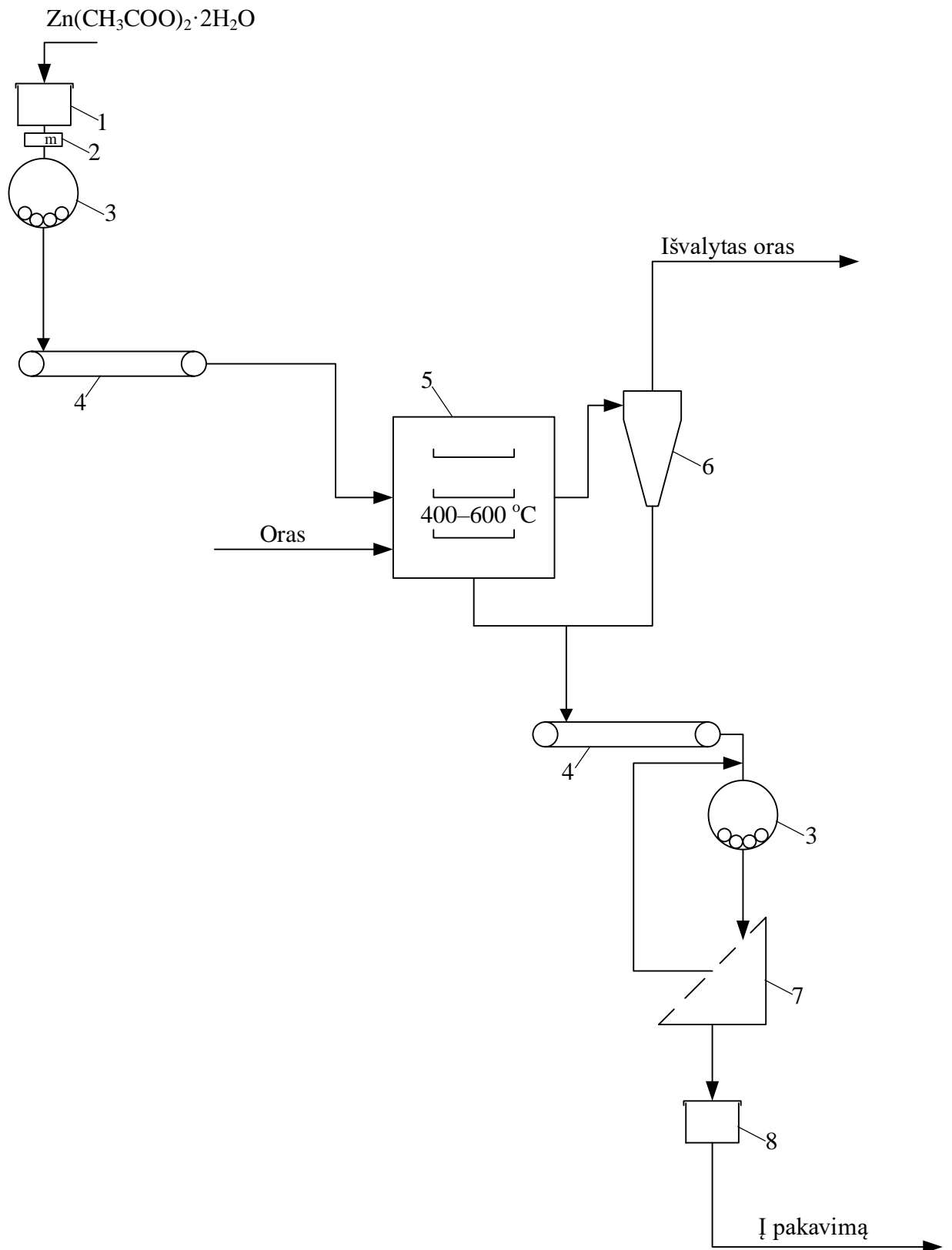
Žymėjimas	ZD400-10	ZD450-30	ZD500-20	ZD550-5	ZD600-20
Fotosrovė j_{foto} , $\mu A/cm^2$ (E=+0,6V)	2,93	11,09	11,95	7,86	1,93
IPCE, %, kai E=+0,6V	0,55	2,11	2,65	1,48	0,37
ABPE, %, kai E=+0,6V	0,22	0,92	1,49	0,35	0,06
Vidutinis dangos storis, μm	2,06	6,97	0,76	0,68	0,28
ZnO dalelių kiekis, pagal skersmenį, %					
0,03 – 0,3 μm	32,59	32,64	33,31	37,37	42,13
0,7 – 1,8 μm	11,62	12,68	12,8	14,5	15,38
1,9 – 10 μm	27,08	25,7	23,59	22,8	23,48
11 – 50 μm	20,91	19,65	20,11	18,96	16,61
51 – 130 μm	7,8	9,33	10,19	(51–100 μm) 6,37	(51–85 μm) 2,4
ZnO bandinių savitasis paviršius, cm^2/g	13006,91	13078,13	13330,98	15046,32	17022,13
ZnO bandiniuose Zn ir O kiekis, norm. atom. %	Zn – 65,05 O – 34,95	Zn – 63,45 O – 36,55	Zn – 66,84 O – 33,16	Zn – 72,56 O – 27,44	Zn – 67,08 O – 32,92
ZnO bandinių dalelių morfologija, dydis, μm	Pavienės cilindrinės dalelės	Pavienės cilindrinės dalelės	Iš pavienių cilindrų formuojasi cilindrinė dalelių aglomeratai	Cilindrinė dalelių aglomeratai	Cilindrinė dalelių aglomeratai

Apibendrinant gautus duomenis, geriausiomis fotokatalizinėmis savybėmis pasižyminčios dangos, jų struktūra ir morfologija, pateiktos 2.12 lentelėje. Galima teigti, kad generuojamos fotosrovės vertė priklauso nuo eilės veiksnių: ZnO elektrodo paruošimo sąlygų, pirmtako terminio apdorojimo, dangų storio, ZnO dalelių dydžio, pasiskirstymo, savitojo paviršiaus, Zn ir O kiekio bei morfologijos.

3. Rekomendacijos

ZnO rekomenduojama gamybos principinė technologinė schema pavaizduota paveikslėlyje. Terminė ZnO sintezė susideda iš šių etapų: cinko acetato dihidrato smulkinimo ir degimo bei ZnO smulkinimo ir sijojimo. Siekiant pagaminti 1000 kg ZnO, remiantis TGA-DSK analize (žr. poskyris 2.3.1 2.2 pav.), reikės 2556,24 kg cinko acetato dihidrato.

ZnO žaliava yra cinko acetato dihidratas, kuris yra laikomas žaliavos bunkeryje (1). Iš bunkerio (1) cinko acetato dihidratas svoriniu dozatoriumi (2), kuriame pasveriamas reikiamas kiekis žaliavos, tiekiamas į rutulinį malūną (3), ten jis susmulkinamas ir juostiniu transporteriu (4) tiekiamas į krosnį (5). Į krosnį (5) tiekiamas oras, kuris yra pašildomas iki nustatytos 500 °C temperatūros. Cinko acetato dihidratas yra degamas 1 val. nustatytoje temperatūroje. Degimo metu gautas produktas (ZnO) tiekiamas ant juostinio transporterio, o oro srautas – į cikloną, kuriame yra išvalomas atskiriant kietąsias daleles ir išvalytas oro srautas išleidžiamas į aplinką. Po degimo juostiniu transporteriu (4) ZnO tiekiamas į rutulinį malūną (3). Jame yra sumalamas ir tiekiamas į sietą persijojimui (7), atitinkamos frakcijos ZnO dalelės (~125 μm) tiekiamos į produkcijos bunkerį (8), o per didelės frakcijos – grąžinamos į rutulinį malūną (3) ir smulkinamos toliau. Iš produkcijos bunkerio ZnO tiekiamas pakavimui.



3.1 pav. ZnO terminės sintezės principinė schema. 1 – žaliavos bunkeris, 2 – svorinis dozatorius, 3 – rutuliniai malūnai, 4 – juostiniai transporteriai, 5 – krosnis, 6 – ciklonas, 7 – sietas, 8 – produkcijos bunkeris

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata padeda išsaugoti darbuotojų darbingumą, sveikatą ir gyvybę, taip pat leidžia darbuotojams išvengti profesinės rizikos veiksnių. Siekiant saugaus darbuotojų darbo, pavojų išvengimo yra vykdomi gamybinės buities gerinimai, darbo vietų tobulinimai, mokymų sistemos kūrimai ir diegimai, saugos ir sveikatos valdymo sistemų kūrimai.

Atliekant baigiamojo magistrinio projekto elektrocheminius tyrimus buvo naudojamas UV spinduliuotės šaltinis (*General Electric F8W/BLB*). Jo ilgalaikis poveikis turi neigiamos įtakos žmogaus sveikatai. UV lempos skleidžia nedidelį UV spinduliuotės kiekį, todėl jų ilgalaikis naudojimas gali prisidėti prie fotokeratito (ragenos uždegimo), konjunktyvito, kataraktos formavimosi, eritemos, elastozės ar odos vėžio atsiradimo. Remiantis Lietuvos Respublikos Sveikatos Apsaugos Ministro išleistu įsakymu „Dėl Darbuotojų apsaugos nuo dirbtinės optinės spinduliuotės keliamos rizikos nuostatų patvirtinimo“ nekoherentinės optinės spinduliuotės veikimo ribinė vertė UVA, UVB ir UVC spinduliuotei, kurios bangos ilgis 180–400 nm, veikimo ribinė vertė veiksmingam spinduliuotės veikimui (H_{eff}) yra $30 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$, tai atitinka kasdieninį dydį 8 val. Baigiamajame projekte šis dydis neviršijo įsakyme nurodytos vertės, tačiau saugant dirbantį asmenį rekomenduojama naudoti apsauginius akinius [70].

Atliekant baigiamojo magistro projekto terminę ZnO sintezę buvo naudojama krosnis *SNOL 8,2/1100 (Umega, Lietuva)*, kuri palaikė aukštą (400–600 °C) temperatūrą. Dirbant su šiuo įrenginiu rekomenduojama naudoti asmens apsaugos priemonės, kurios atsparios karščiui, todėl baigiamajame projekte buvo naudojamos karščiui atsparios pirštinės ir apsauginiai akiniai. Kaip kolektyvinės apsaugos priemonės gali būti naudojami ženkliniai, kurie įspėja apie karštą paviršių, karštų paviršių izoliacija [71].

Atliekant ZnO dangų nusodinimą ant TEC-15 stiklo plokštelių buvo naudotas nuolatinis trijų kanalų, 375 W, kelių režimų DC maitinimo šaltinis *MX180TP (AIM-TTI, Jungtinė Karalystė)*. Šiuo įrenginiu buvo dirbama sausoje, nedulkėtoje, chemiškai bei biologiškai neagresyvioje patalpoje, kurioje temperatūra ne aukštesnė kaip +35 °C. Ši patalpa pagal pavojingumo atžvilgį yra laikoma normalia ir sausa, nes jos santykinis oro drėgnumas nebuvo didesnis kaip 60 %. MX180TP yra laikomas saugios žemiausios įtampos elektros įrenginys, nes jis generavo iki 75 voltų įtampos nuolatinę srovę. Nors šis įrenginys ir yra laikomas saugios žemiausios įtampos elektros įrenginiu, dirbant su juo rekomenduojama naudoti dielektrines pirštines, pagamintas pagal galiojančių standartų reikalavimus. Kaip kolektyvines apsaugos priemones galima naudoti įspėjamuosius ženklus, kurie perspėtų apie elektros įtampą, gaubtukus, kurie skirti įtampą turinčioms srovinėms dalims apgaubti [72]. Taip pat remiantis Lietuvos Respublikos energetikos ministro įsakymu, prietaisas buvo įnulinatas [73].

Šiame baigiamajame magistro projekte buvo gautos cheminės medžiagos. Jų įspėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės, pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateiktos žemiau [47, 74–75].

Terminės ZnO sintezės metu buvo naudotas cinko acetato dihidratas. Šios medžiagos įspėjamieji ženklai pavojingumo ir atsargumo frazės, pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateikti 1 priede (1 pav., 1–2 lent.).

Tirpiklio tinkamumo nustatyme ir tolimesnėse analizėse buvo naudotas metanolis. Ši medžiaga yra pažymėta įspėjamaisiais ženklais pateiktais 4.1 paveiksle, o jos pavojingumo ir atsargumo frazės

pateiktos 4.1 lentelėje. Kitų tirpiklių naudotų tirpiklių tinkamumo tyrime įspėjamieji ženklai pavojingumo ir atsargumo frazės, pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateikti 2–4 prieduose (žr. 2–4 pav., 3–8 lent.).



4.1 pav. Metanolio įspėjamieji ženklai: 1 – degi medžiaga, 2 – nuodinga medžiaga, 3 – pavojinga gyvybei medžiaga

4.1 lentelė. Metanolio pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H225	Labai degūs skystis ir garai.	P210	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.
H301 + H311 + H331	Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus.	P233	Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.
H370	Kenkia organams (akys, centrinė nervų sistema).	P280	Mūvėti apsaugines pirštines / dėvėti apsauginius drabužius / naudoti akių (veido) apsaugos priemones / naudoti klausos apsaugos priemones.
		P301 + P310	Prarijus: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją.
		P303 + P361 + P353	Patekus ant odos (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu.
		P304 + P340 + P311	Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su metanoliumi pateiktos 4.2 lentelėje.

4.2 lentelė. Metanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendrosios pastabos: nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: nedelsiant kreiptis į gydytoją. Pasireiškus kvėpavimo sutrikimams arba sustojus kvėpavimui daryti dirbtinį kvėpavimą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai kelias minutes plauti vandeniu akis. Neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus: nedelsiant išskalauti burną ir išgerti daug vandens. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, sausas gesinimo priemonės, anglies dioksidas, alkoholiui atsparios putos.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliama pavojai: gaisro metu gali išsiskirti anglies monoksidas, anglies dioksidas.</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: dėvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – butilo kaučiukas, medžiagos storis – 0,7 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis). Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremai / tepalai).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant aerozolio ar rūko susidarymui. Tinka tipo A kvėpavimo takų apsauga nuo organinių nedžiagų garų ir dujų, kurių virimo taškas yra > 65 °C.</p>

Buferinio tirpalo gamyboje buvo naudoti kalio hidrofosfatas ir dikaliohidro fosfatas. Šių cheminių medžiagų įspėjamieji ženklai, pavojingumo ir atsargumo frazės, pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateikti 5–6 prieduose (žr. 9–10 lent.).

Sintezės produktas buvo cinko oksidas. Jo įspėjamieji ženklai pavaizduoti 4.2 paveikslėlyje, o pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 4.3 lentelėje.



4.2 pav. Cinko oksido įspėjamasis ženklas – pavojinga aplinkai medžiaga

4.3 lentelė. Cinko oksido pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H410	Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus	P273	Saugoti, kad nepatektų į aplinką.
		P391	Surinkti ištekęsias medžiagas
		P501	Turinį / talpyklą šalinti įteisintoje atliekų šalinimo įmonėje.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su cinko oksidu pateiktos 4.4 lentelėje.

4.4 lentelė. Cinko oksido pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendrosios pastabos: nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: įleisti gryno oro. Neišnykstant simptomams kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos: odą nuplauti vandens čiuurkšle.</p> <p>Patekus į akis: atsargiai keliass minutes plauti vandeniu.</p> <p>Prarijus: išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: dėvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštines – patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – nitrilinis kaučiukas, medžiagos storis > 0,11 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis). Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremas / tepalai).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant dulkių susidarymui. Tinka kietųjų dalelių filtro įtaisas (EN 143), P2 (filtruoja ne mažiau kaip 94 % ore esančių dalelių).</p>

Išvados

1. Nustatyta, kad nepriklausomai nuo sintezės temperatūros produkte vyraujanti vienintelė ZnO polimorfinė atmaina – viurcitas. Taip pat nustatyta, kad degimo temperatūra turi įtakos susidarančių produktų dalelių dydžiui, nes didėjant temperatūrai nuo 400 °C iki 600 °C vyraujančių dalelių dydis proporcingai mažėja nuo 0,578 μm iki 0,295 μm, o dalelių forma kinta iš pavienių cilindrinės formos dalelių, kurios aukštesnėje temperatūroje formuoja cilindrinį dalelių aglomeratus.
2. Ištirta, kad iš visų pasirinktų ir naudotų tirpiklių (etanolio, metanolio, 2-propanolio, etilacetato), geriausiai tinka ZnO dalelių ir tirpiklio suspensijos sudarymui metanolis. Šio tirpiklio bei ZnO dalelių suspensija sedimentacijos greitis buvo mažiausias ir todėl ji ilgiausiai išliko stabili.
3. Nustatyta, kad ZnO plonasluoksnės dangos formavimui turi įtakos tiek elektroforezės įtampa, tiek ir elektrolizės trukmė. Nes tirtame elektroforezės įtampų intervale (15–30 V (žingsnis – 5 V)) ir elektrolizės trukmės (5–30 min. (žingsnis – 5 min)), tolygiausios ir patvariausios dangos yra gautos esant 25 V įtampai.
4. Atliekant elektrocheminius tyrimus buvo ištirtos ZnO plonasluoksnių dangų savybės. Geriausiomis fotokatalizinėmis savybėmis pasižymėjo danga, kuri buvo nusodinta iš ZnO, susintetinto 500 °C temperatūroje, kai įtampa yra 25 V, o elektrolizės trukmė – 20 min. Šios dangos fotosrovė, esant stacionariajam potencialui $E = + 0,6 \text{ V}$, buvo 11,95 μA/cm², fotoelektrocheminis efektyvumas – 2,65 %, fotokonversijos efektyvumas – 1,49 %.
5. Remiantis gautų rezultatų duomenimis buvo sudaryta ZnO terminės sintezės gamybos technologinė schema, kurios našumas yra 1000 kg produkcijos per metus. Taip pat atlikti reikalingi pradinių žaliavų skaičiavimai, parinkti pagrindiniai įrenginiai, išanalizuota darbų sauga ir gamyboje naudotų junginių keliamas pavojus.

Literatūros sąrašas

1. TALAM, S., S. R. KARUMURI and N. GUNNAM. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. *ISRN Nanotechnol.* 2012, 2012, 1–6. ISSN 2090-6064.
2. PARIHAR, V., M. RAJA and R. PAULOSE. A brief review of structural, electrical and electrochemical properties of zinc oxide nanoparticles. *Reviews on Advances Materials Science.* 2018, 53(2), 119–130. ISSN 1605-8127.
3. TORRES-HERNÁNDEZ, et al. Structural, optical and photocatalytic properties of ZnO nanoparticles modified with Cu. *Materials Science in Semiconductor Processing.* 2015, 37, 87–92. ISSN 1369-8001.
4. ADEEL, M., M. SAEED, I. KHAN, M. MUNEER and N. AKRAM. Synthesis and Characterization of Co-ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange. *ACS Omega.* 2021, 6(2), 1426–1435. ISSN 2470-1343.
5. ALBITER, E., A. S. MERLANO, E. ROJAS, J. M. BARRERA-ANDRADE, Á. SALAZAR and M.A. VALENZUELA. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of ZnO–Graphene Nanocomposites: A Review. *Journal of Composites Science.* 2020, 5(1), 4. ISSN 2504-477X
6. SIRELKHATIM, A., et al. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Letters.* 2015, 7(3), 219–242. ISSN 2311-6706.
7. JIN, S. E. and H. E. JIN. Antimicrobial activity of zinc oxide nano/microparticles and their combinations against pathogenic microorganisms for biomedical applications: From physicochemical characteristics to pharmacological aspects. *Nanomaterials.* 2021, 11(2), 1–35. ISSN 2079-4991.
8. MISHRA, Y. K., et al. Direct Growth of Freestanding ZnO Tetrapod Networks for Multifunctional Applications in Photocatalysis, UV Photodetection, and Gas Sensing. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2015, 7(26), 14303–14316. ISSN 1944-8244.
9. ASHKARRAN, A. A., A. IRAJI ZAD, S. M. MAHDAVI and M. M. AHADIAN. Photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared via submerged arc discharge method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing.* 2010, 100(4), 1097–1102. ISSN 1432-0630.
10. SERPONE, N., D. DONDI and A. ALBINI. Inorganic and organic UV filters: Their role and efficacy in sunscreens and suncare products. *Inorganica Chimica Acta.* 2007, 360(3), 794–802. ISSN 0020-1693.
11. SABIR, S., M. ARSHAD and S. K. CHAUDHARI. Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications. *The Scientific World Journal.* 2014, 2014, 8. ISSN 2356-6140.
12. MAKARONA, E., C. KOUTZAGIOTI, C. SALMAS, G. NTALOS, M. C. SKOULIKIDOU and C. TSAMIS. Enhancing wood resistance to humidity with nanostructured ZnO coatings. *Nano-Structures and Nano-Objects.* 2017, 10, 57–68. ISSN 2352-5088.
13. MOEZZI, A., A. M. MCDONAGH and M. B. CORTIE. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *The Chemical Engineering Journal.* 2012, 185–186, 1-22. ISSN 1385-8947.
14. WANG, Z. L. Splendid One - Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology. *ACS Nano.* 2015, 2(10), 1987–1992. ISSN 1936-086X.

15. MIRZAEI, H. and M. DARROUDI. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*. 2017, 43(1), 907–914. ISSN 0272-8842.
16. SHAHROM, M. and M. J. ABDULLAH. Tapered head facets of zinc oxide nanorods. *Solid State Science and Technology*. 2007, 15(1), 108–115. ISSN 0128-7389.
17. FENG, Zhe Chuan. *Handbook of zinc oxide and related materials volume one: Materials*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2012. ISBN: 978-1-4398-5570-6
18. (PATENTAS) ELEMENTIS UK LIMITED (UK). *Zinc oxide and a process of making it..* Išradėjas: LAUNDON, Roy David. US5876688A
19. KAMMLER, H.K., L. MÄDLER and S. E. PRATSINIS. Flame synthesis of spherical nanoparticles. *The Chemical Engineering Journal*. 2001, 24, 583–596. ISSN 1385-8947.
20. AO, W., J. LI, H. Yang, X. ZENG and X. MA. Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline. *Powder Technology*. 2006, 168(3), 148–151. ISSN 0032-5910.
21. JESIONOWSKI, T., A. KRYSZTAFKIEWICZ. Obtaining Zinc Oxide From Aqueous Solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2010, 44, 93–102. ISSN 1643-1049.
22. HONG, R., T. PAN, J. QIAN, H. LI. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *The Chemical Engineering Journal*. 2006, 119(2–3), 71–81. ISSN 1385-8947.
23. LANJE, A. S., S. J. SHARMA, R. S. NINGTHOUJAM, J. S. AHN and R.B. PODE. Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation method. *Advanced Powder Technology*. 2013, 24(1), 331–335. ISSN 0921-8831.
24. WANG, Y., C. ZHANG, S. BI and G. LUO. Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor. *Powder Technology*. 2010, 202(1-3), 130–136. ISSN 0032-5910.
25. WANG, Y., C. L. MA, X. D. SUN and LI H. Preparation of nanocrystalline metal oxide powders with the surfactant-mediated method. *Inorganic Chemistry Communications*. 2002, 5(10), 751–755. ISSN 1387-7003.
26. LI, P., Y. WEI, H. LIU and X. K. WANG. Growth of well-defined ZnO microparticles with additives from aqueous solution. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005, 178(3), 855–860. ISSN 0022-4596.
27. BENHEBAL, H., et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Engineering Journal*. 2013, 52(3), 517–523. ISSN 2090-2670 .
28. RISTIĆ, M., S. MUSIĆ, M. IVANDA and S. POPOVIĆ. Sol-gel synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders. *Journal of Alloys and Compounds*. 2005, 397(1–2), 4–7. ISSN 0925-8388.
29. VOROBYOVA, S. A., A. I. LESNIKOVICH and V. V. MUSHINSKII. Interphase synthesis and characterization of zinc oxide. *Materials Letters*. 2004, 58(6), 863–866. ISSN 0167-577X.
30. KODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A., E. MARKIEWICZ and T. JESIONOWSKI. Structural characterisation of ZnO particles obtained by the emulsion precipitation method. *Journal of Nanomaterials*. 2012, 2012. ISSN 1687-4129.
31. HU, X. L., Y. J. ZHU and S. W. WANG. Sonochemical and microwave-assisted synthesis of linked single-crystalline ZnO rods. *Materials Chemistry and Physics*. 2004, 88(2-3), 421–426. ISSN 0254-0584.

32. AKGUL, G., F. A. AKGUL, K. ATTENKOFER, and M. WINTERER. Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013, 554, 177–181. ISSN 0925-8388.
33. AGARWAL, H., S. VENKAT KUMAR and S. RAJESHKUMAR. A review on green synthesis of zinc oxide nanoparticles – An eco-friendly approach. *Energy Resources Technology*. 2017, 3(4), 406–413. ISSN 1528-8994.
34. SALAZAR, R., C. LÉVY-CLÉMENT and V. IVANOVA. Galvanostatic deposition of ZnO thin films. *Electrochimica Acta*. 2012, 78, 547–556. ISSN 0013-4686.
35. PATHAK, R. K., S. MOHAN and D. M. PHASE. Galvanostatic deposition and corrosion study of Te containing CuSe thin films. *Journal of Environmental Research And Development*. 2008, 3(1), 122-128. ISSN 2249 – 3131.
36. ŠULČIŪTĖ, A. ir E. VALATKA. Cinko – kobalto oksidinių dangų sintezė, sudėtis ir fotoelektrocheminis aktyvumas. *Cheminė technologija*. 2011, 1-2, 23-30. ISSN 1392-1231.
37. ŠULCIŪTĖ, A., J. BALTRUŠAITIS and E. VALATKA. Structure, morphology and electrochemical properties of zinc–cobalt oxide films on AISI 304 type steel. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2015, 45(5), 405–417. ISSN 1572-8838.
38. ŠULČIŪTĖ, Agnė. *ZnO ir Zn–Co oksidinių dangų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės: daktaro disertacija*. Kauno technologijos universitetas, 2016.
39. ŠULČIŪTĖ, A. and E. VALATKA. Electrodeposition and photoelectrocatalytic activity of ZnO films on AISI 304 type steel. *Journal of Materials Science*. 2012, 18(4), 318–324. ISSN 0022-2461.
40. DICKERSON, J. H. and A. R. BOCCACCINI. *Electrophoretic Deposition of Nanomaterials*. London: Springer New York Dordrecht Heidelber, 2012. ISBN 978-1-4419-9730-2.
41. HUANG, Y., D. K. Sarkar and X. G. Chen. Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process. *Applied Surface Science*. 2015, 327, 327–334. ISSN 0169-4332.
42. GREENWOOD, Nornam Neill and Adrian EARNSHAW. *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Oxford: Butterworth Heinemann, 1984. ISBN 0-7506-3365-4.
43. Sangeetha, G., S. Rajeshwari and R. Venckatesh. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles by aloe barbadensis miller leaf extract: Structure and optical properties. *Materials Research Bulletin*. 2011, 46(12), 2560–2566. ISSN 0025-5408.
44. KUMAR, S. S., P. VENKATESWARLU, V. R. RAO and G. N. RAO. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. *International Nano Letters a Spring Open Journal*. 2013, 3:30, 2013. ISSN 2228-5326.
45. Mathweb: zinc oxide [ineteraktyvus]. [žiūrėta 2020 12 03] Prieiga: <http://www.matweb.com>
46. COLEMAN, Vivtoria A. and Chennupati JAGADISH. Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures. Australia: Elsevier Science, 2006. ISBN 9780080447223.
47. SIGMA-ALDRICH: Zinc oxide. [žiūrėta 2020 12 03]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/>
48. ÖZGÜR, Ü., et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*. 2005, 98(4), 1–103. ISSN 0021-8979.

49. PEARTON, S. J., D. P. NORTON, K. IP, Y. W. HEO and T. STEINER. Recent advances in processing of ZnO. *Journal of Vacuum Science & Technology*. 2004, 22(3), 932-948. ISSN 0022-5355.
50. MOHAN KUMAR, K., B. K. MANDAL, E. APPALA NAIDU, M. SINHA, K. SIVA KUMAR and P. SREEDHARA REDDY. Synthesis and characterisation of flower shaped Zinc Oxide nanostructures and its antimicrobial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2013, 104, 171–174. ISSN 1386-1425.
51. MISHRA, P. K., H. MISHRA, A. EKIELSKI, S. TALEGAONKAR and B. VAIDYA. Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications. *Drug Discovery Today*. 2017, 22(12), 1825–1834. ISSN 1878-5832.
52. BOKUNIAEVA, A. O. and A. S. VOROKH. Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019, 1410. ISSN 1742–6596.
53. OSTACHAVIČIŪTĖ, S., A. ŠULČIŪTĖ and E. VALATKA. The morphology and electrochemical properties of WO₃ and Se-WO₃ films modified with cobalt-based oxygen evolution catalyst. *Materials Science & Engineering*. 260 2020, 260. ISSN 0921-5107.
54. SIMANAITIENĖ, A., I. BARAUSKIENĖ, Š. VARNAGIRIS, M. URBONAVIČIUS and A. ŠULČIŪTĖ. Mixed zinc–cobalt oxide coatings for photocatalytic applications. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. 2020, 126(9). ISSN 1432-0630.
55. ŠULČIŪTĖ, A., S. OSTACHAVIČIŪTĖ and E. VALATKA. Synthesis, structure and photoelectrochemical behaviour of ZnO coatings on AISI 304 type steel. *Chemija*. 2017, 28(2), 85–92. ISSN 0235-7216.
56. DUAN, Y., et al. Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG-FTIR study of zinc acetate dihydrate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2008, 83, 1–6. ISSN 0165-2370.
57. ROKESH, K., A. NITHYA, K. JEGANATHAN and K. JOTHIVENKATACHALAM. A Facile Solid State Synthesis of Cone-like ZnO Microstructure an Efficient Solar-Light driven Photocatalyst for Rhodamine B Degradation. *Materials Today Proceedings*. 2016, 3, 4163–4172. ISSN 2214-7853.
58. NTWAEABORWA, O. M., S. J. MOFOKENG, V. KUMAR and R. E. KROON. Structural, optical and photoluminescence properties of Eu³⁺ doped ZnO nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2017, 182, 42–49. ISSN 1386-1425.
59. WINIARSKI, J., W. TYLUS, K. WINIARSKA, I. SZCZYGIEŁ and B. SZCZYGIEŁ. XPS and FT-IR Characterization of Selected Synthetic Corrosion Products of Zinc Expected in Neutral Environment Containing Chloride Ions. *Journal of Spectroscopy*. 2018, 2018, 14. ISSN 2314-4939.
60. SIGMA-ALDRICH: [žiūrėta 2021 04 30]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/chemistry/solvents/methanol-center.html>
61. PubCHEM: [žiūrėta 2021 04 30]. Prieiga per: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Ethanol>
62. Macromolecular Studies Group. [žiūrėta 2021 04 30]. Prieiga per: <https://macro.lsu.edu/HowTo/solvents/IPA.htm>
63. Microkat. [žiūrėta 2021 04 30]. Prieiga per: <http://www.microkat.gr/msdspd90-99/Ethyl%20acetate.html>

64. TURCHI, C. S. and D. F. OLLIS. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of Catalysis*. 1990, 122, 178–192. ISSN 1090-2694.
65. HADIS MORKOÇ, Ümit Özgür. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim: WILEY-VCH, 2009. ISBN 978-3-527-40813-9.
66. GRIMES, Craig A., Omana K. VARGHESE and Sudhir RANJAN. *Light, water, hydrogen: The solar generation of hydrogen by water photoelectrolysis*. New York: Springer Science + Business Media, 2008. ISBN 978-0-387-33198-0.
67. VAN DE KROL, Roel and Michael GRÄTZEL. *Photoelectrochemical hydrogen production*. New York: Springer US, 2012. ISBN : 978-1-4614-1379-0.
68. MOCKŪNAITĖ, S., S. OSTACHAVIČIŪTĖ and E. VALATKA. Photocatalytic and adsorptive properties of titanium dioxide prepared by thermal decomposition of metatitanic acid. *Chemija*. 2012, 23 (3), 187–193. ISSN 2424-4538.
69. OSTACHAVIČIŪTĖ, S., A. ŠULČIŪTĖ and E. VALATKA. The morphology and electrochemical properties of WO₃ and Se-WO₃ films modified with cobalt-based oxygen evolution catalyst. *Materials Science and Engineering*. 2020, 260. ISSN 0921-5107.
70. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakymas: 2017 m. gruodžio 14 d. Nr. A1-366/V-1025 [žiūrėta 2021-05-12]. Prieiga per <https://e-seimas.lrs.lt>
71. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTERIJA. Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro įsakymas: 2017 m. lapkričio 26 d. Nr. A1-331 [žiūrėta 2021-05-12]. Prieiga per <https://e-seimas.lrs.lt>
72. LIETUVOS RESPUBLIKOS ENERGETIKOS MINISTERIJA. Lietuvos Respublikos energetikos ministro įsakymas: 2010 m. kovo 30 d. Nr. 1-100. [žiūrėta 2021-05-12]. Prieiga per <https://e-seimas.lrs.lt>
73. LIETUVOS RESPUBLIKOS ENERGETIKOS MINISTERIJA. Lietuvos Respublikos energetikos ministro įsakymas: 2012 m. vasario 3 d. Nr. 1-22 . [žiūrėta 2021-05-12]. Prieiga per <https://e-seimas.lrs.lt>
74. Merck: [žiūrėta 2021-05-16] Prieiga per: <https://www.merckmillipore.com/>
75. CarlROTH: [žiūrėta 2021-05-16]. Prieiga per: <https://www.carlroth.com/>

Publikacijų sąrašas

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose:

1. **Grigonytė, Jovita**; Ostachavičiūtė, Simona; Sinkevičiūtė, Dovilė; Žmuidzinavičienė, Nerita; Šulčius, Algirdas; Šulčiūtė, Agnė. Deposition method influence on morphology and photoelectrochemical properties of ZnO films // Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania: abstract book / editors: Š. Mickus, R. Platakytė, S. Pūkienė. Vilnius : Vilnius University Press, 2021, P2-44. ISBN 9786090705902. p. 213. [FOR: N 003]

Priedai

1 priedas. Cinko acetato saugaus naudojimo duomenys

Cinko acetato dihidratas buvo naudojamas cinko oksido terminėje sintezėje. Šio medžiagos įspėjamieji ženklai pateikti 1 paveiksle, o pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 1 lentelėje [47, 74–75].



1 pav. Cinko acetato dihidrato įspėjamieji ženklai: 1 – ėdžioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga, 3 – pavojinga aplinkai medžiaga

1 lentelė. Cinko acetato dihidrato pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H302	Kenksminga prarijus	P273	Saugoti, kad nepatektų į aplinką.
H318	Smarkiai pažeidžia akis.	P280	Mūvėti naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
H411	Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus	P301 + P312 + P330	Prarijus: pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją. Išskalauti burną.
		P305 + P351 + P338 + P310	Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą / kreiptis į gydytoją.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su cinko acetato dihidratu pateiktos 2 lentelėje [47, 74–75].

2 lentelė. Cinko acetato dihidrato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendrieji patarimai: nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: įleisti gryno oro. Neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos: nuplauti vandens čiuvekliu. Neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į akis: 10–15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus: praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: gaisro metu gali išsiskirti anglies monoksidas, anglies dioksidas.</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: mūvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – nitrilinis kaučiukas, medžiagos storis > 0,11 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis). Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremai / tepalai).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant dulkių susidarymui. Tinka kietųjų dalelių filtro įtaisai (EN 143), P2 (filtruoja ne mažiau kaip 94 % ore esančių dalelių).</p>

2 priedas. Etanolio saugaus naudojimo duomenys

Tirpiklio tinkamumo nustatyme taip pat buvo naudotas etanolis. Jo išpėjamieji ženklai pavaizduoti 2 paveiksle, o pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 3 lentelėje [47, 74–75].



2 pav. Etanolio išpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga

3 lentelė. Etanolio pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H225	Labai degūs skystis ir garai.	P210	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti.
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą.	P233	Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.
		P305+P351+P338	Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su etanolium pateiktos 4 lentelėje [47, 74–75].

4 lentelė. Etanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendrosios pastabos: nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: įleisti gryno oro.</p> <p>Patekus ant odos: odą nuplauti vandens čiuirkšle.</p> <p>Patekus į akis: mažiausiai 10 minučių gausiai skalauti švariu vandeniu, laikant vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreiptis į gydytoją.</p> <p>Prarijus: išskalauti burną. Pasijutus blogai kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: gaisro metu gali išsiskirti anglies monoksidas, anglies dioksidas.</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: mūvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštines patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – butilo kaučiukas, medžiagos storis – 0,7 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis). Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremas / tepalai).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant aerozolio ar rūko susidarymui. Tinka: tipo A kvėpavimo takų apsauga nuo organinių nedžiagų garų ir dujų, kurių virimo taškas yra > 65 °C.</p>

3 priedas. 2-propanolio saugaus naudojimo duomenys

Tirpiklio tinkamumo nustatyme buvo naudotas 2-propanolis. Jo išpėjamieji ženklai pavaizduoti 3 paveiksle, o pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 5 lentelėje [47, 74–75].



3 pav. 2-propanolio išpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga

5 lentelė. 2-propanolio pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H225	Labai degūs skystis ir garai.	P210	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti.
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą.	P233	Talpyklą laikyti sandariai uždarytą
H336	Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	P240	Įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą
		P241	Naudoti sprogimui atsparią elektros / ventiliacijos / apšvietimo įrangą
		P242	Naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius
		P305 + P351 + P338	Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su 2-propanoliu pateiktos 6 lentelėje [47, 74–75].

6 lentelė. 2-propanolio pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendroji pagalba: Lankantis pas gydytoją, parodyti šį saugos duomenų lapą.</p> <p>Įkvėpus: išvesti nukentėjusį į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandens čiurkšle.</p> <p>Patekus į akis: skalauti dideliu kiekiu vandens ir kreiptis į gydytoją. Išimti kontaktinius lęšius.</p> <p>Prarijus: iškart išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines). Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: degioji. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p>Pavojingi degimo produktai: degant gali susidaryti toksiški anglies monoksido dūmai.</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: mūvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – nitrilinis kaučiukas, medžiagos storis – 0,4 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis).</p>

4 priedas. Etilacetato saugaus naudojimo duomenys

Tirpiklio tinkamumo nustatyme buvo naudotas etilacetatas. Jo įspėjamieji ženklai pavaizduoti 4 paveiksle, o pavojingumo ir atsargumo frazės pateiktos 7 lentelėje [47, 74–75].



4 pav. Etilacetato įpėjamieji ženklai: 1 – degioji medžiaga, 2 – kenksminga medžiaga

7 lentelė. Etilacetato pavojingumo ir atsargumo frazės

Pavojingumo frazė		Atsargumo frazė	
H225	Labai degūs skystis ir garai.	P210	aikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti.
H319	Sukelia smarkų akių dirginimą.	P233	Talpyklą laikyti sandariai uždarytą
H336	Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	P240	Įžeminti ir įtvirtinti talpyklą ir priėmimo įrangą
		P241	Naudoti sprogimui atsparią elektros / ventilacijos / apšvietimo įrangą
		P242	Naudoti kibirkščių nekeliančius įrankius
		P305 + P351 + P338	Patekus į akis: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.

Pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės įvykus nelaimei su etilacetatu pateiktos 8 lentelėje [47, 74–75].

8 lentelė. Etilacetato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Bendrosios pastabos: nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p>Įkvėpus: įleiskite gryno oro. Neišnykstant simptomams kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos: odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.</p> <p>Patekus įakis: mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švari vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją.</p> <p>Prarijus: skalaukite burną. Nesukelkite vėmimo. Nedelsiant kreiptis į gydytoją</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO₂).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai: degioji. Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogius mišinius.</p> <p>Pavojingi degimo produktai: gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO₂).</p>	<p>Akių / veido apsauga: naudoti apsauginius akinius su šoniniais skydais.</p> <p>Odos apsauga: mėvėti tinkamas pirštines (tinka cheminėms medžiagoms atsparios pirštinės patikrintos pagal EN 374), tinkama medžiagos rūšis – butilo kaučiukas, medžiagos storis – 0,07 mm, prasiskverbimo per pirštinių medžiagą laikas > 480 minutes (atsparumas: 6 lygis). Rekomenduojama profilaktinė odos apsauga (kremas / tepalai).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga esant aerozolio ar rūko susidarymui. Tinka tipo A kvėpavimo takų apsauga nuo organinių nedžiagų garų ir dujų, kurių virimo taškas yra > 65 °C.</p>

5 priedas. Kalio hidrofosfato saugaus naudojimo duomenys

Buferinio tirpalo gamyboje buvo naudotas kalio hidrofosfatas. Ši medžiaga yra nepavojinga, jos pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateiktos 9 lentelėje [47, 74–75].

9 lentelė. Kalio hidrofosfato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Įkvėpus: išvesti nukentėjusį į gryną orą.</p> <p>Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandens čiurkšle.</p> <p>Po kontakto su akimis: nuskalauti dideliu kiekiu vandens.</p> <p>Prarijus: išgerti vandens. Jei jaučiamasi blogai, kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: naudoti vietinėmis sąlygomis ir supančiai aplinkai tinkamas gaisro gesinimo priemones.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: šiai medžiagai / junginiui jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p>	<p>Akims apsaugoti naudoti priemones, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN166 (ES).</p> <p>Kvėpavimo takų apsauga reikalinga, kai susidaro dulkės. Rekomenduojamos kvėpavimo takų apsaugos yra pagrįstos šiais standartais: DIN EN 143, DIN 14387, susijusiais su naudojama kvėpavimo takų apsaugos sistema. Rekomenduojamas filtro tipas – P1.</p>

6 priedas. Diklio hidrofosfato saugaus naudojimo duomenys

Taip pat buferinio tirpalo gamyboje buvo naudotas diklio hidrofosfatas. Ši medžiaga yra nepavojinga, jos pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės pateiktos 10 lentelėje [47, 74–75].

10 lentelė. Diklio hidrofosfato pirmosios pagalbos, priešgaisrinės ir apsaugos priemonės

Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės	Apsaugos priemonės
<p>Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į gryną orą. Jei sutriko kvėpavimas, daryti dirbtinį kvėpavimą.</p> <p>Patekus ant odos: nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu.</p> <p>Patekus į akis: akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Prarijus: praskalauti burną vandeniu</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės:</p> <p>vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausos cheminės medžiagos arba anglies dvideginį.</p>	<p>Akims apsaugoti naudoti priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES).</p> <p>Odos apsauga: dirbant dėvėti pirštines. Pirštinės prieš naudojant turi būti patikrintos. Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.</p> <p>Kūno apsauga: apsaugos priemonių tipą pasirinkti pagal pavojingų medžiagų koncentraciją ir kiekį bei darbo vietos specifiką., Apsaugos priemonių tipas turi būti parenkamas pagal pavojingų medžiagų kiekius ir koncentracijas konkrečiose darbo vietose.</p> <p>Respiracinė apsauga nebūtina. Kai reikalinga apsauga nuo inertinių dulkių, apsaugančias kaukes, naudoti respiratorius ir komponentus, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti NIOSH (JAV) arba CEN (ES).</p>

Kauno technologijos universiteto studijų programos Chemijos inžinerija studentės
Jovitos Grigonytės baigiamojo projekto „**Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės
būdu suformuotų dangų savybių tyrimas**“

ĮVERTINIMAS

Aš Anatolijus Eisinas patvirtinu, kad studentės *Jovitos Grigonytės* baigiamasis magistro projektas „*Terminis ZnO gavimas ir elektroforezės būdu suformuotų dangų savybių tyrimas*“ yra pilnos apimties ir parengtas pagal nustatytus reikalavimus.

Konsultantas doc. dr. *Anatolijus Eisinas*

