

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

AGNĖ ŠULČIŪTĖ

**ZnO ir Zn–Co oksidinių dangų sintezė, struktūra ir  
elektrocheminės savybės**

Daktaro disertacijos santrauka  
Fiziniai mokslai, chemija (03P)

2016, Kaunas

Disertacija rengta 2011–2015 metais Kauno technologijos universitete, Cheminės technologijos fakultete, Fizikinės ir neorganinės chemijos katedroje.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. dr. Eugenijus VALATKA (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P)

**Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P) – **pirmininkas**;

Doc. dr. Nijolė DUKŠTIENĖ (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Prof. habil. dr. Rimantas RAMANAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centro Chemijos institutas, fiziniai mokslai, chemija – 03P);

Dr. Jolanta ROUSSEAU (Artois universitetas, Prancūzija, fiziniai mokslai, chemija – 03P).

**Anglų kalbos redaktorius:**

Armandas RUMŠAS (Leidykla “Technologija”)

**Lietuvių kalbos redaktorė:**

Rozita ZNAMENSKAITĖ (Leidykla „Technologija“)

Disertacija bus ginama viešajame chemijos mokslo krypties tarybos posėdyje, kuris įvyks 2016 m. vasario 5 d. 11 val. Kauno technologijos universiteto Centrinė rūmų Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, LT-44249, Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300042, faksas (370) 37 324144, el. p. [doktorantura@ktu.lt](mailto:doktorantura@ktu.lt)

Disertacijos santrauka išsiųsta 2016 m. sausio 5 d.

Su disertacija galima susipažinti interneto svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, Kaunas).

## IVADAS

**Temos aktualumas.** Elektrochemijos srityje plačiai tyrinėjami pereinamųjų metalų oksidai, kadangi jiems būdingas didelis elektrokatalizinis aktyvumas svarbiuose elektrocheminiuose procesuose, tokiuose kaip vandens anodinė oksidacija ar organinių junginių sintezė. Pastaruoju metu ypač didelis dėmesys teikiamas efektyvių oksidinių katalizatorių, skirtų vandens skaidymui į elementus naudojant saulės šviesą, paieškai. Šiam tikslui realizuoti viena iš tinkamiausių puslaidininkinių medžiagų yra cinko oksidas (ZnO), kuris praktiškai plačiai naudojamas gumos pramonėje, katalizatorių gamyboje, farmacijoje, elektronikoje, optikoje ir kt. srityse. Cinko oksidui būdingas didelis fotoelektrocheminis aktyvumas, tačiau jo svarbiausias trūkumas – vandeninėje terpėje dėl ultravioletinės spinduliuotės poveikio vykstanti fotokorozija. Vienas iš būdų ZnO fizikinėms ir cheminėms savybėms pagerinti yra jo modifikavimas įvairiais priedais, pavyzdžiui, pereinamųjų metalų oksidais. Iš literatūroje pateiktų duomenų matyti, kad tikslinga naudoti kobalto junginius, kurie yra stabilūs ir elektrochemiškai aktyvūs vandeninėje terpėje. Pavyzdžiu, neseniai atrasta, kad ypač perspektyvus vandens anodinės oksidacijos katalizatorius yra kobalto fosfatinis (Co-P<sub>i</sub>) junginys. Kai kuriuose darbuose nustatyta, kad mišriems Zn–Co oksidams būdingos geresnės adsorbcinės, katalizinės ir magnetinės savybės lyginant su atskirų metalų oksidais, tačiau pasigendama duomenų apie jų taikymą fotoelektrocheminiuose procesuose. Atsižvelgiant į tai, šis darbas skirtas naujų oksidinių katalizatorių, kurių pagrindinė sudedamoji dalis yra cinko oksidas, sintezei ir savybių tyrimams.

**Darbo tikslas.** Susintetinti cinko oksido ir cinko–kobalto oksidines dangas ant nerūdijančiojo plieno ir elektrai laidaus stiklo, ištirti jų struktūrą bei elektrochemines savybes.

Siekiant užsibrėžto tikslo reikėjo išspręsti šiuos uždavinius:

1. Pagaminti nanostruktūrinį cinko oksidą, elektroforezės metodu suformuoti jo dangas ant nerūdijančiojo plieno ir įvertinti sintezės sąlygų įtaką dangų fotoaktyvumui.
2. Elektrocheminio nusodinimo metodu susintetinti cinko oksido dangas ant nerūdijančiojo plieno ir jas charakterizuoti.
3. Pagaminti mišrias cinko–kobalto oksidines dangas ant nerūdijančiojo plieno ir elektrai laidaus stiklo, ištirti gautų dangų struktūrą, morfologiją, optines savybes ir fotoelektrocheminį aktyvumą vandeniniuose tirpaluose.
4. Įvertinti deguonies išsiskyrimą skatinančio kobalto fosfatinio katalizatoriaus (Co–P<sub>i</sub>) įtaką pagamintų dangų fotoelektrocheminiam aktyvumui.

**Mokslinis naujumas.** Palyginta elektroforezės ir elektrocheminio nusodinimo metodais pagamintų cinko oksido dangų ant nerūdijančiojo plieno struktūra ir fotoaktyvumas. Kruopščiai ištirta mišrių cinko–kobalto oksidinių

dangų ant nerūdijančiojo plieno ir elektrai laidaus stiklo struktūra bei fotoelektrocheminės savybės vandeniniuose tirpaluose. Ištirtas Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus poveikis dangų fotoelektrokatalizinėms savybėms fosfatiniame elektrolite.

**Praktinė vertė.** Disertacijoje pateikti darbo rezultatai papildo duomenis apie puslaidininkines fotoelektrokatalizines sistemas, skirtas vandens anodinės oksidacijos procesams diegti praktikoje. Parodyta, kad šiems tikslams ypač perspektyvios yra susintetintos mišrios cinko–kobalto oksidinės dangos ant elektrai laidaus stiklo.

**Darbo aprobavimas ir publikavimas.** Disertacijos tema yra paskelbta 11 publikacijų: 3 straipsniai žurnaluose, įtrauktuose į *Thomson Reuters<sup>TM</sup> Web of Science* duomenų bazę, 1 straipsnis žurnale „Cheminė technologija“ ir 7 pranešimai konferencijų medžiagoje.

**Darbo apimtis.** Disertaciją sudaro įvadas, literatūros apžvalga, naudotos medžiagos ir tyrimų metodika, rezultatai bei jų aptarimas ir išvados. Pateikiamas 164 šaltinių sąrašas. Pagrindinė medžiaga išdėstyta 93 puslapių, įskaitant 63 paveikslus ir 12 lentelių.

#### **Ginamieji disertacijos teiginiai:**

1. Nanostruktūrinių ZnO dangų ant nerūdijančiojo plieno fotoaktyvumas priklauso nuo jų iškaitinimo temperatūros ir ZnO kiekio.
2. Elektrocheminiu metodu suformuotoms elektroninio laidumo cinko–kobalto oksidinėms dangoms yra būdingas didelis fotoelektrocheminis aktyvumas vandeniniuose tirpaluose, ir jos yra perspektyvios medžiagos vandens anodinės oksidacijos procesuose.
3. Co–P<sub>i</sub> katalizatorius labai padidina ZnO dangų elektrokatalizinį aktyvumą fosfatiniame buferiniame tirpale, tačiau beveik neturi įtakos mišrių cinko–kobalto oksidinių dangų savybėms.

## 1. NAUDOTOS MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

Darbe naudotos cheminės medžiagos buvo chemiškai arba analitiškai grynai prekybiniai reagentai.

**ZnO dangų ant nerūdijančiojo plieno sintezė elektroforezės metodu.** Kaip pradinė medžiaga ZnO milteliams gauti buvo naudojamas prekybinis cinko acetatas ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , > 97 %, „Reachim“, Rusija). 0,5 g cinko acetato miltelių buvo suberta į porcelianinį tigli, uždengta aliuminio folija ir oro terpėje kaitinta 673 K temperatūroje 1 val. Sintzei naudota suspensija buvo pagaminta iš 2 g ZnO ir 100 ml metanolio ( $\text{CH}_3\text{OH}$ , > 99,5 %, „Lachema“, Čekija) intensyviai maišant 10 min. Tyrimuose naudotos  $5 \times 1$  cm dydžio AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno plokštelės. Remiantis gamintojo pateiktais duomenimis, plieno sudėtis yra tokia (masės %): C 0,08; Cr 18–20; Ni 8–10,5; Mn 2,0; Si 1,0; P 0,045; S 0,03; likęs kiekis – Fe. Sintzės metu dvi nerūdijančiojo plieno plokštelės buvo panardintos į paruoštą ZnO suspensiją. Atstumas tarp anodo ir katodo buvo 2 cm. Sintzė vykdta 10–40 V įtampos sąlygomis naudojant nuolatinės srovės maitinimo bloką B5-49 (MNIPI, Rusija). Sintzės trukmė buvo keičiama 0,5–40 min intervale. Siekiant užtikrinti geresnį ZnO dangų sukibimą su nerūdijančiuoju plienu, paruošti bandiniai buvo iškaitinti 673 K temperatūroje 1 val. oro terpėje.

**ZnO dangų ant nerūdijančiojo plieno sintzė elektrocheminio nusodinimo metodu.** Dangų sintzei naudotos medžiagos: azoto rūgštis ( $\text{HNO}_3$ , 65 %, „Penta“, Čekija), cinko acetatas ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , > 97 %, „Reachim“, Rusija) ir kalio nitratas ( $\text{KNO}_3$ , > 99 %, „Reachim“, Rusija). Cinko oksido dangos ant nerūdijančiojo plieno pagamintos elektrocheminio nusodinimo metodu nuolatinės srovės sąlygomis, esant 0,10–1,5 mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui. Sintzės temperatūra buvo keičiama 293–343 K intervale naudojant U15C (MLW, Vokietija) markės termostatą, elektrolizės trukmė 2–30 min. Sintzė vykdta termostatuojamoje elektrocheminėje celėje (ISE–2, Rusija). Elektrolito tūris – 100 ml. Anodas (Pt viela, geometrinis paviršiaus plotas ~15 cm<sup>2</sup>) buvo atskirtas nuo katodo (AISI 304 plieno plokštelė) membranine pertvara. Lyginamuju elektrodu naudotas Ag,AgCl/KCl<sub>(sot)</sub> elektrodas. Dangų sintzei buvo naudojamas 0,1 mol/l  $\text{KNO}_3$  + 0,001 mol/l  $\text{HNO}_3$  foninis elektrolitas, cinko acetato koncentracija elektrolite buvo 0,05 mol/l (pH = 5,8). Gautos dangos buvo kaitintos 1 val. oro atmosferoje esant 673 K temperatūrai.

**Zn–Co oksidinės dangos ant nerūdijančiojo plieno ir stiklo.** Dangų sintzei elektrocheminio nusodinimo metodu naudotos medžiagos: cinko acetatas ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , > 97 %, „Reachim“, Rusija), kobalto acetatas ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 97 %, „Reachim“, Rusija) ir kalio nitratas ( $\text{KNO}_3$ , > 99 %, „Reachim“, Rusija). Dangos buvo nusodintos ant AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno plokštelių bei TEC 15 (silicio dioksidas, padengtas fluoru, legiruotu alavo oksidu) markės stiklo. Stiklo plokštelėms buvo atliktas paviršiaus

paruošimas: 10 min jos buvo laikomos acetone, 10 s – 0,1 mol/l natrio šarmo tirpale, 10 s – koncentruotoje sieros rūgštyje. Kiekvieno etapo metu plokštelės buvo praplaunamos distiliuotu vandeniu. Cinko–kobalto oksidinių dangų sintezės sąlygos pateiktos 1 lentelėje. Dangos nusodintos nuostoviojo potencialo sąlygomis esant 1–20 min elektrolizės trukmei ir 293 bei 343 K sintezės temperatūrai.

**1 lentelė.** Cinko–kobalto oksidinių dangų sintezei naudotų elektrolitų koncentracija esant –1,15 V nusodinimo potencialui

Bandinio žymėjimas	Elektrolito tirpalo koncentracija, mol/l			pH
	Zn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	Co(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	KNO <sub>3</sub>	
ZnCoO1	0,04	0,01	0,1	6,6
ZnCoO2	0,03	0,02		6,6
ZnCoO3	0,02	0,03		6,7
ZnCoO4	0,01	0,04		6,7
ZnO	0,05	–		6,4
Co(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	–	0,05		7,2

<sup>a</sup> elektrocheminio nusodinimo potencialas –0,90 V

**Atominė absorbcinė analizė (AAS)** atlikta *Perkin Elmer 403* („Perkin Elmer“, JAV) spektrometru. Cinko ir kobalto kiekiai dangose nustatyti matuojant absorbciją esant tokiems bangos ilgiams: Zn – 213,86 nm, Co – 240,73 nm. Atomizacija vykdyta liepsnoje naudojant acetileno ir azoto dioksido mišinį.

Dangų **ultravioletinės–regimosios šviesos atspindžio spektrai** buvo tiriami *Lambda 35 UV-VIS* (Perkin Elmer Instruments Co Ltd., JAV) spektrofotometru, kuriame įrengta 50 mm Spectralon<sup>®</sup> sfera. Kaip standartas naudotas BaSO<sub>4</sub>. Matavimų intervalas 200–800 nm. Draustinės juostos plotis įvertintas pagal tokią formulę:

$$E_g = \frac{1,24}{\lambda}; \quad (1)$$

čia  $E_g$  yra draustinės juostos plotis, eV;  $\lambda$  – absorbcijos maksimumas,  $\mu\text{m}$ .

**Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija ir termogravimetrinė (DSK–TG) analizė** atlikta *Netzsch STA 409 PC Luxx* („Netzsch GmbH“, Vokietija) aparatu. Analizės parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15°/min, temperatūros intervalas – 303÷873 K, etalonas – tuščias Pt/Rh tiglis, atmosfera krosnyje – oras. Temperatūros matavimų tikslumas  $\pm 3^\circ$ .

**Infraraudonojo (IR) spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė** atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System* („Perkin Elmer“, JAV). Analizei naudota vakuuminėje presavimo formoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos, sumaišyta su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4000 iki 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**Ramano spektroskopijos analizė** atlikta naudojant spektrofotometrą *Raman Nicolet Almega XR Spectrometer*. Spinduliuotės sužadavimo šaltinis – lazeris, kurio bangos ilgis 532 nm ir galingumas 1 mW.

**Rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos metodas (RFES)** buvo pritaikytas mišrių Zn–Co oksidinių dangų elementinei sudėčiai tirti. Spektrai gauti *Kratos Axis Ultra X-ray* („Kratos Analytical Ltd.“, Didžioji Britanija) aparatu naudojant aliuminio anodo spinduliuotę (Al  $K_{\alpha}$  – 1486,6 eV). Visi spektrai buvo sukalibruoti Cu  $2p_{2/3}$  smailės, esančios ties 932,6 eV verte, atžvilgiu. Duomenys apdoroti *CasaXPS* programine įranga.

**Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RDA)** atlikta *DRON-6* („Bourestnik Inc.“, Rusija) difraktometru naudojant Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuotę. Dangų ant AISI 304 plieno analizei buvo naudojami susintetintų medžiagų milteliai, susidarę nuskutus gautąsias dangas nuo elektrodo paviršiaus. Dangų ant TEC 15 stiklo paviršiaus analizė atlikta *D8 Advance* difraktometru („Bruker AXS GmbH“, Karlsruhe, Vokietija) naudojant Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuotę. Medžiagos identifikuotos naudojantis ICPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) duomenų baze bei lyginant gautuosius rezultatus su pateiktaisiais literatūroje. Kristalitų dydis ( $D_{hkl}$ ) įvertintas pagal Šererio formulę:

$$D_{hkl} = \frac{k \cdot \lambda}{B_{hkl} \cdot \cos \theta}; \quad (2)$$

čia  $\lambda$  – Cu  $K_{\alpha}$  spinduliuotės bangos ilgis ( $1,54056 \cdot 10^{-10}$  m);  $\theta$  – difrakcijos kampas,  $B_{hkl}$  – būdingosios smailės ( $2\theta = 31,66^{\circ}$ ,  $34,38^{\circ}$ ,  $36,26^{\circ}$  cinko oksidui ir  $2\theta = 36,86^{\circ}$  kobalto oksidui) plotis radianais esant pusei smailės aukščio;  $k$  – konstanta (0,94).

ZnO ir Zn–Co oksidinių dangų ant AISI 304 plieno morfologija tirta **skenuojamuoju elektroniniu mikroskopu (SEM) Hitachi S-4800**. Ant TEC 15 stiklo elektroforezės metodu suformuotos ZnO dangos buvo tirtos naudojant *FEI Quanta 200* skenuojamąjį elektroninį mikroskopą. Panaudojant su šiuo mikroskopu sujungtą **rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometrą (EDS) Bruker AXS Microanalysis GmbH QUANTAX** (detektorius Bruker XFlash® 4030), buvo nustatyta dangų paviršiaus elementinė sudėtis.

Tirpalų pH buvo išmatuotas naudojant pH-metrą *673M*.

**Fotoelektrocheminių matavimų metodika.** Elektrocheminiai matavimai buvo atlikti potenciostatu/galvanostatu *Autolab PGSTAT12* (Ecochemie, Olandija) naudojant fotoelektrocheminę celę, pagamintą iš kvarco. Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti buvo naudojama *GPES® 4.9* kompiuterinė programa. Fotoelektrocheminiams matavimams naudoti elektrolitai: 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (> 99 %, „Reachim“, Rusija), 0,1 mol/l NaOH (> 98 %, „Reachim“, Rusija), 0,1 mol/l fosfatiniai buferiai (pH = 7 ir pH = 11,5); elektrolitų tūriai – 100 ml. Lyginamasis elektrodas – Ag,AgCl/KCl<sub>(sot)</sub>. Pagalbinis elektrodas – platinos viela (geometrinis paviršiaus plotas – apie  $15 \text{ cm}^2$ ). Nerūdijančiojo plieno AISI 304 atveju viena elektrodo pusė buvo padengta laku siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams. Visi

matavimai atlikti 293–275 K temperatūroje. Eksperimentinių tyrimų metu deguonis iš tirpalų nebuvo šalinamas. Kaip ultravioletinės spinduliuotės šaltinis buvo naudojama *General Electric F8W/BLB* markės lempa ( $\lambda_{max} = 366$  nm, vidutinis spinduliuotės stipris  $1,8$  mW/cm<sup>2</sup>), sumontuota 2 cm atstumu nuo ZnO elektrodo.

Dangų fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. *incident photo-to current efficiency*, IPCE) apskaičiuotas pagal tokią formulę:

$$\text{IPCE}(\%) = 100 \frac{1240 \cdot j_{\text{foto}}}{\lambda \cdot P}; \quad (3)$$

čia:  $j_{\text{foto}}$  – fotosrovės tankis esant tam tikram potencialui (mA/cm<sup>2</sup>),  $\lambda$  – krintančios spinduliuotės bangos ilgis (nm),  $P$  – krintančios spinduliuotės stipris (mW/cm<sup>2</sup>).

Kobalto fosfatinio katalizatoriaus (Co–P<sub>1</sub>) sluoksnis ant ZnO ar Zn–Co oksidinių elektrodų buvo formuojamas fotocheminiu būdu. Eksperimentiniai matavimai atlikti naudojant termostatuojamąjį fotocheminį reaktorių. Paruoštos oksidinės dangos buvo panardintos į 50 ml tūrio 0,1 mol/l fosfatinio buferinio tirpalo (pH = 7) ir 0,5 mmol/l kobalto nitrato (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, > 99 %, „Chempur“, Lenkija) mišinį. Palaikant 298 K temperatūrą, tirpalas buvo nuolat maišomas bei švitinamas 5–40 min 400 W galios *HPA 400/30S* markės lempa, kuri skleidžia 300–400 nm bangos ilgio spinduliuotę. Atstumas tarp lempos ir fotoreaktoriaus – 2 cm.

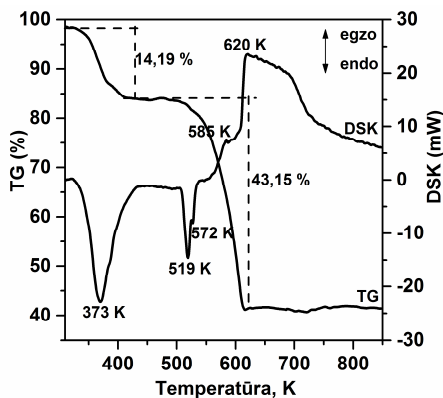
## 2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 2.1. ZnO dangų ant AISI 304 plieno struktūra ir fotoelektrocheminis aktyvumas

#### 2.1.1. Elektrofrezės metodu nusodintos ZnO dangos

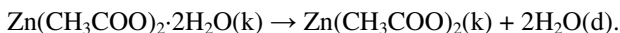
Kaip minėta metodinėje dalyje, cinko oksidas gautas kaitinant cinko acetato dihidratą. Kaitinimo metu vykstantiems struktūriniais pokyčiams įvertinti buvo naudojama termogravimetrinė (TG) ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrinė (DSK) analizė (1 pav.).



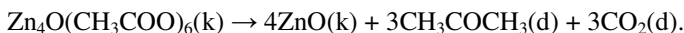


1 pav. Cinko acetato dihidrato TG–DSK analizės duomenys

Iš TG kreivės matyti, kad bendrieji masės nuostoliai analizės metu siekia 57,34 %. Pirmasis masės sumažėjimas (14,19 %) nuo pradinės analizės temperatūros iki 373 K gali būti priskiriamas dviejų vandens molekulių terminiam atpalaidavimui:



Tolesnis masės nuostolių didėjimas yra susijęs su bevandenio cinko acetato skilimu susidarant ZnO:



TG kreivės duomenis patvirtina ir DSK kreivėje stebimi keli endoterminiai efektai esant 373, 519 ir 572 K temperatūrai. Endoterminė smailė esant 519 K atitinka bevandenio cinko acetato lydymosi temperatūrą, atsiradęs šios smailės išsišakojimas esant 572 K temperatūrai yra siejamas su oligomerizacijos metu susidariusiu  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ . DSK kreivėje užfiksuotas egzoterminis efektas 585–723 K intervale sietinas su organinių priemaišų, atsirandančių termiškai skylant cinko acetatui, pašalinimu.

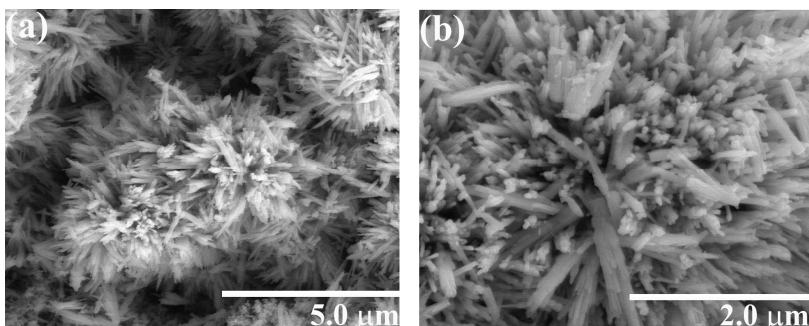
Atlikus 673 K temperatūroje iškaitinto cinko acetato rentgeno spindulių difrakcinę analizę, gauta rentgenograma, kurioje buvo matyti būdingosios cinko oksido smailės esant šioms  $2\theta$  kampams:  $31,78^\circ$ ,  $34,44^\circ$  ir  $36,24^\circ$ . Remiantis gautais duomenimis galima teigti, kad ZnO yra kristalinės formos. Pagal Šererio lygtį (2 lygtis) apskaičiuotas ZnO kristalų vidutinis dydis – 35,3 nm.

ZnO infraraudonųjų spindulių analizės spektre užfiksuota plati absorbcijos juosta esant maksimumui ties  $3447 \text{ cm}^{-1}$  gali būti siejama su hidroksigrupių valentiniais virpesiais. Smalių maksimumai esant 2945, 2355, 1589, 1340 ir  $673 \text{ cm}^{-1}$  gali būti priskirti organiniams junginiams. Absorbcinės smailės

maksimumas esant  $2945\text{ cm}^{-1}$  priskiriamas C–H ryšio valentiniams asimetriniams virpesiams alifatiniuose angliavandeniliuose. Kitas smailės maksimumas, esantis ties  $2355\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgiu, priklauso –COOH grupės virpesiams, o maksimumas ties  $1589\text{ cm}^{-1}$  priskiriamas acetato jono asimetriniams virpesiams ir yra susijęs su C=O ryšiu. Smailės maksimumas ties  $1340\text{ cm}^{-1}$  bangos ilgiu rodo CH<sub>3</sub> grupės buvimą. Plati juosta ties  $495\text{ cm}^{-1}$  yra būdinga Zn–O ryšio virpesiams.

2 paveiksle pateikiamos ZnO miltelių SEM analizės nuotraukos. Matyti, kad milteliai sudaro sudėtingas struktūras, kuriose vyraujantys struktūriniai blokai – strypeliai.

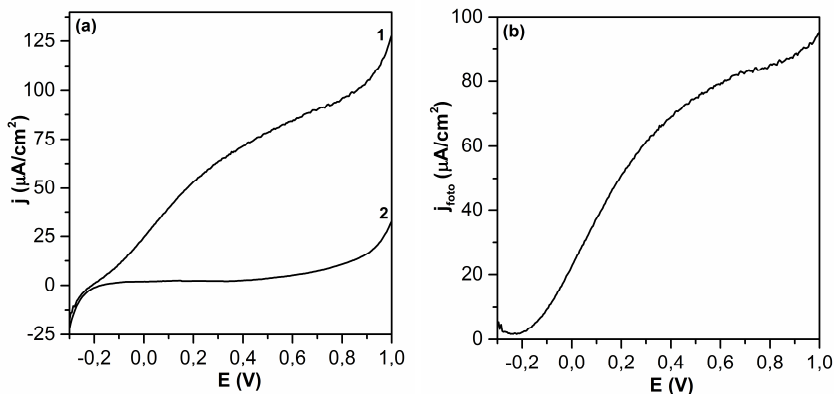
Cinko oksido, nusodinto ant AISI 304 nerūdijančiojo plieno plokštelės, kiekis priklauso nuo elektroforezės trukmės ir įtampos tarp elektrodų. Tolygiausios ir stabiliausios dangos gautos tada, kai elektroforezės potencialas buvo 30 V, o trukmė – 20 min.



**2 pav.** ZnO miltelių SEM nuotraukos esant skirtingiems didinimams: (a)  $\times 20\,000$ ; (b)  $\times 50\,000$

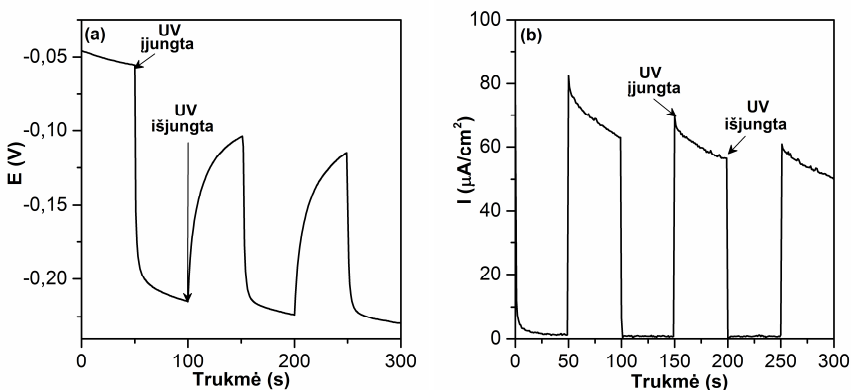
3a paveiksle pateiktos būdingosios voltamperogramos, gautos ZnO elektroda poliarizuojant 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale tamsoje ir ultravioletinės spinduliuotės poveikiu. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo –0,3 iki +1,0 V esant 10 mV/s potencialo skleidimo greičiui. Iš pateiktų duomenų matyti, kad dėl ultravioletinės spinduliuotės poveikio gaunamas aiškus srovės padidėjimas anodinėje srityje. Skirtumas tarp dviejų srovės verčių yra fotosrovė (3b pav.). Tokia elgsena būdinga elektroninio laidumo puslaidininkinėms medžiagoms ir yra susijusi su fotogeneruotų elektronų difuzija per katalizatoriaus sluoksnį link katodo. Stebimosios fotosrovės atsiradimas gali būti susijęs su laisvųjų hidroksiradikalų ( $\cdot\text{OH}$ ) ir kitų oksidacijos produktų (pavyzdžiui, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) susidarymu ant ZnO elektrodo paviršiaus. Yra žinoma, jog vandenilio peroksidas susiformuoja kaip hidroksiradikalų sąveikos rezultatas.

Taip pat iš 3a paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad srovių, gautų tamsoje ir veikiant ultravioletinei šviesai, padidėjimas teigiamesnių nei +0,8 V potencialų srityje gali būti siejamas su nerūdijančiojo plieno tirpimu ir deguonies skyrimusi.



**3 pav.** (a) ZnO dangos potenciodinaminės kreivės, gautos 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale veikiant ultravioletinei spinduliutei (1) ir tamsoje (2). Potencialo skleidimo greitis  $v = 10 \text{ mV/s}$ . (b) generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{foto}}$  priklausomybė nuo potencialo

4 paveiksle pateiktos elektrodo nuostoviojo potencialo ir srovės tankio, išmatuoto esant +0,6 V potencialui, priklausomybės nuo laiko veikiant ultravioletinei spinduliutei ir tamsoje. Elektroda apšvitinus ultravioletiniais spinduliais, potencialas staiga sumažėja iki  $-0,24 \text{ V}$ . Išjungus ultravioletinės spinduliuotės šaltinį, potencialas teigiamesnis. Stebimas potencialo sumažėjimas gali būti paaiškintas tuo, kad fotogeneruotosios skylutės dalyvauja greitoje vandens oksidacijos reakcijose, o elektronai kaupiasi ZnO paviršiuje, jį įkraudami neigiamuoju krūviu. Dėl ultravioletinės spinduliuotės poveikio stebimas srovės padidėjimas iki  $87 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  (4b pav.). Išjungus ultravioletinę spinduliuotę srovė sumažėja ir pasiekia mažiausiąją vertę.



**4 pav.** ZnO dangos chronopotenciometrinės (a) ir chronoamperometrinės kreivės, 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale veikiant ultravioletinei spinduliutei ir tamsoje

Tyrimų rezultatai parodė, kad generuojamos fotosrovės vertė priklauso nuo ZnO imobilizavimo ir trukmės. Remiantis fotosrovės matavimais, pagal (3) lygtį apskaičiuotos fotoelektrodo fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) vertės esant +0,6 V potencialui.

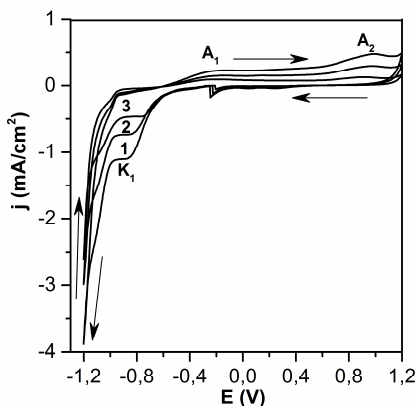
2 lentelėje pateikti rezultatai rodo, jog esant 1,03 mg/cm<sup>2</sup> ZnO kiekiui pasiekiami didžiausia fotosrovė ir IPCE vertė. Didėjant ZnO kiekiui fotosrovė mažėja. Galima to priežastis – esant didesniai oksido kiekiui dangoje jis užkloja dangos paviršių ir neleidžia ultravioletiniams spinduliams prasiskverbti gilyn, t. y. ant plieno paviršiaus gali susidaryti neaktyvus sluoksnis. Šis sluoksnis gali veikti kaip rekombinacijos zona fotogeneruotiems krūvininkams.

2 lentelė. ZnO kiekio įtaka dangų fotoaktyvumui

Sintezės trukmė, min	ZnO kiekis, mg/cm <sup>2</sup>	Vidutinis ZnO sluoksnio storis, μm	Fotosrovės tankis $j_{\text{foto}}$ , esant +0,6 V, μA/cm <sup>2</sup>	IPCE, %
10	0,77	0,41	41,5	7,8
15	0,81	0,45	43,0	8,1
20	1,03	0,57	77,9	14,6
25	1,34	0,70	43,1	8,1
30	1,53	0,82	46,4	8,7

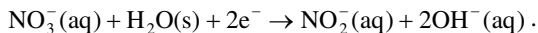
### 2.1.2. Elektrocheminio nusodinimo metodu pagamintos ZnO dangos

5 paveiksle pateiktos voltamperometrinės kreivės, gautos nerūdijančiojo plieno plokštelę poliarizuojant 0,05 mol/l Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> + 0,001 mol/l HNO<sub>3</sub> tirpale.

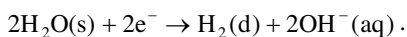


5 pav. AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno ciklinės voltamperogramos 0,05 mol/l Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> + 0,001 mol/l HNO<sub>3</sub> tirpale, esant skirtingam potencialo skleidimo greičiui (mV/s): 1 – 50; 2 – 25; 3 – 10

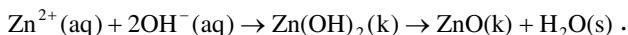
Skleidžiant plieno plokštelės potencialą nuo pradinio  $-0,22$  V mažesnių verčių link, esant  $E = -0,65$  V stebima katodinė smailė ( $K_1$ ). Ši smailė gali būti susijusi su nitrato jonų elektrochemine redukcija ir hidroksilo jonų susiformavimu:



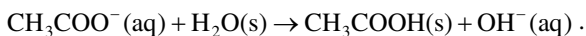
Srovės padidėjimas mažesnių kaip  $-0,98$  V potencialų sąlygomis yra siejamas su vandens skilimu ir vandenilio išsiskyrimu:



Dėl šių vykstančių procesų padidėja elektrolito pH arti elektrodo. Manoma, jog hidroksilo jonai, susidarę elektrocheminės redukcijos metu, reaguoja su elektrolite esančiais Zn(II) jonais. Plieno plokštelės paviršiuje nusėda cinko hidroksidas, kuris vėliau virsta ZnO:



Kai kurių autorių kolegų teigimu, neatmestina galimybė, kad  $\text{OH}^-$  jonai taip pat susidaro  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  jonų hidrolizės metu:



Taigi cinko oksido elektrocheminis nusodinimas naudojant nitratinį elektrolitą vyksta pagal vadinamąjį EC (elektrocheminė reakcija su negrįžtama chemine reakcija) mechanizmą.

Anodinės srovės padidėjimas stebimas, kai  $E > -0,6$  V. Ši smailė (žymima  $A_1$ ) susijusi su elektrodo paviršiuje nusėdusių junginių oksidacija. Taip pat buvo nustatyta, jog smailė  $A_1$  išryškėja keliant elektrocheminio nusodinimo temperatūrą. Anodinė smailė  $A_2$  ( $E > 0,8$  V) susijusi su nerūdijančiojo plieno tirpimu, kuris įvyksta dėl plieno paviršiuje susiformuojančių tirpių Fe, Cr ir Ni mišrių oksidų, į tirpalą atpalaiduojant Cr(VI) ir Fe(III) jonus.

Siekiant nusodinti cinko oksido dangas ant nerūdijančiojo plieno buvo naudojamas galvanostatinis metodas. Elektrocheminio nusodinimo metu srovės tankis buvo keičiamas  $0,10$ – $1,5$  mA/cm<sup>2</sup> intervale, elektrolizės trukmė  $2$ – $10$  min. Atlikus preliminarius elektrolizės eksperimentus paaiškėjo, jog stabiliausias dangos gautos esant  $1$  mA/cm<sup>2</sup> srovės tankiui. Pastebėta, jog esant kuo didesniai srovės tankiui dangos storėja, pleišėja bei lupasi. Taigi eksperimentinių bandymų metu nustatyta, jog optimalios sąlygos cinko oksido dangų nusodinimui yra šios: srovės tankis  $1$  mA/cm<sup>2</sup>, elektrolizės trukmė  $10$  min, elektrolito temperatūra  $343$  K ir dangos kiekis  $0,4$  mg/cm<sup>2</sup>.

Buvo atlikta  $673$  K temperatūroje iškaitintų ZnO dangų RDA analizė. Spektre buvo matomos trys pagrindinės smailės esant tokiems  $2\theta$  kampams:  $31,66^\circ$ ,  $34,38^\circ$  ir  $36,26^\circ$ . Šios smailės rodo, jog susidariusio ZnO struktūra yra kristalinė. Remiantis Šererio formule (2 lygtis) apskaičiuotas ZnO kristalų vidutinis dydis –  $29$  nm.

Atlikus IR analizę, buvo gauti šviežiai nusodinto cinko oksido infraraudonųjų spindulių absorbcijos spektrai. Šiuose spektruose matomos absorbcijos juostos

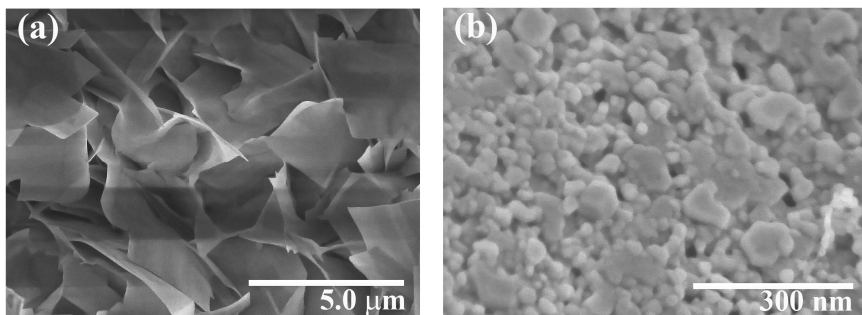
ne tik 3300–3700  $\text{cm}^{-1}$  ir 600–400  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityse priskirtinos gryniam ZnO, bet ir vidutinio dažnio srityje (1600–800  $\text{cm}^{-1}$ ), kurios sietinos su priemaišinių jonų vibracija. Plačios absorbcijos juostos esant 3600–3200  $\text{cm}^{-1}$  gali būti siejamos su hidroksigrupių valentiniais virpesiais.

Absorbcijos maksimumai, esantys 1555  $\text{cm}^{-1}$  ir 1396  $\text{cm}^{-1}$  dažnių srityse, priskirtini asimetriniams ir simetriniams –COO ryšių virpesiams. Pirmasis maksimumas sietinas su C=O ryšio buvimu, o antrasis – su C–O. Šie duomenys patvirtina rentgeno spindulių difrakcinės analizės duomenis ir rodo, kad šviežiai nusodintoje dangoje yra įsiterpusios acetato funkcinės grupės. Kitos absorbcijos smailės ties 1338, 1019 ir 677  $\text{cm}^{-1}$  rodo  $\text{CH}_3$  grupių buvimą.

Plačios absorbcijos juostos maksimumas 472  $\text{cm}^{-1}$  atitinka būdingą Zn–O ryšio dažnį. Iš gautųjų eksperimentinių rezultatų matyti, kad šios absorbcijos juostos intensyvumas didėja keliant sintezės temperatūrą.

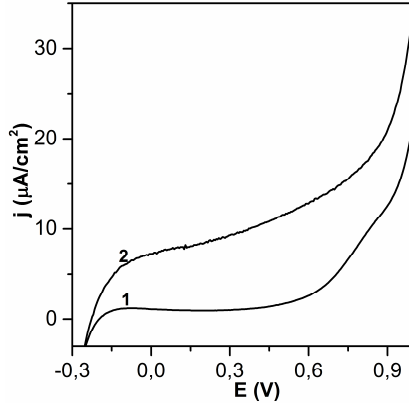
Nusodintos 343 K temperatūroje ir 673 K temperatūroje 1 val. iškaitintos ZnO dangos IR spektre buvo matoma viena intensyvi absorbcijos juosta ties 445  $\text{cm}^{-1}$ , kuri atitinka Zn–O ryšio dažnį. Tai reiškia, kad terminio apdorojimo metu priemaišos pašalinamos iš ZnO dangų.

6 paveiksle pateiktos šviežiai nusodinto bei iškaitinto ZnO dangų SEM nuotraukos. Iš jų matyti, kad šviežiai nusodintos ZnO dangos sudarytos iš vertikaliai orientuotų plokštelių. Įdomu tai, jog iškaitinus šias dangas 1 val. 673 K temperatūroje ZnO dangų paviršius aiškiai pasikeičia – iš vertikaliai orientuotų plokštelių į nekompaktiškai išsidėsčiusias granules. Granulių skersmuo yra tarp 30 nm ir 110 nm.



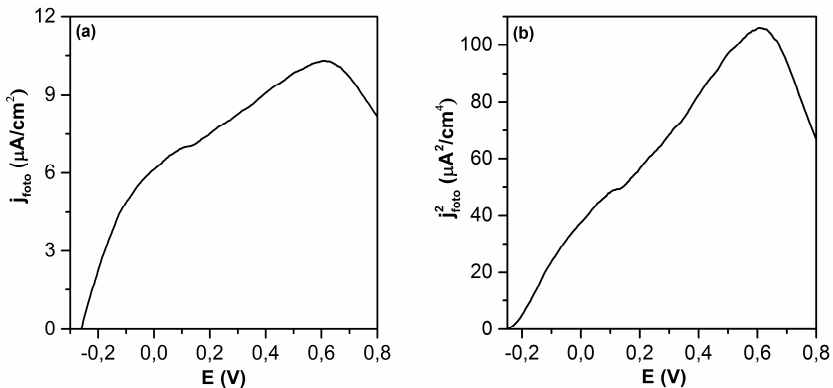
**6 pav.** Galvanostatininiu metodu šviežiai nusodintų (a) ir iškaitintų 673 K temperatūroje (b) ZnO dangų SEM nuotraukos

7 paveiksle pateiktos voltamperogramos, gautos ZnO elektrodą polarizuojant 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale tamsoje ir veikiant ultravioletinei spinduliutei. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo –0,3 iki +1,0 V esant 10 mV/s sklaidimo greičiui.



**7 pav.** ZnO dangos voltamperogramos veikiant ultravioletinei spinduliotei (2) ir tamsoje (1). Potencialo skleidimo greitis  $\nu = 10$  mV/s; 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpalas 293 K temperatūroje

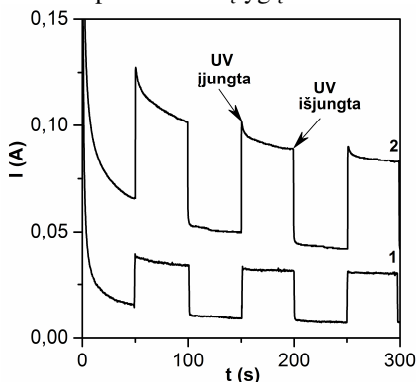
Iš 8 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad didesnių nei +0,5 V potencialų srityje fotosrovė pasiekia didžiausiąją vertę. Ši srovė apibūdina bendrąjį ZnO fotoelektrocheminį aktyvumą, kurį lemia įvairūs veiksniai: katalizatoriaus struktūra, dalelių dydis ir forma, elektrinis laidumas. Srovių, gautų tamsoje ir veikiant ultravioletinei šviesai, padidėjimas teigiamesnių nei +0,65 V potencialų srityje gali būti siejamas su nerūdijančiojo plieno tirpimu ir deguonies skyrimusi. Šioje potencialų srityje fotosrovė turi tendenciją mažėti (8a pav.).



**8 pav.** (a) ZnO dangos generuojamos fotosrovės tankio  $j_{\text{foto}}$  priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  elektrolite. Potencialo skleidimo greitis  $\nu = 10$  mV/s. (b) Fotosrovės tankio  $j_{\text{foto}}^2$  priklausomybė nuo ZnO elektrodo potencialo Gartnerio–Baterio koordinatėse

Fotosrovės atsiradimas elektroninio laidumo puslaidininkiuose aiškinamas krūvio nešiklių difuzija arba migracija pagal tai, ar danga yra sudaryta iš aglomeruotų nanodalelių, ar tolygi. Storoms ir tolygioms dangoms sąveikaujant su elektrolitu gali susiformuoti erdvinio krūvio sluoksnis, palengvinantis fotogeneruotų skylių ir elektronų atsiradimą. Pagal Gartnerio–Batlerio modelį, erdvinio krūvio sluoksnio buvimas gali būti įrodomas sudarant fotosrovės tankio kvadrato  $j_{\text{foto}}^2$  priklausomybę nuo elektrodo suteikto potencialo  $E$  (8b pav.).

Tyrimų rezultatai patvirtino (9 pav.), kad generuojamos fotosrovės vertė priklauso nuo ZnO elektrodo paruošimo sąlygų bei terminio apdorojimo.

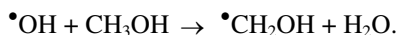


**9 pav.** Chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale, kai  $E = +0,6 \text{ V}$ :  
1 – ZnO nusodintas esant 343 K; 2 – ZnO nusodintas esant 343 K ir 1 val. iškaitintas  
673 K temperatūroje

Didžiausias aktyvumas būdingas 673 K temperatūroje 1 val. iškaitintoms dangoms: fotoelektrocheminio efektyvumo vertė, apskaičiuota pagal (3) lygtį, siekia 3,90 % esant +0,6 V potencialui.

Nustatyta (10 pav.), kad ZnO dangos generuojama fotosrovė didėja didėjant metanolio koncentracijai elektrolite. Šis srovės didėjimas rodo, kad metanoliumi (taip pat ir jo oksidacijos tarpiniams produktams) sąveikaujant su ZnO paviršiumi, skylių reakcijos nėra lėtinamos.

Srovės padidėjimas sietinas su vadinamuoju srovės „dvigubimo“ efektu (angl. *current doubling*), kai katalizatoriaus paviršiuje susidarę laisvieji hidroksiradikalai  $\bullet\text{OH}$  gali reaguoti su metanolio molekulėmis, susidarant  $\text{CH}_2\bullet\text{OH}$  radikalui:

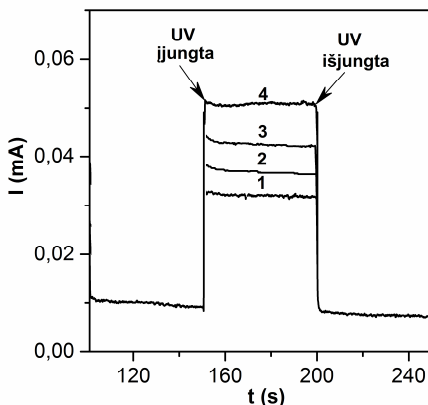


Šis radikalas toliau reaguoja pagal reakciją:





kurios metu susidaro formaldehido molekulė ir dar vienas elektronas peršoka į ZnO laidumo juostą, o tai ir padidina stebimąsias sroves.



**10 pav.** ZnO dangos chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  tirpale, esant +0,6 V potencialui ir skirtingoms metanolio koncentracijoms (mol/l): 1 – 0; 2 –  $1,0 \cdot 10^{-3}$ ; 3 –  $2,0 \cdot 10^{-3}$ ; 4 –  $3,0 \cdot 10^{-3}$

### 2.1.3. Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus įtaka ZnO fotoelektrocheminėms savybėms

Literatūros duomenų analizė parodė, kad norint pagerinti puslaidininkių oksidų fotoelektrocheminį aktyvumą galima juos padengti kobalto pagrindu pagamintais deguonies išskyrimą skatinančiais katalizatoriais (t. y. Co–P<sub>i</sub>), kurie yra veiklūs fosfatiniame elektrolite. Šioje darbo dalyje buvo įvertinta kobalto fosfatinio (Co–P<sub>i</sub>) katalizatoriaus įtaka ZnO dangų fotoelektrocheminiam aktyvumui.

Kaip Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus nešiklis buvo naudojamos elektroforezės ir elektrocheminiu būdu nusodintos ZnO dangos ant AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno. ZnO/Co–P<sub>i</sub> dangų fotoelektrocheminis aktyvumas buvo matuojamas pH = 11,5 fosfatiniame buferiniame tirpale, atsižvelgiant į tai, jog ZnO fotochemiškai stabiliausias esant tokioms pH vėrtėms.

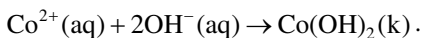
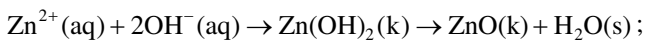
Norint įvertinti Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus įtaką ZnO dangų fotoelektrocheminiam aktyvumui, buvo užrašytos voltamperometrinės kreivės. Apibendrinant eksperimento rezultatus buvo nustatyta, kad ZnO dangų, padengtų Co–P<sub>i</sub> katalizatoriumi, fotoelektrocheminis aktyvumas mažėja didėjant Co–P<sub>i</sub> dengimo laikui, t. y. ZnO dangų be Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus generuojamos fotosrovės yra didžiausios. Taip yra dėl to, kad  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  jonai gali veikti kaip fotoelektronų ir skylių rekombinacijos centrai, šitaip sumažindami bendrą fotoelektrodų aktyvumą.

ZnO/Co–P<sub>i</sub> dangos pasižymėjo didesniu elektrokataliziniu aktyvumu tamsoje nei veikiant ultravioletinei šviesai. Elektrokatalizinis aktyvumas tamsoje didėjo didėjant Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus dengimo laikui. Didžiausias Co–P<sub>i</sub> aktyvumas

buvo pasiektas esant didesniai nei 1 V potencialui, tačiau tokiomis sąlygomis prasideda nerūdijančiojo plieno tirpimas, taigi norint stabilizuoti ZnO/Co–P<sub>i</sub> sistemą reikia naudoti stabilesnį nešiklį, pavyzdžiui, stiklą.

## 2.2. Zn–Co oksidinių dangų ant plieno struktūra ir elektrocheminės savybės

Eksperimentinių tyrimų metu buvo užrašytos voltamperometrinės kreivės, gautos plieno plokštelę poliarizuojant pradinuose elektrolituose, t. y. 0,1 mol/l KNO<sub>3</sub> ir cinko bei kobalto acetato tirpaluose. Skleidžiant potencialą nuo pradinio potencialo neigiamų potencialų link, kaip ir ZnO atveju susidaro dvi katodinės smailės *K*<sub>1</sub> ir *K*<sub>2</sub>. Kai potencialas buvo skleidžiamas nuo –1,2 V teigiamų potencialų link, ties 0,6 V potencialu taip pat stebėtas anodinės srovės padidėjimas. Manoma, kad hidroksido jonai, susidarę elektrocheminės redukcijos metu, reaguoja su Zn(II) arba Co(II) jonais susidarant mišrioms Zn–Co oksidinėms dangoms (toliau tekste žymimoms ZnCoO):



Atlikus atominę absorbcinę analizę buvo nustatytas Zn:Co santykis ZnCoO dangose (3 lentelė). Nustatyta, kad, esant didesnei kobalto koncentracijai pradiniam tirpale, jo kiekis taip pat didėja ir nusodintose dangose.

**3 lentelė.** AAS metodu nustatytas Zn:Co santykis pradinuose tirpaluose ir nusodintose ZnCoO dangose

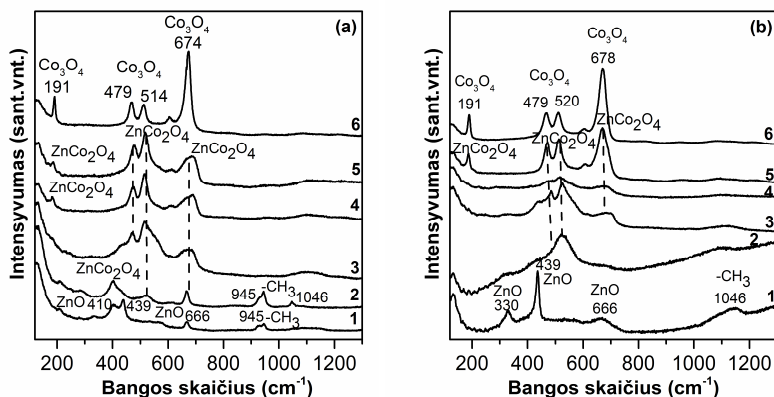
Žymėjimas	Zn:Co santykis ZnCoO dangose	Zn:Co santykis pradiniam tirpale
ZnCoO1	1:0,21	1:0,25
ZnCoO2	1:0,44	1:0,67
ZnCoO3	0,80:1	0,67:1
ZnCoO4	0,28:1	0,25:1

Atlikus ZnCoO dangų SEM analizę buvo nustatyta, kad šviežiai nusodintos dangos sudarytos iš vertikaliai orientuotų plokštelių. Iškaitinus 1 val. šias dangas 673 K temperatūroje aiškiai pasikeitė tik ZnO dangos paviršius – iš vertikaliai orientuotų plokštelių į nekompaktiškai išsidėsčiusias granules, o ZnCoO dangų ir Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> paviršius nepakito.

Buvo atlikta potenciostatinio metodu šviežiai nusodintų (sintezės temperatūra 343 K) ir 673 K temperatūroje iškaitintų ZnCoO dangų RDA analizė. Esant 2θ = 31,66°, 34,38° ir 36,26° kampams matomos pagrindinės smailės, kurios patvirtino, jog ZnO yra kristalinis. Smailės esant 6,65° ir 9,76° rodo, jog sintezės metu į dangą pateko cinko bei kobalto acetatų. Smailės esant 19,66°, 33,16° ir 59,28° yra priskiriamos α-Co(OH)<sub>2</sub>. Po iškaitinimo dangose nebebuvo matyti acetatų smailių, o pagrindinių smailių intensyvumai padidėjo ir atsirado daugiau

smailių, patvirtinančių ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ir mišrių Zn–Co oksidų struktūrą. 673 K temperatūroje iškaitintų dangų rentgenogramoje stebima nemažai difrakcijos smailių, kurios visos yra priskirtinos trikokalbio tetraoksidui Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, t. y. Co(II) ir Co(III) oksidų mišiniui.

ZnCoO dangos buvo taip pat charakterizuotos Ramano spektroskopijos metodu (11 pav.). Neiškaitintose dangose yra matoma pašalinių produktų (–CH<sub>3</sub>) smailių, susidariusių sintezės iš acetatinių tirpalų metu. Tai patvirtino RDA, IR ir RFES analizės. Apibendrinant Ramano analizės rezultatus galima teigti, jog nusodintos dangos yra špinelio struktūros, ypač tos, kuriose kobalto koncentracija didesnė, ir yra priskirtinos ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> struktūrai (11 pav.).



11 pav. ZnCoO dangų Ramano spektrai: (a) nusodintų esant 343 K, (b) nusodintų esant 343 K ir 1 val. iškaitintų 673 K temperatūroje: 1 – ZnO, 2 – ZnCoO1, 3 – ZnCoO2, 4 – ZnCoO3, 5 – ZnCoO4, 6 – Co(OH)<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Struktūriniais pokyčiams dangose įvertinti buvo taikoma IR analizė, kurios duomenys apibendrinti ir pateikti 4 lentelėje.

4 lentelė. FT-IR analizės duomenys

Bangos ilgis, cm <sup>-1</sup>	Atitinka	Bangos ilgis, cm <sup>-1</sup>	Atitinka
Nekaitintos dangos		Iškaitintos dangos	
3303–3347	$\nu$ H–O (–OH)	2800–3600	$\nu$ H–O (–OH)
1556–1579	$\nu_{as}$ COO <sup>–</sup> ( CH <sub>3</sub> COOH)	574	Co–O (Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )
1375–1399	$\nu_s$ COO <sup>–</sup> ( CH <sub>3</sub> COOH)	666	Co–O (Co(OH) <sub>2</sub> )
1337–1345	$\delta_{as}$ C–H (–CH <sub>3</sub> )	432	Zn–O
1019–1024	$\delta_s$ C–H (–CH <sub>3</sub> )		
662	Co–O (Co(OH) <sub>2</sub> )		
462	Zn–O		

Dangų cheminė sudėtis įvertinta rentgeno fotoelektroninės spektroskopijos (RFES) metodu. Buvo užrašyti Zn2p, Co2p, O1s spektrai ir valentinių juostų spektrai ZnCoO, ZnO ir Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dangoms. Analizės metu nustatyta dangų cheminė sudėtis yra apibendrinta 5 lentelėje. Iš lentelės duomenų matyti, kad Co:Zn kiekis yra panašus nekaitintose ir kaitintose dangose, tačiau iškaitintose dangose O:Zn kiekis pastebimai mažesnis. Taip yra dėl to, kad nekaitintų dangų paviršiuje gausu hidroksilo ir karbonato jonų, o kaitinimo metu jie yra pašalinami.

**5 lentelė.** Cinko–kobalto oksidinių dangų RFES analizės duomenys

Danga	Co:Zn	O:Zn	Co:Zn	O:Zn
	Nekaitintos dangos		Iškaitintos dangos	
ZnCoO1	0,16	2,40	0,15	1,34
ZnCoO2	0,35	3,11	0,33	1,77
ZnCoO3	0,41	4,90	0,41	1,88
ZnCoO4	1,77	11,73	1,70	4,40

Dangų talpinės savybės buvo įvertintos tamsoje jas poliarizuojant 0,1 mol/l NaOH tirpale. Savitoji talpa (C) apskaičiuota pagal tokią formulę:

$$C = \frac{Q}{\Delta E \cdot m}; \quad (4)$$

čia  $Q$  – elektros krūvis,  $\Delta E$  – potencialų intervalas,  $m$  – elektroaktyviosios medžiagos masė ant elektrodo.

Gauti duomenys apibendrinti 6 lentelėje.

**6 lentelė.** Cinko–kobalto oksidinių dangų talpinės charakteristikos

Danga	Savitoji talpa, F/g	
	Nekaitintos	Iškaitintos
ZnO	0,5	0,3
ZnCoO1	0,8	0,2
ZnCoO2	3	0,3
ZnCoO3	60	18
ZnCoO4	194	21
Co(OH) <sub>2</sub> /Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	119	87

Iš lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad nekaitintų dangų savitoji talpa yra didesnė nei kaitintų. Taip pat buvo nustatyta, kad didėjant Co kiekiui atitinkamai didėja ir dangų talpa. ZnCoO4 dangos talpa didesnė už gryno Co(OH)<sub>2</sub> talpą, nes ji priklauso nuo elektrodo sluoksnio struktūros, elektroaktyviosios medžiagos kiekio, elektronų ir jonų judėjimo greičio.

Norint įvertinti dangų fotoelektrochemines savybes, jos buvo tamsoje ir veikiant ultravioletinei spinduliuotei poliarizuojamos 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir 0,1 mol/l NaOH tirpaluose. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo –0,3 iki +0,8 V esant 10 mV/s skleidimo greičiui. Buvo nustatyta, kad fotoelektrochemiškai aktyvesnės yra 673 K temperatūroje iškaitintos dangos, o didžiausios fotosrovės vertės gautos dangas poliarizuojant NaOH elektrolite. Taip pat buvo nustatyta, kad metanolio priedas padidina fotosrovės vertes, tačiau didžiausios vertės būdingos ZnO dangai.

### 2.3. Zn–Co oksidinių dangų ant TEC 15markės stiklo struktūra ir elektrocheminis aktyvumas

Pirmiausia buvo ištirtos grynos ZnO ir Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dangos, nusodintos naudojant 1 lentelėje pateiktus elektrolitus 293 ir 343 K temperatūroje.

Atlikus dangų RDA analizę nustatyta, kad, kaip ir dangų ant plieno atveju, rentgenogramose yra stebimos acetatams būdingos smailės. Susidaro kristalinės ZnO ir  $\alpha$ -Co(OH)<sub>2</sub> atmainų dangos, į kurių struktūrą yra įsiterpę priemaišų, susidariusių sintezės iš acetatinių tirpalų metu. Tačiau gautąsias dangas iškaitinus 673 K ir 873 K temperatūroje priemaišoms būdingos smailės išnyksta, atsiranda naujų smailių, kurios parodo, jog gautosios ZnO ir Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dangos yra kristalinės ir kokybiškos. Iš gautų analizės duomenų remiantis Šererio formule (2 lygtis) buvo apskaičiuoti ZnO dangų kristalitų dydžiai (7 lentelė).

7 lentelė. ZnO dangų struktūrinės ir optinės charakteristikos

Danga	Kristalitų dydis, nm	Absorbcijos maksimumas $\lambda$ , nm	Draustinės juostos plotis $E_g$ , eV
ZnO, nusodintas esant 293 K ir iškaitintas 673 K	27,6	375	3,31
ZnO, nusodintas esant 293 K ir iškaitintas 873 K	35,7	370	3,35
ZnO, nusodintas esant 343 K	40,3	340	3,65
ZnO, nusodintas esant 343 K ir iškaitintas 673 K	45,8	371	3,34
ZnO, nusodintas esant 343 K ir iškaitintas 873 K	30,0	370	3,35

Priemaišų įsiterpimą į nusodintų dangų struktūrą taip pat patvirtino ir IR analizė. Po iškaitinimo 673 K ir 873 K temperatūroje priemaišinių jonų vibracijos spektruose nėra stebimos, tačiau matomos intensyvios smailės esant 472 cm<sup>-1</sup> atitinka kristalinį ZnO, o smailės esant 661 ir 565 cm<sup>-1</sup> atitinka Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> špinelio struktūrą.

Norint ištirti dangų optines savybes, buvo atlikta dangų ultravioletinės–regimosios šviesos atspindžio spektrinė analizė. Spektrai buvo užrašyti 200–400

nm intervale. Naudojantis atspindžio spektrų duomenimis ir (1) formule, ZnO dangoms buvo apskaičiuoti draustinių juostų pločiai (7 lentelė).

Kadangi geriausios struktūros dangos gautos esant 343 K temperatūrai ir 1 val. iškaitinus jas 873 K temperatūroje, šioms dangoms buvo atlikta SEM bei EDS analizė. Iš SEM duomenų matyti, kad ZnO danga sudaryta iš vertikaliai orientuotų plokštelių, o  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – iš tinklinės struktūros nanosienelių. Iš dangų EDS analizės žemėlapiu matyti, kad Zn ir O, Co ir O yra pasiskirstę tolygiai. Galima daryti išvadą, jog pagamintos ZnO ir  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dangos yra tolygios ir homogeniškos.

Norint ištirti dangų fotostabilumą, jos buvo poliarizuojamos tamsoje ir ultravioletinėje šviesoje 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale (pH = 11,5). Kobalto hidroksido ir oksido dangos nepasižymi fotolektrocheminėmis savybėmis, todėl tyrimams buvo naudojamos tik ZnO dangos. Gauti duomenys patvirtina, kad terminis apdorojimas labai pagerina dangų fotoelektrochemines savybes, o dangų, nusodintų 343 K temperatūroje, fotoaktyvumas padidėja net 3 kartus lyginant su dangomis, nusodintomis 293 K temperatūroje.

Kitas darbo etapas – Zn–Co oksidinių dangų nusodinimas. Dangos buvo nusodintos pagal metodiką, aprašytą 1 skyriuje (1 lentelė). Pirmiausia naudojantis RDA analizės duomenimis buvo nustatyta dangų struktūra. Kaip ZnO ir  $\text{Co}_3\text{O}_4$  dangų, nusodintų ant TEC 15 stiklo atveju, 293 ir 343 K temperatūroje nusodintų ZnCoO dangų spektruose matyti įsiterpusių acetato smailių. Nustatyta, kad susidaro ZnO ir  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ . Dangų iškaitinimas 673 K ir 873 K temperatūroje gerina dangų kokybę ir padidina būdingų smailių intensyvumus, o spektruose atsiranda naujų smailių. RDA analizė patvirtino, jog esant Zn ir Co koncentracijai pradiniam tirpale 0,01 ir 0,04 mol/l susidaro ZnCoO4 danga, kuriai būdinga špinelio  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  struktūra. ZnCoO1, ZnCoO2 ir ZnCoO3 dangoms būdinga ZnO–ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> špinelio struktūra. Šiuos gautus duomenis taip pat patvirtina ir atliktos IR, UV atspindžio bei SEM analizės.

Buvo nustatyta, kad geriausios kokybės ZnCoO dangos susidaro esant 343 K sintezės temperatūrai ir 1 val. jas iškaitinus 873 K temperatūroje. Kitame darbo etape naudotos tik šios dangos.

Atlikus SEM analizę nustatyta, kad ZnCoO1, ZnCoO2, ZnCoO3 dangos sudarytos iš vertikaliai orientuotų plokštelių, kurių paviršiuje nusėdę klasteriai. ZnCoO4 dangose vyrauja klasteriai.

EDS analizės žemėlapiai buvo naudojami įvertinti O, Zn, Co elementų pasiskirstymo vienodumą mišrioje Zn–Co dangose. Iš gautų duomenų galima teigti, jog Co yra pasiskirstęs paviršiuje, o Zn – vidiniame dangos sluoksnyje.

Norint įvertinti dangų fotolektrocheminį aktyvumą, jos tamsoje ir veikiant ultravioletinei spinduliutei buvo poliarizuojamos 0,1 mol/l fosfatiniame buferiniame tirpale. Buvo nustatyta, kad fotochemiškai aktyvios yra nekaitintos dangos. Dangų iškaitinimas 873 K temperatūroje turėjo neigiamą poveikį jų fotoaktyvumui. Taip pat nustatyta, kad fotosrovė mažėja didėjant Co kiekiui

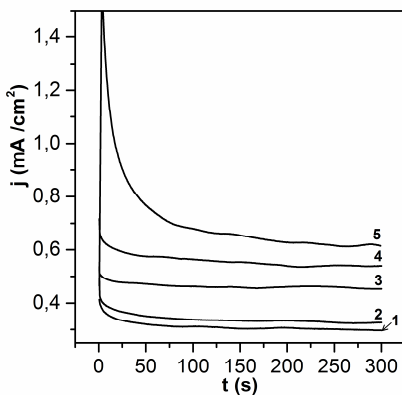
dangose. Didžiausia fotosrovė pasiekama ZnCoO1 dangos – iki  $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  esant 1 V potencialui. ZnCoO4 dangos fotoaktyvumas yra mažiausias. Remiantis šiais duomenimis galima teigti, kad Co priedas skatina krūvininkų rekombinaciją.

Norint įvertinti dangų elektrochemines savybes deguonies išsiskyrimo reakcijoje, ZnCoO dangos buvo poliarizuojamos fosfatiniame buferiniame tirpale (pH = 11,5) keičiant elektrolizės potencialą. Elektrolitas buvo nuolat maišomas ir keičiant potencialą buvo matuojama nuostovioji srovė, potencialo kitimo žingsnis – 50 mV. Po kiekvieno matavimo bent 5 min buvo leidžiama elektrodui pasiekti pusiausvirąją vertę. Nustatyta, kad Co kiekio padidėjimas turi teigiamos įtakos dangų elektrokataliziniam aktyvumui (12 pav.). ZnCoO4 dangos nuostovioji srovė yra du kartus didesnė nei ZnCoO1 dangos. Taip pat ZnCoO4 danga yra aktyvesnė nei  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , kuris yra naudojamas deguonies išsiskyrimo reakcijose.

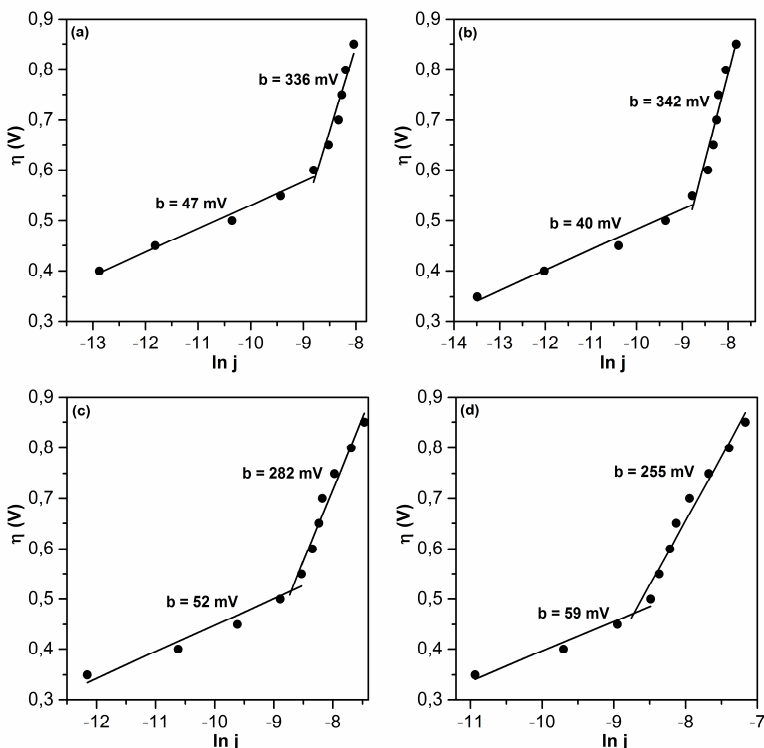
Ekspirimentiškai nustatytos nuostoviosios srovės tankio vertės buvo panaudotos tolesniuose skaičiavimuose taikant Tafelio lygtį (13 pav.). Viršįtampio ( $\eta$ ) vertė buvo apskaičiuota remiantis šia formule:

$$\eta = E_{\text{eksp}} - 0,35;$$

čia  $E_{\text{eksp}}$  – bandymuose naudoto potencialo vertė (V)  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotusis})}$  lyginamojo elektrodo atžvilgiu; 0,35 – vandens oksidacijos pusiausvirasis potencialas  $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotusis})}$  lyginamojo elektrodo atžvilgiu, kai tirpalo pH = 11,5.



**12 pav.** 873 K temperatūroje išskaitintų dangų chronoamperogramos esant 1,15 V potencialui fosfatiniame buferyje (pH = 11,5): 1 – ZnCoO1, 2 – ZnCoO2, 3 – ZnCoO3, 4 –  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , 5 – ZnCoO4



**13 pav.** Tafelio lygties priklausomybės poliarizuojant (a) ZnCoO1, (b) ZnCoO2, (c) ZnCoO3, (d) ZnCoO4 elektrodus fosfatiniame buferiniame tirpale (pH = 11,5)

Eksperimentiškai nustatyta, kad nedidelių viršįtampių sąlygomis konstantos  $b$  vertė yra ~40–60 mV, o esant didesnėms  $\eta$  vertėms > 120 mV. Šie konstantos vertės kitimai gali būti siejami su deguonies išskyrimo reakcijos ribojančiosios pakopos ar mechanizmo pokyčiais. Kai  $b = 40$  mV, procese susidarantys deguoniniai tarpiniai produktai yra stipriai adsorbuojami, t. y. reakcija yra labai greita. Jeigu produktai yra lėčiau adsorbuojami, tai konstantos  $b$  vertė yra ~60 mV. Kai konstantos  $b$  vertė > 120 mV, sąveika tarp aktyvaus centro ir deguonies turinčių junginių yra silpna.

Siekiant dar labiau padidinti ZnCoO dangų aktyvumą anodinės oksidacijos procese, jos buvo elektrochemiškai modifikuotos kobalto fosfatiniu katalizatoriumi (žymima Co-P<sub>i</sub>), kuris pastaraisiais metais labai plačiai tiriamas.

Atlikus ZnO/Co-P<sub>i</sub> dangos SEM ir EDS analizę nustatyta, kad danga yra vertikaliai orientuotų plokštelių struktūros, o Co-P<sub>i</sub> yra giliai įsiterpęs į ZnO struktūrą. Dangoje vyrauja Zn, Co, O, tačiau dar aptikta P, C bei K (perėjusių į dangą iš buferio).



Elektrocheminiai tyrimai atskleidė, jog Co–P<sub>i</sub> priedas gana aiškiai padidina ZnO aktyvumą deguonies išskyrimo reakcijoje. ZnO/Co–P<sub>i</sub> pradinis deguonies išsiskyrimo reakcijos potencialas pasislenka neigiamesnių potencialų link lyginant su grynuoju ZnO. Priešingai, mišrioms Zn–Co oksidinėms dangoms Co–P<sub>i</sub> katalizatorius stebimų srovių nedidina. Pavyzdžiui, buvo nustatyta, kad didinant Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus kiekį ZnCoO1 dangoje jos elektrokatalizinis aktyvumas netgi mažėja.

## IŠVADOS

1. Taikant elektroforezės metodą, suformuotos nanostruktūrinio cinko oksido dangos ant AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno ir nustatyta, kad didžiausias fotoaktyvumas ir stabilumas 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale yra būdingas dangoms, kurių sintezei taikyta 30 V įtampa tarp elektrodų, trukmė – 20 min, o nusodinto cinko oksido kiekis – 1,03 mg/cm<sup>2</sup>.

2. Ištyrus cinko(II) acetato elektrocheminę redukciją ant AISI 304 markės nerūdijančiojo plieno nustatyta, kad susidaro plokštelių pavidalo viurcito fazės ZnO, savo struktūroje turinčios įterptų acetato jonų. Iškaitinus gautąsias dangas 673 K temperatūroje, susidaro granulių pavidalo cinko oksidas, o kartu 0,1 mol/l Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tirpale padidėja fotoaktyvumas. Įvertinus dangų fotoelektrocheminį aktyvumą metanolio atžvilgiu nustatyta, kad didinant metanolio koncentraciją elektrolite didėja stebimosios fotosrovės.

3. Potenciostatiniu metodu pagamintose mišriose cinko-kobalto oksidinėse dangose, kuriose santykis Zn:Co kinta 5–0,28 intervale, vyrauja plokštelių pavidalo ZnO ir α-Co(OH)<sub>2</sub>. Iškaitinus jas 673 K temperatūroje atsiranda Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ir špinelio ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fazės.

4. Cinko–kobalto oksidinių dangų ant nerūdijančiojo plieno fotoelektrocheminės savybės yra sąlygojamos dangų sudėties: didėjant kobalto koncentracijai, jose generuojamų fotosrovių vertės mažėja, tačiau didėja elektrocheminė talpa.

5. Palyginus ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ir mišrių Zn–Co oksidinių dangų ant elektrai laidaus stiklo aktyvumą vandens anodinės oksidacijos reakcijoje fosfatiniame buferiniame tirpale nustatyta, kad didžiausias elektrokatalizinis aktyvumas yra būdingas Zn-Co bandiniams, kuriuose santykis Zn:Co = 0,28:1.

6. Nustatyta, kad didėjant Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus kiekiui ZnO dangose, jų generuojamos fotosrovės vertės mažėja, tačiau didėja elektrokatalizinis aktyvumas vandens anodinės oksidacijos reakcijoje. Mišrių cinko–kobalto dangų atveju užfiksuotas tik nedidelis Co–P<sub>i</sub> katalizatoriaus poveikis.

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS STRAIPSNIAI

### „Thomson Reuters™ Web of Science“ duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą:

1. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Electrodeposition and photoelectrocatalytic activity of ZnO films on AISI 304 type steel // Materials science = Medžiagotyra / Kaunas University of Technology, Academy of Sciences of Lithuania. Kaunas: KTU. ISSN 1392-1320. 2012, Vol. 18, no. 4, p. 318-324.
2. Ivanauskas, Algimantas; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Photoelectrochemical activity of electrophoretically deposited zinc oxide coatings on stainless steel substrates // Chemija. Vilnius: Lithuanian Academy of Sciences. ISSN 0235-7216. 2013, Vol.24, No. 2, p. 97-102.
3. Šulčiūtė, Agnė; Jonas, Baltrušaitis; Valatka, Eugenijus. Structure, morphology and electrochemical properties of zinc-cobalt oxide films on AISI 304 type steel // Journal of applied electrochemistry. Dordrecht: Springer. ISSN 0021-891X. 2015, Vol. 45, iss. 5, p. 405-417. DOI: 10.1007/s10800-015-0802-7.

### Kituose recenzuojamuose mokslo leidiniuose

#### Lietuvos pripažintuose periodiniuose leidiniuose

1. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Cinko–kobalto oksidinių dangų sintezė, sudėtis ir fotoelektrocheminis aktyvumas // Cheminė technologija / Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija. ISSN 1392-1231. 2011, Nr. 1-2(57), p. 23-30.

#### Pranešimų mokslinėse konferencijose medžiaga

1. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. ZnO dangų ant nerūdijančio plieno sintezė, struktūra ir fotoelektrocheminės savybės // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and Technology of Inorganic Compounds: konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija, 2011. ISBN 9789955259817. P. 44.
2. Kelpšaitė, Ieva; Mockūnaitė, Silvija; Ostachavičiūtė, Simona; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Synthesis, structure and photocatalytic activity of some mixed metal oxides // Chemistry 2011 : abstracts of the 10<sup>th</sup> international conference of Lithuanian chemists, Vilnius, 14-15 October, 2011 / Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius University, Institute of Chemistry. Vilnius: Lietuvos mokslų akademijos leidykla, 2011. ISBN 9789955634652. P. 67.

3. Ivanauskas, Algimantas; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Photoelectrochemical activity of electrophoretically deposited zinc oxide // Neorganinių junginių chemija ir technologija = Chemistry and Technology of Inorganic Compounds: konferencijos pranešimų medžiaga / Kauno technologijos universitetas. Kaunas: Technologija, 2012. ISSN 2029-9222. P. 90-95.
4. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Structure and electrochemical properties of mixed cobalt-zinc oxide films // Nanochemistry and nanomaterials: international conference of young chemists, 7-9 December 2012, Palanga, Lithuania: conference program and book of abstracts / Vilnius University. Faculty of Chemistry. Vilnius: Vilniaus universitetas, 2012. ISBN 9786094591389. P. 49.
5. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Capacitive properties and structural characterization of Zn-Co-O films. // Chemistry and chemical technology of inorganic materials : proceedings of scientific conference chemistry and chemical technology / Kaunas university of technology. Kaunas: Technologija. 2013. ISSN 2029-9222. P. 114-118.
6. Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Photoelectrochemical properties of ZnO films modified by cobalt-based catalyst // EcoBalt 2013: 18<sup>th</sup> international scientific conference, October 25-27, 2013 Vilnius, Lithuania: book of abstracts. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2013. ISBN 9786094592416. P. 100.
7. Mardosaitė, Rasa; Ostachavičiūtė, Simona; Šulčiūtė, Agnė; Valatka, Eugenijus. Influence of a cobalt-based oxygen evolving catalyst on the photoactivity of semiconductor photoanodes // International Conference of Lithuanian Chemical Society: Chemistry and Chemical Technology, Kaunas, 25 April, 2014, Lithuania / Chemistry and Chemical Technology: Proceedings of the International conference. Kaunas: Technologija, 2014. ISSN 2351-5643. P. 156.

## CURRICULUM VITAE

Pavardė, vardas: Šulčiūtė, Agnė

Tautybė: Lietuvė

El.paštas: agne.sulciute@ktu.lt

Išsilavinimas: 2005–2009 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos bakalauras

2009–2011 Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas: chemijos magistras

2010 08 02–2010 09 26 IASTE stažuotė Vokietijoje HZB  
(Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie)

2011–2015 Kauno technologijos universitetas, Cheminės  
technologijos fakultetas: doktorantūros studijos

Mokslinių interesų

sritis: Fotokatalizė, fizikinė chemija, elektrochemija.

## SUMMARY

**Relevance of the work.** Transition metal oxides have been widely studied due to their good electrocatalytic activity for many types of electrode reactions such as oxygen or hydrogen evolution, oxygen reduction and organic electrosynthesis. Particular attention is paid to the search of efficient and low-cost electrocatalysts suitable for the implementation of the water photo-splitting process. In this regard, zinc oxide (ZnO) is a material of prime choice. It is widely used in various industrial applications, such as catalysts, rubber and concrete additives, photovoltaics, pigments, gas sensors and mixed oxide varistors; however, its use in aqueous photoelectrochemical systems is hindered by rather fast photocorrosion. In order to overcome this drawback, recent research efforts have been systematically focused on the improvement of ZnO stability and catalytic properties by mixing it with 3d transition metal oxides. Mixed metal oxides exhibit a novel set of physicochemical properties that are completely different from those of individual metal oxides. Experimental evidence shows that the bulk Zn–Co oxides exhibit enhanced adsorptive, catalytic, optical and magnetic properties. However there is a lack of information concerning the use of mixed Zn–Co oxides in aqueous photoelectrochemical systems. Another approach to enhancing the performance of ZnO is a modification of its surface with an oxygen evolving catalyst (OEC). Recently, inorganic cobalt-phosphate complex (termed Co–P<sub>i</sub>) has emerged as a particularly promising OEC based on earth-abundant elements.

**Aim of the work.** To synthesize zinc oxide and zinc-cobalt oxide coatings on stainless steel and electroconductive glass, to investigate their structure and electrochemical properties.

In order to achieve the goal we had to solve the following tasks:

1. To form nanostructured ZnO coatings on stainless steel by using electrophoretic deposition and to evaluate the influence of synthesis conditions on their photoactivity.
2. To synthesize ZnO coatings on stainless steel by using the electrochemical deposition method and to characterize them.

3. To prepare mixed Zn–Co oxide coatings on stainless steel and conductive glass, to evaluate their structure, morphology, optical properties and photoelectrochemical activity in aqueous solutions.
4. To evaluate the influence of the oxygen-evolving Co–P<sub>i</sub> catalyst on the photoelectrochemical activity of the prepared coatings.

**Scientific novelty of the dissertation.** The structure and the photoactivity of electrophoretically and electrochemically deposited ZnO coatings on stainless steel were compared. Structural, morphological and photoelectrochemical properties of mixed Zn–Co oxide coatings on stainless steel and conductive glass were explored in detail. The influence of Co–P<sub>i</sub> catalyst on the photoelectrochemical activity of the prepared coatings in phosphate buffer solutions was also evaluated.

**Practical significance of the dissertation.** The results presented in the dissertation expand the knowledge in the field of semiconductor photoelectrocatalytic systems and facilitate the real life application of semiconductor photoelectrocatalytic systems for the water anodic oxidation. It was demonstrated that mixed Zn-Co oxide coatings on FTO substrate serve the objective fairly well and thus are highly promising materials.

**Approval and publication of research results.** Results of the research are presented in 11 publications: 3 of them are presented in journals listed in the *Thomson Reuters<sup>TM</sup> Web of Science* publication database with a citation index; 1 article was published in a reviewed periodical scientific journal included into the list of *other databases*; 7 articles were printed in proceedings of conferences.

**Structure and content of the dissertation.** The dissertation consists of an introduction and chapters covering a review of scholarly writings pertaining to the topic of the thesis, the applied materials and methods, the results of the research and their discussion, conclusions, a list of references and a list publications on the topic of the dissertation. The list of references includes 164 bibliographic sources. The main results are discussed on 91 pages and illustrated in 12 tables and 63 figures.

**Statements presented for the defense:**

1. Photoactivity of nanostructured ZnO coatings on stainless steel under UV irradiation depends on their annealing temperature and the amount of ZnO.
2. Electrochemically deposited *n*-type Zn-Co oxide coatings are characterized by high photoelectrochemical activity in aqueous solutions and are promising materials for water anodic oxidation.
3. Co–P<sub>i</sub> catalyst significantly increases the electrocatalytic activity of the ZnO coating in the phosphate buffer solution; however it does not enhance the properties of mixed Zn-Co oxide coatings.

## CONCLUSIONS

1. Nanostructured ZnO coatings on AISI 304 stainless steel were formed by electrophoretic deposition. It was revealed that the highest stability and photoactivity in the 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution is characteristic for the coatings synthesized under the following conditions: the electrophoresis potential of 30 V, the deposition time of 10 min and the amount of immobilized ZnO is 1.03 mg·cm<sup>-2</sup>.
2. The electrochemical reduction of zinc(II) acetate on AISI 304 stainless steel results in the deposition of the wurtzite-type lamellar ZnO with the intercalated acetate ions. The heat-treatment at 673 K changes the ZnO coating morphology to the granular type and increases the photoactivity in the 0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte. It was confirmed that the presence of methanol increases the observed photocurrents.
3. It was determined that the potentiostatically deposited Zn-Co oxide coatings consist mainly of the lamellar ZnO and α-Co(OH)<sub>2</sub>. After the heat-treatment at 673 K, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel phases were identified to be formed.
4. The photoelectrochemical properties of the mixed Zn-Co oxide coatings depend on the Zn:Co ratio: the increase in the cobalt concentration decreases the observed photocurrents; yet it increases the specific capacitance.
5. The photoelectrochemical activity of the ZnO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Zn-Co oxide coatings on the TEC 15 glass substrate for anodic water oxidation in 0.1 M phosphate buffer was compared. It was discovered that the highest electrocatalytic activity is exhibited by Zn-Co oxide samples at a ratio of Zn:Co = 0,28:1.
6. It was established that the increase in the amount of the Co–P<sub>i</sub> catalyst decreases the observed photocurrent of the ZnO coatings; however it simultaneously increases the electrocatalytic activity of the anodic water oxidation. The Co–P<sub>i</sub> catalyst exerts a small effect on the activity of mixed Zn–Co oxide coatings.

UDK 546.47-31 + 544.654.2 + 544.526.5](043.3).

SL344. 2016-01-05, 2 leidyb. apsk. 1. Tiražas 40 egz. Užsakymas 2.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas  
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas