



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Mišrių Zn-Co oksidų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės

Baigiamasis magistro projektas

Aušra Simanaitienė

Projekto autorė

Lekt. dr. Agnė Šulčiūtė

Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Mišrių Zn-Co oksidų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Aušra Simanaitienė

Projekto autorė

Lekt. dr. Agnė Šulčiūtė

Vadovė

Prof. dr. Eugenijus Valatka

Konsultantas

Dr. Ieva Barauskienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Aušra Simanaitienė

Mišrių Zn-Co oksidų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Aušros Simanaitienės, baigiamasis projektas tema „Mišrių Zn-Co oksidų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

Simanaitienė, Aušra. Mišrių Zn-Co oksidų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Agnė Šulčiūtė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: cinkas, kobaltas, oksidai, sintezė.

Kaunas, 2019. 63 p.

Santrauka

Šiame darbe tirtos mišrių Zn-Co oksidų dangų talpinės ir fotoelektrocheminės savybės. Tiriamosios medžiagos susintetintos nusodinimo iš tirpalų metodu ir iškaitintos 400 °C bei 500 °C temperatūrose. Gautų mišrių Zn-Co oksidų sudėčiai, struktūrai ir morfologijai nustatyti naudota rentgeno spindulių difrakcinė analizė, skenuojanti elektroninė mikroskopija, rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija, azoto adsorbcijos / desorbcijos matavimai, savitojo paviršiaus ploto skaičiavimai. Šių tyrimų metu nustatyta, kad 400 °C temperatūroje iškaitinti oksidų mišiniai sudaryti iš ZnO (viurcito), Co₃O₄ ir labai mažo kiekio ZnCo₂O₄ špinelių, o 500 °C temperatūroje – mažo kiekio ZnO viurcito ir didesnių kiekių Co₃O₄ bei ZnCo₂O₄ špinelių. Sintezės metu gautos mezoporinės struktūros, cilindro arba plyšio formos poromis. 500 °C temperatūroje iškaitintiems oksidams būdingas mažesnis porų tūris, vidutinis porų skersmuo ir savitasis paviršiaus plotas. Mišrių Zn-Co oksidų dangos suformuotos iš oksidų mišinio, iškaitinto 400 °C ir 500 °C temperatūrose, kurio molinis santykis Zn:Co = 1:1. Dangų formavimui naudotas besisukančio padėklo metodas, dangos nusodintos apskukų intervale 1000–1200 aps./min ir suformuotos iš 1–10 sluoksnių. Dangų fotoelektrocheminės ir talpinės savybės nustatytos tiesinio skleidimo ir galvanostatinio įkrovimo / iškrovimo metodais. Nustatyta, kad 500 °C temperatūroje iškaitinto mišraus Zn-Co oksido dangos buvo aktyvesnės lyginant su 400 °C temperatūroje iškaitinto mišinio dangomis. Geresnėmis talpinėmis charakteristikomis pasižymėjo 400 °C temperatūroje iškaitinto mišraus Zn-Co oksido dangos. Oksidų mišinio, kurio molinis santykis Zn:Co = 1:1, dangos yra elektrochemiškai aktyvios ir gali būti naudojamos fotoelektrocheminėse celėse ir hibridiniuose superkondensatoriuose.

Simanaitienė, Aušra. Synthesis, Structure and Electrochemical Properties of Mixed Zn-Co Oxides. Master's Final Degree Project / supervisor lect. PhD Agnė Šulčiūtė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: zinc, cobalt, oxides, synthesis.

Kaunas, 2019. 63 pages.

Summary

Electrochemical capacity and photoelectrochemical properties of mixed Zn-Co oxides coatings were investigated in this research. Mixed Zn-Co oxides were synthesized by precipitation and heat-treated at 400 °C and 500 °C temperatures. In order to determine the composition, structure, and morphology of mixed Zn-Co oxides X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray energy dispersion spectroscopy, nitrogen adsorption / desorption measurements and specific surface area calculations were used. It was found that mixed Zn-Co oxides, heat-treated at 400 °C temperature, were composed of wurtzite structure ZnO, spinel structure Co₃O₄ and very small quantities of spinel structure ZnCo₂O₄. Meanwhile, mixed Zn-Co oxides, heat-treated at 500 °C temperature were composed of very small quantities of wurtzite structure ZnO and higher quantities of spinel structure Co₃O₄ and ZnCo₂O₄. During synthesis mesoporous structures with cylindrical and slit-shaped pores were obtained. Heat-treating at 500 °C temperature led to the formation of particles with smaller pore volume, smaller average pore diameter and lower specific surface area. Mixed Zn-Co oxide coatings were formed from a mixture of oxides (molar ratio of Zn: Co = 1: 1) heat-treated at 400 °C and 500 °C temperatures. The spin coating method was used for the uniform and thin film deposition. The rotation speed was changed from 1000 to 1200 rpm and films were formed from 1 to 10 layers. Thin films photoelectrochemical and capacity properties were determined by the linear sweep voltammetry and galvanostatic charge / discharge measurement. It was established that more active coatings were formed from the mixed Zn-Co oxides heat-treated at 500 °C temperature. The coatings formed from mixed Zn-Co oxide and heat-treated at 400 °C temperature were characterized as a higher specific capacity, specific energy and specific power. It was determined that thin films of molar ratio Zn:Co = 1:1 are electrochemically active and can be used in photoelectrochemical cells and hybrid supercapacitors.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas.....	8
1. Literatūros apžvalga.....	9
1.1. Bendrosios žinios apie Zn-Co oksidus	9
1.1.1. Cinko oksidas.....	9
1.1.2. Špinelinės struktūros oksidai	10
1.1.2.1. Kobalto(II, III) oksidas	10
1.1.2.2. Cinko kobalto(III) oksidas.....	11
1.1.2.2.1. Cinko kobalto(III) oksido sintezė	12
1.2. Energijos saugojimo technologijos	15
1.2.1. Superkondensatoriai	16
1.2.2. Baterijos.....	18
1.3. Energijos kaupiklių talpos charakteristikos	19
2. Medžiagos ir tyrimo metodai.....	21
2.1. Naudotos medžiagos	21
2.2. Tiriamųjų medžiagų sintezė	21
2.3. Dangų sintezė.....	22
2.4. Tyrimo metodai.....	24
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	28
3.1. Skirtingo molinio santykio Zn-Co oksidų pirmtakų gavimas ir jų sudėties analizė	28
3.2. Mišrių Zn-Co oksidų gavimas bei jų sudėties ir struktūros analizė.....	33
3.3. Mišrių Zn-Co oksidų suformuotų dangų elektrocheminės savybės.....	48
3.3.1. Dangų, nusodintų iš mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų ant elektrai laidaus stiklo, fotoelektrokatalizinės savybės	48
3.3.2. Dangų, nusodintų iš mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų ant elektrai laidaus stiklo, talpinės savybės.....	52
Išvados	58
Literatūros sąrašas	59

Santrumpų sąrašas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EDS – rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija

RSDA – rentgeno spindulių difrakcinė analizė

SC – savitoji talpa

SE – savitoji energija

SEM – skenuojanti elektroninė mikroskopija

SP – savitoji galia

TGA – termogravimetrinė analizė

TSV – tiesinio skleidimo voltamperometrija

VTA – vienalaikė terminė analizė

Įvadas

Problema ir temos aktualumas. Atsinaujinantys energijos šaltiniai – bene plačiausiai nagrinėjama energetikos sritis. Ieškoma būdų ir galimybių kaip galima efektyviau išnaudoti atsinaujinančių energijos šaltinių išskiriamą energiją. Tačiau susiduriama su pagrindine problema, kai kai kurie atsinaujinantys energijos šaltiniai, pavyzdžiui, saulės, vėjo, vandens energija, yra nepastovūs, t.y. elektros energija nėra gaminama visą laiką arba tinkamomis sąlygomis elektros energijos pagaminama tiek, kad nespėjama jos suvartoti. Atsinaujinančių energijos šaltinių nestabilumas – pagrindinė priežastis, dėl kurios iki šiol neatsisakoma pastovesnių, neatsinaujinančių energijos šaltinių, keliančių pavojų aplinkai ar net gyvybei. Tai galėtų būti išspręsta sukūrus sistemas, kaupiančias perteklinę elektros energiją. Dėl šios priežasties susidomėjimas pagamintos energijos saugojimo technologijomis sparčiai auga.

Perteklinė elektros energija gali būti kaupiama terminiū, mechaniniu, elektromagnetiniu ir cheminiu būdu, saugojama įvairiose elektros kaupikliuose. Šiuo metu labiausiai domimasi baterijų, superkondensatorių gamyba ir jų tobulinimu. Dabar superkondensatoriuose dažniausiai naudojami pereinamųjų metalų oksidai: RuO_2 , IrO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2 . Tačiau kai kurie iš jų yra pakankamai brangūs, o kitiems būdingos prastesnės elektrocheminės savybės. Todėl ieškoma efektyvesnių metalų oksidų, pasižyminčių dideliu elektriniu laidumu, didele elektrine talpa, įkrovimo/iškrovimo sparta ir ilga gyvavimo trukme.

Vienas iš perspektyvių kandidatų, tinkančių superkondensatorių gamybai, yra išskirtinėmis elektrocheminėmis savybėmis pasižymintis ZnCo_2O_4 . Lyginant su kitų metalų oksidais ZnCo_2O_4 , pasižymi didesniu elektrocheminiu aktyvumu, laidumu, didesne elektrine talpa. Tai pigus ir aplinkai nekenksmingas junginys.

Pereinamųjų metalų oksidams būdingas fotoelektrocheminis aktyvumas. Atliekant literatūros analizę buvo rasta duomenų, kad mišrūs Zn-Co oksidai pasižymi geresnėmis katalizinėmis ir magnetinėmis savybėmis nei pavieniai metalų oksidai, tačiau informacijos apie šių oksidų fotoelektrochemines savybes trūksta. Todėl šiame darbe nuspręsta įvertinti nusodinimo iš tirpalų būdu susintetintų mišrių Zn-Co oksidų talpines ir fotoelektrochemines savybes.

Darbo tikslas. Susintetinti mišrius Zn-Co oksidus ir ištirti jų struktūrą. Iš susintetintų mišrių Zn-Co oksidų suformuoti dangas ant elektrai laidaus stiklo bei ištirti talpines ir fotoelektrochemines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. pagaminti mišrius Zn-Co oksidus bei įvertinti sintezės sąlygų įtaką struktūrai, sudėčiai bei morfologijai;
2. besisukančio padėklo nusodinimo metodu susintetinti mišrias Zn-Co oksidų dangas ant elektrai laidaus stiklo;
3. ištirti gautų dangų talpines ir fotoelektrochemines savybes bei nustatyti aktyvumo ir talpumo priklausomybę nuo dangų sintezės sąlygų.

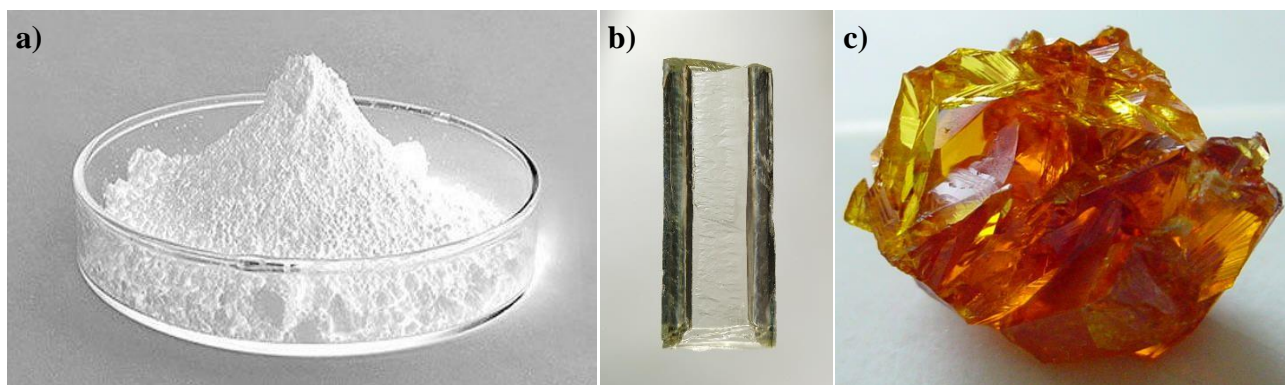
Temos naujumas. Mišrūs Zn-Co oksidai pagaminti nusodinimo iš tirpalų metodu. Besisukančio padėklo nusodinimo metodu mišrūs Zn-Co oksidai nusodinti ant elektrai laidaus stiklo. Ištirta mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų kaitinimo temperatūros, nusodinimo ant stiklo parametrų (padėklo apskų, sluoksnių skaičiaus) įtaka jų elektrocheminėms savybėms.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Bendrosios žinios apie Zn-Co oksidus

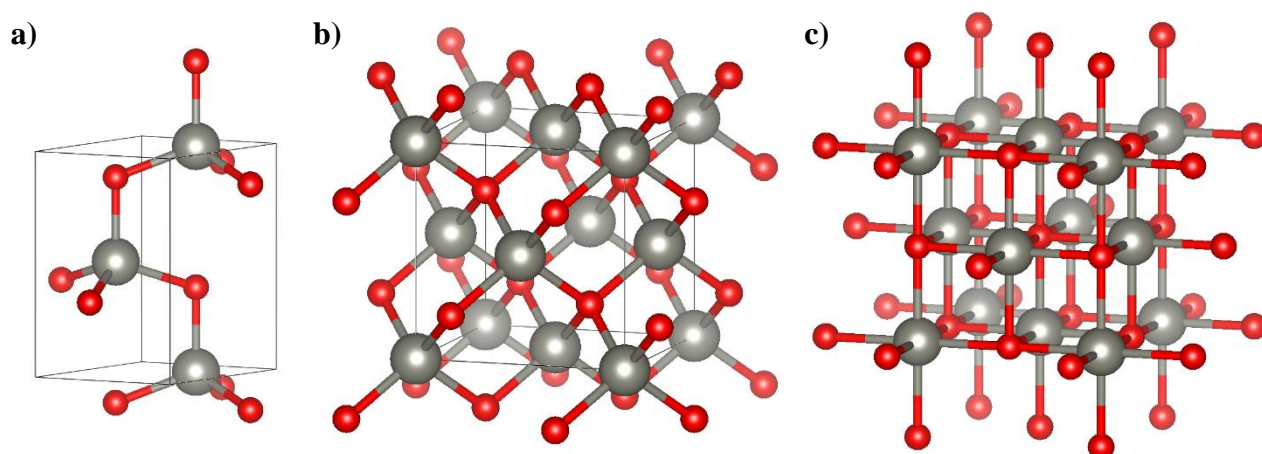
1.1.1. Cinko oksidas

Cinko oksidas (ZnO) – neorganinis junginys, baltos spalvos, bekvapiai, purūs, smulkiadispersiai, kartoko skonio milteliai (žr. 1.1 pav. a). Grynas kristalinis ZnO yra bespalvis, skaidrus (žr. 1.1 pav. b). Tai vandenyje labai mažai tirpus (0,004 g/l) amfoterinis junginys, gerai reaguojantis su rūgštimis ir su šarmais. Dažniausiai ZnO gaunamas: deginant cinko rūdos koncentratą, oksiduojant cinko garus, termiškai skaidant cinko hidroksidą, nitratą arba karbonatą. Gamtoje dažniausiai randamas mineralo cinkito pavidalu [1], jame paprastai aptinkama mangano priemaišų, dėl kurių kristalai įgauna gelsvą/oranžinę spalvą (žr. 1.1 pav. c).



1.1 pav. Cinko oksidas. a – ZnO milteliai [2]; b – ZnO kristalas [3]; c – cinkitas [4]

Cinko oksidui būdingos trys kristalinės formos: viurcito (heksagoninė), sfalerito (kubinė) ir akmens druskos (kubinė) (žr. 1.2 pav.). Pastaroji pasitaiko retai, kadangi susiformuoja tik labai aukštame slėgyje. Viurcito kristalinė struktūra yra labiausiai paplitusi, dėl savo stabilumo, kuri lemia iš cinko ir deguonies atomų sudarytų tetraedrų formuojamos nesimetrinės heksagoninės struktūros [5]. Dėl tokios sandaros ZnO pasižymi unikaliomis mechaninėmis ir elektrinėmis savybėmis.



1.2 pav. Cinko oksido kristalinės struktūros. a – viurcitas; b – sfaleritas; c – akmens druska

Kristalinis ZnO pasižymi dideliu skaidrumu, todėl yra laidus regimajai šviesai, tačiau puikiai absorbuoja UV spinduliuotę. ZnO – minkšta medžiaga, jo kietumas siekia 4,5 pagal Moso skalę [6], tačiau jis gali kisti priklausomai nuo ZnO gavimo būdo. Tai šilumai laidus junginys, pasižymintis

didelė šilumine talpa ir mažu šilumos plėtimosi koeficientu [7]. ZnO viurcito struktūros kristalus deformuojant ir šildant/šaldant pasireiškia pjezoelektrinis ir piroelektrinis reiškiniai, kurių metu vyksta kristalo poliarizacija [5,6]. ZnO apibrėžiamas, kaip n tipo puslaidininkis, kuriam kambario temperatūroje būdingas didelis elektronų judris, plati draustinė juosta (3,37 eV), didelė eksitonų rišanti energija (60 meV), stipri liuminescencija ir didelis elektrocheminis stabilumas [5].

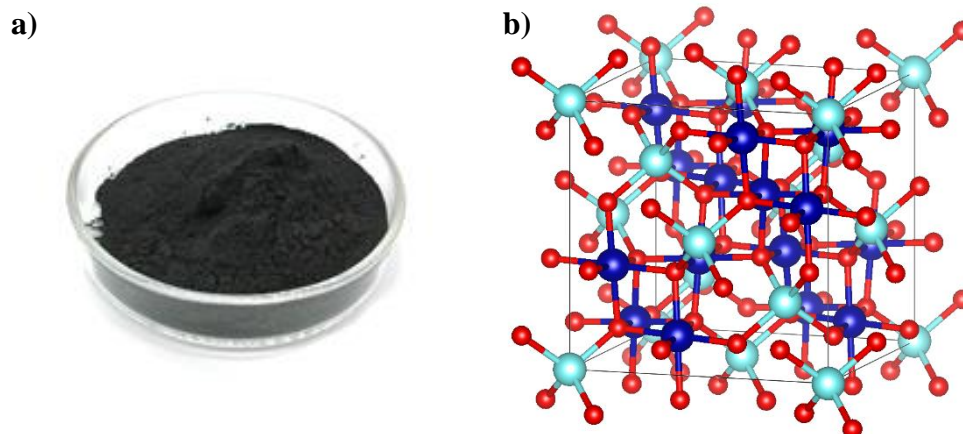
Dėl savo plačios draustinės juostos, didelės eksitonų rišančios energijos ir didelio terminio bei mechaninio stabilumo kambario temperatūroje ZnO yra plačiai naudojamas elektronikoje, optoelektronikoje, bei lazerinėse technologijose. Dėl pjezoelektrinių ir piroelektrinių savybių ZnO naudojamas jutikliuose, generatoriuose ir kaip fotokatalizatorius vandenilio gamyboje [8]. Taip pat naudojamas kaip pigmentas specializuoto stiklo, glazūrų, emalių, gumos gamyboje, kosmetikoje ir medicinoje, kaip metanolio sintezės katalizatorius, kaip puslaidininkis, įeina į liuminoforų sudėtį [1].

1.1.2. Špinelinės struktūros oksidai

Metalų oksidų špineliai – mineralų klasė, kuriems būdinga bendroji formulė AB_2O_4 . Špinelius sudarantys atomai išsidėsto sudarydami kubinę kristalinę sistemą. O^{2-} jonai išsidėsto sudarydami kubinę struktūrą, tuo tarpu A ir B katijonai užima dalį arba visas tetraedrinės ir oktaedrinės padėtis. Špinelinę struktūrą sudarančių katijonų A ir B krūviai dažniausiai būna $2+$ ir $3+$.

1.1.2.1. Kobalto(II, III) oksidas

Kobalto(II, III) oksidas (Co_3O_4) – neorganinis junginys, pilki arba juodi kubinės gardelės kristalai (žr. 1.3 pav.) [1]. Co_3O_4 sudaro špinelinę struktūrą, kurioje Co^{2+} užima tetraedrinės, o Co^{3+} – oktaedrinės padėtis (žr. 1.3 pav. b) [9]. Tai vandenyje netirpus ir neorganinėse rūgštyse prastai tirpus, termiškai stabilus junginys. Co_3O_4 veikiamas H_2 ir CO lengvai redukuojasi į CoO. Co_3O_4 dažniausiai gaunamas ore kaitinant $Co(OH)_2$ arba $Co(NO_3)_2$ [1].



1.3 pav. Kobalto (II,III) oksidas. a – Co_3O_4 milteliai [10]; b – Co_3O_4 kristalinė struktūra

Co_3O_4 kristalinėje struktūroje Co^{3+} jonai nėra magnetiniai, tuo tarpu Co^{2+} turi magnetinį momentą. Yra nustatyta, kad Co_3O_4 kambario temperatūroje yra paramagnetinėmis savybėmis pasižymintis p tipo puslaidininkis (draustinė juosta 1,6 eV), tačiau kai temperatūra nukrinta žemiau $-230\text{ }^{\circ}C$ jis tampa antiferomagnetiku, dėl silpnos sąveikos tarp kaimyninių Co^{2+} jonų [11].

Yra nustatyta, kad priklausomai nuo struktūros Co_3O_4 elektrinė talpa gali būti $102\text{--}599 \text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, todėl šis oksidas gali būti naudojamas kondensatoriams gaminti. Įkrovimo mechanizmas pateiktas 1.1 reakcijos lygtyje:



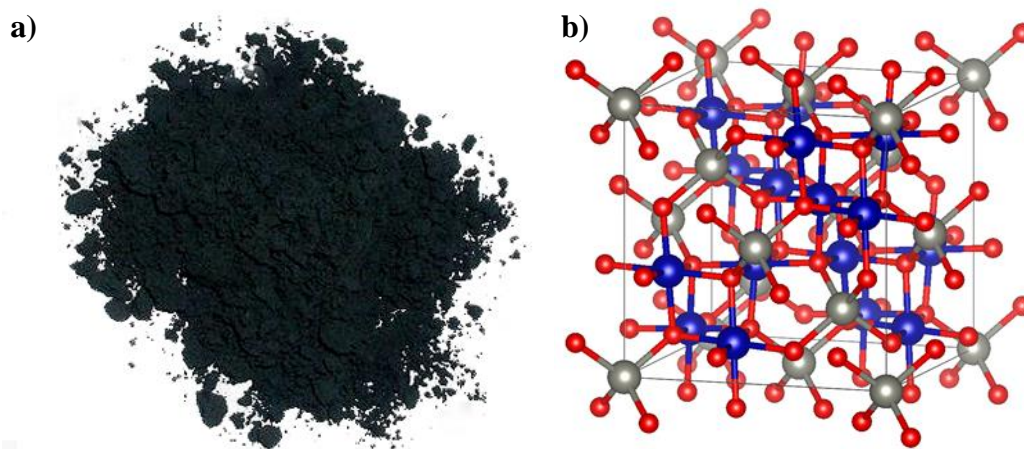
Co_3O_4 pasižymi tris kartus didesne elektrine talpa nei grafitas, todėl yra plačiai tyrinėjama galimybė jį panaudoti ličio jonų baterijose [1, 9]. Tačiau susiduriama su pagrindine problema – po keleto įkrovimo/iškrovimo ciklų Co_3O_4 talpumas pradeda mažėti.

Co_3O_4 dažnai naudojamas kaip katalizatorius. Šis oksidas yra naudojamas Co ir CoO katalizatoriams gauti [1]. Iš visų metalų oksidų jis yra tinkamiausias CO oksidacijos katalizatorius. Taip pat gali būti naudojamas kaip katalizatorius žemos koncentracijos metano oksidacijai žemoje temperatūroje [9].

Co_3O_4 yra vandenyje netirpus ir gerai adsorbuoja daugelį organinių medžiagų, todėl yra naudojamas kaip absorbentas vandens valymui [9], taip pat dujų jutikliuose, kaip pigmentas keramikai ir stiklui dažyti [1, 9].

1.1.2.2. Cinko kobalto(III) oksidas

Cinko kobalto(III) oksidas (ZnCo_2O_4) – neorganinis, vandenyje netirpus, bekvapis, juodos spalvos junginys (žr. 1.4 pav. a). Tai špinelio struktūros oksidas, kuriame Zn^{2+} jonai užima tetraedines padėtis kubinėje špinelio struktūroje, tuo tarpu Co^{3+} jonai užima oktaedrine padėtis (žr. 1.4 pav. b) [12].



1.4 pav. Cinko kobalto (III) oksidas. a – ZnCo_2O_4 milteliai; b – ZnCo_2O_4 kristalinė struktūra

Tai n tipo puslaidininkis, pasižymintis unikaliomis elektrinėmis, elektrocheminėmis, optinėmis ir magnetinėmis savybėmis [13, 14]. Pasižymi stipriu katalitiniu aktyvumu alkilo grupę turinčių junginių oksidacijos reakcijose. Taip pat pasižymi stiprią H_2S adsorbcija žemoje temperatūroje. Yra labai stabilus ir aktyvus šarminiuose tirpaluose. Lyginant su tauriaisiais metalais yra pigus, todėl gali būti naudojamas kaip jų pakaitalas [15]. ZnCo_2O_4 būdinga stipri regimosios ir UV spinduliuotės absorbcija (200–800 nm), todėl gali būti naudojamas kaip fotokatalizatorius [16] taip pat saulės kolektoriuose [14], kaip pigmentas [13]. Susidomėjimas špinelinės struktūros ZnCo_2O_4 išaugo dėl jo savybių leidžiančių panaudoti šį oksidą superkondensatoriuose, ličio jonų baterijose, jutikliuose ir elektrokatalizatoriuose [14]. Plačiai tyrinėjamos ZnCo_2O_4 panaudojimo galimybės ličio jonų baterijose, nes jis pasižymi didele elektrine talpa, kuri nekinta net ir po daugybės įkrovimo/iškrovimo

ciklų [17]. Jutikliai pagaminti iš šio oksido yra labai jautrūs suskystintoms dujoms, etanoliui, acetonui, formaldehidui ir ksileniui [18].

ZnCo₂O₄ gali būti sintetinamas keliais būdais [14, 15, 18]:

- hidroterminė sintezė;
- solvoterminė sintezė;
- zolių-gelių sintezės metodas;
- impulsinis lazerinis nusodinimas;
- sintezė vanduo/aliejuje mikroemulsijoje;
- sintezė tarpininkaujant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms;
- elektrocheminis nusodinimas;
- nusodinimas iš tirpalų;
- terminis skaidymas.

1.1.2.2.1. Cinko kobalto(III) oksido sintezė

Hidroterminė sintezė

Hidroterminė sintezė – aukštame slėgyje vykdoma medžiagų kristalizacija iš aukštos temperatūros vandeninių tirpalų. Kadangi tai aukštame slėgyje vykdomas procesas, todėl yra naudojamas autoklavas. Parenkama optimali temperatūra, kurioje vyksta intensyviausia kristalizacija ir nevyksta susiformavusių kristalų tirpimas. Pagrindiniai šio metodo trūkumai – reikalingi brangūs autoklavai ir dėl autoklave naudojamo plieninio indo neįmanoma stebėti kristalų formavimosi.

ZnCo₂O₄ hidroterminės sintezės pavyzdžiai pateikti 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. ZnCo₂O₄ hidroterminė sintezė

Reagentai	Tirpiklis	Autoklavavimas	Plovimas, džiovinimas	Kaitinimas	Literatūra
1 mmol Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 2 mmol Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 6 mmol CO(NH ₂) ₂ 5 mmol NH ₄ F	30 ml dejonizuoto H ₂ O	120 °C, 6 h	Išplauta dejonizuotu H ₂ O Išdžiovinta vakuume	350 °C, 3 h, temperatūrą keliant 5 °C/min	[19]
0,4 mmol Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,8 mmol Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 2 mmol šlapalo 0,4 mmol cetiltrimetilamonio bromido	35 ml dejonizuoto H ₂ O	120 °C, 5 h	Išplauta dejonizuotu H ₂ O Išdžiovinta	400 °C, 2 h	[20]

Solvoterminė sintezė

Solvoterminė sintezė – tai į hidroterminę sintezę labai panašus metodas, vienintelis skirtumas yra tai, kad medžiagų kristalizacija vykdoma ne vandeniniuose tirpaluose. Solvoterminės sintezės metu keičiant reakcijos temperatūrą, laiką ir tirpiklį galima reguliuoti sintetinamų dalelių dydį ir formą.

ZnCo₂O₄ solvoterminės sintezės pavyzdys pateiktas 1.2 lentelėje

1.2 lentelė. ZnCo₂O₄ solvoterminė sintezė

Reagentai	Tirpiklis	Autoklavavimas	Plovimas, džiovinimas	Kaitinimas	Literatūra
0,164 g Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O 0,072 g Zn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O 0,2 g polietilenglikolio	40 ml etilenglikolio	200 °C, 8 h	Išplauta C ₂ H ₅ OH Išdžiovinta ore, 80 °C	600 °C, 3 h	[21]
1,203 g Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 2,355 g Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25 ml C ₂ H ₅ OH	40–80 °C, 2 h	Tirpiklis išgarintas 100 °C, 2 h	200–850 °C, 2h	[22]

Zolių-gelių sintezės metodas

Zolių-gelių metodas naudojamas kietoms medžiagoms iš mažų molekulių sintetinti. Šio proceso metu pirmiausiai pagaminamas koloidinis tirpalas (zolis), kuris vėliau naudojamas kaip pirmtakas geliui formuoti. Išdžiovinus suformuotą gelį gaunamas kserogelis, kurį susmulkinus gaunama norėta susintetinti medžiaga.

ZnCo₂O₄ sintezės zolių-gelių metodu pavyzdys pateiktas 1.3 lentelėje

1.3 lentelė. ZnCo₂O₄ sintezė zolių-gelių metodu

Reagentai	Tirpiklis	Zolio formavimas	Gelio formavimas	Kserogelio formavimas	ZnCo ₂ O ₄ gavimas	Literatūra
0,1 mol/l Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O ir 0,05 mol/l Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Zolio pirmtakas: 0,15 mol/l oksalo rūgštis	C ₂ H ₅ OH	Maišoma 5 h Dalis tirpiklio išgarinama kaitinant 80 °C, 2 h	Kaitinama 120 °C, kol gaunamas kietas gelis	Gelis visiškai išdžiovinamas ir susmulkinamas	350 °C, 2 h	[23]

Impulsinis lazerinis nusodinimas

Impulsinio lazerinio nusodinimo esmė – didelio galingumo impulsinis lazeris vakuume nukreipiamas į norimą nusodinti medžiagą, kuri garuoja ir plonu sluoksniu nusėda ant virš garinamos medžiagos esančio įkaitinto padėklo.

ZnCo₂O₄ impulsinio lazerinio nusodinimo pavyzdys pateiktas 1.4 lentelėje

1.4 lentelė. ZnCo₂O₄ nusodinimas impulsiniu lazeriu

Reagentai	Paruošimas	Lazerio charakteristikos	Atmosfera nusodinimo metu	Atkaitinimas po nusodinimo	Literatūra
ZnO, Co ₃ O ₄ , molinis santykis 1:1	Sukepinimas 1000 °C	KrF eksitonų lazeris (λ = 248 nm), energijos tankis 2 J/cm ²	450 °C, 3,6 Pa	450 °C, 30 min	[24]

Sintezė vanduo/aliejuje mikroemulsijoje

Mikroemulsija tai termodinamiškai stabilus, izotropinis skystis sudarytas iš aliejaus, vandens ir paviršiaus aktyviųjų medžiagų (PAM). Mikroemulsijoje vandenyje arba aliejuje tirpios medžiagos tarpusavyje sąveikauja tik skirtingų fazių riboje, todėl reakcijos metu gaunamos nanodydžio dalelės. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje.

ZnCo₂O₄ sintezės vandens/aliejuje mikroemulsijoje pavyzdys pateiktas 1.5 lentelėje

1.5 lentelė. ZnCo₂O₄ sintezė vanduo/aliejuje mikroemulsijoje

Reagentai	Tirpiklis	Mikroemulsijos formavimas	Zn(OH) ₂ ir Co(OH) ₂ gavimas	Plovimas Džiovinimas	Kaitinimas	Literatūra
Polioksileno laurilo eteris, n-heksanolis ir n-heptanas, molinis santykis 1:1:1 Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O ir Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, molinis santykis 1:2 NH ₃ tirpalas	Distiliuotas H ₂ O	Gerai suplakama, 25 °C	Sulašinamas NH ₃ tirpalas Maišoma 1 h	Nucentrifuguota Išplauta distiliuotu H ₂ O ir C ₂ H ₅ OH/C ₃ H ₆ O tirpalu Išdžiovinta 80 °C, 24 h	800 °C, 3 h	[25]

Sintezė veikiant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms

Sintezė tarpininkaujant PAM yra labai panaši į sintezę vandens/aliejuje mikroemulsijose. Skirtumas tas, kad šiuo atveju nėra naudojamas aliejus. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje.

ZnCo₂O₄ sintezės tarpininkaujant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms pavyzdys pateiktas 1.6 lentelėje

1.6 lentelė. ZnCo₂O₄ sintezė dalyvaujant paviršiaus aktyviosioms medžiagoms

Reagentai	Tirpiklis	Reakcija	Gauto produkto brandinimas	Plovimas Džiovinimas	Kaitinimas	Literatūra
PAM – cetiltrimetilamonio bromidas 10 ml 25 % NH ₄ OH 25 ml 0,05 mol/l ZnCl ₂ 25 ml 0,1 mol/l CoCl ₂	40 ml distiliuotas H ₂ O	Maišoma 2 h kambario temperatūroje	24 h kambario temperatūroje	Išplauta distiliuotu H ₂ O Išdžiovinta kambario temperatūroje	450 °C, 2 h	[26]

Elektrocheminis nusodinimas

Elektrocheminis nusodinimas, tai metodas, kurio metu per elektrolitą tekant elektros srovei ant elektrodo iš elektrolite esančių metalo jonų suformuojama tolygi, plona danga. Šiam procesui būtini trys elektrodai (darbinis, lyginamasis ir pagalbinis).

ZnCo₂O₄ elektrocheminio nusodinimo pavyzdžiai pateikti 1.7 lentelėje.

1.7 lentelė. ZnCo₂O₄ sintezė dalyvaujant paviršiaus aktyviesiems medžiagoms

Elektrolitas	Elektrodai			Potencialas	Trukmė	Dangos iškaitinimas	Literatūra
	Darbinis	Lyginamasis	Pagalbinis				
40 mmol/l Zn(NO ₃) ₂ 80 mmol/l Co(NO ₃) ₂	Pt plokštelė	Ag,AgCl KCl _(sot)	Pt	-1,0 V	25 s/10s pertrauka, 10 ciklų	550 °C, 1 h	[27]
Zn(CH ₃ COO) ₂ Co(CH ₃ COO) ₂ KNO ₃	Plieno plokštelė/ TEC 15 stiklo plokštelė	Ag,AgCl KCl _(sot)	Pt viela	-0,9 V	1–20 min	400 °C, 1 h	[28]

Nusodinimas iš tirpalų

Nusodinimas iš tirpalų, tai metodas, kurio metu tirpale esantys jonai sujungiami, sudarant netirpius junginius, kurie iškrenta į nuosėdas. Šis metodas yra pats paprasčiausias lyginant su visais anksčiau išvardintais metodais. Pagrindiniai šio metodo privalumai: nereikalinga brangi įranga, nereikalingi pagalbiniai reagentai, nenaudojami kenksmingi tirpikliai, gaunama didelė išeiga.

ZnCo₂O₄ nusodinimo iš tirpalų pavyzdžiai pateikti 1.8 lentelėje.

1.8 lentelė. ZnCo₂O₄ nusodinimas iš tirpalų

Reagentai	Tirpiklis	Reakcijos atmosfera	Plovimas, džiovinimas	Kaitinimas	Literatūra
ZnCl ₂ CoCl ₂ KOH	Distiliuotas H ₂ O	80 °C	Išplauta distiliuotu H ₂ O ir C ₂ H ₅ OH	200 °C, 3 h	[29]
0,1 mol/l Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,05 mol/l Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0,22 mol/l K ₂ CO ₃	Du kartus distiliuotas H ₂ O	70 °C, Ar atmosferoje, 8 h	Išplauta distiliuotu H ₂ O Džiovinta 70 °C	600 °C, 5 h	[15]

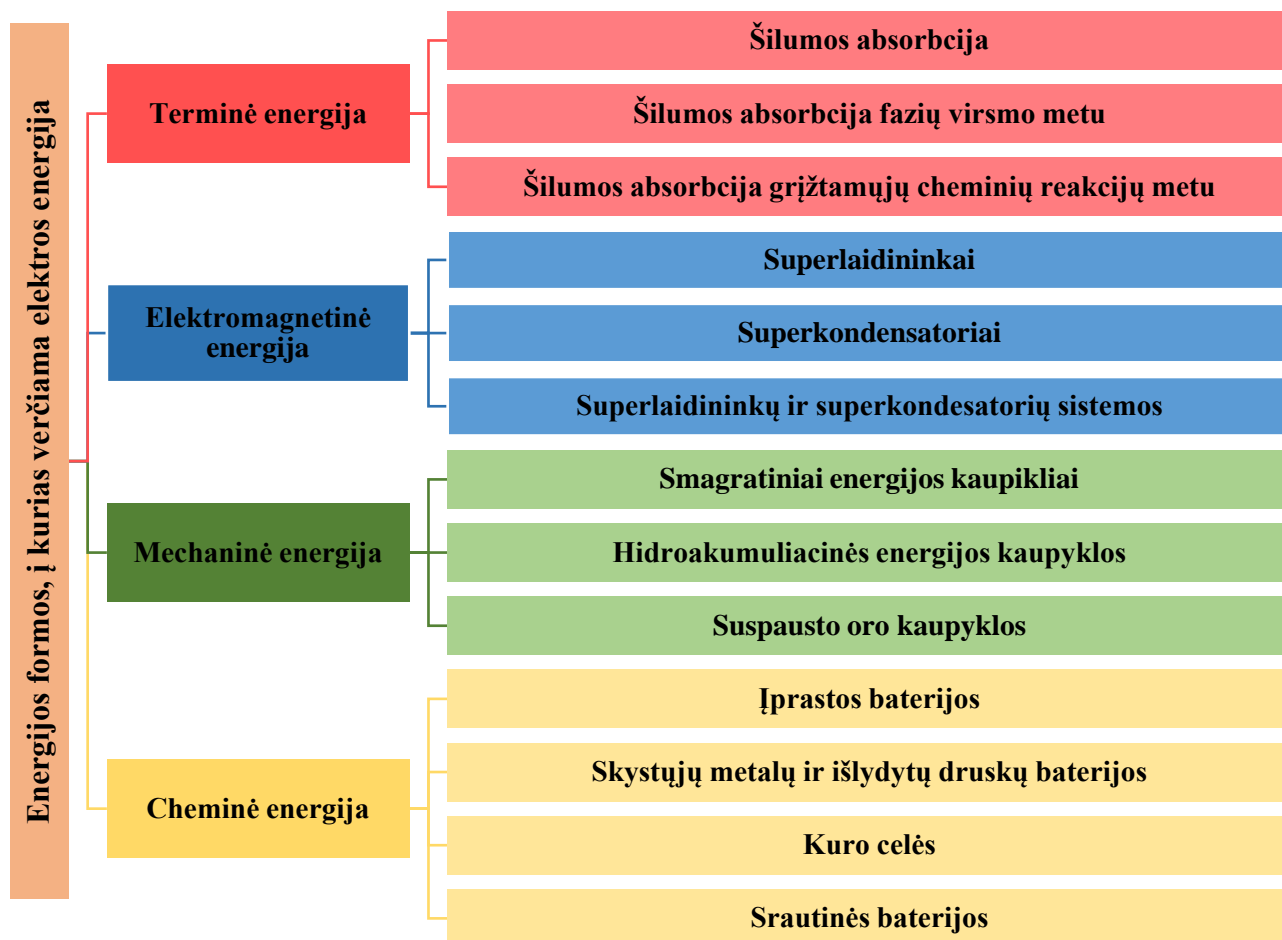
Terminis skilimas

Dažniausiai ZnCo₂O₄ gauti yra naudojamas terminis skilimas. Visuose anksčiau išvardintuose metoduose gauti ZnCo₂O₄ pirmtakai yra iškaitinami ir tik tada gaunamas grynas ZnCo₂O₄. Priklausomai nuo pirmtako ir kaitinimo trukmės temperatūra kinta intervale: 200–850 °C. Dažniausiai terminio skilimo metodu ZnCo₂O₄ gaunamas iš: Zn(OH)₂ ir Co(OH)₂; Zn(NO₃)₂ ir Co(NO₃)₂; ZnCO₃ ir CoCO₃ mišinių.

1.2. Energijos saugojimo technologijos

Energijos saugojimo technologijos, tai technologijų visuma, taikoma siekiant sukaupti ir saugoti elektros tinkluose susidarantią perteklinę elektros energiją. Elektros gamyba nėra pastovi, ypač kai ją gaunant pasitelkiami atsinaujinantys energijos šaltiniai (saulė, vėjas, vanduo) ir priklauso nuo meteorologinių sąlygų, paros laiko. Elektros suvartojimas taip pat nėra pastovus, kinta priklausomai nuo paros laiko, savaitės dienos, metų laiko. Norint, kad elektros tiekimas vyktų efektyviai, elektros

energijos pasiūla turi sutapti su paklausa, tačiau dažniausiai tai yra neįmanoma, todėl pasitelkiamos įvairios energijos kaupimo ir saugojimo technologijos. Jomis naudojantis išvengiama elektros tiekimo trikdžių esant elektros energijos stygiui, nes atpalaiduojama sukaupta energija. Taip pat išvengiama nuostolių, kai yra elektros energijos perteklius, nes perteklinė elektros energija verčiama kitomis energijos formomis ir kaupiama bei saugojama. Dažniausiai elektros energija verčiama į keturias kitas energijos formas: terminę, elektromagnetinę, mechaninę arba cheminę [30]. Kiekviena iš jų gali būti kaupiama skirtingais būdais (žr. 1.5 pav.).



1.5 pav. Elektros energijos kaupimo būdai

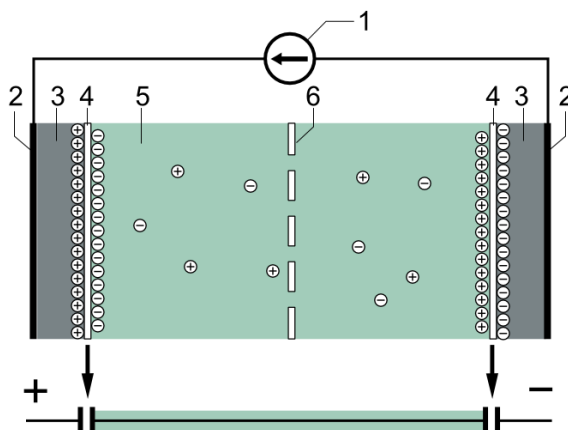
Kadangi šiame darbe tiriamos mišrių Zn-Co oksidų elektrocheminės savybės ir vertinama galimybė juos panaudoti superkondensatorių bei baterijų gamyboje, plačiau bus aptarti tik šie elektros energijos saugojimo būdai.

1.2.1. Superkondensatoriai

Superkondensatoriai – ypač aukšta elektrine talpa pasižyminčių kondensatorių, užimančių tarpinę padėtį tarp įprastų kondensatorių ir baterijų, grupė. Jų elektrinė talpa lyginant su įprastais kondensatoriais paprastai yra 10–100 kartų didesnė, o lyginant su baterijomis – jie įkraunami daug greičiau ir gyvuoja didesnę įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičių. Superkondensatoriai sudaryti iš dviejų į elektrolitą panardintų ir jonams laidžia membrana atskirtų elektrodų (žr. 1.6 pav.).

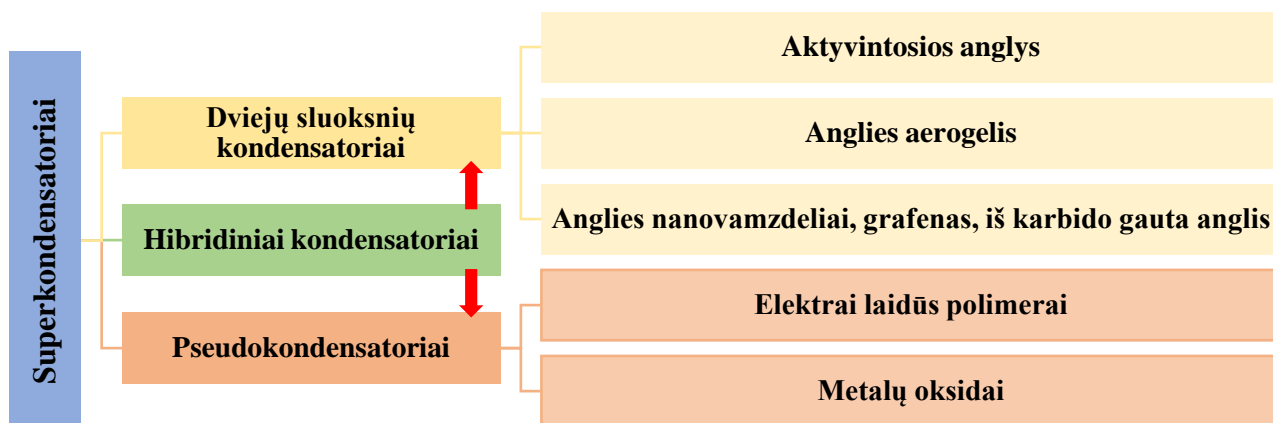
Kondensatoriaus veikimo principas: veikiant elektros srovei, elektrodai poliarizuojasi ir ant jų iš tirpale esančių jonų susiformuoja priešingo krūvio jonų dvisluoksnis, jame ir yra sukaupta

energija. Priklausomai nuo medžiagos, iš kurios pagamintas elektrodas, ir jos paviršiaus struktūros, kai kurie jonų dvisluksnyje esantys jonai gali adsorbuotis elektrodo paviršiuje, taip kondensatoriaus elektrinė talpa žymiai padidėja ir jis gali būti vadinamas superkondensatoriumi [31].



1.6 pav. Superkondensatoriaus sandara [31]. 1 – energijos šaltinis; 2 – kolektorius; 3 – poliarizuotas elektrodas; 4 – jonų dvisluksnis; 5 – elektrolitas; 6 – jonams laidus membrana

Pagal energijos kaupimo mechanizmą superkondensatoriai skirstomi į dvigubojo sluoksnio elektrostatiškus kondensatorius, elektrocheminius pseudokondensatorius ir hibridinius superkondensatorius. Dvigubojo sluoksnio kondensatoriuose energija kaupiama ant elektrodų susidarant priešingo krūvio jonų dvisluksniams (elektrostatinis energijos kaupimo būdas). Pseudokondensatoriuose energija kaupiama dvigubajam jonų sluoksnyje vykstančių redukcijos-oksidacijos reakcijų metu (elektrocheminis energijos kaupimo būdas). Hibridiniai superkondensatoriai sudaryti iš skirtingų elektrodų, vienas energiją kaupia elektrostatišku būdu, o kitas – elektrocheminiu [9, 31]. Superkondensatoriaus sukauptos energijos kiekis tiesiogiai priklauso nuo elektrodams naudojamų medžiagų savybių. Dažniausiai superkondensatorių elektrodams naudojamos medžiagos pateiktos 1.7 paveiksle.



1.7 pav. Superkondensatorių elektrodų gamybai naudojamos medžiagos

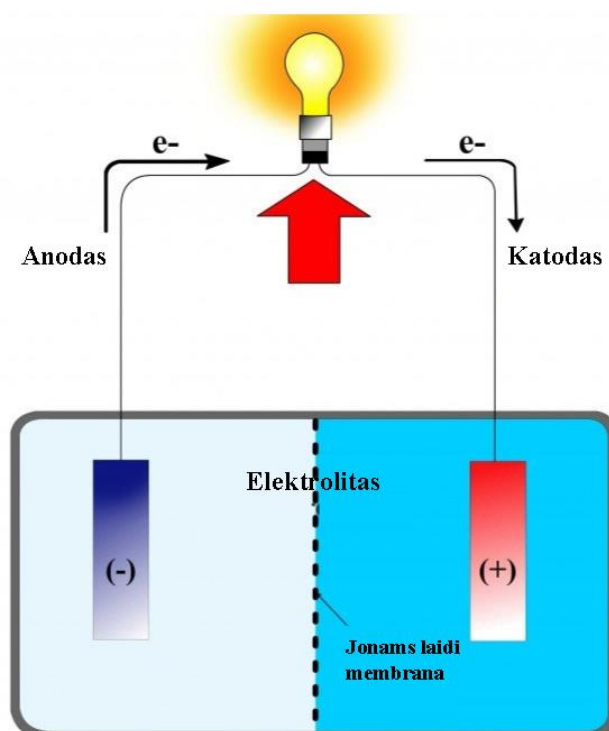
Superkondensatorių elektrodai gaminami ant pagrindo plonu sluoksniu padengiant didele talpa pasižyminčias medžiagas. Šios medžiagos turi pasižymėti geru laidumu elektros srovei, stabilumu aukštoje temperatūroje, būti inertiškos ir chemiškai stabilios, atsparios korozijai, turėti didelį savitąjį paviršiaus plotą. Taip siekiama, kad tokie junginiai būtų pigūs ir nekenksmingi aplinkai. Pseudokondensatoriams gaminti dažnai naudojami pereinamųjų metalų, rutenio, iridžio, geležies

mangano oksidai (RuO_2 , IrO_2 , Fe_3O_4 , MnO_2). Plačiausiai ištyrinėtos RuO_2 ir IrO_2 panaudojimo superkondensatoriuose galimybės, tačiau jie yra brangūs, tuo tarpu pigesni Fe_3O_4 ir MnO_2 nepasižymi tokia pat gera elektrine talpa, todėl yra ieškoma kitų, pigių, savo savybėmis į RuO_2 ir IrO_2 panašių medžiagų.

1.2.2. Baterijos

Baterija – įrenginys elektros energiją verčiantis chemine energija. Tai iš vienos ar kelių elektrocheminių celių sudarytas prietaisas, naudojamas kaip elektros šaltinis [32]. Šiuo metu tai yra populiariausias nedidelių energijos kiekių kaupimo būdas.

Baterijos yra sudarytos iš keturių pagrindinių sudedamųjų dalių – katodo, anodo, elektrolito, jonams laidžios membranos (žr. 1.8 pav.).



1.8 pav. Baterijos sandara [33]

Baterijų efektyvumas ir veikimo principas yra susijęs su medžiagų, iš kurių yra pagaminti elektrodai savybėmis ir paviršiaus struktūra. Elektrodo stabilumas ir sąveika su elektrolitu lemia baterijos įsikrovimo/išsikrovimo greitį ir gyvavimo trukmę. Šiuo metu baterijoms gaminti naudojami įvairūs elementai, dažniausiai gaminamos šios baterijos: Zn/Ag oksidų, šarminės Zn/Mn oksidų, Pb/rūgštinės, ličio jonų, Ni/įvairių metalų hidridų, Ni/Cd, Ni/Fe, Ni/Zn [30].

Perspektyviausia ir plačiausiai tyrinėjama baterijų rūšis – ličio jonų baterijos. Tai pakartotiniai įkraunamų baterijų rūšis, dažniausiai naudojama nešiojamuose elektriniuose prietaisuose ir transporte. Šios baterijos sudarytos iš grafito anodo, ličio druskos, ištirpintos organiniame tirpiklyje, elektrolito ir dažniausiai LiCoO_2 katodo. Baterijos išsikrovimo metu Li^+ jonai nuo anodo juda elektrolitu per jonams laidžią membraną link katodo, tuo tarpu elektronai grandine juda ta pačia kryptimi. Įkrovimo metu vyksta atvirkštiniai procesai. Ant katodo vykstantis virsmas nurodytas 1.2 reakcijos lygtyje:



Ant anodo vykstantis cheminis virsmas nurodytas 1.3 reakcijos lygtyje:



Bendroji reakcija nurodyta 1.4 lygtyje:



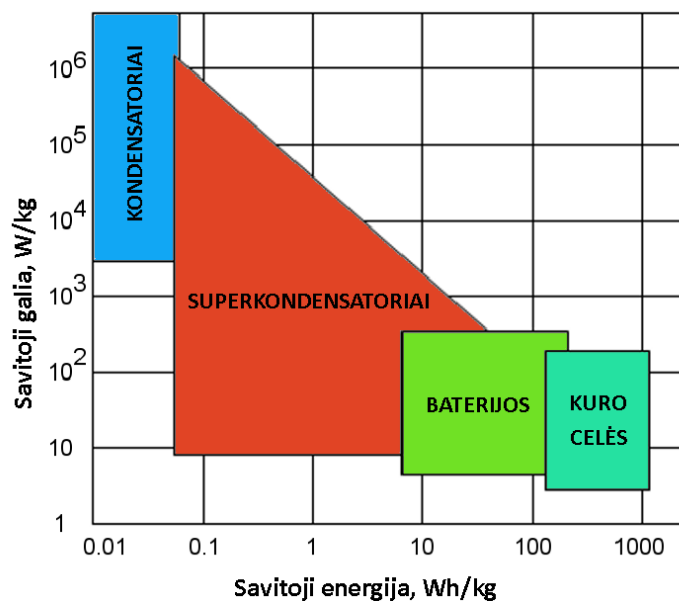
Taigi, baterijos veikimas pagrįstas Li^+ jonų transportu, bei Co oksidacijos-redukcijos reakcijomis, $\text{Co}^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{4+}$.

Yra tiriami ir kiti, katodams gaminti tinkantys, Co savo sudėtyje turintys, oksidai, pavyzdžiui ZnCo_2O_4 . Iš jo pagamintose Li jonų baterijose vystančias reakcijas aprašo 1.5 – 1.9 lygtys [26]:



1.3. Energijos kaupiklių talpos charakteristikos

Energijos kaupikliams naudojamos medžiagos turi pasižymėti išskirtinėmis elektrocheminėmis savybėmis. Šiuo atveju savitoji talpa, savitoji energija ir savitoji galia yra reikšmingiausi rodikliai. Savitoji talpa (SC) – fizikinis dydis, apibūdinantis medžiagos masės vieneto sukauptą elektros krūvį. Savitoji energija (SE) – tai medžiagos masės vieneto sukauptas energijos kiekis. Savitoji galia (SP) – tai medžiagos masės vienete sukauptas galios kiekis. Savitoji energija ir savitoji galia – du rodikliai, pagal kuriuos nustatoma, kokiam energijos kaupikliui gali būti naudojama tiriamoji medžiaga (žr. 1.9 pav.). Pavyzdžiui, didelę savitąją galią ir mažą savitąją energiją turinčios medžiagos gali būti naudojamos kondensatoriams, tuo tarpu, mažą savitąją galią ir didelę savitąją energiją turinčios medžiagos yra tinkamos baterijoms arba kuro celėms gaminti. Savo savitąją energiją ir savitąją galią tarpinę padėtį tarp kondensatorių ir baterijų užimančios medžiagos yra naudojamos superkondensatoriams gaminti. Didžiausi superkondensatorių pranašumai, lyginant su kitais energijos kaupikliais: didesnė savitoji galia (>500 W/kg), labai geras grįžtamumas (90–95 %), ilgas naudojimo laikas (>500 000 ciklų) [31, 34]. Pagrindinis superkondensatorių trūkumas – lyginant su baterijomis jie sukaupia mažesnes energijos atsargas. Platesnis skirtingų jutiklių savybių palyginimas pateiktas 1.9 lentelėje



1.9 pav. Energijos kaupiklių Ragono diagrama [35]

1.9 lentelė. Skirtingų energijos kaupiklių savybių palyginimas [31]

Parametrai	Aluminio elektrolitinis kondensatorius	Superkondensatoriai			Ličio jonų baterijos
		Dviejų sluoksnių kondensatoriai	Superkondensatoriai	Pseudokondensatoriai ir hibridiniai kondensatoriai	
Darbinė temperatūra, °C	-40 ÷ +125	-40 ÷ +70	-20 ÷ +70	-20 ÷ +70	-20 ÷ +60
Maksimali įtampa, V	4–630	1,2–3,3	2,2–3,3	2,2–3,8	2,5–4,2
Įkrovimo/iškrovimo ciklų skaičius, x1000 k.	Neribotas	100–1000	100–1000	20–100	0,5–10
Elektrinė talpa, F	≤ 2,7	0,1–470	100–12000	300–3300	—
Savitoji energija, mW·h/g	0,01–0,3	1,5–3,9	4–9	10–15	100–265
Savitoji galia, W/g	> 100	2–10	3–10	3–14	0,3–1,5
Savaiminis išsikrovimas, kambario temperatūroje	Trumpas (kelios dienos)	Vidutinis (kelios savaitės)	Vidutinis (kelios savaitės)	Ilgas (keli mėnesiai)	Ilgas (keli mėnesiai)
Efektyvumas, %	99	95	95	90	90
Gyvavimo trukmė, m.	> 20	5–10	5–10	5–10	3–5

2. Medžiagos ir tyrimo metodai

2.1. Naudotos medžiagos

Darbe naudotos medžiagos buvo chemiškai grynai prekybiniai reagentai: > 99 % cinko nitrato heksahidratas $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*Chempur*, Lenkija), > 99 % kobalto nitrato heksahidratas $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (*Reachem*, Slovakija), > 99 % natrio hidroksidas NaOH (*Reachem*, Slovakija), 96 % etanolis C_2H_5OH (*MV GROUP Production*, Lietuva). Susintetintų junginių elektrocheminiuose tyrimuose naudotos fluoru legiruoto alavo oksido danga (sluoksnio storis < 200 nm) padengtos (FTO) stiklo plokštelės TEC 15 (*Sigma-Aldrich*, JAV), kurių dydis 35 x 10 x 2 mm, paviršiaus varža $\sim 13 \Omega/cm^2$, šviesos srauto pralaidumas: 82–84,5 %.

2.2. Tiriamųjų medžiagų sintezė

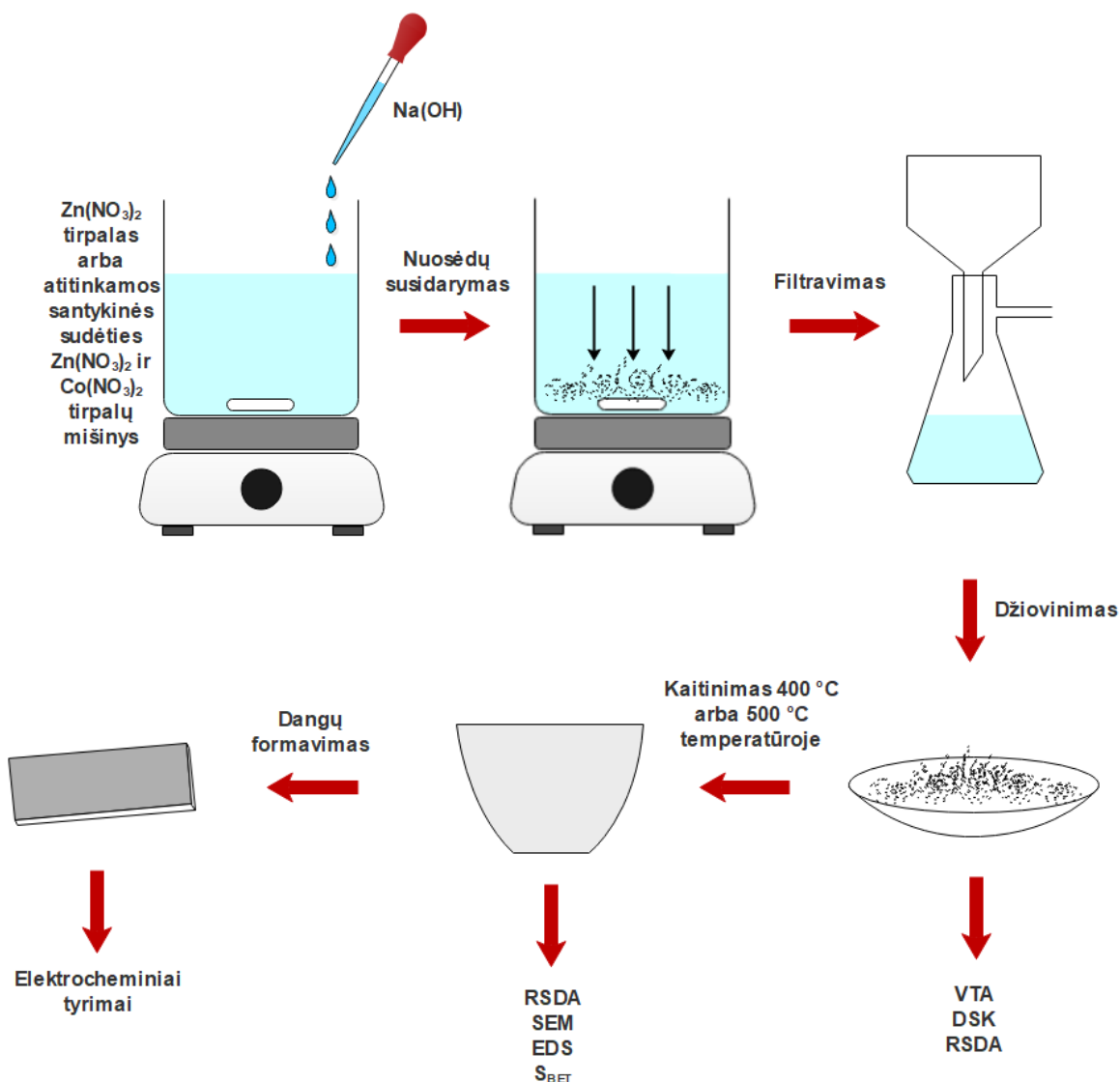
Cinko oksido sintezė. Jis gautas nusodinimo iš tirpalų metodu. Į nuolat maišomą 0,5 mol/l koncentracijos 200 ml $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tirpalą buvo lėtai sulašinta 200 ml 1 mol/l koncentracijos NaOH tirpalo. Gautos nuosėdos 2 h kaitintos 400 °C arba 500 °C temperatūrose, atmosferos ore, temperatūrą keliant 15 °C/min greičiu. Gautas oksidas parą aušintas krosnyje iki kambario temperatūros.

Mišrių Zn-Co oksidų sintezė. Jie gauti nusodinimo iš tirpalų metodu. Šie oksidai buvo sintetinti įvairiais santykiais (1:1, 1:2, 2:1, 4:1) sumaišant 0,5 mol/l koncentracijos $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ir 0,5 mol/l koncentracijos $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ tirpalus iki bendro 200 ml tūrio. Naudoti minėtų tirpalų tūriai nurodyti 2.1 lentelėje. Į nuolat maišomus tirpalų mišinius buvo lėtai sulašinta po 200 ml 1 mol/l koncentracijos NaOH tirpalo. Gautos nuosėdos 2 h kaitintos 400 °C arba 500 °C temperatūrose, atmosferos ore, temperatūrą keliant 15 °C/min greičiu. Gauti mišrūs Zn-Co oksidai parą aušinti krosnyje iki kambario temperatūros.

Susintetintų tiriamųjų junginių sintezės ir tyrimų schema pateikta 2.1 paveiksle.

2.1 lentelė Sintezei naudotų tirpalų tūriai

Molinis santykis Zn:Co	$Zn(NO_3)_2$ tirpalo tūris, ml	$Co(NO_3)_2$ tirpalo tūris, ml	NaOH tirpalo tūris, ml	Tekste naudojamas tiriamosios medžiagos žymėjimas
1:0	200	0	200	ZnO
1:1	100	100	200	ZnCoO1
1:2	67	133	200	ZnCoO2
2:1	133	67	200	ZnCoO3
4:1	160	40	200	ZnCoO4



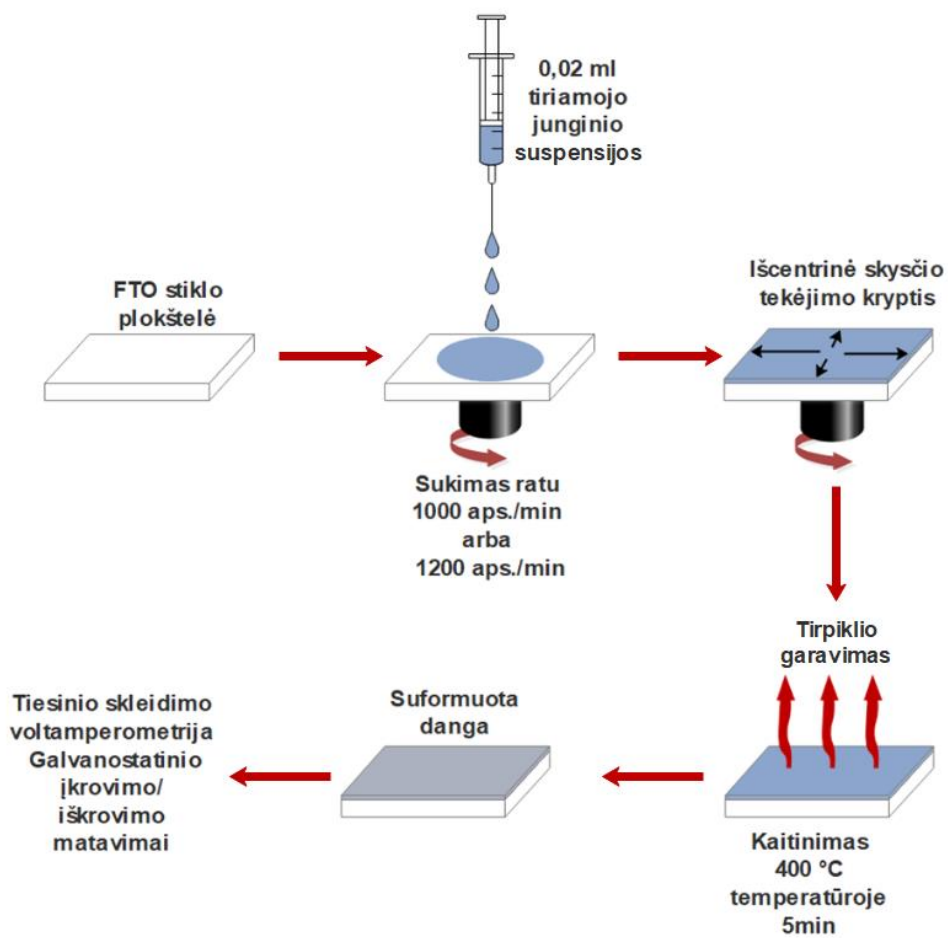
2.1 pav. Mišrių Zn-Co oksidų sintezės ir tyrimų schema

2.3. Dangų sintezė

Dangų gamybai buvo naudotos tiriamųjų junginių suspensijos. Suspensijų paruošimas: 0,2 g susintetintų medžiagų ultragarso vonelėje *Elmasonic S 15 H* (*Elma Schmidbauer*, Vokietija) suspenduota 10 ml etanolio. Dangos ant stiklo plokštelių suformuotos besisukančio padėklo metodu (angl. spin coating), naudojantis *SPIN 150* (*SPS-Europe*, Nyderlandai) aparatu (žr. 2.2 pav.). Ant 1000 aps./min arba 1200 aps./min greičiu sukamos stiklo plokštelės buvo užlašinta 0,02 ml suspensijos. Tuomet susidariusi danga iškaitinta $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 5 min. Dangos buvo suformuotos iš 1–10 sluoksnių, po kiekvieno padengimo iškaitinant minėtoje temperatūroje. Dangų formavimo schema pateikta 2.3 paveiksle.



2.2 pav. Besisukančio padėklo metodo aparatas SPIN 150 [36]



2.3 pav. Dangų formavimo schema

2.4. Tyrimo metodai

Vienalaikė terminė analizė

Vienalaikė terminė analizė (VTA) atlikta *Lineis STA PT1000 (Linseis Messgeraete, Vokietija)* terminiu analizatoriumi, naudojant S tipo termoporą. DSK – TGA parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 15 °C/min, temperatūros intervalas – 30–800 °C, etalonas – tuščias Pt tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) atlikta *Netzsch DSC 214 Polyma (Netzsch, Vokietija)* analizatoriumi. DSK parametrai: temperatūros kėlimo greitis – 5 °C/min temperatūros intervalas – 15–330°C, etalonas – tuščias Al tiglio, atmosfera krosnyje – oras.

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė

Rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA) atlikta rentgeno spindulių difraktometru *Bruker D8 Advance (Bruker, Vokietija)*. Naudoti RSDA parametrai: spinduliuotė – CuK_α , filtras – Ni, detektoriaus judėjimo žingsnis – 0,02 °, intensyvumo matavimo trukmė žingsnyje – 0,5 s, antodinė įtampa (U_a) – 40 kV, srovės stipris (I) – 40 mA. Pagal analizės metu užrašytas rentgenogramas junginiai identifikuoti naudojantis *Crystallographica Search-Match (Oxford Cryosystems, Jungtinė Karalystė)* ir *Bruker Diffrac.EVA V3.0 (Bruker, Vokietija)* programomis bei *PDF-2 (International Centre for Diffraction Data, JAV)* duomenų baze.

Skenuojanti elektroninė mikroskopija

Skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM) atlikta naudojant elektroninį mikroskopą *Quanta 200 FEG (FEI Company, Olandija)*. Naudoti SEM parametrai: žemo vakuumo režimas, elektronų greitinanti įtampa – 10–20 kV, didinimas – 50000 kartų, darbinis atstumas – 7,5–10 mm, detektorius – LFD.

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopija

Rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopinė (EDS) analizė atlikta į skenuojantį elektroninį mikroskopą įmontuotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektrometru *XFlash 4030 (Bruker, Vokietija)*.

Azoto adsorbcijos/desorbcijos matavimas ir savitojo paviršiaus ploto skaičiavimas

Adsorbcijos/desorbcijos matavimai atlikti paviršiaus ploto analizatoriumi *Quantachrome Nova 4200e (Quantachrome Instruments, JAV)*. Azoto dujų adsorbcijos/desorbcijos izotermės užrašytos 0 °C temperatūroje. Gauti rezultatai apdoroti *Quantachrome NovaWin 11.03 (Quantachrome Instruments, JAV)* programine įranga. Tyrimo metu buvo nustatyta: porų skersmuo, bendras porų, kurių skersmuo < 200 nm, tūris, kai santykinis slėgis (p/p_0) ~ 0,99, savitasis paviršiaus plotas. Pastarasis apskaičiuotas pagal Brunauer-Emmett-Teller (BET) lygtį. Šiame darbe pateikti ir tarpusavyje palyginti dvejetaini savitojo paviršiaus ploto skaičiavimų rezultatai: gauti naudojantis programine įranga ir apskaičiuoti naudojantis formulėmis.

Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas pagal BET lygtį:

$$\frac{1}{V \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)} = \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p}{p_0} \right) + \frac{1}{V_m \cdot c}; \quad (2.1)$$

čia: p/p_0 – azoto santykinis slėgis; V – adsorbuotas azoto tūris, esant santykiniam azoto slėgiui p/p_0 , m^3 ; V_m – adsorbuotas azoto tūris monomolekuliniame sluoksnyje, cm^3 ; c – BET lygties konstanta, priklausanti nuo azoto adsorbcijos aktyvacijos energijos monomolekuliniame sluoksnyje.

Intervale, kai azoto santykinis slėgis yra nuo 0,05 iki 0,3, koordinatėse:

$$\frac{p}{p_0} - \frac{1}{V \cdot \left(\frac{p_0}{p} - 1 \right)}; \quad (2.2)$$

BET lygtis pasižymi tiesine priklausomybe, kurios polinkio kampo su abscisių ašimi tangentas lygus:

$$A = \operatorname{tg} \alpha = \frac{c-1}{V_m \cdot c}. \quad (2.3)$$

Ordinačių ašyje atkertamos atkarpos ilgis lygus:

$$I = \frac{1}{V_m \cdot c}. \quad (2.4)$$

2.3 ir 2.4 formulės panaudotos, apskaičiuoti adsorbuoto azoto tūrį (V_m), kuris adsorbento paviršių padengia monomolekuliniu sluoksniu, ir BET konstantą c :

$$V_m = \frac{1}{A+I}; \quad (2.5)$$

$$c = 1 + \frac{A}{I}. \quad (2.6)$$

Savitasis paviršiaus plotas S_{BET} (m^2/g) apskaičiuotas pagal lygtį:

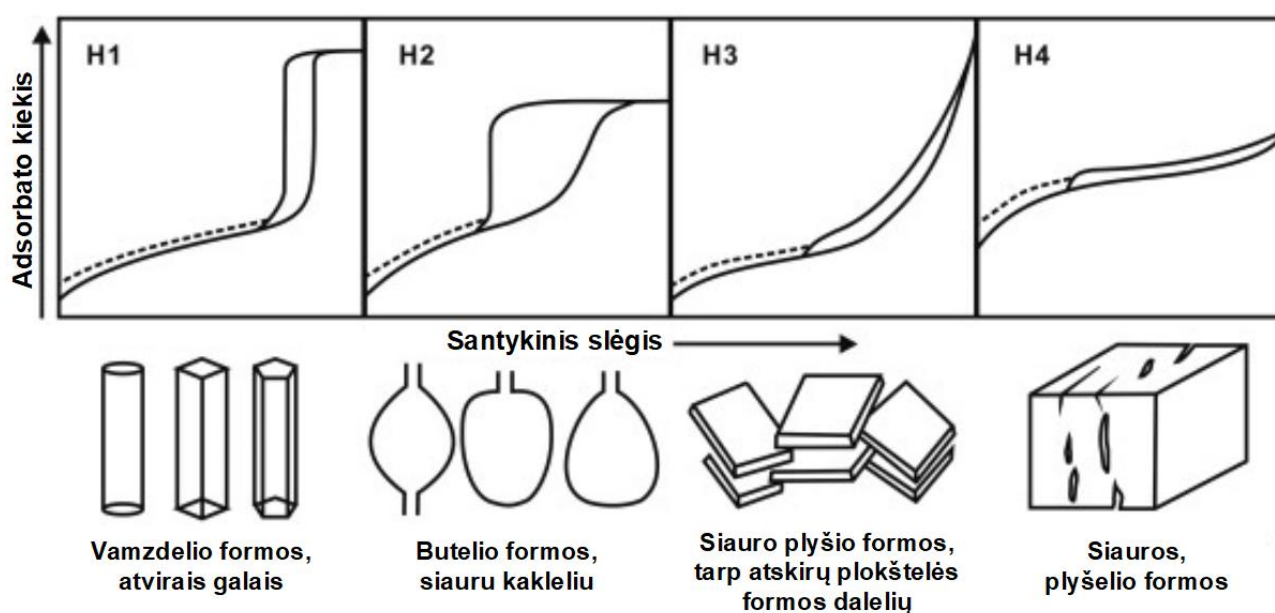
$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot N \cdot s}{V_{\text{mol}}}; \quad (2.7)$$

čia: V_m – adsorbuotas azoto tūris monomolekuliniame sluoksnyje, m^3 ; N – Avogadro skaičius ($6,022 \cdot 10^{23}$); s – adsorbuotos azoto molekulės skerspjūvio plotas ($16,2 \cdot 10^{-20} m^2$).

Kadangi dujų adsorbcija/desorbcija kietųjų medžiagų paviršiuje priklauso nuo adsorbento savitojo paviršiaus ploto, jo struktūros ir cheminės prigimties, tiriant azoto adsorbciją gali būti gaunamos įvairios formos izotermės. Pagal izotermės histerezės kilpos tipą galima nustatyti adsorbentui būdingą porų struktūrą. Yra išskiriami keturi histerezės kilpų tipai (žr. 2.2 lentelė ir 2.4 pav.) [37, 38], pagal kuriuos šiame darbe nustatyta tiriamųjų medžiagų porų struktūra.

2.2 lentelė. Histerezės kilpų tipai [37, 38]

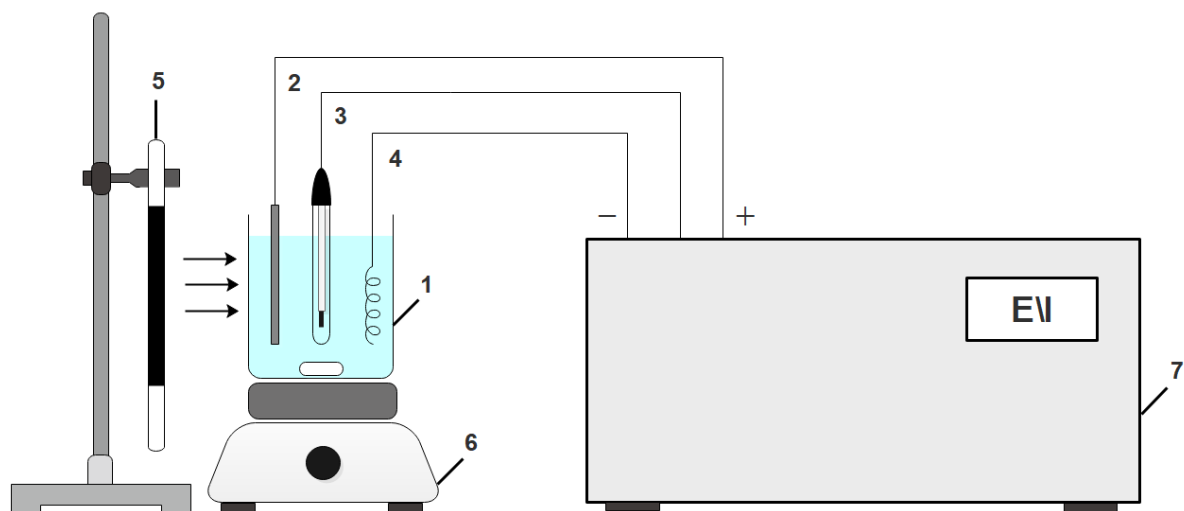
Histerezės kilpos tipas	Adsorbento klasifikacija pagal vyraujantį porų dydį	Porų struktūra	Adsorbcijos desorbcijos atšakos sutampa, kai p/p_0
H1	Mezoporai (porų spindulys 2–100 nm, savitasis paviršiaus plotas – iki 500 m ² /g)	Vamzdelio, atvirais galais	~0,70
H2		Siauru kakleliu, plėtėjančios, butelio formos	
H3		Siauro plyšio formos, tarp lygiagrečių plokštelių formos dalelių	~0,30
H4	Mikroporai (porų spindulys 0,5–2 nm, savitasis paviršiaus plotas – daugiau kaip 500 m ² /g)	Mažos, siauro plyšio formos	



2.4 pav. Histerezės kilpų tipai ir su jais siejamos porų formos [38]

Elektrocheminiai matavimai

Tiesinio skleidimo voltamperometrija (TSV) ir galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo (GCPL) matavimai atlikti potenciostatu/galvanostatu *BioLogic SP-150* (*Bio-Logic Science Instruments*, Prancūzija). Eksperimentiniams duomenims užrašyti ir apdoroti naudota EC-Lab® V10.39 programinė įranga. Matavimai atlikti fotoelektrocheminėje kvarcinėje celėje, naudojant trijų elektrodų sistemą, sudarytą iš darbinio elektrodo (ant stiklo nusodintos tiriamųjų medžiagų dangos), lyginamojo elektrodo (Ag,AgCl|KCl_(sot)) ir pagalbinio elektrodo (Pt viela, geometrinis paviršiaus plotas – apie 15 cm²), elektrolitas – 0,1 mol/l koncentracijos NaOH tirpalas. Tiesinio skleidimo voltamperometriniams matavimams naudotas UV spinduliuotės šaltinis – *General Electric F8W/BLB* lempa ($\lambda_{\max} = 366$ nm, nustatytas vidutinis spinduliuotės stipris $P = 1,8$ mW·cm⁻²), įtvirtinta 2 cm atstumu nuo darbinio elektrodo paviršiaus. Elektrocheminių tyrimų aparatūra pateikta 2.5 paveiksle.



2.5 pav. Elektrocheminių tyrimų aparatūra: 1 – fotoelektrocheminė kvarcinė celė; 2 – darbinis elektrodas; 3 – lyginamasis elektrodas; 4 – Pt elektrodas; 5 – UV lempa; 6 – elektromagnetinė maišyklė; 7 – potenciostatas/galvanostatas

TSV matavimai atlikti potencialų intervale nuo -0,3 iki 1 V, kai potencialo sklaidimo greitis 10mV/s.

Galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo matavimai atlikti potencialų intervale nuo -0,15 V iki +0,65 V. dangų talpinės charakteristikos – savitoji talpa (SC), savitoji energija (SE) ir savitoji galia (SP) – apskaičiuotos pagal formules:

$$SC = \frac{I \cdot t_{iskr}}{\Delta V \cdot m}; \quad (2.8)$$

$$SE = \frac{\frac{1}{2} C \cdot \Delta V^2}{3,6}; \quad (2.9)$$

$$SP = \frac{3600 \cdot SE}{t_{iskr}}; \quad (2.10)$$

čia I – srovė įkrovimo iškrovimo metu, A; t_{iskr} – iškrovimo trukmė, s; ΔV – potencialų intervalas, V; m – aktyvios medžiagos masė, g.

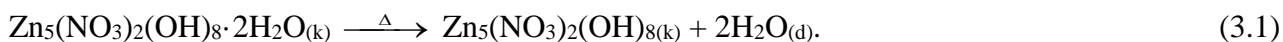
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Skirtingo molinio santykio Zn-Co oksidų pirmtakų gavimas ir jų sudėties analizė

Zn-Co oksidų pirmtakai sintetinti nusodinimo iš tirpalų metodu. Gautų nuosėdų sudėčiai nustatyti naudota: rentgeno spindulių difrakcinė analizė (RSDA), vienalaikė terminė analizė (VTA), diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK).

Atlikus ZnO pirmtako RSDA analizę nustatyta, kad jis sudarytas iš $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$, $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$, $Zn(OH)_2$; ir ZnO mišinio. Iš visų rentgenogramoje (žr. 3.1 pav. a) esančių smailių šešios priskirtos $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (PDF Nr. 24-1460, d – 0,9808; 0,4883; 0,2885; 0,2695; 0,2478; 0,1556 nm), kitos šešios atitinka $Zn_3(NO_3)_2(OH)_4$ (PDF Nr. 70-1361, d – 0,6820; 0,2885; 0,2817; 0,2606; 0,2478; 0,1626 nm), trys priskirtos $Zn(OH)_2$ (PDF Nr. 24-1444, d – 0,3694; 0,2695; 0,2330 nm) ir devynios būdingos ZnO (PDF Nr. 76-704, d – 0,2817; 0,2606; 0,2478; 0,1912; 0,1626; 0,1478; 0,1407; 0,1379; 0,1358 nm).

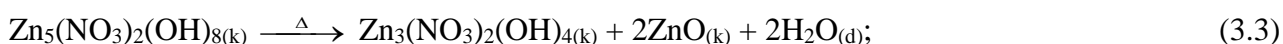
Iš TGA kreivės duomenų (žr. 3.1 pav. b) matyti, kad bendrieji masės nuostoliai VTA analizės metu siekė 13,46 %. Pirmasis masės sumažėjimas (2,17 %) nuo pradinės analizės temperatūros iki 125 °C ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 110 °C, priskirti sorbcinio vandens pašalinimui. Entalpija (ΔH) šiame masės pokyčio intervale lygi – 63,54 J/g. Antrasis masės sumažėjimas, (11,29 %) stebimas esant 143–172 °C temperatūrai, siejamas su terminiu ZnO pirmtakų skilimu ($\Delta H = -285,07$ J/g). Šiame grafike matomos keturios tarpusavyje persidengiančios smailės ties 87 °C, 110 °C, 149 °C, 160 °C temperatūra, todėl buvo nuspręsta papildomai atlikti diferencinę skenuojamąją kalorimetriją (DSK), temperatūrą keliant triskart mažesniu greičiu, t.y. 5 °C/min. DSK grafike (žr. 3.1 pav. c) matomos keturios aiškiai atsiskiriančios smailės. Pirmoji endoterminė smailė, esanti ties 91 °C, priskirta sorbcinio vandens pasišalinimui ir dviejų vandens molekulių, esančių $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$, terminiam atpalaidavimui (žr. 3.1 reakcijos lygtis) [39]:

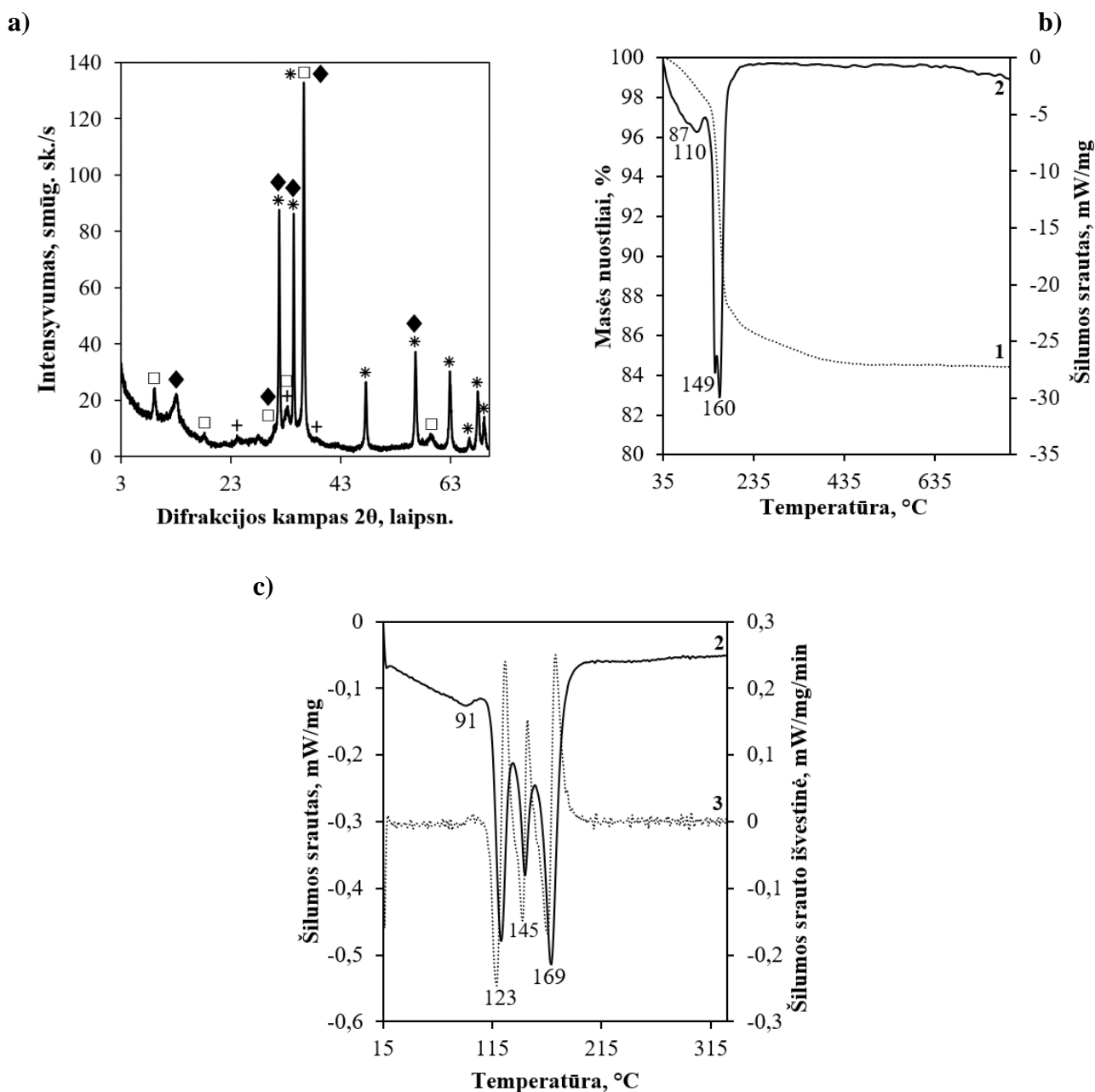


Antroji smailė, esanti ties 123 °C temperatūra, siejama su terminiu cinko hidroksido skilimu, kurį aprašo 3.2 reakcijos lygtis:



$Zn_5(NO_3)_2(OH)_8$ skyla pakopomis [39], todėl DSK kreivėje matomos dar dvi endoterminės smailės esančios ties 145 °C ir 169 °C temperatūromis. Pakopomis vykstantį šio junginio skilimą aprašo 3.3 ir 3.4 reakcijų lygtys:



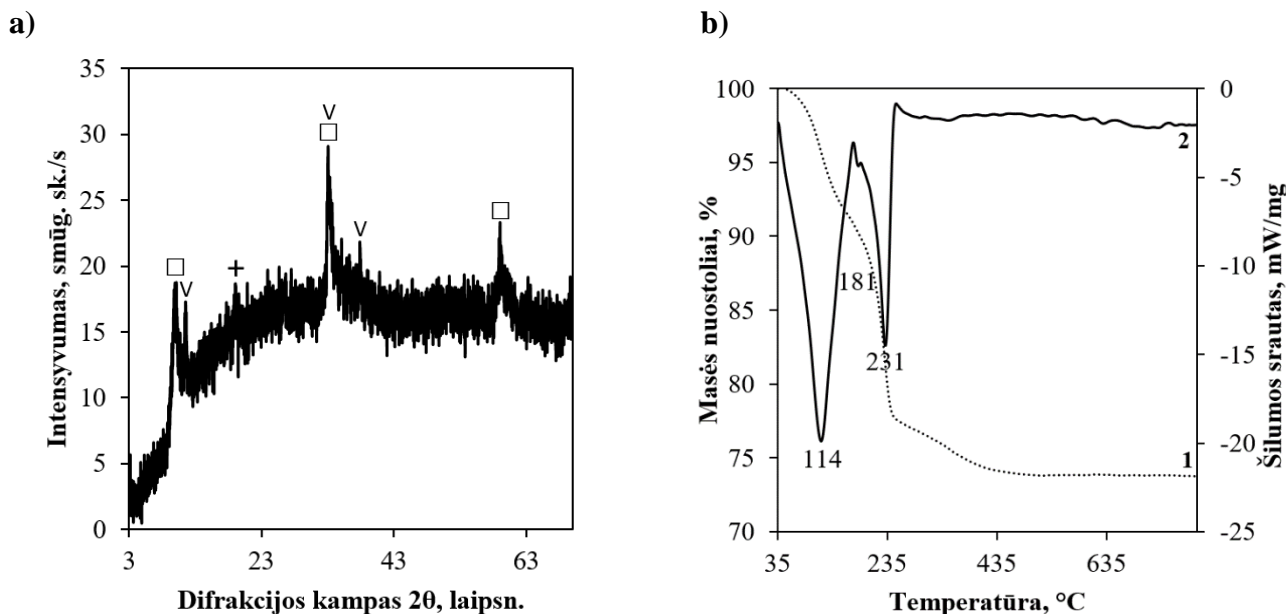
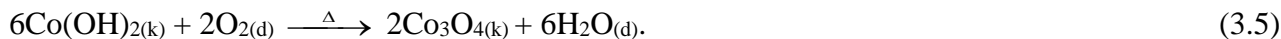


3.1 pav. ZnO pirmtako RSDA (a), VTA (b) ir DSK (c) kreivės. Žymenys: \square – $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; \blacklozenge – $\text{Zn}_3(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_4$; $+$ – $\text{Zn}(\text{OH})_2$; $*$ – ZnO ; 1 – TGA kreivė; 2 – DSK kreivė; 3 – DDSK kreivė

Vykdamas ZnCoO1 pirmtako RSDA rentgenogramos analizę (žr. 3.2 pav. a) buvo atpažintos $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF Nr. 25-1028) būdingos smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai d yra šie: 0,9026; 0,2714 ir 0,1562 nm. Trys smailės, kurių $d = 0,7719$; 0,3930; ir 0,2401 nm priskirtos $\text{Co}(\text{OH})_2$ (PDF Nr. 30-0443). O difrakcinis maksimumas, kurio tarpplokštuminis atstumas $d = 0,4683$ nm, priskirtas $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (PDF Nr. 24-1444).

TGA kreivė (žr. 3.2 pav. b) rodo, kad bendrieji masės nuostoliai analizės metu siekė 22,69 %. Pirmasis masės sumažėjimas (9,61 %; $\Delta H = -460,63$ J/g) nuo pradinės analizės temperatūros iki 158 $^{\circ}\text{C}$ ir DSK kreivės išplatėjusi endoterminė smailė, esanti ties 114 $^{\circ}\text{C}$, priskirti kelioms vienai po kitos vykstančioms reakcijoms: sorbcinio vandens pašalinimui, dviejų vandens molekulių, esančių $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, terminiam atpalaidavimui (žr. 3.1 reakcijos lygtis), terminiam $\text{Zn}(\text{OH})_2$ skilimui (žr. 3.2 reakcijos lygtis) ir terminiam $\text{Zn}_5(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_8$ skilimui (žr. 3.3 reakcijos lygtis).

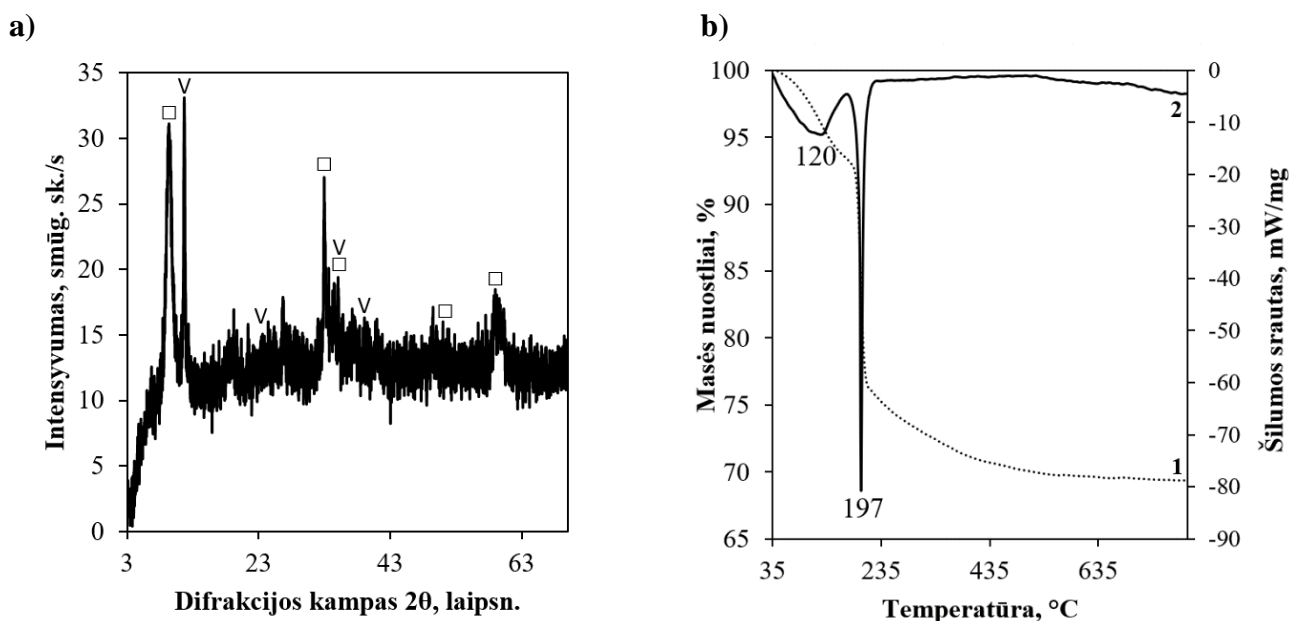
Antrasis masės sumažėjimas (0,98 %; $\Delta H = -2,62$ J/g), stebimas esant 175–186 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 181 °C, siejami su $Zn_3(NO_3)_2(OH)_4$ skilimu (žr. 3.4 reakcijos lygtis). Trečiasis masės sumažėjimas (12,1 %; $\Delta H = -220,42$ J/g), stebimas esant 209–245 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 231 °C, siejami su $Co(OH)_2$ skilimu (žr. 3.5 reakcijos lygtis):



3.2 pav. $ZnCoO_1$ pirmtako RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Žymenys: □ – $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$; V – $Co(OH)_2$; + – $Zn(OH)_2$; 1 – TGA kreivė; 2 – DSK kreivė

Atlikus $ZnCoO_2$ pirmtako RSDA rentgenogramos analizę (žr. 3.3 pav. a) buvo atpažintos penkios smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai d: 0,9790; 0,2714; 0,2598; 0,1757 ir 0,1549 nm ir priskirtos $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ (PDF Nr. 72-627). Keturios smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai d yra 0,7751; 0,3930; 0,2627 ir 0,2401 nm priskirtos $Co(OH)_2$ (PDF Nr. 30-0443).

TGA kreivės duomenys (žr. 3.3 pav. b) parodė, kad bendrieji masės nuostoliai analizės metu siekė 24,35 %. Pirmasis masės sumažėjimas (6,79 %; $\Delta H = -325,46$ J/g) nuo pradinės analizės temperatūros iki 158 °C ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 120 °C, priskirti sorbcinio vandens pašalinimui ir terminiam, pakopomis vykstančiam, $Zn_5(NO_3)_2(OH)_8 \cdot 2H_2O$ skilimui (žr. 3.1; 3.3 ir 3.4 reakcijos lygtys). Antrasis masės sumažėjimas (17,56 %; $\Delta H = -417,10$ J/g), stebimas esant 195–203 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 197 °C, siejami su terminiu $Co(OH)_2$ skilimu (žr. 3.5 reakcijos lygtis).

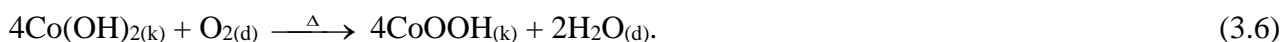


3.3 pav. ZnCoO₂ pirmtako RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Žymenys: □ – Zn₅(NO₃)₂(OH)₈·2H₂O; V – Co(OH)₂; 1 – TGA kreivė; 2 – DSK kreivė

ZnCoO₃ pirmtako RSDA rentgenogramos analizės metu (žr. 3.4 pav. a) buvo atpažintos Zn₅(NO₃)₂(OH)₈·2H₂O (PDF Nr. 25-1028) būdingos smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai d yra šie: 0,9026 ir 0,1562 nm. Keturios smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai d: 0,7751; 0,3930 ir 0,2627 nm priskirtos Co(OH)₂ (PDF Nr. 30-0443). Septynios smailės, kurių d – tarpplokštuminiai atstumai yra šie: 0,5747; 0,4062; 0,3907; 0,3403; 0,2700; 0,2624 ir 0,2292 nm, atitiko Zn₂Co₃(OH)₁₀·H₂O (PDF Nr. 21-1477).

Iš TGA kreivės duomenų (žr. 3.4 pav. b) matyti, kad bendrieji masės nuostoliai analizės metu siekė 22,76 %. Kadangi, pirmasis masės sumažėjimas (9,61 %; ΔH = – 460,63 J/g) nuo pradinės analizės temperatūros iki 162 °C apima platų temperatūros intervalą ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 134 °C, yra išplatėjusi, manoma, kad šiame temperatūrų intervale vyksta kelios reakcijos. Tad minėti masės nuostoliai ir smailė priskirti sorbcinio vandens pašalinimui, dviejų vandens molekulių, esančių Zn₅(NO₃)₂(OH)₈·2H₂O, terminiam atpalaidavimui (žr. 3.1 reakcijos lygtis), Co(OH)₂ oksidacijai (žr. 3.6 reakcijos lygtis), susidarant CoOOH [41] ir terminiam Zn₅(NO₃)₂(OH)₈ skilimui (žr. 3.3 reakcijos lygtis).

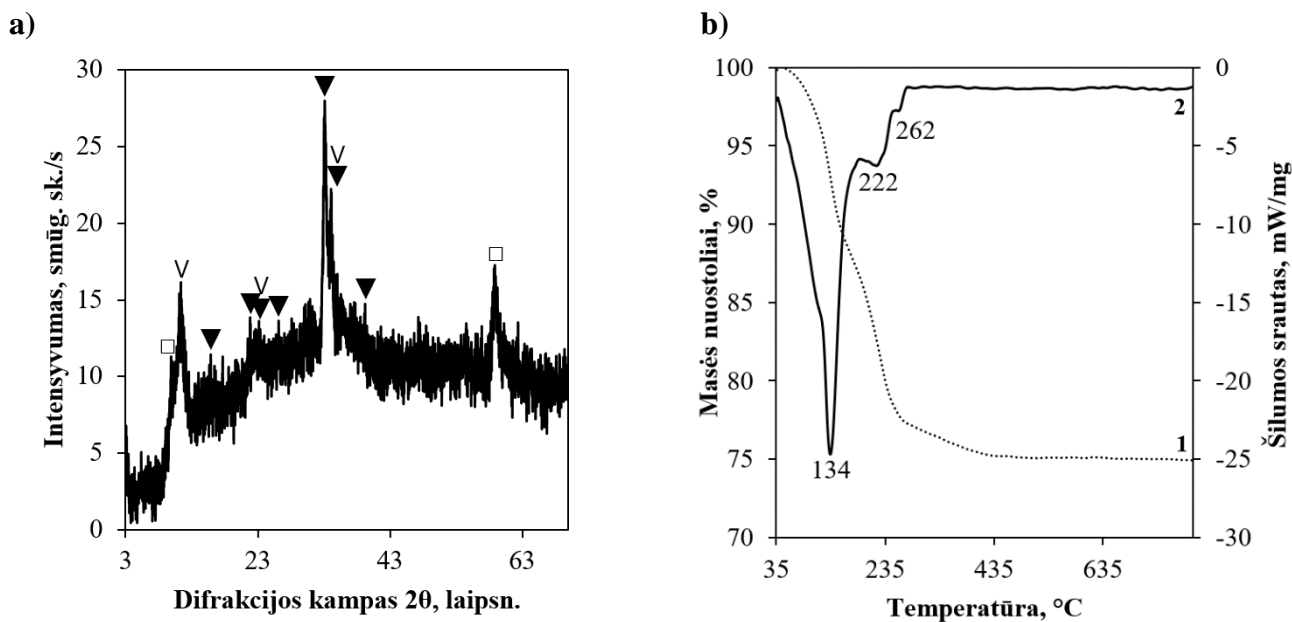
Co(OH)₂ oksidacijai (žr. 3.6 reakcijos lygtis), susidarant CoOOH [41]:



Antrasis masės sumažėjimas, (8,14%; ΔH = – 49,03 J/g) stebimas esant 193–246 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 222 °C, siejami su terminiu Co(OH)₂ skilimu, kurį aprašo 3.5 reakcijos lygtis.

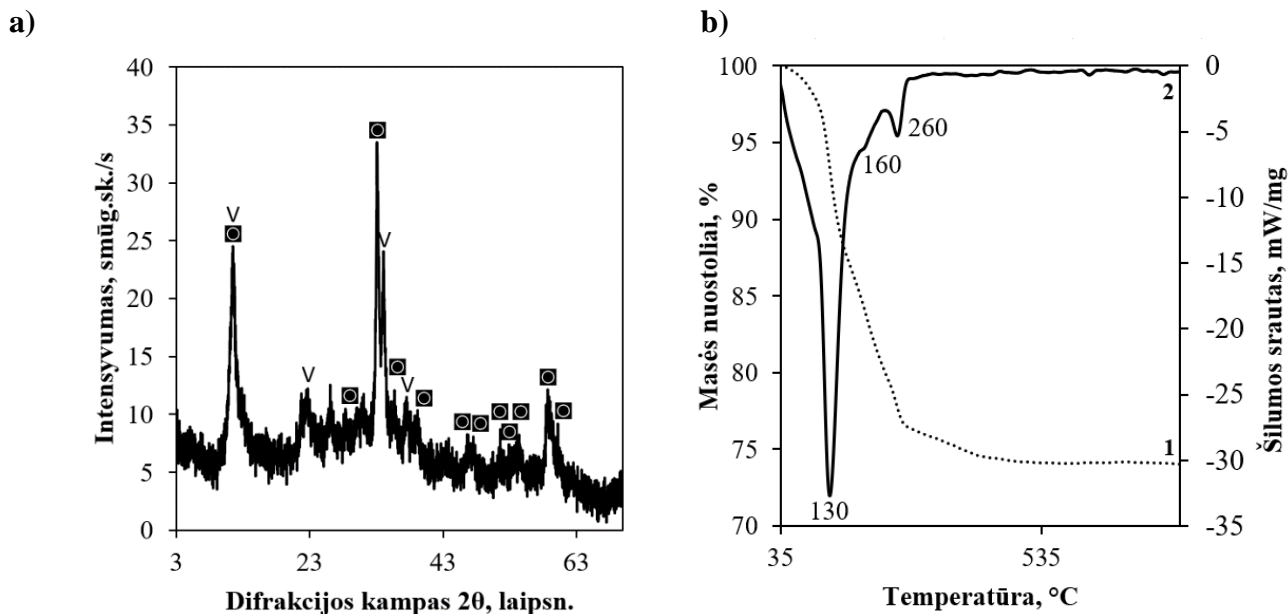
Trečiasis masės sumažėjimas (1,06 %; ΔH = – 4,99 J/g), stebimas esant 251–270 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 262 °C, siejami su terminiu CoOOH skilimu [42] (žr. 3.7 reakcijos lygtis):





3.4 pav. ZnCoO₃ pirmtako RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Žymenys: □ – Zn₅(NO₃)₂(OH)₈·2H₂O; V – Co(OH)₂; ▼ – Zn₂Co₃(OH)₁₀·H₂O; 1 – TGA kreivė; 2 – DSK kreivė

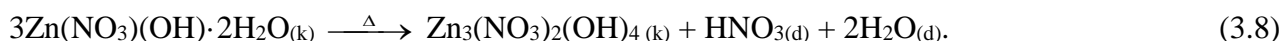
Vykdamas ZnCoO₄ pirmtako RSDA rentgenogramos analizę (žr. 3.5 pav. a) buvo atpažintos kristaliniam Zn(NO₃)(OH)·2H₂O (PDF Nr. 84-1907) būdingos smailės kurių tarpplokštūminiai atstumai d yra šie: 0,2968; 0,2706; 0,2512; 0,2300; 0,1947; 0,1911; 0,17670; 0,1726; 0,1683; 0,1572; 0,1562 ir 0,1530 nm. Keturios smailės, kurių tarpplokštūminiai atstumai d: 0,7751; 0,3930; 0,2627 ir 0,2401 nm priskirtos Co(OH)₂ (PDF Nr. 30-0443).



3.5 pav. ZnCoO₄ pirmtako RSDA (a) ir VTA (b) kreivės. Žymenys: □ – Zn(NO₃)(OH)·2H₂O; ▼ – Co(OH)₂; 1 – TGA kreivė; 2 – DSK kreivė

TGA kreivės duomenys (žr. 3.5 pav. b) parodė, kad bendrieji masės nuostoliai analizės metu siekė 23,58 %. Pirmasis masės sumažėjimas (19,8 %; ΔH = -722,52 J/g) nuo pradinės analizės temperatūros iki 162 °C ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 130 °C, priskirti sorbcinio

vandens pašalinimui, $Zn(NO_3)(OH) \cdot 2H_2O$ skilimui (žr. 3.8 reakcijos lygtis) [40] ir $Co(OH)_2$ oksidacijai (žr. 3.6 reakcijos lygtis).



Endoterminis efektas, esantis ties 160 °C, siejamas su tolimesniu $Zn_3(OH)_4(NO_3)_2$ skilimu (žr. 3.4 reakcijos lygtis). Antrasis masės sumažėjimas (3,78%; $\Delta H = -43,66$ J/g), stebimas esant 241–274 °C temperatūrai, ir DSK kreivės endoterminė smailė, esanti ties 260 °C, siejami su terminiu kobalto $CoOOH$ skilimu (žr. 3.7 reakcijos lygtis).

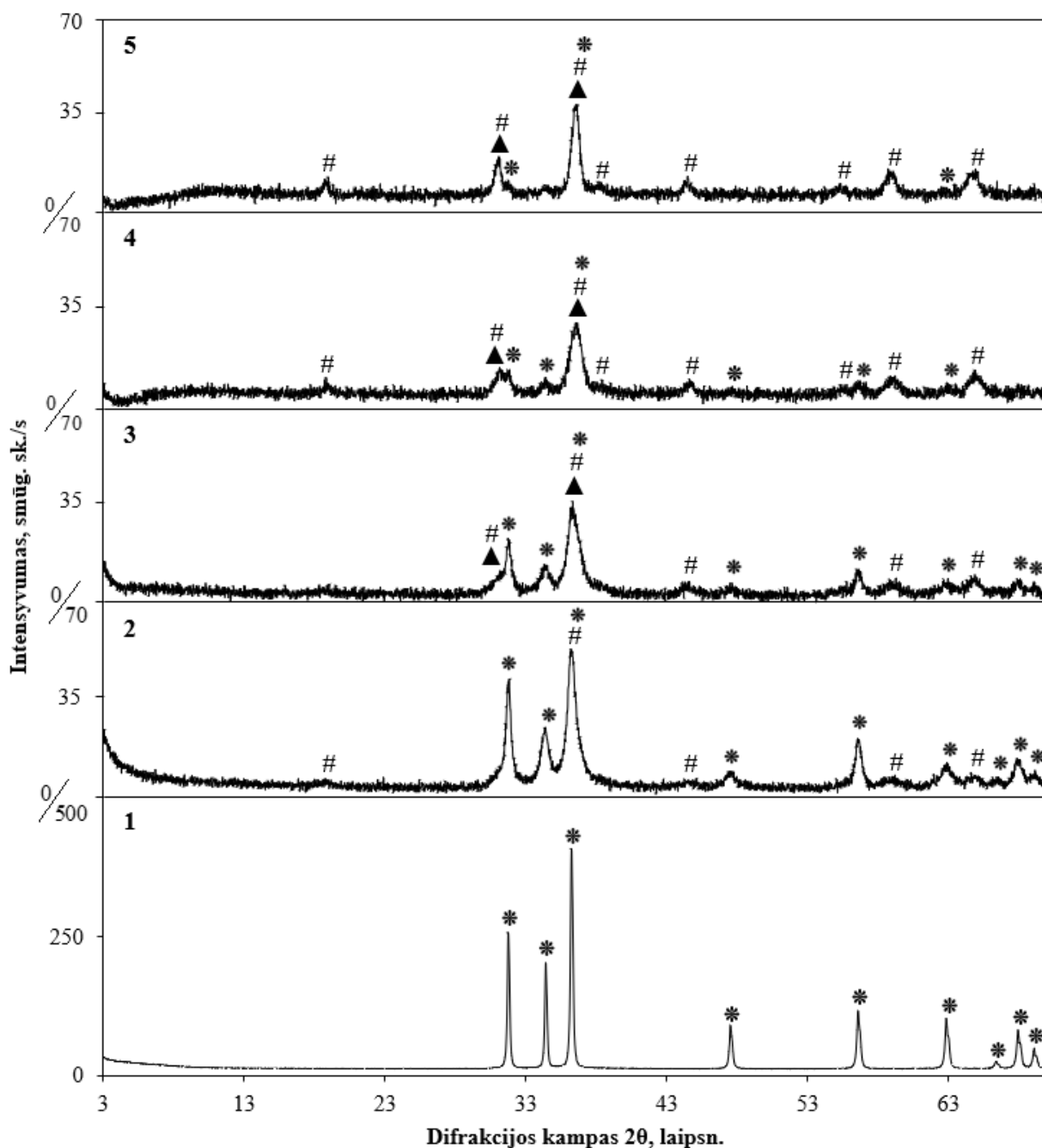
3.2. Mišrių Zn-Co oksidų gavimas bei jų sudėties ir struktūros analizė

Nusodinimo iš tirpalų metodu susintetinti Zn-Co oksidų pirmtakai buvo iškaitinti 400 °C ir 500 °C temperatūrose. Gautų mišrių Zn-Co oksidų sudėtis ir struktūra nustatyta, naudojant šiuos metodus: rentgeno spindulių difrakcinę analizę (RSDA), skenuojančią elektroninę mikroskopiją (SEM) su integruotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopu (EDS), savitojo paviršiaus ploto (S_{BET}), porų skersmens ir tūrio matavimus.

Atlikus RSDA analizę nustatyta, kad 400 °C temperatūroje iškaitinus susintetintą ZnO pirmtaką gautas grynas ZnO (žr. 3.6 pav. 1 kreivė). Šio junginio rentgenogramoje matomos devynios smailės, kurių tarpplotuminiai atstumai $d = 0,2814; 0,2603; 0,2476; 0,1911; 0,1625; 0,1477; 0,1407; 0,1378; 0,1358$ nm, būdingi kristaliniam ZnO viurcitui (PDF Nr. 36-1451). Kituose rentgeno spindulių difrakcinės analizės spektruose (žr. 3.6 pav. 2-5 kreivės) ZnO smailių intensyvumas kinta priklausomai nuo mišrių Zn-Co oksidų molinio santykio, taip pat nuo ZnO kiekio, sunaudoto susidarant špinelio struktūros $ZnCo_2O_4$.

$ZnCoO_4$, iškaitinto 400 °C temperatūroje, RSDA metu gautų duomenų analizė (žr. 3.6 pav. 2 kreivė), parodė, kad šis mišinys sudarytas iš ZnO (viurcito) ir Co_3O_4 špinelio. Rentgenogramoje yra matomos jau minėtos ZnO būdingos devynios smailės, priskirtos kristaliniam ZnO (PDF Nr. 36-1451). Taip pat pastarojoje rentgenogramoje matomos keturios sąlyginai nedidelio intensyvumo smailės, kurių tarpplotuminiai atstumai $d = 0,4693; 0,2032; 0,1564; 0,1437$ nm, jos priskirtos Co_3O_4 (PDF Nr. 80-1535). Smailė, kurios tarpplotuminis atstumas $d = 0,2476$, yra persidengianti, priskirta ZnO ir Co_3O_4 . Kitų junginių šiame mišinyje nenustatyta.

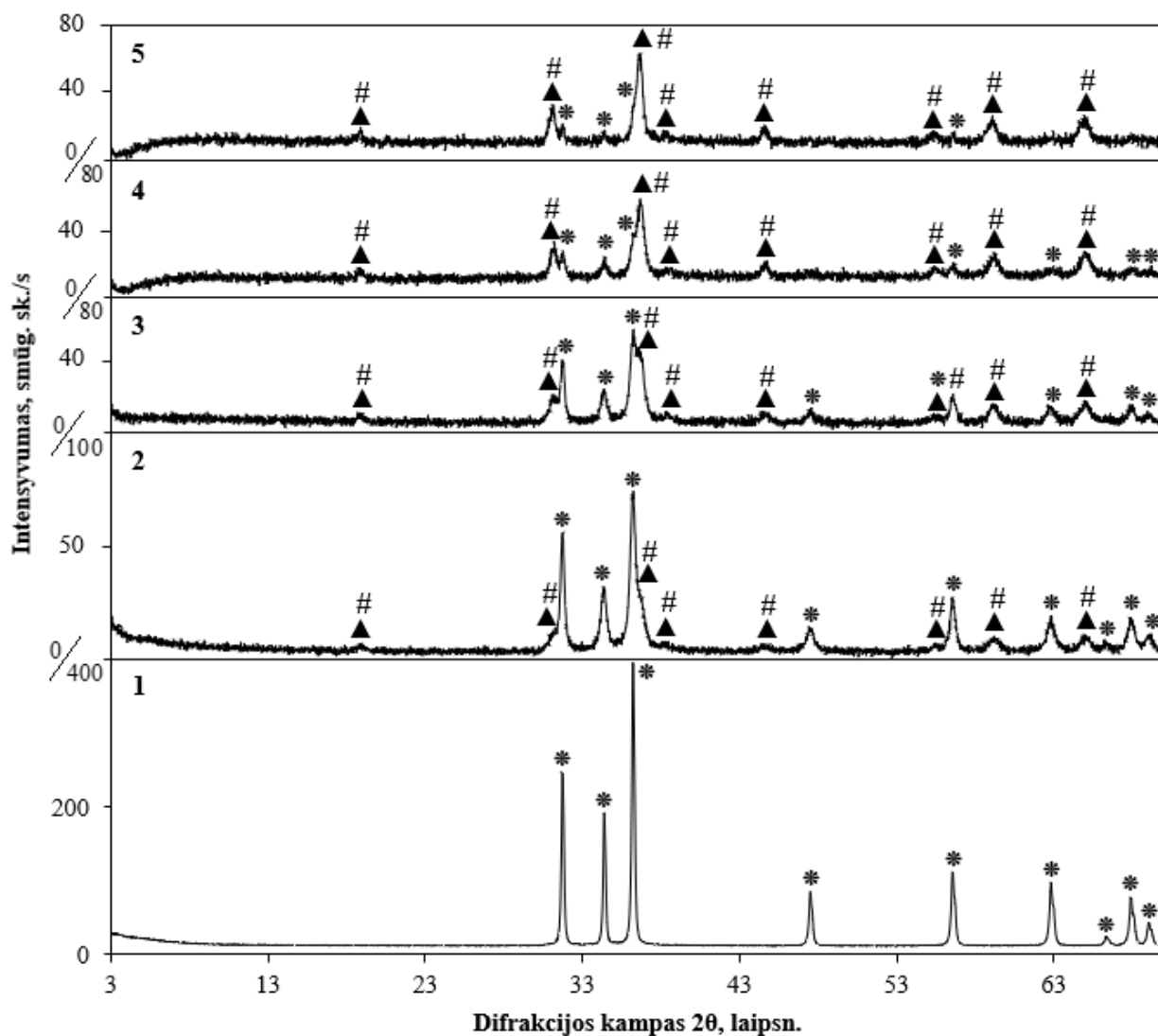
Vykdamas $ZnCoO_3$, $ZnCoO_2$ ir $ZnCoO_1$ mišinių, iškaitintų 400 °C temperatūroje, RSDA metu gautų duomenų analizę, (žr. 3.6 pav. 3-5 kreivės) nustatyta, kad šie mišiniai sudaryti iš ZnO (viurcito), Co_3O_4 ir nedidelio kiekio $ZnCo_2O_4$ špinelių. Anksčiau minėtos smailės priskirtos tiems patiems ZnO (PDF Nr. 36-1451) ir Co_3O_4 (PDF Nr. 80-1535). Dalis mažesnio intensyvumo ZnO būdingų smailių 3-5 rentgenogramose nėra matomos dėl mažėjančios santykinės ZnO dalies mišiniuose. Tuo tarpu išryškėja naujos Co_3O_4 būdingos smailės, kurių tarpplotuminiai atstumai $d = 0,2874; 0,2347; 0,1659$ nm. Taip pat nustatyta, kad 2 rentgenogramoje 3.6 paveiksle esanti smailė, kurios tarpplotuminis atstumas $d = 0,2476$, 3-5 rentgenogramose šiek tiek pasislenka didesnio difrakcijos kampo pusėn, t.y. d – tarpplotuminis atstumas mažėja, ir atitinka $ZnCo_2O_4$ (PDF Nr. 81-2299) būdingą intensyviausią smailę, kurios tarpplotuminis atstumas $d = 0,2443$ nm. Taip pat šiam junginiui priskirta su Co_3O_4 smaile ($d = 0,2874$) persidengianti smailė, kurios tarpplotuminis atstumas $d = 0,2864$ nm. Pagal dvi pastarąsias smailes galima teigti, kad $ZnCoO_3$; $ZnCoO_2$; $ZnCoO_1$ mišiniuose, iškaitintuose 400 °C temperatūroje, susidarė nedideli kiekiai $ZnCo_2O_4$.



3.6 pav. Mišrių Zn-Co oksidų, iškaitintų 400 °C temperatūroje, RSDA kreivės: 1 – ZnO; 2 – ZnCoO₄; 3 – ZnCoO₃; 4 – ZnCoO₁; 5 – ZnCoO₂. Žymenys: * - ZnO; # - Co₃O₄; ▲ – ZnCo₂O₄

RSDA duomenų analizės metu nustatyta, kad 500 °C temperatūroje iškaitinus susintetinę ZnO pirmtaką gautas grynas viurcitas (žr. 3.7 pav. 1 kreivė) (rezultatai atitinka 400 °C temperatūroje iškaitinto ZnO RSDA rezultatus). Šio junginio rentgenogramoje matomos devynios smailės, kurių tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,2814; 0,2603; 0,2476; 0,1911; 0,1625; 0,1477; 0,1407; 0,1378; 0,1358$ nm, būdingi kristaliniam ZnO (PDF Nr. 36-1451). Kituose rentgeno spindulių difrakcinės analizės spektruose (žr. 3.7 pav. 2-5 kreivės) ZnO smailių intensyvumas kinta priklausomai nuo mišrių Zn-Co oksidų molinio santykio, taip pat nuo ZnO kiekio, sunaudoto susidarant špinelio struktūros ZnCo₂O₄.

Atlikus ZnCoO₄, ZnCoO₃, ZnCoO₂ ir ZnCoO₁ mišinių, iškaitintų 500°C temperatūroje, RSDA metu gautų duomenų analizę, (žr. 3.7 pav. 2-5 kreivės) nustatyta, kad šie mišiniai sudaryti iš ZnO, Co₃O₄ ir ZnCo₂O₄. Šiose rentgenogramose matomos ZnO (viurcitui) (PDF Nr. 36-1451) būdingos smailės, kurių intensyvumas kinta priklausomai nuo ZnO kiekio mišinyje. 2-5 rentgenogramose matomos smailės, kurių apytiksliai tarpplokštuminiai atstumai $d = 0,4691; 0,2871; 0,2446; 0,2344; 0,2026; 0,1655; 0,1559; 0,1433$ nm, priskirtos Co₃O₄ (PDF Nr. 80-1535) ir ZnCo₂O₄ (PDF Nr. 81-2299), t.y. šiose vietose persidengia tiek Co₃O₄, tiek ZnCo₂O₄ špineliams būdingosios smailės. Iš 3.1 lentelės duomenų matyti, kad Co₃O₄ ir ZnCo₂O₄ būdingų smailių tarpplokštuminiai atstumai d skiriasi nedaug, todėl mišinyje esant abiem junginiams gaunamos išplatėjusios viena su kita persidengiančios smailės. Nustatyta, kad susintetintus mišinius iškaitinus 500 °C temperatūroje juose susidaro didesnis kiekis ZnCo₂O₄, nei iškaitinus 400 °C temperatūroje.



3.7 pav. Mišrių Zn-Co oksidų, iškaitintų 500 °C temperatūroje, RSDA kreivės: 1 – ZnO; 2 – ZnCoO₄; 3 – ZnCoO₃; 4 – ZnCoO₁; 5 – ZnCoO₂. Žymenys: * - ZnO; # - Co₃O₄; ▲ – ZnCo₂O₄

3.1 lentelė. ZnO, Co₃O₄ ir ZnCo₂O₄ būdingų d - tarpplokštuminių atstumų, Milerio indeksų ir smailių intensyvumų vertės

d – tarpplokštuminis atstumas, nm	ZnO		Co ₃ O ₄		ZnCo ₂ O ₄	
	Milerio indeksai (hkl)	Intensyvumas, sant.vnt.	Milerio indeksai (hkl)	Intensyvumas, sant.vnt.	Milerio indeksai (hkl)	Intensyvumas, sant.vnt.
0,4693	-	-	(111)	18	-	-
0,4678	-	-	-	-	(111)	11
0,2874	-	-	(220)	32	-	-
0,2864	-	-	-	-	(220)	37
0,2814	(100)	57	-	-	-	-
0,2603	(002)	44	-	-	-	-
0,2476	(101)	100	-	-	-	-
0,2451	-	-	(311)	100	-	-
0,2443	-	-	-	-	(311)	100
0,2347	-	-	(222)	9	-	-
0,2339	-	-	-	-	(222)	8
0,2032	-	-	(400)	20	-	-
0,2026	-	-	-	-	(400)	15
0,1911	(102)	23	-	-	-	-
0,1659	-	-	(422)	8	-	-
0,1654	-	-	-	-	(422)	9
0,1625	(110)	32	-	-	-	-
0,1564	-	-	(511)	29	-	-
0,1559	-	-	-	-	(511)	29
0,1477	(103)	29	-	-	-	-
0,1437	-	-	(440)	32	-	-
0,1432	-	-	-	-	(440)	31
0,1407	(200)	4	-	-	-	-
0,1378	(112)	23	-	-	-	-
0,1358	(201)	11	-	-	-	-

Taigi, atlikus susintetintų mišrių Zn-Co oksidų RSDA analizę nustatyta, kad 400 °C ir 500 °C temperatūroje iškaitinus ZnO pirmtaką gautas grynas kristalinės struktūros viurcitas. 400 °C temperatūroje iškaitinus ZnCoO₄ mišinį, gautas ZnO viurcito ir Co₃O₄ špinelio mišinys. 400 °C temperatūroje iškaitinus ZnCoO₃, ZnCoO₂ ir ZnCoO₁ mišinius gauti ZnO viurcito, Co₃O₄ špinelio mišiniai su nedideliu kiekiu špinelio struktūros ZnCo₂O₄. 500 °C temperatūroje iškaitinus ZnCoO₄, ZnCoO₃, ZnCoO₂ ir ZnCoO₁ mišinius gauti ZnO viurcito, Co₃O₄ ir špinelio struktūros ZnCo₂O₄ mišiniai. RSDA rezultatai apibendrinami 3.2 lentelėje.

3.2 lentelė Mišrių Zn-Co oksidų RSDA duomenys (< – mažas kiekis; << – labai mažas kiekis)

Molinis santykis Zn:Co	Tiriamosios medžiagos žymėjimas	400 °C temperatūroje iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai	500 °C temperatūroje iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai	PDF numeris
1:1	ZnCoO1	<ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis <<ZnCo ₂ O ₄ špinelis	<ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis ZnCo ₂ O ₄ špinelis	36-1451 80-1535 81-2299
1:2	ZnCoO2	<<ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis <<ZnCo ₂ O ₄ špinelis	<<ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis ZnCo ₂ O ₄ špinelis	36-1451 80-1535 81-2299
2:1	ZnCoO3	ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis <<ZnCo ₂ O ₄ špinelis	ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis ZnCo ₂ O ₄ špinelis	36-1451 80-1535 81-2299
4:1	ZnCoO4	ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis	ZnO (viurcitas) Co ₃ O ₄ špinelis ZnCo ₂ O ₄ špinelis	36-1451 80-1535 81-2299
1:0	ZnO	ZnO (viurcitas)	ZnO (viurcitas)	36-1451

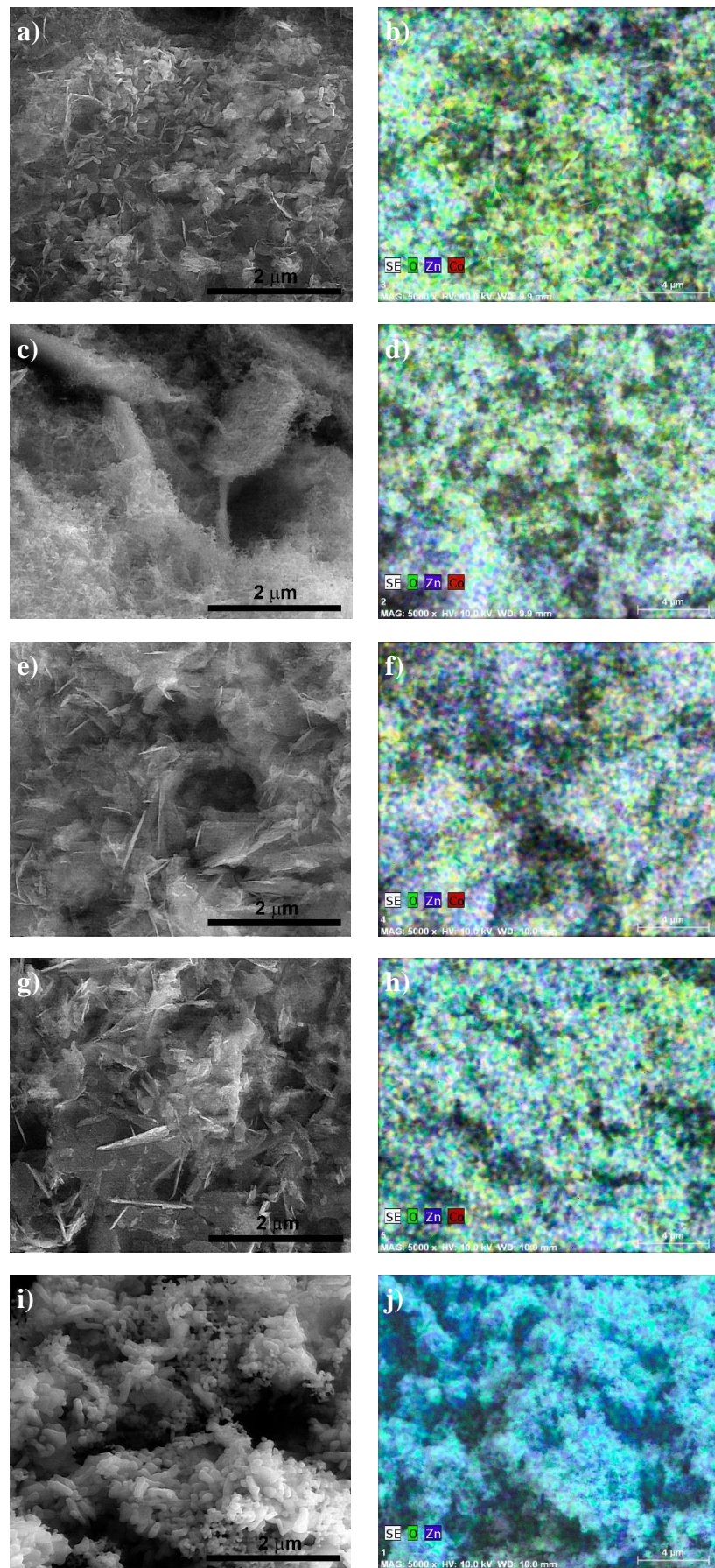
Mišrių Zn-Co oksidų paviršiaus struktūrai ir morfologijai įvertinti buvo naudota skenuojanti elektroninė mikroskopija (SEM). Paviršiaus elementinės sudėties analizė atlikta naudojantis į SEM integruotu rentgeno spindulių energijos dispersijos spektroskopu (EDS).

Iš SEM nuotraukos (žr. 3.8 pav. a) matyti, kad 400 °C temperatūroje iškaitintas ZnCoO1 sudarytas iš plonų porėtų plokštelių ir granuliu. Plokštelių skersmuo kinta nuo 0,05 μm iki 0,6 μm, tuo tarpu granuliu – nuo 0,05 μm iki 0,25 μm. EDS analizės rezultatai patvirtina RSDA analizės rezultatus, kad susintetintas mišinys sudarytas iš deguonies, cinko ir kobalto, kurių procentinė dalis mišinyje yra 60,7 %, 20,31 % ir 18,99 %. EDS žemėlapyje (žr. 3.8 pav. b) matyti, kad visi elementai pasiskirstę maždaug tolygiai.

400 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO2 SEM nuotraukoje (žr. 3.8 pav. c) matyti, kad jis sudarytas iš smulkių ~ 0,02 μm dydžio dalelių, kurios sudaro plokštelių pavidalo aglomeratus. EDS analizės rezultatai atitinka RSDA analizės rezultatus – susintetintas mišinys sudarytas iš deguonies, cinko ir kobalto, kurių procentinė dalis mišinyje yra 60,2 %, 19,21 % ir 20,59 %. Iš EDS žemėlapio (žr. 3.8 pav. d) matyti, kad deguonis ir kobaltas pasiskirstę maždaug tolygiai, tuo tarpu cinko keliuose plotuose matoma žymiai daugiau nei kitur. Taip gali būti dėl to, kad ZnO susiformuoja sudarydamas stambesnius aglomeratus.

Kaip matyti SEM nuotraukoje (žr. 3.8 pav. e) 400 °C temperatūroje iškaitintas ZnCoO3 sudarytas iš 0,1–0,8 μm dydžio plokštelių, kurių elementinė sudėtis pagal EDS analizę yra: 53,11 % deguonies, 34,57 % cinko ir 12,32 % kobalto. ZnCoO3 EDS žemėlapyje (žr. 3.8 pav. f), kaip ir ZnCoO2, matomas netolygus cinko pasiskirstymas, tuo tarpu deguonis ir kobaltas pasiskirstę maždaug tolygiai.

3.8 paveikslo g dalyje pateikta 400 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO4 SEM nuotrauka, kurioje matomos 0,12–1,1 μm dydžio plokštelės. Tarpusavyje lyginant 3.8 paveiksle pateiktas e ir g SEM nuotraukas matyti, kad ZnCoO4 būdingos storesnės, mažiau porėtos plokštelės. Pagal EDS rezultatus šis mišinys sudarytas iš 50,1 % deguonies, 42,53 % cinko ir 7,37 % kobalto. ZnCoO4 EDS žemėlapyje (žr. 3.8 pav. h) matomas mažesnis geltonos spalvos taškelių kiekis, rodantis, kad šiame



3.8 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų SEM nuotraukos (a, c, e, g, i) (didinimas – x50000) ir EDS žemėlapiai (b, d, f, h, j). a ir b – ZnCoO1; c ir d – ZnCoO2; e ir f – ZnCoO3; g ir h – ZnCoO4; i ir j – ZnO

mišinyje yra mažiau Co oksidų nei prieš tai aptartuose mišiniuose. Likę elementai žemėlapyje pasiskirstę tolygiai.

SEM nuotraukoje (žr. 3.8 pav. i) matyti, kad 400 °C temperatūroje iškaitinus ZnO susidarė 0,07–0,4 μm dydžio granulės. EDS analizės rezultatai parodė, kad sudarytas tik iš cinko ir deguonies, kurių procentinė dalis atitinkamai yra 44,04 % ir 55,96 %. Šie elementai mėginyje pasiskirstę vienodai, o susidariusį ZnO patvirtina EDS žemėlapyje esanti šviesiai mėlyna spalva (žr. 3.8 pav. j).

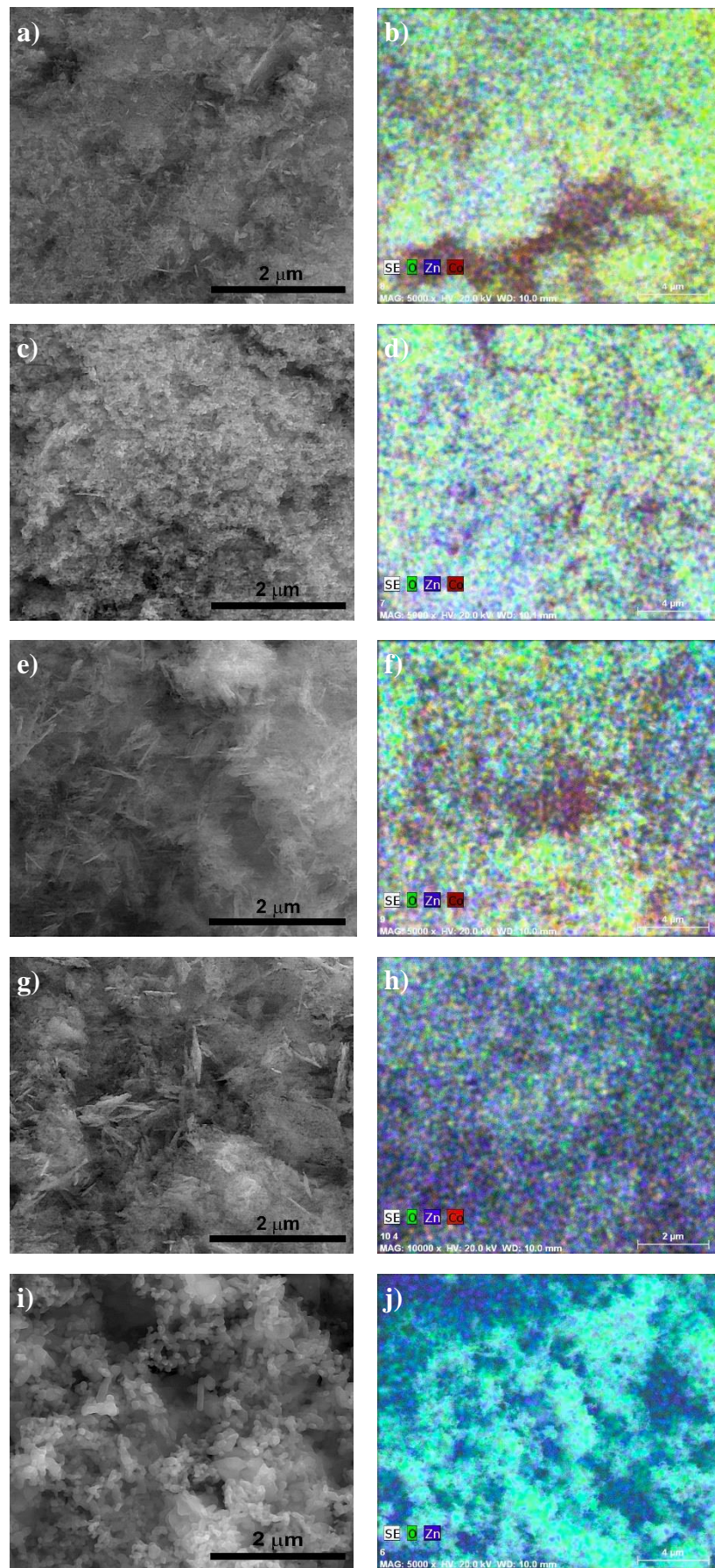
Pagal SEM nuotrauką (žr. 3.9 pav. a) 500 °C temperatūroje iškaitintas ZnCoO1 sudarytas iš granuliu, kurių skersmuo kinta nuo 0,03 μm iki 0,2 μm. EDS žemėlapyje (žr. 3.9 pav. b) matyti, kad deguonis, cinkas ir kobaltas pasiskirstę vienodai, jų procentinė dalis mišinyje atitinkamai 59,42 %, 18,24 % ir 22,34 %.

Iš SEM nuotraukos (žr. 3.9 pav. c) matyti, kad 500 °C temperatūroje iškaitintas ZnCoO2 sudarytas iš ~ 0,04 μm dydžio granuliu. EDS analizės rezultatai parodė kad, susintetintas mišinys sudarytas iš deguonies, cinko ir kobalto, kurių procentinė dalis mišinyje yra 61,82 %, 17,73 % ir 20,45 %. Iš EDS žemėlapio (žr. 3.9 pav. d) matyti, kad deguonis pasiskirstęs vienodai, tačiau matomi cinko ir kobalto pasiskirstymo netolygumai.

500 °C temperatūroje iškaitintas ZnCoO3 sudarytas iš adatėlių formos struktūrų, susijungiančių į aglomeratus (žr. 3.9 pav. e). Adatėlių formos struktūrų ilgis kinta nuo 0,2 μm iki 0,8 μm. Mišinys sudarytas iš 61,47 % deguonies, 21,64 % cinko ir 16,89 % kobalto. Deguonis ir kobaltas EDS žemėlapyje (žr. 3.9 pav. f) pasiskirstę maždaug tolygiai tuo tarpu cinko keliuose plotuose matoma žymiai daugiau nei kitur.

SEM nuotraukoje (žr. 3.9 pav. g) matomos 0,1–0,9 μm dydžio, 500 °C temperatūroje iškaitintą ZnCoO4 sudarančios porėtos plokštelės. Pagal EDS analizės rezultatus ZnCoO4 sudarytas iš deguonies, cinko ir kobalto, kurių procentinė dalis mišinyje yra 72,95 %, 21,83 % ir 5,22 %. Visi elementai mišinyje pasiskirstę tolygiai (žr. 3.9 pav. h), lyginant su kitais EDS žemėlapiais (žr. 3.9 pav. b, d, f) matomas žymiai mažesnis kobalto kiekis.

Iš SEM nuotraukos (žr. 3.9 pav. i) matyti, kad 500 °C temperatūroje iškaitintas ZnO sudarytas iš granuliu, kurių skersmuo kinta nuo 0,06 μm iki 0,5 μm. Tarpusavyje lyginant 400 °C ir 500 °C temperatūroje iškaitinto ZnO SEM nuotraukas (žr. 3.8 pav a ir 3.9 pav a) matoma, kad gautos panašios struktūros. EDS analizės rezultatai parodė, kad susintetintame ZnO kitų elementų priemaišų neaptikta, mėginys sudarytas iš 39,92 % cinko ir 60,08 % deguonies. EDS žemėlapyje (žr. 3.9 pav. j) matyti, kad cinkas ir deguonis visame plote pasiskirstę tolygiai. Šviesiai mėlyna spalva rodo susiformavusį cinko oksidą.



3.9 pav. 500 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų SEM nuotraukos (a,c,e,g,i) (didinimas – x50000) ir EDS žemėlapiai (b,d,f,h,j). a ir b – ZnCoO1; c ir d – ZnCoO2; e ir f – ZnCoO3; g ir h – ZnCoO4; i ir j – ZnO

EDS analizės rezultatai patvirtina RSDA analizės rezultatus, nei viename iš mišinių nusta­tyta kitų elementų priemaišų. Visi SEM ir EDS rezultatai pateikti 3.3 lentelėje. Pagal šios lentelės duomenis tarpusavyje lyginat tos pačios molinės sudėties mišinius, iškaitintus skirtingoje temperatūroje, matyti, kad gautos panašaus dydžio bei panašios struktūros dalelės. Tuo tarpu tarpusavyje lyginant toje pačioje temperatūroje iškaitintus, skirtingos molinės sudėties mišinius, matomas didesnis dalelių dydžio bei struktūros skirtumas. Lyginant EDS rezultatus, nustatyta, kad cinko ir kobalto dalis mišinyje kinta dėsningai, priklausomai nuo cinko ir kobalto molinio santykio.

3.3 lentelė. Mišrių Zn-Co oksidų mišinių SEM ir EDS analizių duomenys

Molinis santykis Zn:Co	Tiriamosios medžiagos žymėjimas	400 °C temperatūroje			500 °C temperatūroje		
		iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai			iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai		
		EDS		SEM	EDS		SEM
Elementas	Kiekis (at.%)	Dalelių forma	Elementas	Kiekis (at.%)	Dalelių forma		
1:1	ZnCoO1	Deguonis Cinkas Kobaltas	60,70 20,31 18,99	Plokštelės 0,05 – 0,6 μm Granulės 0,05 – 0,25 μm	Deguonis Cinkas Kobaltas	59,42 18,24 22,34	Granulės 0,03 – 0,2 μm
1:2	ZnCoO2	Deguonis Cinkas Kobaltas	60,20 19,21 20,59	Aglomeratai iš ~0,02 μm dydžio dalelių	Deguonis Cinkas Kobaltas	61,82 17,73 20,45	Granulės ~0,04 μm
2:1	ZnCoO3	Deguonis Cinkas Kobaltas	53,11 34,57 12,32	Plokštelės 0,1 – 0,8 μm	Deguonis Cinkas Kobaltas	61,47 21,64 16,89	Adatėlės 0,2 – 0,8 μm
4:1	ZnCoO4	Deguonis Cinkas Kobaltas	50,10 42,53 7,37	Plokštelės 0,12 – 1,1 μm	Deguonis Cinkas Kobaltas	72,95 21,83 5,22	Plokštelės 0,1 – 0,9 μm
1:0	ZnO	Deguonis Cinkas	55,96 44,04	Granulės 0,07 – 0,4 μm	Deguonis Cinkas	60,08 39,92	Granulės 0,06 – 0,5 μm

Matuojant tiriamųjų medžiagų adsorbuoto azoto masės priklausomybę nuo santykinio slėgio (p/p_0) nustatytas porų skersmuo, bendras porų tūris (kurių skersmuo < 200 nm, kai $p/p_0 \approx 0,99$) ir BET (Brunauer-Emmett-Teller) metodu nustatytas savitasis paviršiaus plotas. Gauti duomenys pateikti 3.4 lentelėje.

Savitasis paviršiaus plotas (S_{BET}), apskaičiuotas programine įranga *Quantachrome NovaWin 11.03*, buvo palygintas su pagal 2.4 skyrelyje pateiktą 2.1 – 2.7 formulių apskaičiuotu savituoju paviršiaus plotu S_{BET} . Nustatyta, kad S_{BET} skaičiavimai yra patikimi, nes esant santykiniam slėgiui $0,05 \leq p/p_0 \leq 0,3$, koordinatėse $(p/p_0)/(V(1-(p/p_0)))$ visoms tiriamosioms medžiagoms gaunamos tiesės, kurių reikšmingumo koeficientas R^2 yra didesnis už 0,999 (žr. 3.10 pav. ir 3.11 pav.).

3.4 lentelė. Tiriamųjų medžiagų paviršiaus ploto, porų tūrio ir skersmens analizės duomenys

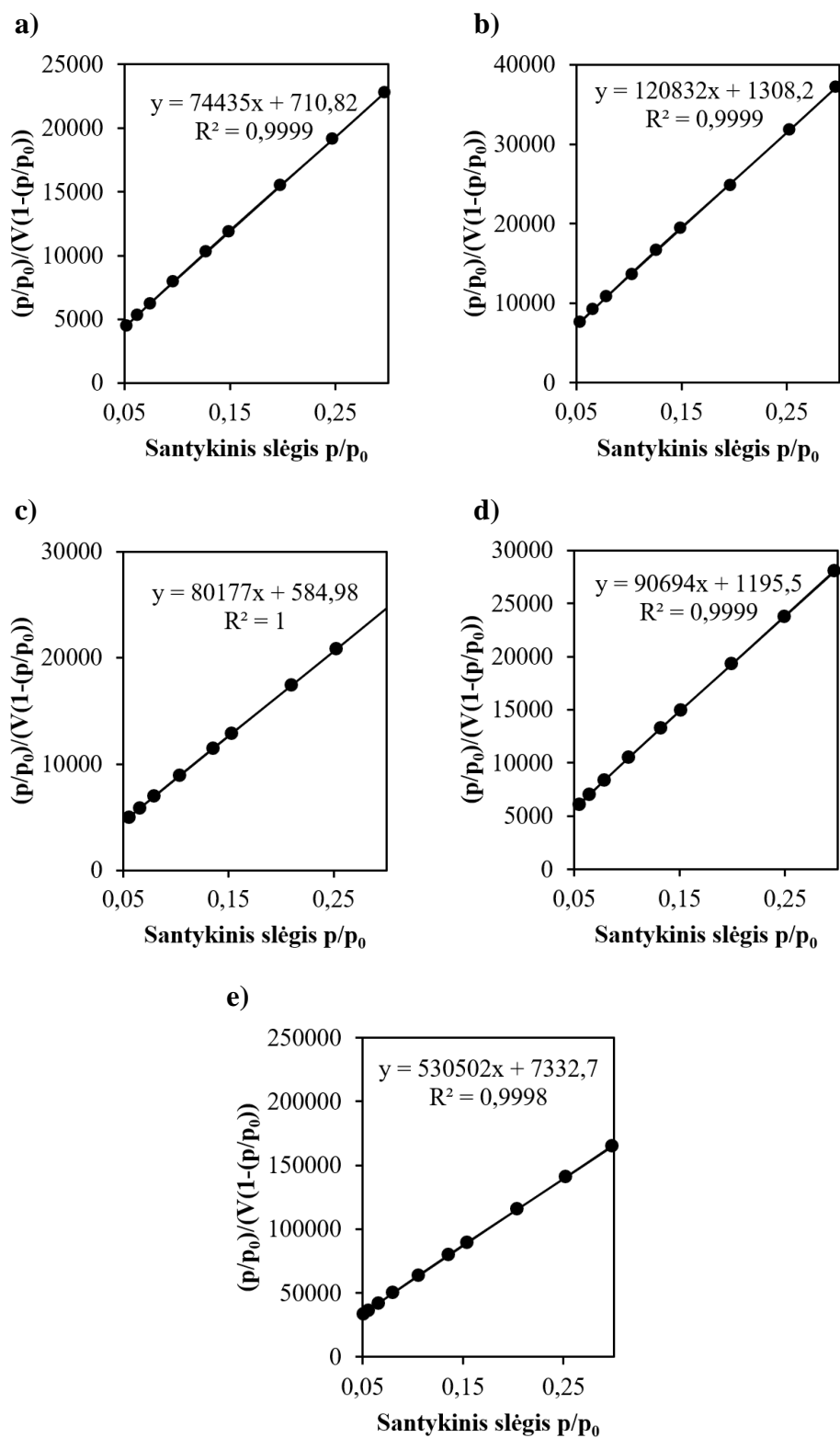
Molinis santykis Zn:Co	Tiriamosios medžiagos žymėjimas	400 °C temperatūroje iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai			500 °C temperatūroje iškaitinti Zn-Co mišrūs oksidai		
		Vidutinis porų skersmuo, nm	Bendras porų tūris, mm ³ /g	Savitasis paviršiaus plotas (S _{BET}), m ² /g	Vidutinis porų skersmuo, nm	Bendras porų tūris, mm ³ /g	Savitasis paviršiaus plotas (S _{BET}), m ² /g
1:1	ZnCoO1	0,55	38,12	57,92	0,14	18,32	30,73
1:2	ZnCoO2	0,3	34,04	35,64	0,11	17,97	24,41
2:1	ZnCoO3	0,42	31,04	53,94	0,09	11,47	30,51
4:1	ZnCoO4	0,31	26,53	47,46	0,07	10,30	28,8
1:0	ZnO	0,05	23,62	8,11	0,03	15,65	7,42

S_{BET} skaičiavimo rezultatai pateikti 3.5 lentelėje.

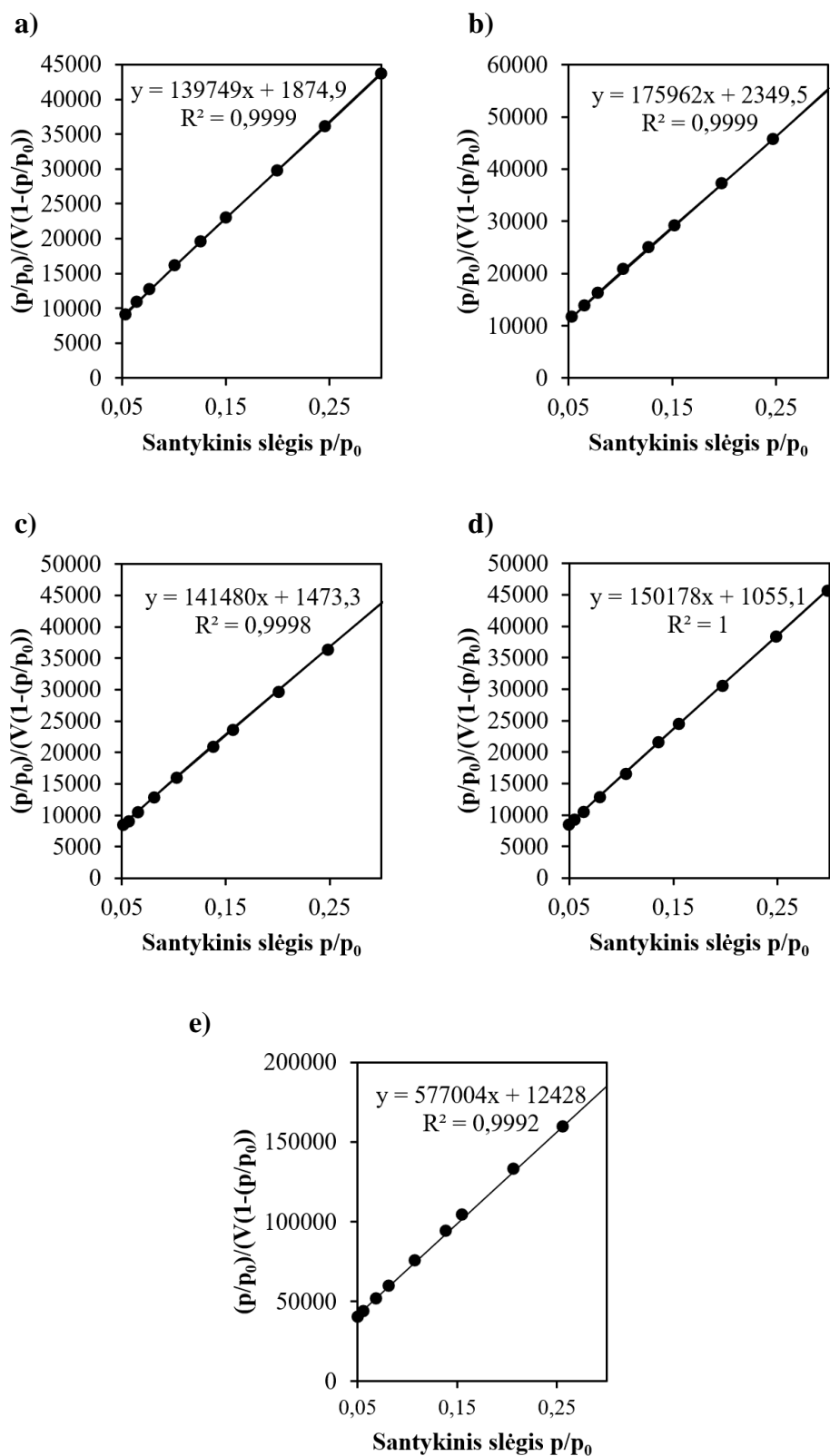
3.5 lentelė. S_{BET} skaičiavimo rezultatai

Kaitinimo temperatūra, °C	Molinis santykis Zn:Co	Tiriamosios medžiagos žymėjimas	BET tiesės lygties konstantos		Adsorbuoto azoto tūris, V _m , cm ³	Konstanta, c	Savitasis paviršiaus plotas, S _{BET} , m ² /g	Reikšmingumo koeficientas, R ²
			Tiesės polinkio kampas, Å	Ordinačių ašyje atkarpas ilgis, I				
400	1:1	ZnCoO1	74435	710,82	0,000013	105,72	57,97	0,9999
	1:2	ZnCoO2	120832	1308,2	0,000008	93,37	35,66	0,9999
	2:1	ZnCoO3	80177	584,98	0,000012	138,06	53,94	1
	4:1	ZnCoO4	90694	1195,5	0,000011	76,86	47,4	0,9999
	1:0	ZnO	530502	7332,7	0,000002	73,35	8,1	0,9998
500	1:1	ZnCoO1	139749	1874,9	0,000007	75,54	30,76	0,9999
	1:2	ZnCoO2	175962	2349,5	0,000006	78,72	24,39	0,9999
	2:1	ZnCoO3	141480	1473,3	0,000007	97,03	30,47	0,9998
	4:1	ZnCoO4	150178	1055,1	0,000007	143,34	28,80	1
	1:0	ZnO	577004	12428	0,000002	47,43	7,39	0,9992

Visi tiriamųjų medžiagų paviršiaus ploto, porų tūrio ir skersmens analizės duomenys pateikti 3.6 lentelėje. Matyti, kad mišrių Zn-Co oksidų, iškaitintų 500 °C temperatūroje porų tūris, vidutinis porų skersmuo ir savitasis paviršiaus plotas yra mažesnis lyginant su atitinkamos sudėties 400 °C temperatūroje iškaitintais mišriais Zn-Co oksidais. Galima daryti prielaidą, kad aukštesnėje temperatūroje iškaitintus mišrius Zn-Co oksidus, sudaro tvarkingesnės ir kompaktiškesnės struktūros.



3.10 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų N₂ adsorbcijos izotermės, kai 0,05 ≤ p/p₀ ≤ 0,3. a – ZnCo1; b – ZnCoO2; c – ZnCoO3; d – ZnCoO4; e – ZnO



3.11 pav. 500 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų N₂ adsorbcijos izotermės, kai 0,05 ≤ p/p₀ ≤ 0,3. a – ZnCoO1; b – ZnCoO2; c – ZnCoO3; d – ZnCoO4; e – ZnO

3.6 lentelė. Mišrių Zn-Co oksidų azoto adsorbcijos/desorbcijos analizės rezultatai ir apskaičiuotas S_{BET}

Kaitinimo temperatūra, °C	Molinis santykis Zn:Co	Tiriamosios medžiagos žymėjimas	Porų tūris V_p , cm^3/g	Vidutinis porų skersmuo D_p , nm	Savitasis paviršiaus plotas			
					Nustatyta BET konstanta (c)	Nustatytas savitasis paviršiaus plotas (S_{BET}), m^2/g	Apskaičiuota BET konstanta (c)	Apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas (S_{BET}), m^2/g
400	1:1	ZnCoO1	0,55	38,12	105,72	57,92	105,72	57,97
	1:2	ZnCoO2	0,3	34,04	93,36	35,64	93,37	35,66
	2:1	ZnCoO3	0,42	31,04	133,94	53,94	138,06	53,94
	4:1	ZnCoO4	0,31	26,53	73,82	47,46	76,86	47,4
	1:0	ZnO	0,05	23,62	70,21	8,11	73,35	8,1
500	1:1	ZnCoO1	0,14	18,32	75,54	30,73	75,54	30,76
	1:2	ZnCoO2	0,11	17,97	75,9	24,41	78,72	24,39
	2:1	ZnCoO3	0,09	11,47	92,14	30,51	97,03	30,47
	4:1	ZnCoO4	0,07	10,30	139,03	28,8	143,34	28,80
	1:0	ZnO	0,03	15,65	44,68	7,42	47,43	7,39

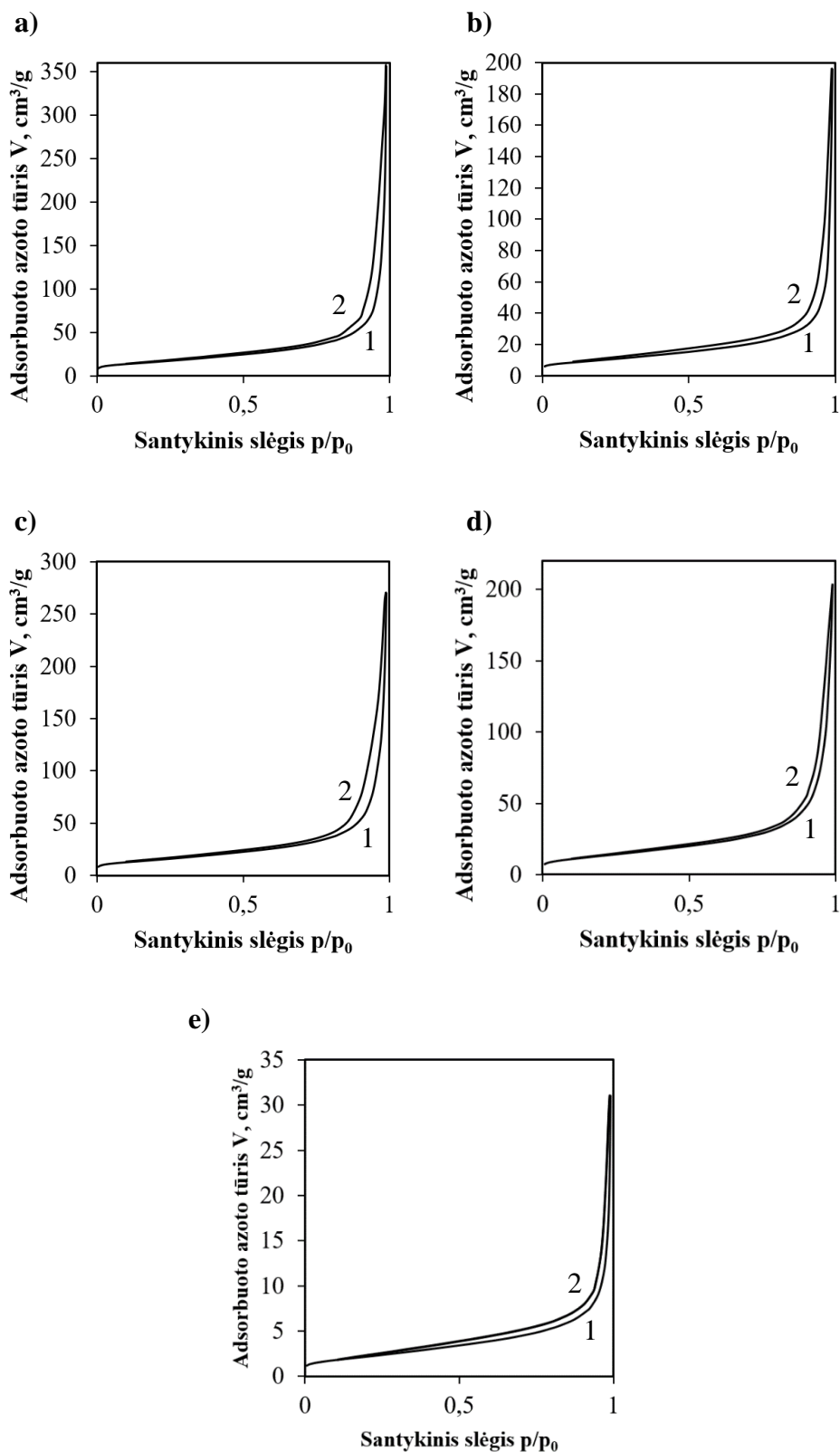
Atlikus gautų rezultatų analizę nustatyta, kad beveik visos nustatytų ir apskaičiuotų BET konstantų c vertės išsidėsto intervale 50–250 intervalą (išskyrus 500 °C temperatūroje iškaitinto ZnO, nustatyta ir apskaičiuota c reikšmės atitinkamai yra 44,68 ir 47,43), todėl galima teigti, kad savitojo paviršiaus ploto skaičiavimas pagal BET lygtį yra tikslus. Tarpusavyje lyginant nustatytas ir apskaičiuotas c vertes matyti, kad jos viena nuo kitos skiriasi nedaug, skirtumas mažesnis už 5. Tarpusavyje lyginant nustatytas ir apskaičiuotas S_{BET} reikšmes matyti, kad jos skiriasi nežymiai, t.y. $\leq 0,06 m^2/g$.

Vidutinis porų skersmuo svyruoja nuo 2 nm iki 100 nm intervalą, tiek nustatytas, tiek apskaičiuotas savitasis paviršiaus plotas išsidėsto intervale 2–500 m^2/g , todėl tirtosios medžiagos yra mezoporės.

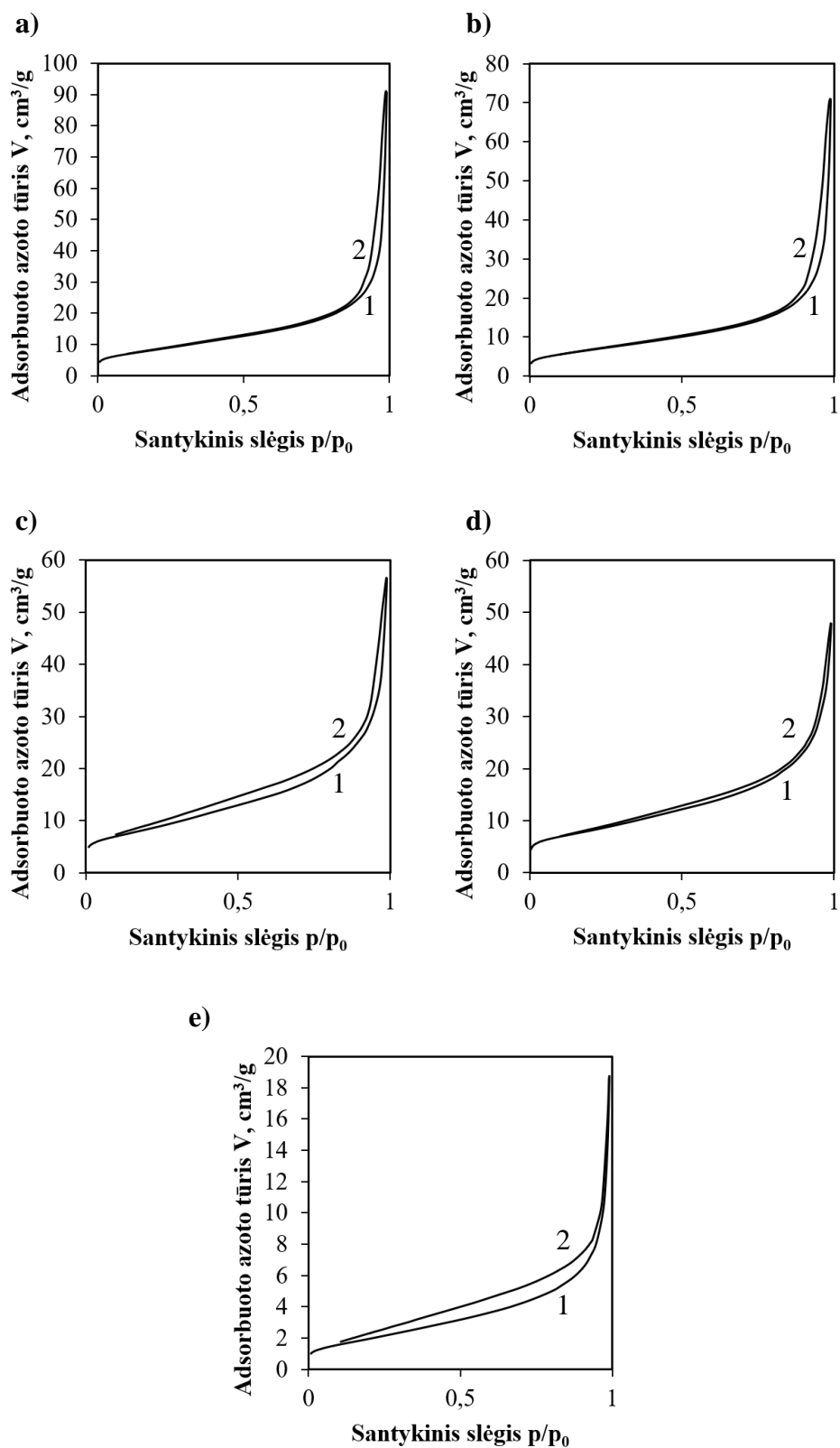
Kadangi desorbcija vyksta lėčiau nei adsorbcija, mišrių Zn-Co oksidų azoto adsorbcijos ir desorbcijos izotermės suformuoja histerezės kilpą (žr. 3.12 pav ir 3.13 pav.). Iš 3.12 paveiksle pateiktų azoto adsorbcijos/desorbcijos izotermių suformuojamų histerezės kilpų matyti, kad 400 °C temperatūroje iškaitintiems ZnCoO1, ZnCoO3 ir ZnCoO4 (žr. 3.12 pav. a, c ir d) būdinga H1 tipo histerezės kilpa, tad šioms medžiagoms būdingos cilindro formos poros. Tuo tarpu, 400 °C temperatūroje iškaitintų ZnCoO2 ir ZnO (žr. 3.12 pav. b ir e) izotermės formuoja H3 tipo histerezės kilpas. Taigi, šioms medžiagoms būdingos siauros plyšio formos poros. 3.13 paveiksle pateiktos 500 °C temperatūroje iškaitintų ZnCoO1 ir ZnCoO2 (žr. 3.12 pav. a ir b) azoto adsorbcijos/desorbcijos izotermės, joms būdinga H1 tipo histerezės kilpa, tad šiose medžiagose susidaro cilindro formos poros. 500 °C temperatūroje iškaitintiems ZnCoO3, ZnCoO4 ir ZnO (žr. 3.13 pav. c, d ir e) būdinga H3 tipo histerezės kilpa – šių medžiagų paviršiuje siauro plyšio formos poros.

Tarpusavyje lyginant 400 °C ir 500 °C temperatūrose iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų adsorbcijos/desorbcijos izotermių formuojamas histerezės kilpas matyti, kad jų tipas kinta (išimtis ZnCoO1 ir ZnO, išlieka tokio paties tipo histerezės kilpa). Tai reiškia, kad aukštesnėje temperatūroje

iškaitinus tiriamas medžiagas susiformuoja kitokios formos poros, tikėtina, kad tai susiję $ZnCo_2O_4$ formavimusi, jo buvimą mišiniuose patvirtina ir RSDA analizės metu gauti rezultatai.



3.12 pav. 400 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų N_2 adsorbcijos/desorbcijos izotermės. a – $ZnCoO_1$; b – $ZnCoO_2$; c – $ZnCoO_3$; d – $ZnCoO_4$; e – ZnO ; 1 – adsorbcijos izotermė; 2 – desorbcijos izotermė



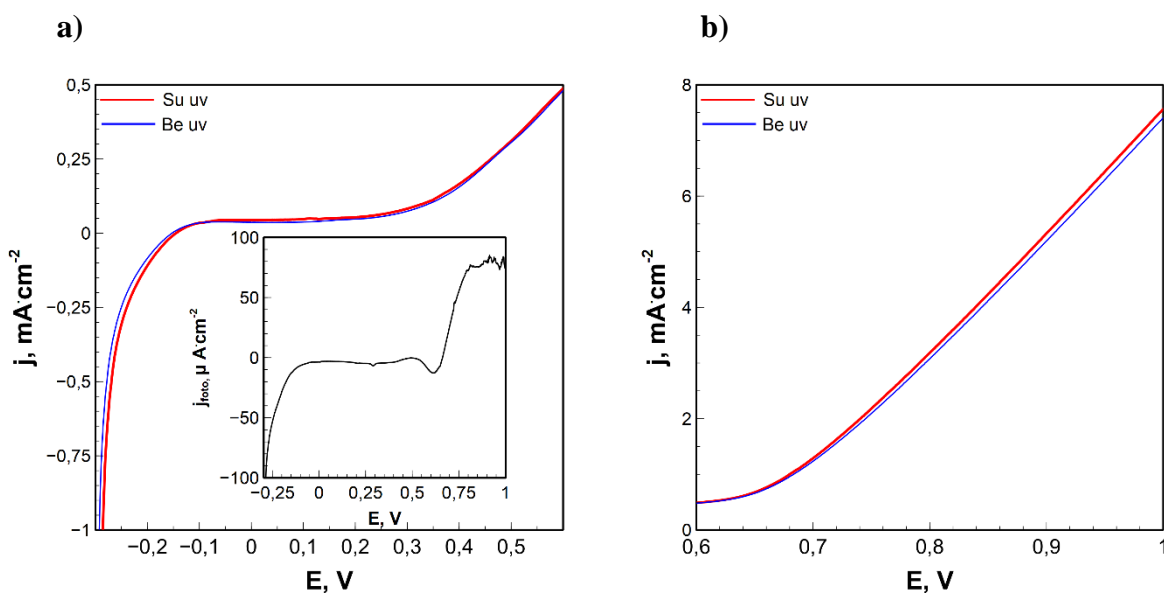
3.13 pav. 500 °C temperatūroje iškaitintų mišrių Zn-Co oksidų N₂ adsorbcijos/desorbcijos izotermės. a – ZnCoO1; b – ZnCoO2; c – ZnCoO3; d – ZnCoO4; e – ZnO1 – adsorbcijos izotermė; 2 – desorbcijos izotermė

3.3. Dangų, suformuotų iš mišrių Zn-Co oksidų, elektrocheminės savybės

3.3.1. Dangų, nusodintų iš mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų ant elektrai laidaus stiklo, fotoelektrocheminės savybės

Preliminarūs tyrimai parodė, kad geresnės elektrocheminės savybės būdingos dangoms, nusodintoms iš pirmtako ZnCoO1 (Zn ir Co molinis santykis 1:1). Dėl šios priežasties detalesni elektrocheminių savybių tyrimai vykdyti tik dangoms, suformuotoms iš šio oksidų mišinio.

ZnO dangoms būdingos geros fotoelektrocheminės savybės, tuo tarpu kobalto oksidinės dangos tokiomis savybėmis nepasižymi. Tačiau atlikti matavimai [43] rodo, kad danga suformuota iš špinelio struktūros $ZnCo_2O_4$ gali būti fotoaktyvi. Todėl besisukančio padėklo metodu (žr. skyrelyje 2.3. Dangų sintezė), buvo suformuotos mišrių Zn-Co oksidų dangos (iš ZnCoO1 mišinio), į kurių sudėtį įeina ir špinelio struktūros $ZnCo_2O_4$. Dangų sintezė atlikta keičiant padėklo apsisukimų skaičių nuo 1000 iki 12000 aps./min, dangos buvo nusodinamos sluoksniais nuo 1 iki 10, kiekvieną sluoksnį iškaitinant 5 minutes 400 °C temperatūroje. Tada buvo tirtas suformuotų dangų fotoelektrocheminis aktyvumas jas poliarizuojant tamsoje bei veikiant ultravioletine spinduliuote, 0,1 mol/l NaOH (pH = 13) elektrolite. Poliarizacija vykdyta anodinėje, deguonies išsiskyrimo, srityje. Bandymų metu potencialas buvo keičiamas nuo -0,25 iki +1,0 V esant 25 mV/s sklaidymo greičiui. Gauti tyrimo rezultatai pateikti 3.14 paveiksle.



3.14 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintos ZnCoO1 dangos voltamperogramos a ir b veikiant UV spinduliuotei bei tamsoje. Potencialo sklaidymo greitis $v = 25$ mV/s, 0,1 mol/l NaOH elektrolite.

Intarpas: ZnCoO1 dangos generuojamos fotosrovės tankio j_{foto} priklausomybė nuo potencialo 0,1 mol/l NaOH elektrolite. Potencialo sklaidymo greitis $v = 25$ mV/s

Iš 3.14 paveiksle pateiktųjų duomenų matyti, kad veikiant UV spinduliuote anodinėje srityje yra gaunamas žymus srovės padidėjimas, tai būdinga n-tipo puslaidininkinėms medžiagoms. Skirtumas tarp dviejų srovės verčių yra fotosrovė (žr. 3.14 pav. intarpas). Stebimosios fotosrovės atsiradimas gali būti susijęs su laisvųjų hidroksiradikalų ($\cdot OH$) ir kitų oksidacijos produktų (pavyzdžiui, H_2O_2) susidarymu dangos paviršiuje [44]. Fotosrovė apibūdina bendrą mišrių Zn-Co oksidinių dangų

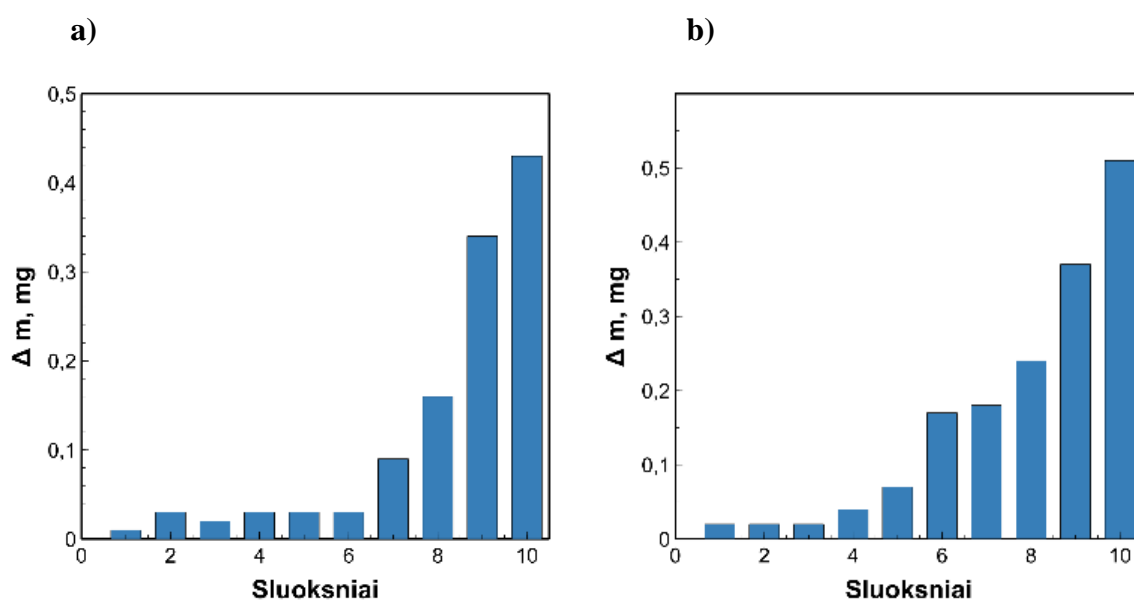
fotoelektrocheminį aktyvumą, kurį dažniausiai lemia šie veiksniai: katalizatoriaus struktūra, paviršiaus plotas, dalelių dydis ir forma bei elektrinis laidumas.

Norint suprasti fotosrovės kitimo pobūdį, yra remiamasi sužadintų krūvininkų judėjimu sistemoje. Žinoma, jog elektronų pernaša fotoelektrocheminės oksidacijos procesuose susideda iš dviejų pagrindinių stadijų [45]:

1. vyksta elektronų judėjimas puslaidininkio sluoksnyje link elektrai laidaus pagrindo (mūsų atveju – elektrai laidaus stiklo TEC 15);
2. elektronų pernaša fazių sąlyčio paviršiuje t.y. vyksta skylių reakcijos su paviršiuje adsorbuotomis molekulėmis/junginiais.

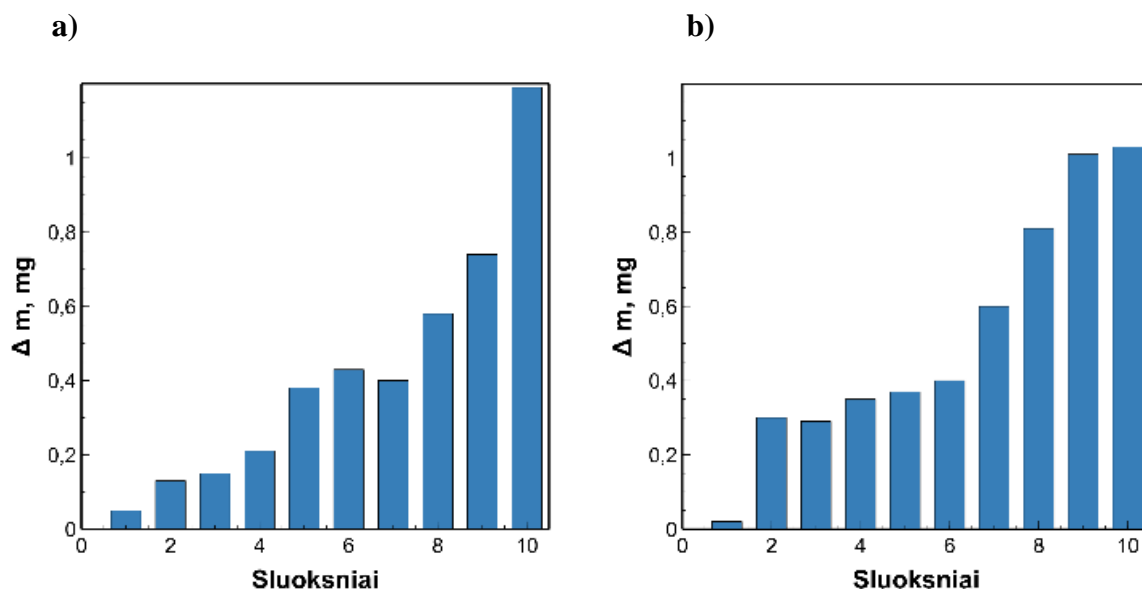
Pagrindinė pridėto išorinio elektrinio lauko funkcija – palengvinti fotogeneruotų elektronų pernašą nanostruktūrinio ZnCoO1 sluoksnyje, kad pastarieji greičiau pasiektų elektrai laidų stiklą bei išorinę elektrinę grandinę. Kai elektronų pernašos greitis sluoksnyje tampa artimu fotogeneruotų skylių susidarymo ZnCoO1 paviršiuje greičiui, tuomet fotosrovės pasiekia ribinę vertę. Iš 3.14 paveikslo intarpe pateiktų duomenų matyti, kad didesnių nei +0,85 V potencialų srityje fotosrovė pasiekia ribinę vertę. Tokiomis sąlygomis viso fotokatalizinio proceso limituojančia stadija tampa skylių reakcijos su adsorbuotais junginiais dalelės paviršiuje. Mažų potencialų srityje elektronų judėjimas sluoksnyje riboja viso fotokatalizinio proceso greitį, todėl fotosrovė didėja didėjant potencialui.

Kadangi buvo nusodintos plonos, kelių nanometrų storio dangos, norint tiksliai įvertinti fotosrovės reikia atsižvelgti į gautos dangos masę. 3.15 ir 3.16 paveiksluose pateiktas aktyvios medžiagos masės priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus. Iš pateiktų duomenų matyti, kad egzistuoja tiesioginė priklausomybė tarp šių parametrų, t.y. masė didėja didėjant sluoksnių skaičiui. Remiantis rezultatais galima daryti išvadą, jog didėjant sluoksnių skaičiui masės pokytis didėja gana tolygiai. Pastebėta, jog iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako ZnCoO1 nusodintos dangos yra plonesnės bei masė kinta nuo 0,01–0,51 mg nepriklausomai nuo padėklo apsiskumų skaičiaus (žr. 3.15 pav).



3.15 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų masės priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min

Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako ZnCoO1 nusodintų dangų masė taip pat nepriklauso nuo padėklo apsisukimų skaičiaus, tačiau šiuo atveju gaunamos dangos yra storesnės ($m = 0,02\text{--}1,19\text{ mg}$) (žr. 3.16 pav.). Remiantis pirmtako SEM analizės duomenimis buvo nustatyta, jog jį iškaitinus 400 °C temperatūroje mišinys yra sudarytas iš plokštelių ($0,05\text{--}0,6\ \mu\text{m}$) bei granulių ($0,05\text{--}0,25\ \mu\text{m}$). Tačiau pirmtako iškaitinimo temperatūrą pakėlus iki 500 °C gaunamas tik iš granulių ($d = 0,03\text{--}0,2\ \mu\text{m}$) sudarytas oksidų mišinys.

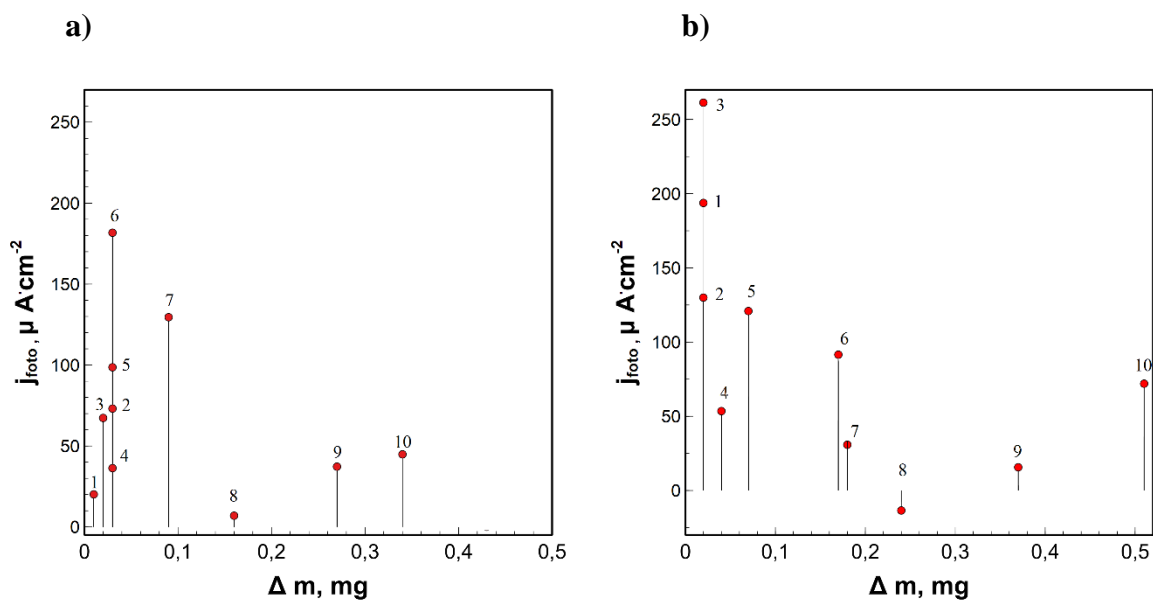


3.16 pav. Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų masės priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min

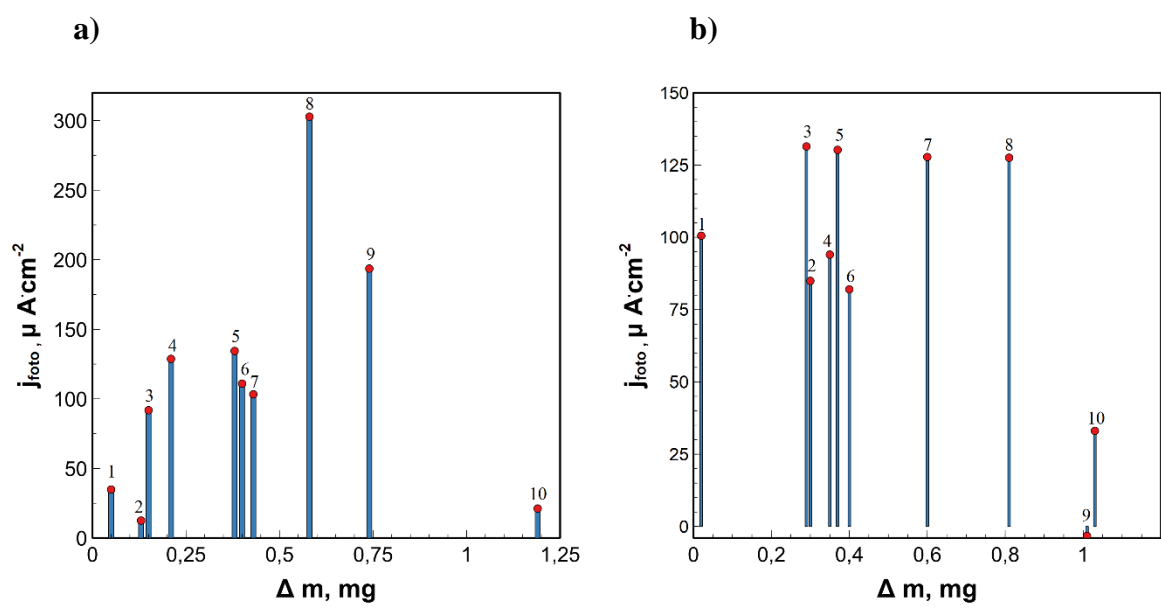
Taigi, galima daryti išvadą, jog pirmtako dalelių forma ir dydis turi įtakos besisukančio padėklo metodu formuojamų dangų morfologijai ir struktūrai. Veikiant išcentrinei jėgai granulių tipo dalelės yra linkusios tvirčiau prikibti prie paviršiaus bei pasiskirstyti ant elektrai laidaus stiklo paviršiaus negu mišinys iš plokštelių ir granulių, kuriam gerai pasiskirstyti gali trukdyti esančios plokštelės.

Iš 3.17 ir 3.18 paveikslų matyti, kad pirmtako iškaitinimo temperatūra taip pat daro įtaką gaunamų fotosrovių vertėms. Dangoms, nusodintoms iš 400 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO1 pirmtako, pasiekama didžiausia fotosrovės vertė esant +0,8 V potencialui j_{foto} yra $185 \div 260\ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ (žr. 3.17 pav.). Pastebėta, kad, nepriklausomai nuo padėklo apsisukimų skaičiaus per minutę, didėjant dangos masei fotosrovės vertės mažėja.

Tuo tarpu dangoms, nusodintoms iš 500 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO1 pirmtako, fotosrovės vertei įtakos turi temperatūra ir padėklo apsisukimų skaičius per minutę (žr. 3.18 pav.). Esant 1000 aps./min fotosrovės gana tolygiai didėja iki tol, kol pasiekiamas maksimumas esant 0,58 mg masės pokyčiui, t.y. $j_{\text{foto}} \sim 303\ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Toliau didėjant dangos masei, fotosrovės vertės pradeda mažėti. Tai gali būti dėlto, kad fotosrovės susidaro n -tipo puslaidininkuose dėl krūvio nešiklių difuzijos arba migracijos priklausomai nuo to, ar danga yra sudaryta iš aglomeruotų nanodalelių, ar tolygi. Storoms ir/ar netolygioms dangoms sąveikaujant su elektrolitu gali susiformuoti erdvinio krūvio sluoksnis, kuris apsunkina fotogeneruotų skylių ir elektronų atsiradimą. Kai sintezės metu pasiekiamas 1200 aps./min greitis, fotosrovės vertė esant +0,8 V potencialui yra $\sim 130\ \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tokios vertės gaunamos keturioms dangoms, kurių masė skirtinga: 0,29; 0,37; 0,6; 0,8 mg (3,5,7,8 sluoksniai).



3.17 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako ZnCoO1 nusodintų dangų fotosrovės j_{foto} priklausomybė nuo masės pokyčio 0,1 mol/l NaOH elektrolite esant $E=+0,8$ V: a) 1000 aps/min; b) 1200 aps/min. Potencialo skleidimo greitis $v = 25$ mV/s



3.18 pav. Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako ZnCoO1 nusodintų dangų fotosrovės j_{foto} priklausomybė nuo masės pokyčio 0,1 mol/l NaOH elektrolite esant $E=+0,8$ V: a) 1000 aps/min; b) 1200 aps/min. Potencialo skleidimo greitis $v = 25$ mV/s

Gauti duomenys patvirtina, kad terminis pirmtakų apdorojimas aukštesnėje temperatūroje žymiai pagerina dangų fotoelektrochemines savybes. Dangų, nusodintų iš 500 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO1 pirmtako, fotoaktyvumas padidėja net 1,5 karto lyginant su dangomis, nusodintomis iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako. Tokį skirtumą gali lemti pirmtako struktūra. Atlikus pirmtako RSDA analizę nustatyta, jog iškaitintus 400 °C temperatūroje susidaro nedidelis kiekis ZnO (viurcito) ir didesnis kiekis Co_3O_4 špinelio bei labai nedidelis kiekis $ZnCo_2O_4$ špinelio. Tačiau pirmtaką iškaitintus 500 °C temperatūroje jau gaunamas labai nedidelis kiekis ZnO (viurcito), didelis

kiekis Co_3O_4 bei ZnCo_2O_4 špinelių. Iš rezultatų nustatyta, kad gauta ZnCo_2O_4 špinelio tipo struktūra pasižymi kur kas didesniu fotoaktyvumu ($j_{\text{foto}} \sim 303 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Lyginant su prieš tai katedroje atliktais tyrimais [28] (žr. 3.7 lentelė), šiame darbe gautos fotosrovių vertės 0,1 mol/l NaOH elektrolite, esant +0,8 V potencialui, yra ženkliai didesnės nei prieš tai katedroje gautos ZnO ($j_{\text{foto}}=275 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) bei ZnCoO1 dangų ($j_{\text{foto}}=125 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$) fotosrovių vertės.

3.7 lentelė. ZnCoO1 dangų fotosrovių verčių palyginimas esant +0,8 V potencialui

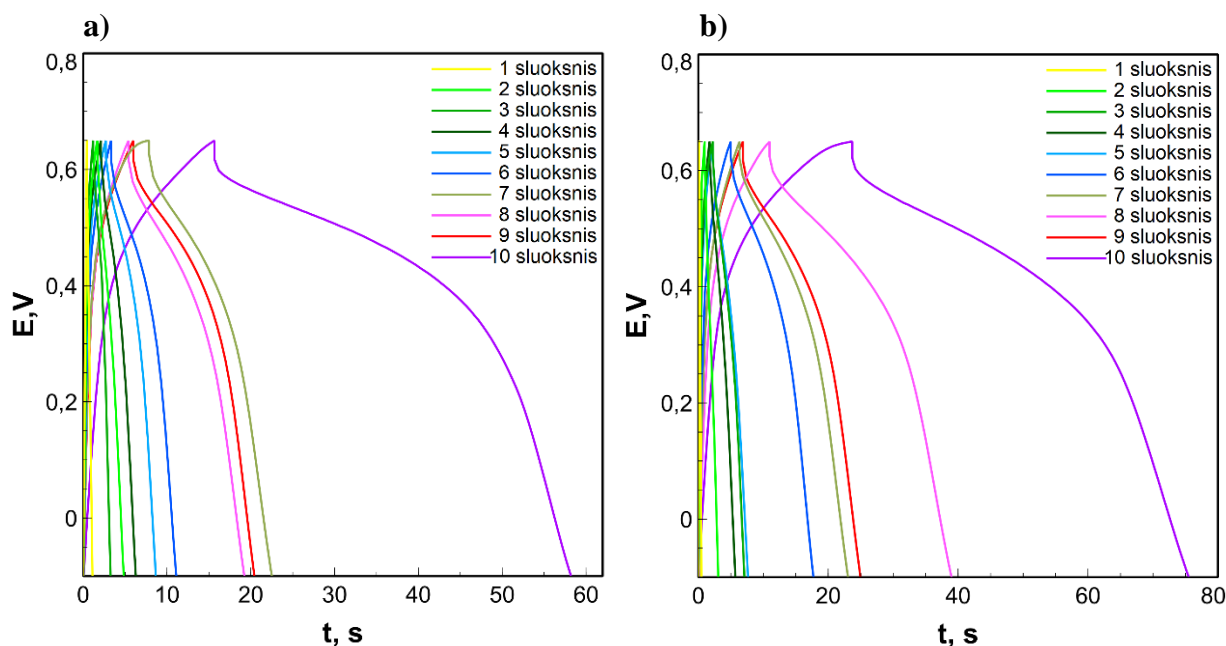
Trumpinys	Apsisukimų aps./min	skaičius,	Fotosrovė $j_{\text{foto}}, \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$	Literatūra
ZnCoO1 400 °C	1000		185	Šiame darbe
	1200		260	
ZnCoO1 500 °C	1000		130	
	1200		303	
70 °C temperatūroje nusodintos dangos taikant galvanostatinį (1 mA/cm ²) nusodinimo būdą				
ZnO	-		275	[28]
ZnCoO1	-		125	

3.3.2. Dangų, nusodintų iš mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų ant elektrai laidaus stiklo, talpinės savybės

Priešingai nei cinko oksidas, kuris nepasižymi geromis talpinėmis savybėmis, kobalto oksidui būdinga geba kaupti elektros krūvį, t. y. jis veikia kaip pseudokondensatorius. Pseudokondensatoriuose vyksta elektrinio krūvio pernaša, kuri vadinama Faradėjaus procesu. Geba kaupti elektros krūvį atsiranda vykstant elektroabsorbicijai aktyvios medžiagos paviršiuje, kurios metu vyksta oksidacijos reakcijos [46, 47]. Taigi, tokio tipo kondensatorių talpa ypač priklauso nuo aktyvios medžiagos paviršiaus ploto, masės bei porų dydžio. Geriausios pseudokondensatoriaus elektrinės charakteristikos pasiekiamos tuomet, kai tarp elektrodo ir elektrolito migruojančių jonų ir elektronų skaičius yra vienodas.

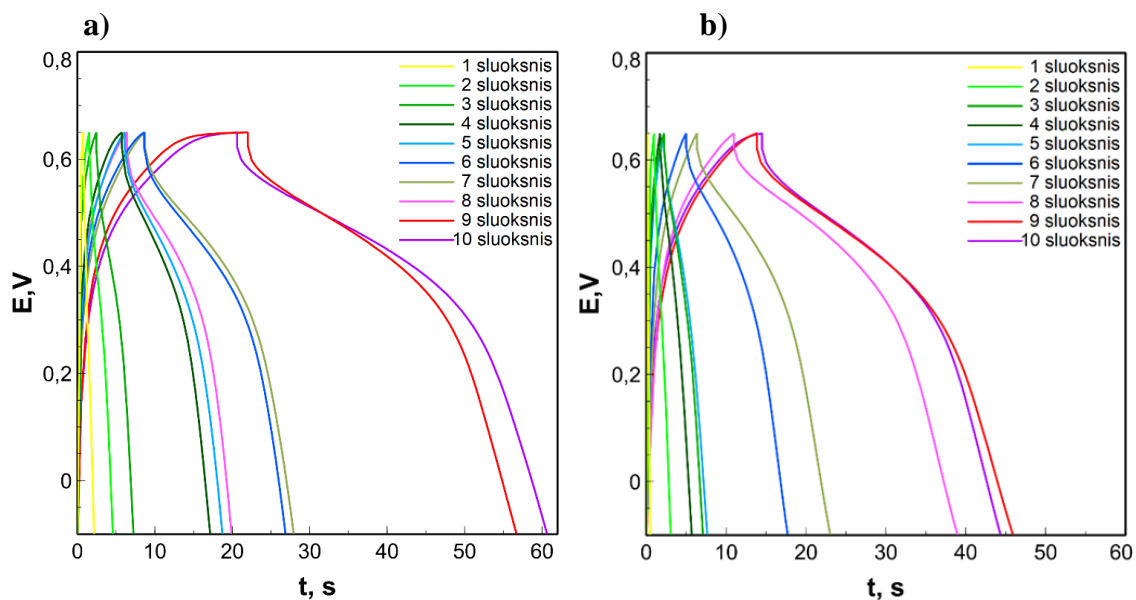
Mišrių Zn-Co oksidinių dangų, nusodintų ant elektrai laidaus stiklo, talpinės savybės įvertintos galvanostatinio įkrovimo/iškrovimo metodu 0,1 mol/l NaOH elektrolite, potencialų intervale nuo -0,15 V iki +0,65 V, esant srovės tankiui $5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$. Dangos nusodintos, kaip ir anksčiau, naudojant besisukančio padėklo metodą (žr. skyrelyje 2.3. Dangų sintezė), keičiant padėklo apsisukimų skaičių nuo 1000 iki 12000 aps./min bei dangos buvo sodinamos sluoksniais nuo 1 iki 10.

3.19 paveiksle pateiktos 400 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO1 pirmtako dangų įkrovimo/iškrovimo kreivės, kai apsisukimų skaičius per minutę 1000 ir 1200. Iš jų matyti, kad ilgiausiu iškrovimo laiku pasižymi dangos, kurios yra sudarytos iš dešimties sluoksnių nepriklausomai nuo apsisukimų skaičiaus. Matyti, kad keičiantis padėklo apsisukimų skaičiui nuo 1000 iki 1200 aps./min, gautųjų ZnCoO1 dangų išsikrovimo laikas ilgėja nuo 57 s iki 75 s, t. y. padidėja 32 %. Remiantis įkrovimo/iškrovimo kreivių pobūdžiu, galima daryti prielaidą, jog krūvis yra kaupiamas dviem skirtingais mechanizmais, t. y. formuojasi dvigubas elektrinis sluoksnis ir vyksta elektrocheminė reakcija [48].



3.19 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo įkrovimo/iškrovimo kreivės: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min. Srovės tankis 5 A·g⁻¹

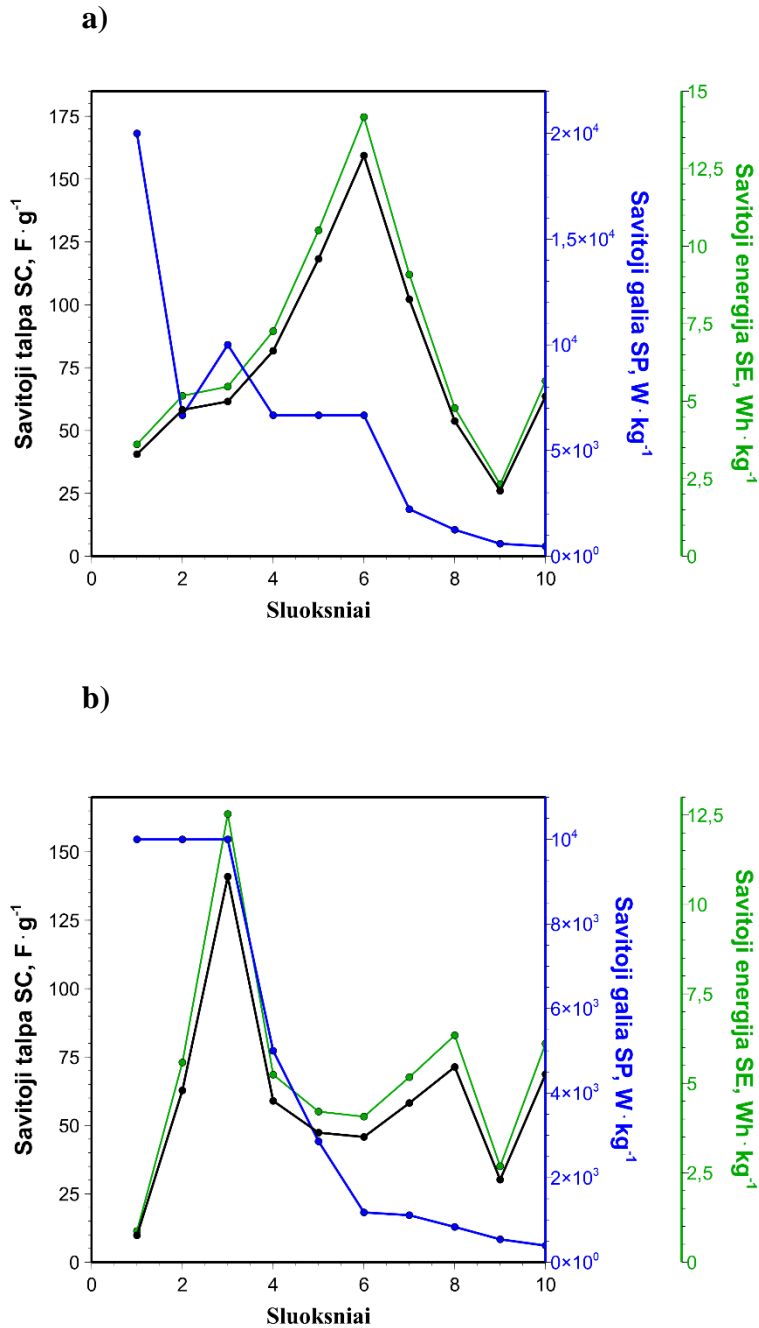
Iš 3.20 paveiksle pateiktų duomenų matyti, kad pakėlus pirmtako iškaitinimo temperatūrą iki 500 °C ir parinkus 1000 aps./min padėklo apukas iškrovimo trukmė išlieka tokia pati (~60 s) kaip ir 400 °C temperatūroje iškaitinto ZnCoO1. Tačiau padidinus apsisukimų skaičių iki 1200 aps./min iškrovimo trukmė sutrumpėja iki 46 s, t. y. sumažėja 23 %.



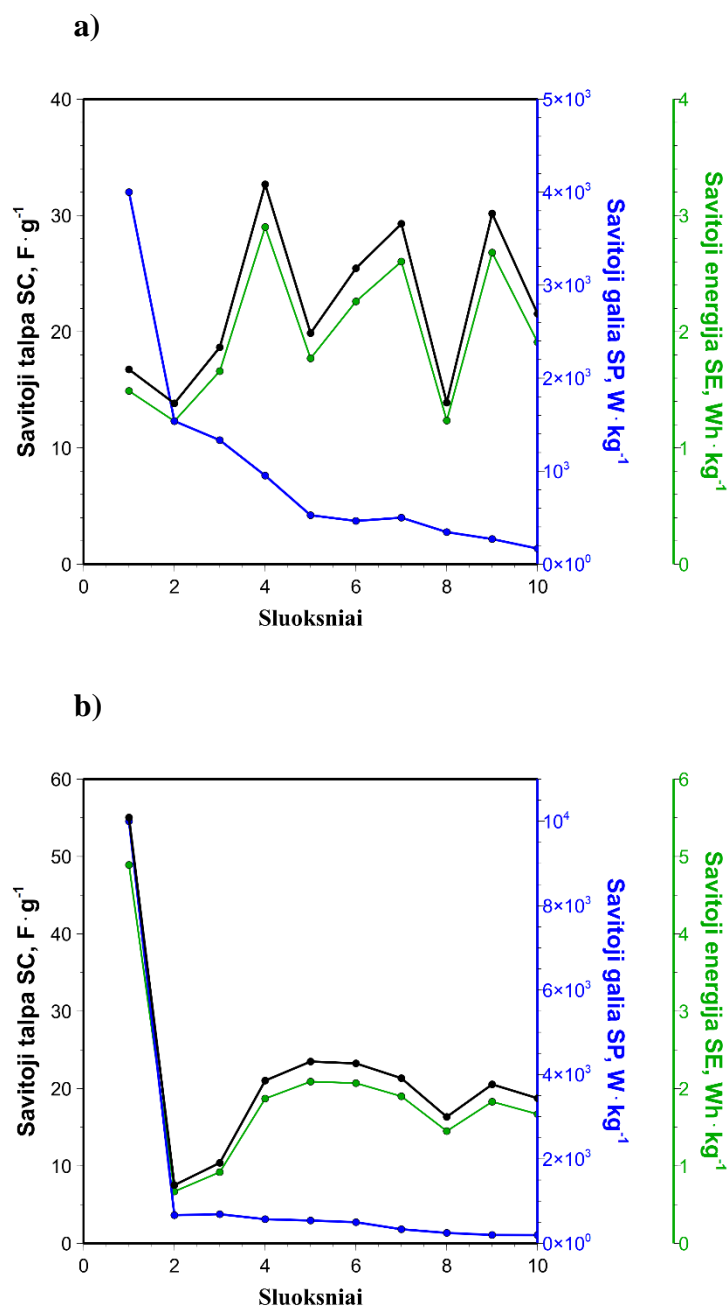
3.20 pav. Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo įkrovimo/iškrovimo kreivės: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min. Srovės tankis 5 A·g⁻¹

Pagal 2.4. skyrelyje pateiktas 2.9, 2.10 ir 2.11 formules apskaičiuotų dangų talpinių charakteristikų – savitosios talpos (*SC*), savitosios energijos (*SE*) ir savitosios galios (*SP*), priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus pateikta 3.21 ir 3.22 paveiksluose. Iš 3.21 paveikslo a ir b dalių matyti, kad pirmtako iškaitinimas 400 °C temperatūroje pagerina ZnCoO1 dangos talpines charakteristikas, t. y.

esant 1000 aps./min gaunama didžiausia savitoji talpa, šešių sluoksnių storio dangos ($\Delta m = 0,03$ mg) $SC=159$ F/g bei savitoji galia $SP=6667$ Wh/kg. Tačiau savitoji energija šiek tiek sumažėja ir pasiekia $SE=14$ W/kg vertę. Esant 1200 aps./min gaunamos mažesnės vertės, tačiau didžiausios vertės gaunamos nusodinus tris sluoksnius ($\Delta m = 0,02$ mg) – $SC = 46$ F/g, $SP = 1176$ Wh/kg, $SE = 4$ W/kg (žr 3.8 lentelė).



3.21 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo savitosios talpos, galios ir energijos priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min.



3.22 pav. Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo savitosios talpos, galios ir energijos priklausomybė nuo sluoksnių skaičiaus: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min.

Iš 3.8 lentelės duomenų matyti, kad pirmtaką iškaitinus 500 °C temperatūroje talpinės charakteristikos sumažėja 3 kartus, kai padėklo apsukos 1000 aps./min, padėklo apskukas padidinus 1200 aps./min gana smarkiai kinta visos talpinės charakteristikos ir sumažėja iki 6-7 kartų.

Remiantis 3.21, 3.22 paveikslų ir 3.8 lentelės duomenimis galima daryti išvadą, jog geresnių energetinių parametrų dangos gaunamos ZnCoO1 iškaitinus 400 °C temperatūroje. Tam turi įtakos pirmtako struktūra: RSDA analizės metu nustatyta, kad esant tokiam iškaitinimui susidaro nedidelis kiekis ZnO (viurcito), didesnis kiekis Co₃O₄ špinelio bei labai nedidelis kiekis ZnCo₂O₄ špinelio. Susidaręs didesnis Co₃O₄ špinelio kiekis padidina gautųjų dangų talpumą. BET analizės duomenys (žr. skyrelį 3.2. Mišrių Zn-Co oksidų gavimas bei jų sudėties ir struktūros analizė ir 3.8 lentelė) patvirtina šią prielaidą, nes gautas didesnis porų tūris (V=38,12 mm³/g), vidutinis porų skersmuo

(0,55 nm) bei paviršiaus plotas ($S_{\text{BET}}=58 \text{ m}^2/\text{g}$) nei iškaitinto $500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje ($V=18,32 \text{ mm}^3/\text{g}$; $0,14 \text{ nm}$; $S_{\text{BET}}=31 \text{ m}^2/\text{g}$), kur nustatyta jog yra daugiau abiejų Co_3O_4 bei ZnCo_2O_4 špinelių. Didesnis porų kiekis bei savitojo paviršiaus plotas įgalina didesnio dvigubo elektrinio sluoksnio susidarymą bei greitesnius elektronų mainus tarp elektrodo ir elektrolito. $400 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitinto ZnCoO1 elektrodo struktūra yra mezoporė, suformuota iš daugybės nanoplokštelių ir granuliu. Tuo tarpu, elektrolito molekulės dydis yra nuo $0,095 \text{ nm}$ iki $0,110 \text{ nm}$. Tad, į poras patenka joninio tirpalo (elektrolito) molekulės ir porose formuojasi didelis kiekis dvigubo sluoksnio elektrinių krūvių.

3.8 lentelė. ZnCoO1 dangų talpinių charakteristikų ir BET analizės rezultatų (iš skyriaus 3.2) palyginimas

Trumpinys	Apsisukimų skaičius, aps./min	Aktyvios medžiagos masė, Δm ; mg	Savitoji talpa, SC; F/g	Savitoji galia, SP; Wh/kg	Savitoji energija, SP; W/kg	Pirtako vidutinis porų skersmuo, nm	Pirtako endras porų tūris, mm^3/g	Pirtako Savitasis paviršiaus plotas (S_{BET}), m^2/g
ZnCoO1 400°C	1000 (6 sl.)	0,03	159	6667	14	0,55	38,12	58
	1200 (3 sl.)	0,02	46	1176	4			
ZnCoO1 500°C	1000 (4 sl.)	0,038	20	526	2	0,14	18,32	31
	1200 (5 sl.)	0,037	24	541	2			

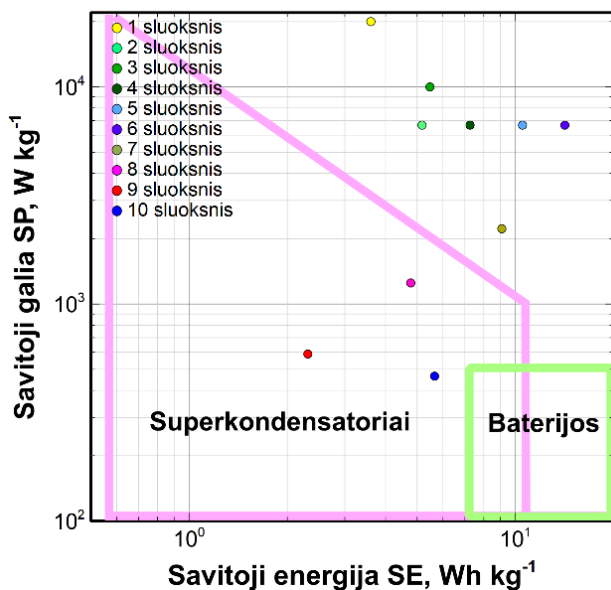
Remiantis Ragono diagramų duomenimis (žr. 3.23 ir 3.24 pav.) galima daryti išvadą, jog dangos nusodintos iš $400 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitintų pirtakų pasižymi hibridiniu elektronų kaupimu:

1. Faradėjaus krūvio kaupimo mechanizmu, kai oksidacijos reakcijų metu tarp elektrodo ir elektrolito vyksta krūvininkų mainai;
2. krūvis yra kaupiamas susidarant dvigubo sluoksnio krūvininkų zonoms.

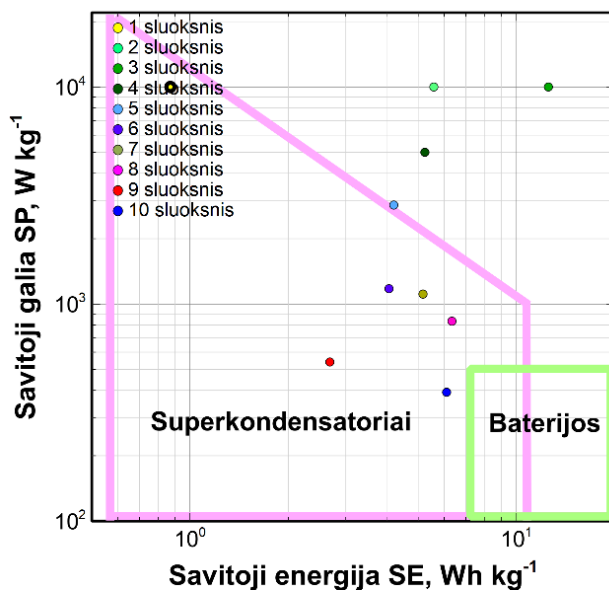
Taigi matyti, kad suformuotos dangos gali generuoti didesnę savitąją galią nei superkondensatoriai. Tačiau dangų, kurios buvo nusodintos iš $500 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iškaitintų ZnCoO1 pirtakų, savitoji galia mažėja. Yra žinoma, jog geriausios pseudokondensatoriaus elektrinės charakteristikos yra pasiekiamos tuomet, kai yra maždaug vienodas migruojančių tarp elektrodo ir elektrolito jonų ir elektronų skaičius. Taigi, valdant elektronų ir jonų mainų reakciją, vykstančią tarp elektrolito ir elektrodo galima pasiekti geras pseudokondensatoriaus darbinės charakteristikas.

Lyginant su baterijomis, superkondensatoriai pasižymi didesne galia, todėl gali suteikti galingesnį elektrinį impulsą. Superkondensatorių išvystoma energija yra mažesnė, o išsikrovimo trukmė trumpesnė lyginant su baterijomis. Pagrindinis superkondensatorių trūkumas yra mažesnė energijos kiekio atsarga lyginant su akumuliatorių baterijomis.

a)

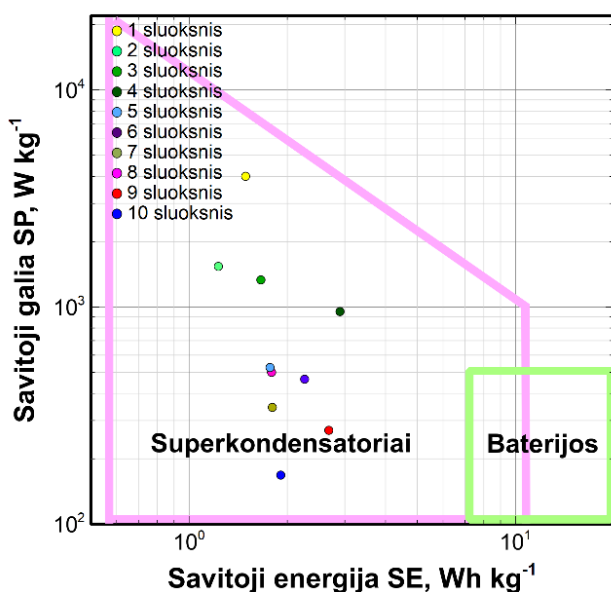


b)

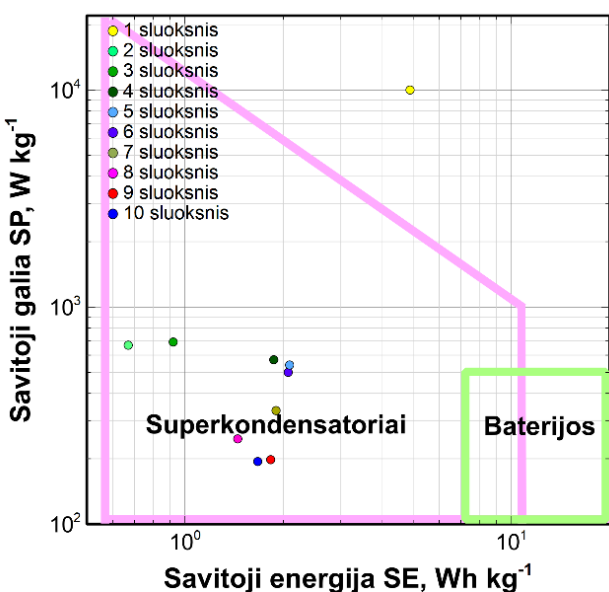


3.23 pav. Iš 400 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo savitosios energijos ir galios santykis pateiktas Ragono diagrama: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min

a)



b)



3.24 pav. Iš 500 °C temperatūroje iškaitinto pirmtako nusodintų ZnCoO1 dangų ant elektrai laidaus stiklo savitosios energijos ir galios santykis pateiktas Ragono diagrama: a) 1000 aps./min; b) 1200 aps./min.

Apibendrinant gautuosius rezultatus nustatyta, kad fotoelektrochemiškai aktyvesnės yra 500 °C temperatūroje iškaitintos ZnCoO1 dangos, kai susidaro nedidelis kiekis ZnO ir vyrauja špinelio tipo ZnCo₂O₄ ir Co₃O₄. Geresnėmis talpinėmis charakteristikomis pasižymi ZnCoO1 dangos, kurių pirmtakas iškaitintas 400°C temperatūroje ir sudėtyje yra didesnis kiekis Co₃O₄ špinelio bei mažiau ZnO ir ZnCo₂O₄.

Suformuotos dangos yra elektrochemiškai aktyvios ir gali būti naudojamos fotoelektrocheminėse celėse ir hibridiniuose superkondensatoriuose.

Išvados

1. Mišrūs Zn-Co oksidų pirmtakai sintetinti nusodinimo iš tirpalų metodu. Mišrūs Zn-Co oksidai gauti termiškai skaidant pirmtakus 400 °C ir 500 °C temperatūrose. Nustatyta, kad 400 °C temperatūroje iškaitinti oksidų mišiniai sudaryti iš ZnO (viurcito), Co₃O₄ ir labai mažo kiekio ZnCo₂O₄ špinelių, o 500 °C temperatūroje – mažo kiekio ZnO (viurcito) ir didesnių kiekių Co₃O₄ bei ZnCo₂O₄ špinelių. Sintezės metu gautos mezoporės struktūros, cilindro arba plyšio formos poromis. 500 °C temperatūrose iškaitintiems oksidams būdingas mažesnis porų tūris, vidutinis porų skersmuo ir savitasis paviršiaus plotas.
2. Besisukančio padėklo nusodinimo metodu suformuotos mišraus Zn-Co oksido (Zn ir Co molinis santykis 1:1), iškaitinto 400 °C ir 500 °C temperatūroje, dangos. Nusodinimo metu padėklo apskos buvo keičiamos nuo 1000 iki 1200 aps./min ir suformuotos 1–10 sluoksnių dangos.
3. Iš mišraus Zn-Co oksido (Zn ir Co molinis santykis 1:1) gautos fotoelektrochemiškai aktyvios dangos. 500 °C temperatūroje iškaitinto mišraus Zn-Co oksido (Zn ir Co molinis santykis 1:1) dangos buvo aktyvesnės lyginant su 400 °C temperatūroje iškaitinto oksidų mišinio dangomis. Didelis fotoelektrocheminis aktyvumas grindžiamas oksidų mišinyje esančiu nedideliu kiekiu ZnO (viurcito) ir vyraujančių špinelio tipo ZnCo₂O₄ ir Co₃O₄ buvimu. Geresnės talpinės charakteristikos būdingos 400 °C temperatūroje iškaitinto mišraus Zn-Co oksido (Zn ir Co molinis santykis 1:1) dangoms, kurių sudėtyje yra didesnis kiekis Co₃O₄ špinelio bei mažiau ZnO (viurcito) ir ZnCo₂O₄ špinelio.

Gairės tolimesniems tyrimams. Norint naudoti suformuotas dangas fotoelektrocheminėse celėse ir hibridiniuose superkondensatoriuose labai svarbu sintezės metu gebėti tikslingai valdyti katalizatoriaus sluoksnio storį, struktūrą, padengimo laipsnį ir gerai suprasti jų įtaką fotoelektrodo stabilumui bei aktyvumui. Atsižvelgiant į tai, šio darbo tąsa galėtų būti tolimesni tyrimai formuojant dangas iš įvairių šiame darbe pagamintų skirtingų santykių mišrių Zn-Co oksidų pirmtakų ir tiriant fotoelektrochemines bei talpines savybes. Taip pat būtų tikslinga taikyti antrąjį nusodinimo metodą – elektroforezę. Tuomet atlikus abiejų nusodinimo metodu gautų dangų rezultatų palyginimą, atrinkti fotoelektrochemiškai aktyviausias bei geriausių talpinių charakteristikų dangas.

Literatūros sąrašas

1. Chemijos enciklopedija. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos centras, 2015. ISBN 9785420017531.
2. *Connecting Global Buyers With Indian Suppliers* [interaktyvus]. 2009–2010 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <http://www.esuppliersindia.com/s-s-plastics-chemicals/zinc-oxide-powder-pr4999022-sFP-swf.html>
3. *RRUFF Project* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <http://rruff.info/Zincite/R060027>
4. *Crystals and Jewelry.com* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://meanings.crystalsandjewelry.com/zincite/>
5. LEE, Kian Mun, et al. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water research*. 2016, 88, 428-448 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.045>
6. TAN, Rui-qin, et al. Pyroelectric properties of ZnO-based nanostructured polycrystalline ceramics. *International Symposium on Photoelectronic Detection and Imaging 2009: Material and Device Technology for Sensors. International Society for Optics and Photonics*. 2009, 7381. [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1117/12.836518>
7. JAGADISH, Chennupati; Stephen J. PEARTON. *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier, 2011. ISBN 139780080447223
8. KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, Agnieszka; Teofil JESIONOWSKI. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Materials*, 2014, 7.4, 2833-2881 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
9. WANG, Xi, et al. Cobalt (II, III) oxide hollow structures: fabrication, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22.44, 23310-23326 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C2JM33940D
10. *Alibaba.com* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: http://www.dynano.cn/productgrouplist-801462065/nano_Cobalt_Oxide_powder.html
11. CHEN, Jis, Xifan WU, Annabella SELLONI. Electronic structure and bonding properties of cobalt oxide in the spinel structure. *Physical Review B*, 2011, 83.24, 245204 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245204>
12. SHARMA, Yogesh, et al. Nanophase ZnCo₂O₄ as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17.15: 2855-2861 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adfm.200600997>
13. PERRY, Nicola H., et al. Co₃O₄–Co₂ZnO₄ spinels: The case for a solid solution. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, 190, 143-149 245204 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2012.02.022>
14. LOBO, Laurel Simon, A. Ruban KUMAR. Structural and electrical properties of ZnCo₂O₄ spinel synthesized by sol-gel combustion method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2019, 505, 301-309 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.11.004>
15. VIJAYANAND, Subramanian, et al. Nanostructured spinel ZnCo₂O₄ for the detection of LPG. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 152.1, 121-129 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.09.001>
16. KOKANE, Sanjay B., et al. Architecture of 3D ZnCo₂O₄ marigold flowers: Influence of annealing on cold emission and photocatalytic behavior. *Materials Chemistry and Physics*, 2017,

- 194, 55-64 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.03.007>
17. QIU, Yongcai, et al. A novel nanostructured spinel ZnCo₂O₄ electrode material: morphology conserved transformation from a hexagonal shaped nanodisk precursor and application in lithium ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20.21, 4439-4444 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C0JM00101E
 18. MORÁN-LÁZARO, Juan Pablo, et al. Synthesis Characterization of Nanostructured ZnCo₂O₄ with High Sensitivity to CO Gas. *Nanostructured Materials: Fabrication to Applications*, 2017, 153 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.5772/68043>
 19. WU, Hao, et al. A flexible spiral-type supercapacitor based on ZnCo₂O₄ nanorod electrodes. *Nanoscale*, 2015, 7.5, 1921-1926 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C4NR06336H
 20. FU, Wenbin, et al. Facile hydrothermal synthesis of flowerlike ZnCo₂O₄ microspheres as binder-free electrodes for supercapacitors. *Materials Letters*, 2015, 149: 1-4 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.02.092>
 21. HUANG, Liang, et al. Controllable interior structure of ZnCo₂O₄ microspheres for high-performance lithium-ion batteries. *Nano Energy*, 2015, 11, 64-70 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.09.027>
 22. MARIAPPAN, C. R., R. KUMAR, G. PRAKASH. Functional properties of ZnCo₂O₄ nanoparticles obtained by thermal decomposition of a solution of binary metal nitrates. *RSC Advances*, 2015, 5.34, 26843-26849 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: DOI: 10.1039/C5RA01937K
 23. WEI, Xiuhua, Donghua CHEN, Wanjun TANG. Preparation and characterization of the spinel oxide ZnCo₂O₄ obtained by sol-gel method. *Materials chemistry and physics*, 2007, 103.1, 54-58 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.01.006>
 24. WEN, X. L., et al. Structural and magnetic characterization of ZnCo₂O₄ thin film prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, 2015, 357, 1212-1216 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.152>
 25. NIU, Xinshu, Weiping DU, Weimin DU. Preparation and gas sensing properties of ZnM₂O₄ (M= Fe, Co, Cr). *Sensors and actuators B: chemical*, 2004, 99.2-3, 405-409 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2003.12.007>
 26. WANG, Yan, et al. Surfactant-mediated synthesis of ZnCo₂O₄ powders as a high-performance anode material for li-ion batteries. *Ionics*, 2015, 21.3, 623-628 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-014-1221-1>
 27. KIM, Tae Woo, et al. Electrochemical synthesis of spinel type ZnCo₂O₄ electrodes for use as oxygen evolution reaction catalysts. *The journal of physical chemistry letters*, 2014, 5.13, 2370-2374 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/jz501077u>
 28. ŠULČIŪTĖ, Agnė. ZnO ir Zn-Co oksidinių dangų sintezė, struktūra ir elektrocheminės savybės. *PhD Thesis*. Kaunas University of Technology. [žiūrėta 2019-05-29] Prieiga per: <https://epubl.ktu.edu/object/elaba:15230749/>
 29. KARTHIKEYAN, K., D. KALPANA, N. G. RENGANATHAN. Synthesis and characterization of ZnCo₂O₄ nanomaterial for symmetric supercapacitor applications. *Ionics*, 2009, 15.1, 107-110 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-008-0227-y>
 30. SABIHUDDIN, Siraj, Aristides KIPRAKIS, Markus MUELLER. A numerical and graphical review of energy storage technologies. *Energies*, 2015, 8.1, 172-216 [žiūrėta 2019-05-29]. Prieiga per: <https://doi.org/10.3390/en8010172>

31. *Wikipedia the Free Encyclopedia* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://en.wikipedia.org/wiki/Supercapacitor>
32. *Wikipedia the Free Encyclopedia* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: https://en.wikipedia.org/wiki/Electric_battery
33. *Science ABC* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://www.scienceabc.com/innovation/galvanic-cell-work.html>
34. VASILIAUSKAS, Darius. Alternatyvių energijos šaltinių panaudojimo traukos riedmenims galimybių analizė. *18-osios jaunųjų mokslininkų konferencijos „Mokslas – Lietuvos ateitis“ teminės konferencijos „Transporto inžinerija ir vadyba“, vykusios 2015 m. gegužės 6 d. Vilniuje, straipsnių rinkinys*, 2015. ISBN 978-609-457-853-3
35. *Wikipedia the Free Encyclopedia* [interaktyvus]. 2018 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: https://en.wikipedia.org/wiki/Solid_state_ionics
36. *Western Washington University* [interaktyvus] [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: https://cse.wwu.edu/files/AMSEC/Instrumentation/SPIN150%20manual%201_58.pdf
37. LOWELL, Seymour, et al. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*. Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 9789048166336
38. TANG, Xianglu, et al. The effect of the variation in material composition on the heterogeneous pore structure of high-maturity shale of the Silurian Longmaxi formation in the southeastern Sichuan Basin, China. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 23, 464-473 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.02.031>
39. YUKI, Takuya, et al. Fabrication of layered hydroxide zinc nitrate films and their conversion to ZnO nanosheet assemblies for use in dye-sensitized solar cells. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2015, 3.1, 144-150 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.12.006>
40. AHMADI, Seyed Javad, et al. Optimization study on formation and decomposition of zinc hydroxynitrates to pure zinc oxide nanoparticles in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52.4, 1448-1454 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1021/ie3026218>
41. RAMESH, Thimmasandra Narayan. Polytropic transformations during the thermal decomposition of cobalt hydroxide and cobalt hydroxynitrate. *Journal of Solid State Chemistry*, 2010, 183.6, 1433-1436 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.04.030>
42. AVRAMOV, L. K. Derivatographic study of CoOOH decomposition. *Thermochimica Acta*, 1977, 19.2, 147-152 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(77\)85103-4](https://doi.org/10.1016/0040-6031(77)85103-4)
43. SARKAR, Ayan; Keshab KARMAKAR, Gobinda Gopal KHAN. Designing Co-Pi Modified One-Dimensional n-p TiO₂/ZnCo₂O₄ Nanoheterostructure Photoanode with Reduced Electron-Hole Pair Recombination and Excellent Photoconversion Efficiency (> 3%). *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121.46, 25705-25717 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08213>
44. TURCHI, Craig S., David F OLLIS. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *Journal of catalysis*, 1990, 122.1, 178-192 [žiūrėta 2019-05-29]. Priega per: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90269-P](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90269-P)
45. MORKOÇ, Hadis, Ümit ÖZGÜR. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2009: p. 246-250, 279-284, 295-303. ISBN 9783527408139

46. PANDOLFO, A. G., A. F. HOLLENKAMP. Carbon properties and their role in supercapacitors. *Journal of Power Sources* 157 (2006) 11-27 [žiūrēta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
47. KOTZ, R., M. Carlen. Principles and applications of electrochemical capacitors. *Electrochimica Acta* 45 (2000) 2483-2498 [žiūrēta 2019-05-29]. Priega per: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00354-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00354-6)
48. HU, Chi-Chang, Chao-Ming HUANG, Kuo-Hsin CHANG. Anodic deposition of porous vanadium oxide network with high power characteristics for pseudocapacitors. *Journal of Power Sources*, 2008, 185.2, 1594-1597 [žiūrēta 2019-05-29]. Priega per: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.017>

Padėka

Noriu nuoširdžiai padėkoti baigiamojo projekto vadovei lekt. dr. Agnei Šulčiūtei už suteiktas žinias, visokeriopą pagalbą bei kantrybę atliekant tyrimus ir ruošiant baigiamąjį projektą. Taip pat dėkoju prof. dr. Eugenijui Valatkai už nuolatinės konsultacijas tyrimų metu. Ačiū tariau visiems patarimais, konsultacijomis ir įvairia pagalba prisidėjusiems prie šio baigiamojo projekto: prof. dr. Algirdui Šulčiui, dr. Ievai Barauskienei, doc. dr. Anatolijui Eisinui, lekt. dr. Andriui Jaskūnui, lekt. dr. Simonai Ostachavičiūtei.

Dėkoju savo vyrui, tėvams, broliui, seseriai, visiems artimiesiems ir draugams už visokeriopą paramą, palaikymą ir tikėjimą manimi.