

Cinko–kobalto oksidinių dangų sintezė, sudėtis ir fotoelektrocheminis aktyvumas

A. Šulčiūtė, E. Valatka

Kauno technologijos universitetas,
Radvilėnų pl. 19, LT-50254 Kaunas, Lietuva
El. paštas evalatka@ktu.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.57.1-2.549>

Gauta 2011 m. birželio 15 d.; priimta spaudai 2011 m. liepos 4 d.

Taikant potenciostatinį metodą pagamintos cinko–kobalto oksidinės dangos ant AISI 304 markės nerūdijančio plieno. Sintzei naudoti $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ir KNO_3 turintys vandeniniai tirpalai. Nustatyta, kad tolygiausios ir stabiliausios dangos gaunamos, kai sintezė vykdoma $-1,15$ V potencialo sąlygomis 3 min 70°C temperatūroje. Gautosios dangos yra aktyvios veikiant UV spinduliuotei, tačiau jų generuojamos fotosrovės vertės priklauso nuo dangų sudėties: didžiausias fotoelektrocheminis efektyvumas būdingas dangoms, kuriuose $\text{Zn} : \text{Co} = 1,00 : 0,21$.

Įvadas

Cinko oksidas (ZnO) yra viena svarbiausių puslaidininkinių medžiagų, praktikoje plačiai naudojama gumos pramonėje, katalizatorių gamyboje, farmacijoje, elektronikoje, optikoje ir kt. srityse [1]. Pastaruoju metu intensyviai ieškoma kelių jo optinėms ir katalizinėms savybėms gerinti. Jam taip pat būdingas gana didelis fotoelektrocheminis aktyvumas, kuriam didinti vienas galimų būdų – modifikavimas kintamojo valentingumo metalais. Vieni plačiausiai naudojamų metalų yra Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} . Gaunami vadinamieji praskiesti magnetiniai puslaidininkiai (angl. *dilute magnetic semiconductor, DMS*) [2, 3]. Geriausiomis savybėmis pasižymi kobalto turinčios dangos, jos stabilios, būdingas didesnis aktyvumas bei feromagnetinės savybės [4], tuo tarpu gryno ZnO dangos nepasižymi tokiais savybėmis. Tokias dangas galima pritaikyti magneto- ir foto- elektronikos bei mikrobangų įrenginiuose [2, 3]. Špinelio struktūros ZnCo_2O_4 yra perspektyvus katalizatorius elektrocheminėje oksidacijoje bei pasižymi didžiausiu kataliziniu aktyvumu oksiduojant $\text{CO} + \text{H}_2$ mišinius. $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ kietieji tirpalai yra veiksmingi žemos temperatūros vandenilio sulfido absorbentai [5, 6].

Trikomponentės $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ plonasluoksniškos dangos pagaminti gali būti taikomi įvairūs metodai [2–4, 7]: epitaksinis molekulinis nusodinimas, fizinis nusodinimas iš garų fazės, zolių–gelių metodas, impulsinis lazerinis nusodinimas bei katodinis elektrocheminis nusodinimas. Pastarajam metodui yra skirta labai nedaug darbų. Palyginus su kitais sintezės metodais, elektrocheminis nusodinimas turi daug pranašumų bei jau seniai taikomas pramonėje įvairiems paviršiams metalizuoti, apsaugai nuo korozijos, įvairių katalizatorių sintzei. Svarbiausi elektrocheminio nusodinimo metodo pranašumai – naudojama palyginti nebrangi aparatūra, gaunamų dangų storį ir struktūrą galima reguliuoti tinkamai parinkus potencialą ar srovės tankį, elektrolito sudėtį bei pH, procesas efektyviai vyksta atmosferos slėgio ir žemų temperatūrų sąly-

gomis [8–10]. Tačiau tokiam metodui būdingi ir kai kurie trūkumai: oksidinės dangos dažniausiai yra amorfinės, todėl reikalingas papildomas jų iškaitinimas; gautosios dangos būdinga nevienalytė struktūra. Taikant elektrocheminius metodus galima paruošti labai ploną dangos sluoksnį, kuris pasižymėtų norima morfologija, sudėtimi, taip pat gauti gerą sukibimą tarp nusodintos dangos sluoksnio bei pagrindo.

Šio darbo tikslas – elektrocheminio nusodinimo metu pagaminti cinko–kobalto oksidines dangas ant nerūdijančio plieno bei ištirti jų sudėtį ir fotoelektrocheminį aktyvumą. Sintzei naudoti acetatiniai elektrolitai, nes literatūroje pasigendama informacijos apie jų taikymą Zn-O-Co dangoms gauti ir tokių dangų fotoelektrochemines savybes.

Naudotos medžiagos ir tyrimo metodika

Cinko–kobalto oksidinės (toliau – Zn-O-Co) dangos buvo elektrochemiškai nusodintos ant $0,5$ mm storio AISI 304 markės nerūdijančio plieno plokštelių. Remiantis gamintojo pateiktaisiais duomenimis, plieno sudėtis yra (masės %): C – $0,08$, Cr – $19,2$, Ni – $9,6$, Mn – $2,0$, Si – $1,0$, P – $0,045$, S – $0,03$, likęs kiekis – Fe.

Tyrimuose naudotos chemiškai grynos ar analitiškai grynos cheminės 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 (KNO_3 , $>99\%$, Reachim, Rusija). Sintzei ir elektrocheminiai matavimai atlikti naudojant tik šviežiai paruoštus tirpalus. Zn-O-Co dangos pagamintos elektrocheminio nusodinimo metodu pastovaus potencialo sąlygomis. Sintzei naudota termostatuojama trijų elektrodų celė (*ISE-2*, Rusija). Elektrolito tūris – 100 ml. Anodas (platinos viela, geometrinis paviršiaus plotas $\sim 15\text{ cm}^2$) buvo atskirtas nuo katodo (plieno plokštelė) membranine pertvara. Lyginamasis elektrodas – $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{KCl}_{(\text{sotus})}$. Dangų sintzei buvo naudojamas $0,1$ mol/l KNO_3 foninis elektrolitas, cinko ir kobalto acetatų koncentraciją kei-

čiant nuo 0,01 iki 0,04 mol/l.

Atominė absorbcinė spektrinė (AAS) analizė atlikta *Perkin Elmer 403* spektrometru. Cinko ir kobalto kiekiai dangose nustatyti matuojant absorbciją esant tokiems bangos ilgiams: Zn – 213,86 nm, Co – 240,73 nm.

Zn–O–Co dangų fotoaktyvumas buvo tiriamas naudojant fotoelektrocheminę celę, pagamintą iš kvarco [6]. Elektrocheminiai matavimai atlikti potenciostatu/galvanostatu *Autolab PGSTAT12* (Ecochemie, Olandija). Eksperimentiniams duomenims gauti ir apdoroti naudota *GPES[®] 4.9* kompiuterinė programa. Elektrolito (0,1 mol/l K₂SO₄, > 99 %, Reachim, Rusija) kiekis anodinėje ir katodinėje fotoelektrocheminės celės dalyse buvo vienas (po 100 ml). Anodinėje dalyje panardinti Zn–O–Co bei lyginamasis Ag, AgCl|KCl_(sotus) elektrodai. Katodinėje srityje (taip pat 100 ml elektrolito) patalpintas platinos elektrodas (paviršiaus plotas apie 15 cm²). Viena Zn–O–Co elektrodo pusė buvo padengta epoksidine derva siekiant eliminuoti jos įtaką matavimų rezultatams. UV spinduliuotės šaltiniu buvo naudojama *General Electric F8W/BLB* markės lempa ($\lambda_{\max} = 366$ nm), sumontuota 2 cm atstumu nuo Zn–O–Co elektrodo. Vidutinis spinduliuotės stipris buvo 1,8 mW cm⁻² [11].

Gautų dangų fotoelektrocheminis efektyvumas (angl. *incident photon-to-current efficiency, IPCE*) įvertintas pagal formulę [12]:

$$IPCE(\%) = 100 \cdot \frac{1240 \cdot j_{\text{foto}}}{\lambda \cdot P}; \quad (1)$$

čia j_{foto} – fotosrovės tankis esant tam tikram potencialui (mA cm⁻²), λ – krantinės spinduliuotės bangos ilgis (nm), P – krantinės spinduliuotės stipris (mW cm⁻²).

Dangų rentgenogramos gautos *DRON 6* (Bourestnik Inc., Rusija) aparatu naudojant Cu K α spinduliuotę. Analizei buvo naudojami susintetintų medžiagų milteliai, gauti nuskutus gautąsias dangas nuo elektrodo paviršiaus. Medžiagos identifikuotos naudojantis ICPDS (International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA) duomenų baze bei lyginant gautuosius rezultatus su pateiktaisiais literatūroje.

Infraraudonojo (IR) spektro molekulinė absorbcinė spektrinė analizė atlikta spektrometru *Perkin Elmer FT-IR System*. Analizei naudota vakuuminėje presformoje supresuota tabletė (1 mg medžiagos sumaišytas su 200 mg KBr). Tirta infraraudonojo spektro pagrindiniame diapazone nuo 4 000 iki 400 cm⁻¹.

Rentgeno fluorescencinė analizė (XRF) atlikta *NITON[®] XL3t* markės analizatoriumi.

Rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant suformuoti cinko–kobalto oksidines dangas AISI 304 markės plieno plokštelės poliarizuotos 0,1 mol/l KNO₃ elektrolite, turinčiame 0,01–0,04 mol/l cinko ir kobalto acetatų. Preliminarūs tyrimų rezultatai parodė, kad cinko–kobalto oksidinėms dangoms gauti tinkamesnis yra potenciostatinis metodas. Esant 70 °C temperatūrai, mechanškai stabiliausias ir tolygiausias dangos gautos esant -1,15 V elektrolizės potencialui, kai sintezės trukmė – 3 min, o susidariusios dangos kiekis 0,77–1,03 mg/cm². Dėl šios priežasties toliau buvo tiriamos minėtomis sąlygomis pagamintos dangos.

Iš pateiktų atominės absorbcinės spektroskopijos duomenų matyti (lent.), kad dėl elektrolito sudėties dangose esančių cinko ir kobalto kiekių santykis Zn : Co kinta nuo 5,00 iki 0,28.

Lentelė. Elektrolito sudėties įtaka Zn ir Co kiekių santykiui dangose, nusodintose esant 70 °C temperatūrai ir -1,15 V potencialui

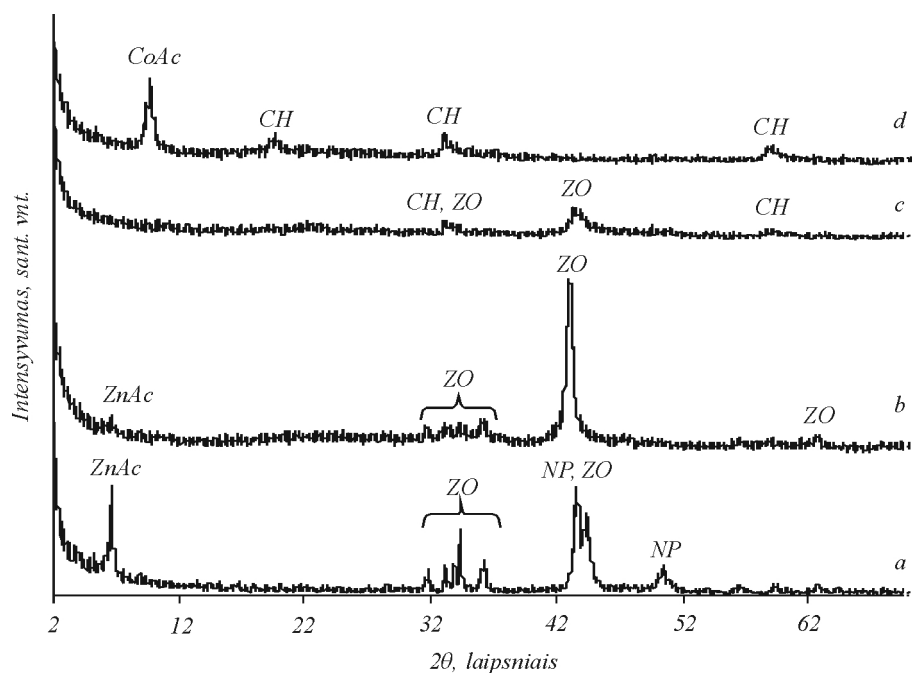
Danga	Sintzei naudoto elektrolito sudėtis, mol/l		Santykis Zn : Co
Zn–O–Co-1	Zn(CH ₃ COO) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂ KNO ₃	0,04 0,01 0,10	1 : 0,21
Zn–O–Co-2	Zn(CH ₃ COO) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂ KNO ₃	0,03 0,02 0,10	1 : 0,44
Zn–O–Co-3	Zn(CH ₃ COO) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂ KNO ₃	0,02 0,03 0,10	0,80 : 1
Zn–O–Co-4	Zn(CH ₃ COO) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂ KNO ₃	0,01 0,04 0,10	0,28 : 1

Pastebėta, kad sintezės metu anodinėje dalyje susidaro tamsiai rudos nuosėdos. Atlikus jų rentgeno fluorescencinę analizę paaiškėjo, jog susidarę junginiai, kuriuose nustatyti tokie metalų kiekiai, %: Zn – 70,69, Co – 27,49, likusius 1,82 % sudarė Cr, V, Fe, Ti, Cu, Mg ir Mo.

Rentgeno spindulių difrakcinės analizės spektre (1 pav., b) matyti, jog Zn–O–Co-1 dangos spektre nėra identifikuotų kobalto hidroksido smailių, tačiau yra atpažintos kristaliniam ZnO būdingos smailės esant $2\theta = 31,66, 34,38, 36,26, 44,22^\circ$ kampams bei mažo intensyvumo

cinko acetato smailė ($2\theta = 6,65^\circ$). Zn–O–Co-3 dangos spektre (1 pav., c) identifiikuotos būdingos smailės, priklausančios α formos kobalto hidroksidui ($2\theta = 33,16, 59,28^\circ$) [13] ir kristaliniam ZnO ties $34,38$ ir $42,22^\circ$. Palyginimui pateiktos 70°C temperatūroje gautų cinko

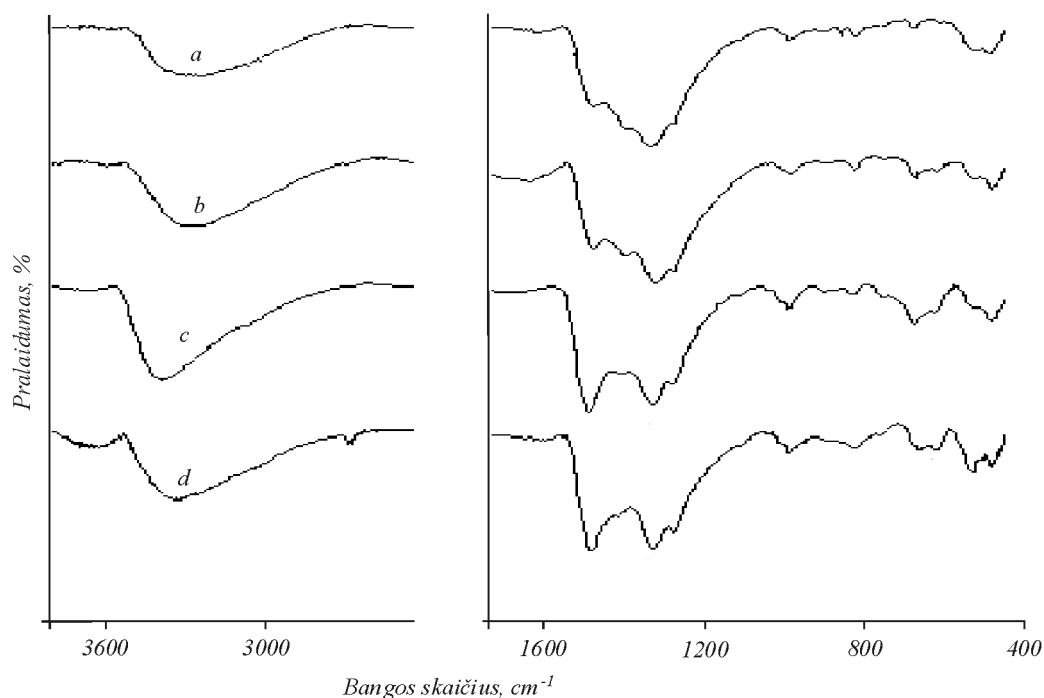
oksido (a) ir kobalto hidroksido (d) dangų rentgenogramos. Iš tyrimų rezultatų matyti, jog iškaitinus dangas 400°C temperatūroje 1 h, cinko acetato smailė nėra aptinkama. Yra žinoma [13], kad kobalto hidroksidas pereina į kobalto tetraoksidą.



1 pav. Potenciostatinu metodu šviežiai nusodintų dangų esant 70°C temperatūrai rentgenogramos: *a* – ZnO / plienas; *b* – Zn–O–Co-1; *c* – Zn–O–Co-3; *d* – $\text{Co}(\text{OH})_2$. Žymenys: CoAc – kobalto acetatas, CH – kobalto hidroksidas, ZO – cinko oksidas, ZnAc – cinko acetatas, NP – nerūdijantis plienas

Kambario temperatūroje potenciostatinu metodu šviežiai nusodintų cinko–kobalto oksidinių dangų infraraudo-

nujų spindulių absorbcijos spektrai parodyti 2 paveiksle.

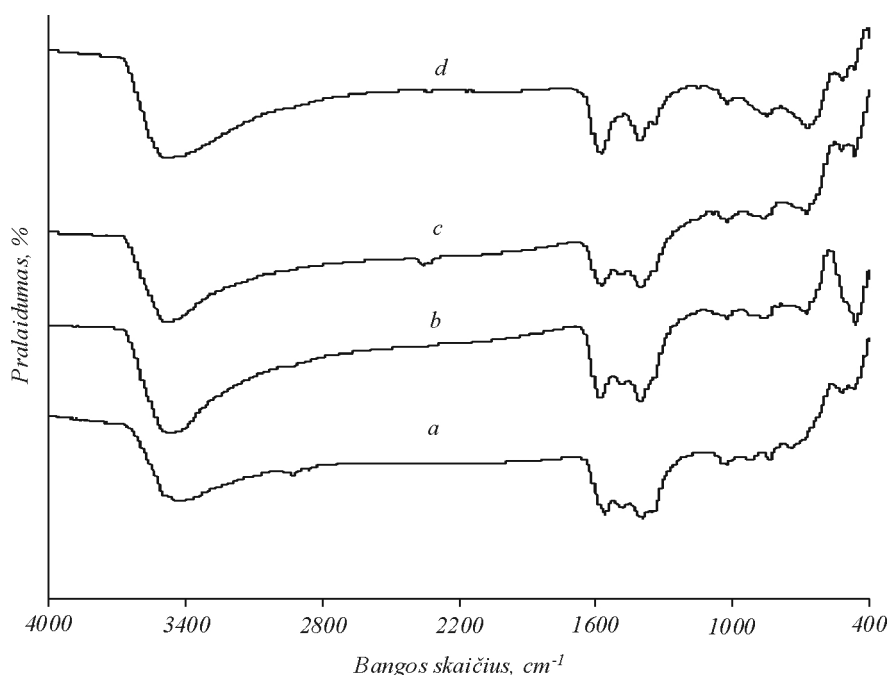


2 pav. FTIR analizės rezultatai dangoms, gautoms esant 18°C temperatūrai ir skirtingoms $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bei $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ koncentracijoms elektrolite (mol/l): *a* – 0,04 : 0,01; *b* – 0,03 : 0,02; *c* – 0,02 : 0,03; *d* – 0,01 : 0,04

Jame matyti plačios absorbcijos juostos 3 700–2 800 cm^{-1} spektro dalyje (absorbcijos maksimumai 3 167, 3 172, 3 381 ir 3 303 cm^{-1}) gali būti siejamos su hidroksi grupių valentiniais virpesiais. Platus absorbcijos juostos spektro intervalas rodo tai, kad tiriamojoje medžiagoje yra daug OH^- grupių. Absorbcijos maksimumai, esantys 1 845 cm^{-1} bei 1 562, 1 582, 1 579 cm^{-1} ir 139 000–1 398 cm^{-1} dažnių srityse, gali būti priskirti COO^- jungčių virpesiams. Maksimumai nuo 1 562–1 579 cm^{-1} sietini su C=O ryšio buvimu, o paskutiniai – su C-O . Jungčių Co-O buvimą patvirtina IR spinduliuotės absorbcija 800–400 cm^{-1} (absorbcijos maksimumas, esantis 670 cm^{-1}) [14]. Absorbcijos esant 458, 460, 462 cm^{-1} atitinka būdingą Zn-O ryšio dažnį ir gali būti naudojamos identifikuojant cinko baltojo pigmento turintį dažų mėginį [15]. Kiti

absorbcijos maksimumai (esant 1 486, 1 018, 1 020, 1 022 cm^{-1}) rodo CH_3 grupių, esančių acetato jone, buvimą.

3 paveiksle parodyti 70 °C temperatūroje nusodintų cinko–kobalto oksidinių dangų IR spektrai. Jame taip pat matyti plačios absorbcijos juostos 3 700–2 800 cm^{-1} spektro dalyje (absorbcijos maksimumai 3 436, 3 460, 3 477 ir 3 303 cm^{-1}) siejamos su hidroksi grupių valentiniais virpesiais. Matyti dvi intensyvios absorbcijos juostos 669–670 ir 462 cm^{-1} dažnių srityje. Pirmieji maksimumai siejami su Co-O jungčių virpesiais. Antroji absorbcijos juosta esant 462 cm^{-1} atitinka būdingą Zn-O ryšio dažnį. Gauti eksperimentiniai rezultatai rodo, kad ši absorbcijos juosta susijusi su sintezės temperatūros padidėjimu, dėl kurios absorbcija tampa intensyvesnė. Kiti absorbcijos maksimumai atitinka prieš tai aprašytus ryšius.



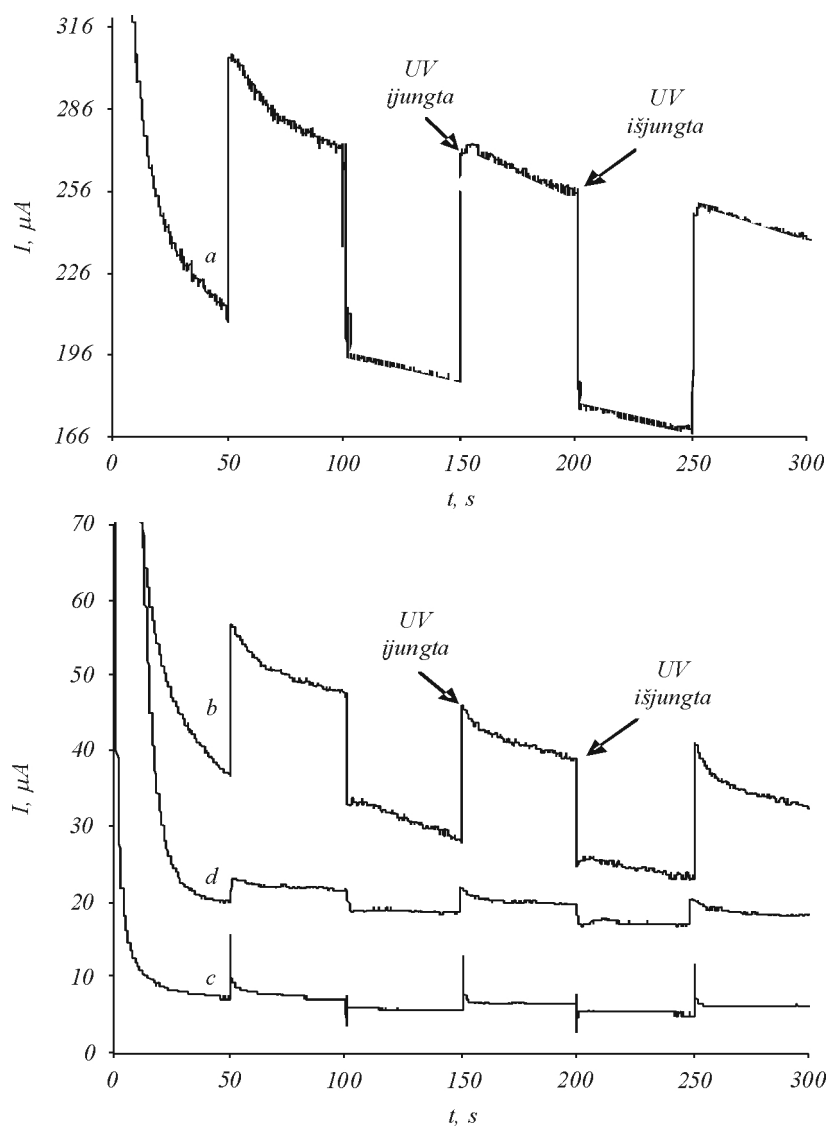
3 pav. FTIR analizės rezultatai dangoms, gautoms esant 70 °C temperatūrai ir skirtingoms $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ bei $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ koncentracijoms elektrolite (mol/l): a – 0,04 : 0,01; b – 0,03 : 0,02; c – 0,02 : 0,03; d – 0,01 : 0,04

Iš fotoelektrocheminių matavimo rezultatų matyti, kad gautosios dangos yra aktyvios veikiant UV šviesai (4 pav.), tačiau jų generuojamos fotosrovės dydis priklauso nuo sintezės sąlygų. Fotoelektrochemiškai aktyviausios yra Zn-O-Co-1 dangos, kuriose, kaip parodė AAS analizė (lent.), santykis $\text{Zn} : \text{Co} = 1 : 0,21$. Didėjant kobalto kiekiui dangose, jų fotogeneruojamos srovės vertės mažėja. Be to, dėl dangos sudėties kinta chronoamperometrinės kreivės pobūdis esant apšvietimui UV spinduliais. Pavyzdžiui, apšvitinus Zn-O-Co-3 dangas (4 pav., c) stebimas staigus srovės padidėjimas, kuris labai greitai išnyksta. Tai rodo, kad dangoje susidarę fotoelektronai ir skylutės greitai rekombinuoja, nes negaunamas stabilus fotosrovės signalas.

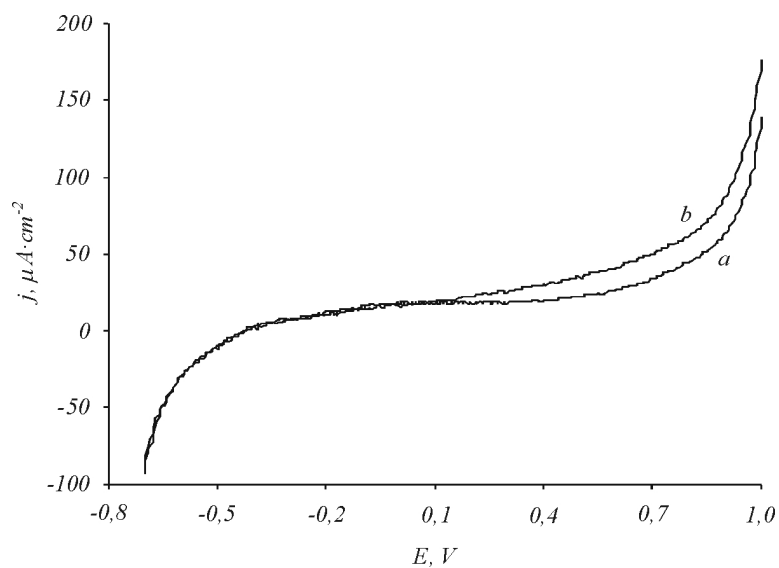
Fotoelektrocheminis dangų elgesys taip pat tirtas užrašant voltamperogramas, kurios gaunamos dangas poliarizuojant 0,1 mol/l K_2SO_4 tirpale tamsoje ir veikiant

UV spinduliuotei. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo -0,7 iki +1,0 V esant 10 mV/s skleidimo greičiui. Gautieji rezultatai patvirtino, kad fotoelektrochemiškai aktyviausia yra Zn-O-Co-1 danga.

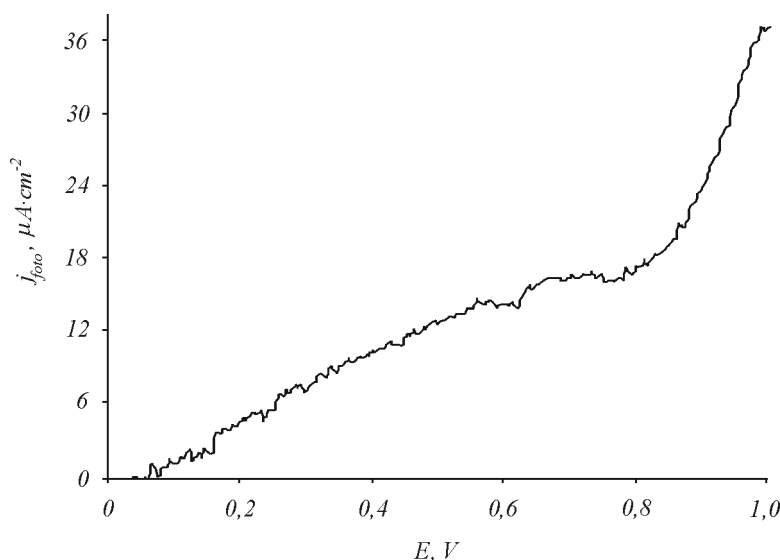
Iš 5 paveiksle pateiktųjų duomenų matyti, kad veikiant UV spinduliuotei labai padidėja srovė anodinėje srityje. Skirtumas tarp dviejų srovės verčių yra fotosrovė (6 pav.). Tokia elgsena yra būdinga *n*-tipo puslaidininkinėms medžiagoms ir yra susijusi su fotogeneruotų elektronų difuzija per katalizatoriaus sluoksnį link katodo. Stebimosios fotosrovės atsiradimas gali būti susijęs su hidroksilo radikalų ($\cdot\text{OH}$) ir kitų oksidacijos produktų (pvz., H_2O_2) susidarymu ant cinko–kobalto oksido elektrodo paviršiaus [16]. Iš 6 paveiksle pateiktųjų duomenų matyti, kad fotosrovė nepasiekia ribinės vertės, kitaip nei gryno ZnO dangų atveju.



4 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintų dangų chronoamperometrinės kreivės 0,1 mol/l K_2SO_4 tirpale esant UV apšvietimui ir tamsoje: *a* – Zn–O–Co-1; *b* – Zn–O–Co-2, *c* – Zn–O–Co-3; *d* – Zn–O–Co-4



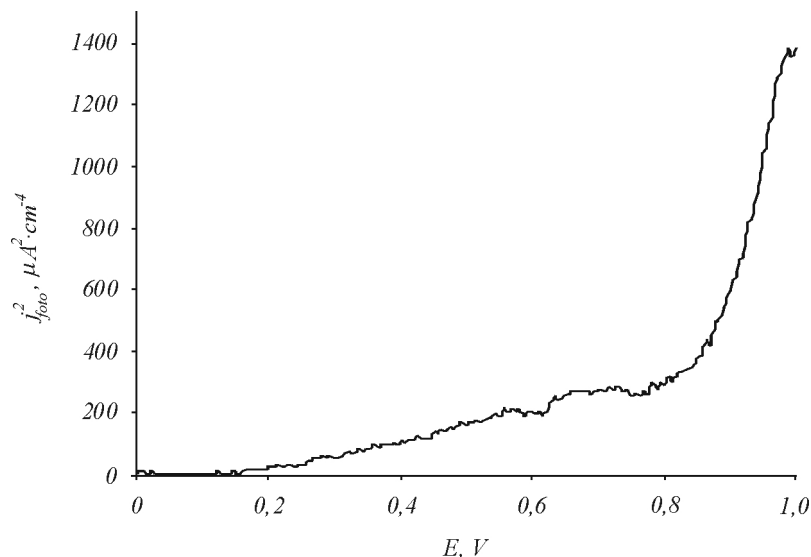
5 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintos Zn–O–Co-1 dangos voltamperogramos veikiant UV spinduliutei (*b*) ir tamsoje (*a*). Potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$, 0,1 mol/l K_2SO_4 tirpalas, $t = 18 \text{ °C}$



6 pav. Zn–O–Co-1 dangos generuojamos fotosrovės tankio j_{foto} priklausomumas nuo potencialo 0,1 mol/l K_2SO_4 elektrolite. Potencialo skleidimo greitis $v = 10 \text{ mV/s}$

Fotosrovės atsiradimas n -tipo puslaidininkiuose aiškinamas krūvio nešėjų difuzija arba migracija ir priklauso nuo to, 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 [17], erdvinio krū-

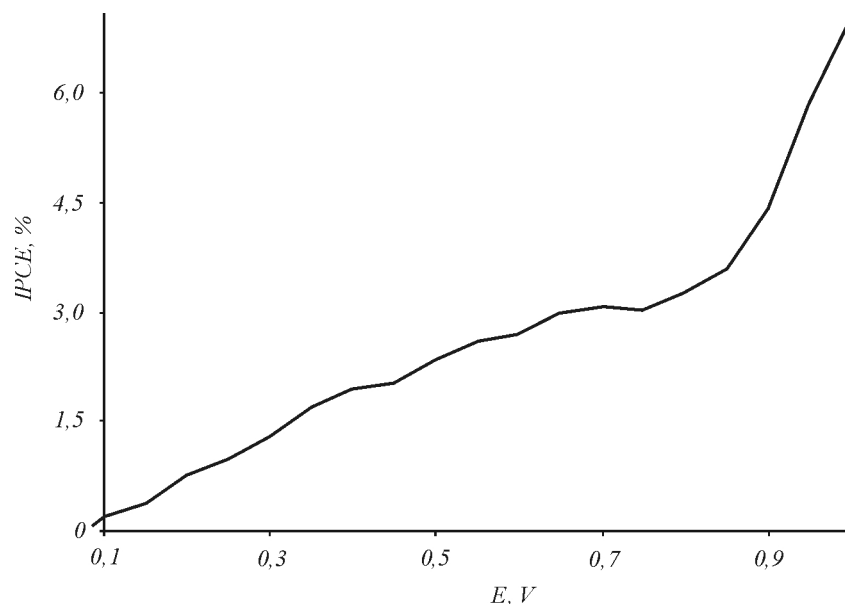
vio sluoksnio buvimas gali būti įrodomas sudarant fotosrovės tankio kvadrato j_{foto}^2 priklausomumą nuo elektrodo suteikto potencialo E . Iš 7 paveikslė pateiktų duomenų matyti, kad voltamperograma, kurios kylančioje srityje j_{foto}^2 su E sieja tiesinė priklausomybė, patvirtinanti erdvinio krūvio sluoksnio formavimąsi paruoštose dangose.



7 pav. Zn–O–Co-1 dangos generuojamos fotosrovės tankio j_{foto}^2 priklausomumas nuo ZnO elektrodo potencialo Gartnerio–Batlerio koordinatėse

Remiantis fotosrovės matavimais, apskaičiuota Zn–O–Co-1 dangos fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) vertė (8 pav.). Buvo nustatyta, kad esant +0,6 V potencialui fotoelektrocheminio efektyvumo vertė (2,70 %) yra

didesnė nei ZnO dangos (1,98 %, nusodintos 70 °C ir kaitintos 400 °C temperatūroje 1 h), tačiau mažesnė nei Degussa P25 TiO_2 dangos, išmatuotos tomis pačiomis sąlygomis (2,88 %) [18].



8 pav. Zn–O–Co-1 fotoelektrocheminio efektyvumo (IPCE) priklausomumas nuo potencialo 0,1 mol/l K_2SO_4 elektrolite. Potencialo skleidimo greitis $\nu = 10$ mV/s

Išvados

Potenciostatiniu metodu susintetintos cinko–kobalto oksidinės dangos, kuriose Zn : Co santykis kinta nuo 5,00 iki 0,28. Infraraudonųjų spindulių bei rentgeno difrakcinė analizė patvirtino, jog šviežiai nusodintose dangose vyrauja cinko oksidas, turintis įterptų acetato jonų. Iškaitinus dangas 400 °C temperatūroje 1 h priemonės yra pašalinamos iš dangų, ir cinko oksidui būdingosios smailės tampa intensyvesnės. Nustatyta, kad dangų fotoelektrocheminis aktyvumas priklauso nuo cinko ir kobalto kiekių jose: didėjant kobalto kiekiui generuojamos fotosrovės vertė mažėja, taip pat dėl dangos sudėties kinta chronoamperometrinės kreivės pobūdis esant apšvietimui UV spinduliais. Aktyviausios dangos fotoelektrocheminis efektyvumas lygus 2,70 % esant 0,6 V potencialui.

Literatūra

1. <http://www.znoxide.org/applications.html> (žr. 2011 02 13).
2. Zou W. Q., Mo Z. R., Lu Z. L., Lu Z. H., Zhang F. M., Du Y. W. // *Physica B*. 2008. Vol. 403. P. 3686–3688.
3. Wei M., Zhi D., MacManus-Driscoll J. L. // *Scr. Mater.* 2006. Vol. 54. P. 817–821.
4. Morko H., Özgür Ü. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Weinheim, 2009.
5. Manouni A., Tortosa M., Manjo F. J., Mollar M., Mari B., Sanchez-Royo J. F. // *Microelectron. J.* 2009. Vol. 40. P. 268–271.
6. Bazuev G. V., Gyrdasova O. I., Grigorov I. G., Koryakova O. V. // *Inorg. Mater.* 2005. Vol. 41. P. 288–292.
7. <http://www.znoxide.org/production.html> (žr. 2011 02 13).
8. Therese G. H. A., Kamath P. V. // *Chem. Mat.* 2000. Vol. 12. P. 1195–1204.
9. Corni I., Ryan M. P., Boccaccini A. R. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. Vol. 28. P. 1353–1367.

10. Boccaccini A. R., Zhitomirsky I. // *Curr. Opin. Solid. State Mater. Sci.* 2002. Vol. 6. P. 251–260.
11. Kulėšius Ž. Fe^{3+} – TiO_2 , TiO_2 /anglies ir TiO_2 /plieno fotokatalizatorių sintezė, savybės ir taikymas organiniams junginiams oksiduoti (daktaro disertacija). Kaunas, 2008.
12. Mintsouli I., Philippidis N., Poullos I., Sotiropoulos S. // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 36. P. 463–474.
13. Zhu Y., Li H., Koltypin Y., Gedanken A. // *J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 729–733.
14. Christoskova St. G., Stoyanova M., Georgieva M., Mehandjiev D. // *Mater. Chem. Phys.* 1999. Vol. 60. P. 39–43.
15. Weng J., Zhang Y., Han G., Zhang Y., Xu L., Xu J., Huang X., Chen K. // *Thin Solid Films*. 2005. Vol. 478. P. 25–29.
16. Turchi C. S., Ollis D. F. // *J. Catal.* 1990. Vol. 122. P. 178–192.
17. Georgieva J., Armanyanov S., Valova E. // *J. Electroanal. Chem.* 2005. Vol. 585. P. 35–43.
18. Valatka E., Kulėšius Ž. // *J. Appl. Electrochem.* 2006. Vol. 37. P. 415–420.

A. Šulčiūtė, E. Valatka

SYNTHESIS, COMPOSITION AND PHOTOELECTROCHEMICAL ACTIVITY OF ZINC–COBALT OXIDE COATINGS

Summary

The aim of the current work was to obtain photoactive Zn–O–Co coatings on stainless steel and to determine their composition and photoelectrochemical activity. This work is relevant to developing photocatalytic methods for the oxidative destruction of organic pollutants and decomposition of water.

Zinc–cobalt oxide coatings on AISI 304 type stainless steel were prepared by electrochemical deposition in potentiostatic conditions. The synthesis was carried out using

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ and KNO_3 aqueous solutions. The obtained Zn–O–Co coatings were characterized by atomic absorption spectroscopy (AAS), Fourier-transform infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) and photovoltametry. The experimental results show that the most uniform and mechanically stable coatings

are obtained at -1.15 V, the deposition time being 3 min and the synthesis temperature 70 °C. Depending on the electrolyte bath composition, the Zn : Co ratio in as-deposited coatings varies in the range of 5.00–0.28. Based on the photocurrent measurements, the incident photon-to-current efficiency (IPCE) was estimated to be highly dependent on coating composition.