

SANJA J. BUGARINOVIĆ
VESNA J. GREKULOVIĆ
MIRJANA M.
RAJČIĆ-VUJASINOVIĆ
ZORAN M. STEVIĆ
ZVONIMIR D. STANKOVIĆ

Univerzitet u Beogradu, Tehnički
fakultet u Boru, Bor

NAUČNI RAD

UDK 546.561:543.552.:544.653.1

DOI: 10.2298/HEMIND0903201B

ELEKTROHEMIJSKO DOBIJANJE I KARAKTERIZACIJA BAKAR(I) OKSIDA*

Kupro-oksidi su oksidni poluprovodnici koji se primenjuju kao anodni materijal u obliku tankog filma u litijumskim baterijama i solarnim ćelijama. Sinteza tankih filmova kupro-oksida izvedena je potenciostatski na katodi upotrebom bakar-laktata kao organskog elektrolita, a uslovi su podešavani tako da se potencijali na kojima nastaju Cu_2O i CuO što više razlikuju. Sinteza je izvedena na različitim podlogama (čeliku, platini i bakru), pri čemu su najveće gustine struje dobijene na bakru, a najmanje na platini. Karakterizacija dobijene prevlake je izvedena metodom ciklične voltametrije. Primena kupro-oksida u obliku praha kao komponente u antikorozijskim bojama i preparatima za zaštitu bilja ostaje i dalje aktuelna. U tom slučaju proces sinteze se izvodi galvanostatski na anodi. U radu su prikazani rezultati ispitivanja uticaja sastava kupatila, temperature, pH vrednosti i gustine struje na karakteristike elektrohemijски sintetizovanog praha kupro-oksida. Dimenzije čestica praha se smanjuju sa porastom gustine struje, a njegova boja postaje sve svetlija.

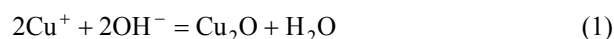
Sve naglašeniji zahtevi da energetske izvori budu što čistiji i ekonomičniji doveli su do intenziviranja istraživanja vezanih za alternativne izvore energije kao što su punjive litijumske baterije i solarne ćelije, posebno one u kojima se sunčeva energija transformiše u električnu ili hemijsku. Oksidi bakra, CuO i Cu_2O , predstavljaju p-tip poluprovodnika [1]. Kao rezultat odličnih osobina, posebno je aktuelna primena oksida bakra u solarnim ćelijama [2–8] i fotogalvanskim materijalima, za elektrohromna oblaganja, u katalitičkim aplikacijama [9]. Elektrohemijaska depozicija predstavlja atraktivnu metodu sinteze tankih filmova [10–12]. Tanki film bakar (I) oksida se može dobiti redukcijom bakar (II) laktata iz alkalnih rastvora [13]. Osim u obliku tankog filma koji se može elektrohemijски formirati na različitim podlogama (čelik, TiO_2), kupro-oksidi se mogu dobiti i u obliku čestica nanometarskih dimenzija sa svim prednostima koje nudi nanotehnologija [14].

S druge strane, primena kupro-oksida kao komponente u antikorozijskim bojama i preparatima za zaštitu bilja ostaje i dalje aktuelna. S obzirom na to da se sinteza ovog jedinjenja bitno razlikuje kada se radi o klasičnom prahu (on se tada formira u elektrolitu u pri-anodnoj oblasti, a aktivna supstanca – joni Cu^+ , nastaju anodnim rastvaranjem bakarne elektrode) i kada se radi o tankim filmovima (oni se formiraju na katodi redukcijom dvovalentnih jona bakra iz rastvora koji sadrže soli dvovalentnog bakra i organskih kiselina) opisana su i upoređena ova dva procesa.

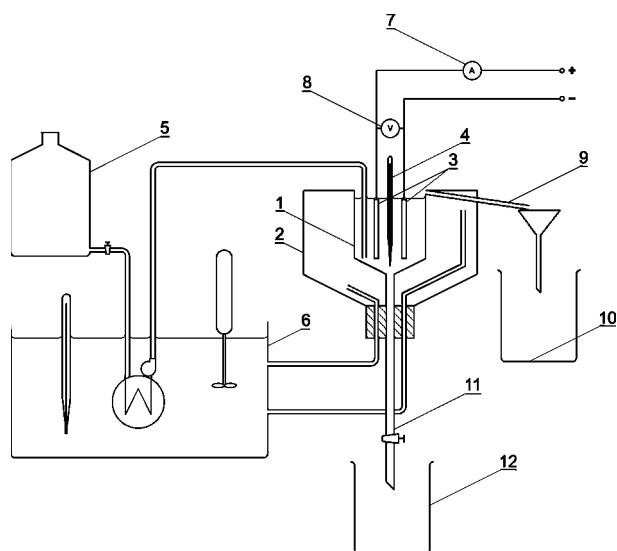
EKSPERIMENTALNI DEO

Pri anodnoj sintezi, bakar (I) oksid, Cu_2O , dobija se u obliku praha elektrolizom čistog bakra u rastvoru NaCl . Proces se izvodi u ćelijama različitih konstruk-

cija, a uz primenu bakarnih elektroda. Bakar se na anodi oksidiše i prelazi u rastvor u obliku Cu^+ . Na katodi se izdvaja vodonik, a u masi rastvora hemijskom reakcijom nastaje bakar (I) oksid. Reakcija nastajanja Cu_2O može se predstaviti jednačinom:



Šematski prikaz laboratorijske aparature za elektrolitičko dobijanje praha Cu_2O dat je na slici 1.



Slika 1. Šematski prikaz laboratorijske aparature za elektrolitičko dobijanje Cu_2O (1 – ćelija za elektrolizu; 2 – posuda za grejanje ćelije; 3 – elektrode; 4 – termometar; 5 – rezervoar za elektrolit; 6 – termostat; 7 – ampermetar; 8 – voltmetar; 9 – prelivnik; 10 – posuda za preliv; 11 – ispust Cu_2O ; 12 – posuda za Cu_2O).

Figure 1. Schematic view of the laboratory device for electrochemical synthesis of Cu_2O (1 – electrochemical cell; 2 – vessel for the cell heating; 3 – electrodes; 4 – thermometer; 5 – reservoir for electrolyte; 6 – thermostat; 7 – ampermeter; 8 – voltmeter; 9 – overflow; 10 – overflow vessel; 11 – Cu_2O flowlet; 12 – vessel for Cu_2O).

Elektrolit iz napojne posude slobodnim padom prolazi kroz termostat gde se zagreva do potrebne tempera-

*Rad saopšten na skupu „Sedmi seminar mladih istraživača“, Beograd, 22–24. decembar 2008.

Autor za prepisku: S. Bugarinović, Tehnički fakultet u Boru, Vojske Jugoslavije 12, 19210 Bor.

E-pošta: sanjab@ptt.rs

Rad primljen: 22. decembar 2008.

Rad prihvaćen: 29. januar 2009.

ture, a odatle se uvodi u ćeliju za elektrolizu. Ćelija je takođe termostatirana. U toku rada kontrolisani su i održavani na zadatim vrednostima: temperatura elektrolita, pH, jačina struje i brzina cirkulacije. U svim eksperimentima katoda je postavljena u dijafragmu u cilju sprečavanja da produkti sa katode utiču na kvalitet dobijenog Cu_2O . Po isteku vremena trajanja eksperimenta proces se zaustavlja i Cu_2O ispumpava iz ćelije u posebnu posudu zajedno sa elektrolitom. Sistem elektroda su sačinjavale jedna anoda i jedna katoda, obe od katodnog bakra čistoće 99,99%. Kao elektrolit korišćen je vodeni rastvor NaCl koncentracija 1, 2, 3 i 4 mol/dm³ pri održavanju pH 10 uz pomoć NaOH. Brzina cirkulacije elektrolita je održavana na 10 ml/min. Kao površinski aktivna supstanca korišćen je želatin. Koncentracija želatina koja je u preliminarnim istraživanjima davala najbolje rezultate je 0,025 g/l, te su sva ispitivanja izvršena sa ovom koncentracijom. Radna temperatura elektrolita bila je: 70, 80 i 90 °C, a u radu su prikazani rezultati dobijeni na 80 °C. U svim ogledima praćena je promena boje dobijenog Cu_2O . Za sve uzorke dobijene u laboratoriji kao i za NORDOX-ov Cu_2O koji je uzet kao etalon za poređenje, izvršena su merenja brzine taloženja čestica odnosno procenta transparentnosti suspenzije praša u vremenu od 0,5 h. Ova ispitivanja su izvršena na kolorimetru uz korišćenje crvenog filtera. Količina uzorka je 0,1 g Cu_2O u 5 ml vode. Kvalitet dobijenog Cu_2O ispitan je metodom rentgensko-difrakcione analize.

Eksperimentalno dobijanje tankog filma bakar (I) oksida katodnom redukcijom [15–17] izvedeno je na čeličnoj, platinskoj i bakarnoj elektrodi iz rastvora bakar (II) laktata. Elektrolit je sadržao 0,4 mol/dm³ bakar sulfata i 3 mol/dm³ mlečne kiseline, a odgovarajuća pH vrednost rastvora u opsegu od 7–10 podešena je pomoću NaOH. Elektrohemijaska ispitivanja su izvedena na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku. Vrednosti potencijala na kojima je izvedena elektrodepozicija Cu_2O iznosile su: -0,4, -0,5, -0,6 i -0,8 V, sve u odnosu na ZKE.

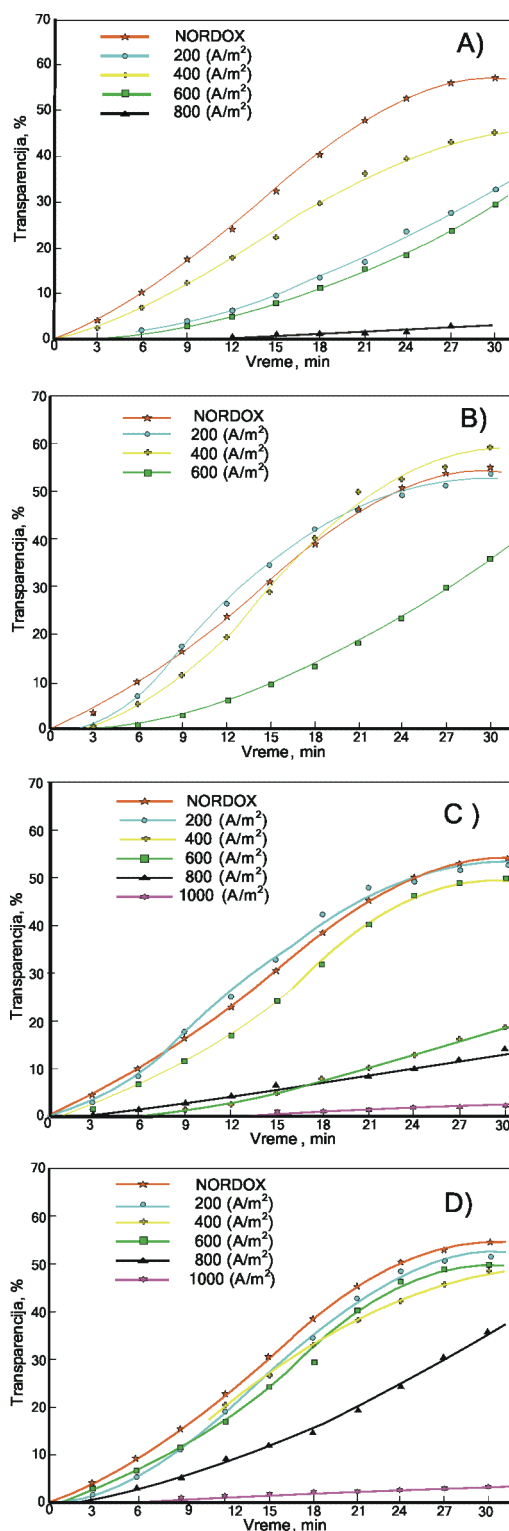
Sistem za sintezu i karakterizaciju sastojao se od hardvera – PC, AD-DA convertora NI-621 (National Instruments) i analognog interfejsa (Tehnički fakultet, Bor) i softvera za merenja (LabVIEW platforma i aplikacioni softver, razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) [18]. Elektrohemijaska karakterizacija je izvedena pomoću standardnog troelektrodnog sistema. Korišćeni troelektrodni sistem činile su: bakarna (čelična, platinska) elektroda kao radna elektroda, zasićena kalomelova elektroda kao referentna elektroda i platinska kontra elektroda.

PRIKAZ REZULTATA I DISKUSIJA

Anodna sinteza

Na slici 2 prikazana je zavisnost transparentnosti suspenzije čestica Cu_2O dobijenih pri temperaturi elektrolita od 80 °C i pri različitim koncentracijama NaCl i različitim gustinama struje, od vremena. Rezultati dobijeni sa česticama sintetizovanim na 70 i 90 °C nisu gra-

fički prikazani, već su samo komentarisani zaključci izvedeni iz ovih eksperimenata.



Slika 2. Zavisnost transparentnosti suspenzije čestica Cu_2O od vremena (temperatura elektrolita 80 °C, koncentracija elektrolita: (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4 mol/dm³).

Figure 2. Dependence of transparency of Cu_2O water suspension on time (temperature 80 °C, concentration of electrolyte: (A) 1; (B) 2; (C) 3; (D) 4 mol/dm³).

Utjecaj temperature na kvalitet i dimenzije čestica Cu_2O

Iz dobijenih rezultata utvrđeno je da promena temperature utiče na promenu boje Cu_2O . Pri $t = 70^\circ\text{C}$ dobija se Cu_2O narandžaste ili svetlocrvene boje; pri $t = 80^\circ\text{C}$ karmin crvene i crvene (osim pri niskim koncentracijama NaCl kada su istovremeno i gustine struje visoke), a pri $t = 90^\circ\text{C}$ karmin crvene i crvene boje (izuzevak je prah dobijen u jednomolarnom NaCl). Ovo je posledica uticaja temperature elektrolita na promenu dimenzija čestica Cu_2O . Najkrupnije čestice Cu_2O dobijene su pri $t = 80^\circ\text{C}$ što je prikazano na slici 2 (A, B, C i D). Kod $t = 80^\circ\text{C}$ uporednu krivu procenta transparentije NORDOX-vog Cu_2O dostižu uzorci dobijeni sa: a) $c_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mol/dm}^3$ i $j_k = 200$ i 400 A/m^2 , b) $c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol/dm}^3$ i $j_k = 200$ i 400 A/m^2 i c) $c_{\text{NaCl}} = 4 \text{ mol/dm}^3$ i $j_k = 200, 400$ i 600 A/m^2 .

Utjecaj koncentracije NaCl na kvalitet i dimenzije čestica Cu_2O

Istraživanja su pokazala da pri konstantnoj temperaturi i gustini struje, promena koncentracije NaCl dovodi do promene boje dobijenog Cu_2O . Pri $c_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ boja je uvek narandžasta, pri $c_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mol/dm}^3$ boja je svetlo crvena, pri $c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol/dm}^3$ boja je karmin crvena i delom crvena, a pri $c_{\text{NaCl}} = 4 \text{ mol/dm}^3$ boja je takođe karmin crvena i crvena. Promena transparentije suspenzije čestica Cu_2O ukazuje na sledeći uticaj koncentracije NaCl : za $c_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mol/dm}^3$ dimenzije čestica dobijenog Cu_2O pri datim uslovima su manje od dimenzija čestica NORDOX-vog Cu_2O ; za $c_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mol/dm}^3$ dimenzije čestica se približavaju dimenzijama čestica referentnog uzorka Cu_2O ; za $c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol/dm}^3$ dimenzije čestica su približno iste sa njima, a za $c_{\text{NaCl}} = 4 \text{ mol/dm}^3$ dimenzije čestica su veće od dimenzija čestica referentnog uzorka.

Utjecaj gustine struje na kvalitet i dimenzije čestica Cu_2O

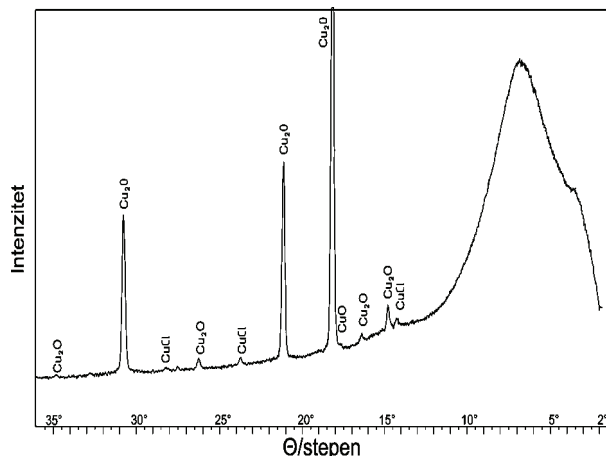
Promena gustine struje pri $t = \text{const.}$ i $c_{\text{NaCl}} = \text{const.}$ u intervalu od $200\text{--}1000 \text{ A/m}^2$ utiče na promenu boje Cu_2O . Pri $j_k = 200$ i 400 A/m^2 dobijeni Cu_2O ima karmin crvenu boju, od $400\text{--}800 \text{ A/m}^2$ crvenu, a kod 1000 A/m^2 skoro uvek se javlja narandžasta boja. Gustina struje utiče na promenu dimenzija čestica Cu_2O , s obzirom na to da boja Cu_2O zavisi od dimenzija. Sa porastom gustine struje smanjuju se dimenzije čestica Cu_2O . Iz dobijenih dijagrama transparentije proizilazi da pri $j_k = 200 \text{ A/m}^2$ veličina čestica odgovara veličini čestica referentnog uzorka Cu_2O , dok se pri gustinama struje od $400\text{--}1000 \text{ A/m}^2$ dobija Cu_2O čije su čestice manjih dimenzija.

Rentgensko-difrakciona analiza (Siemens, Cu antikatoda) dobijenih uzoraka pokazala je da se pored Cu_2O javljaju i CuCl (nantokit) i u veoma malim količinama CuO (tenorit) kao i elementarni bakar. Nantokit se javlja zbog nepotpunog ispiranja Cu_2O (iako je zadovoljava-

jući kvalitet Cu_2O) od hlorida. Elementarni bakar se javlja u obliku mikronskih otpadaka elektroda, dok se tenorit javlja kao posledica nesavršenosti zaštite od dodatne oksidacije na vazduhu.

Kvalitet dobijenog Cu_2O u svim slučajevima je bio približno 99%, a ostatak od 1% čine pomenute primese.

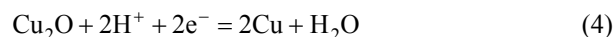
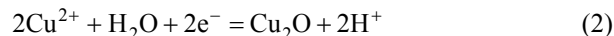
Navedeni zaključci ilustrovani su rentgenogramom prikazanim na slici 3 koji je dobijen analizom Cu_2O uzorka sintetizovanog pri gustini struje od 400 A/m^2 , koncentraciji NaCl od 3 mol/dm^3 i temperaturi od 80°C .



Slika 3. Rentgenogram dobijenog uzorka Cu_2O pri $t = 80^\circ\text{C}$, $c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol/dm}^3$ i $j_k = 400 \text{ A/m}^2$.
Figure 3. X-ray diffraction pattern of Cu_2O at $t = 80^\circ\text{C}$, $c_{\text{NaCl}} = 3 \text{ mol/dm}^3$ and $j_k = 400 \text{ A/m}^2$.

Katodna sinteza

Reakcije koje se mogu odigrati za vreme katodne redukcije alkalnog rastvora bakar (II) laktata mogu se predstaviti sledećim jednačinama:

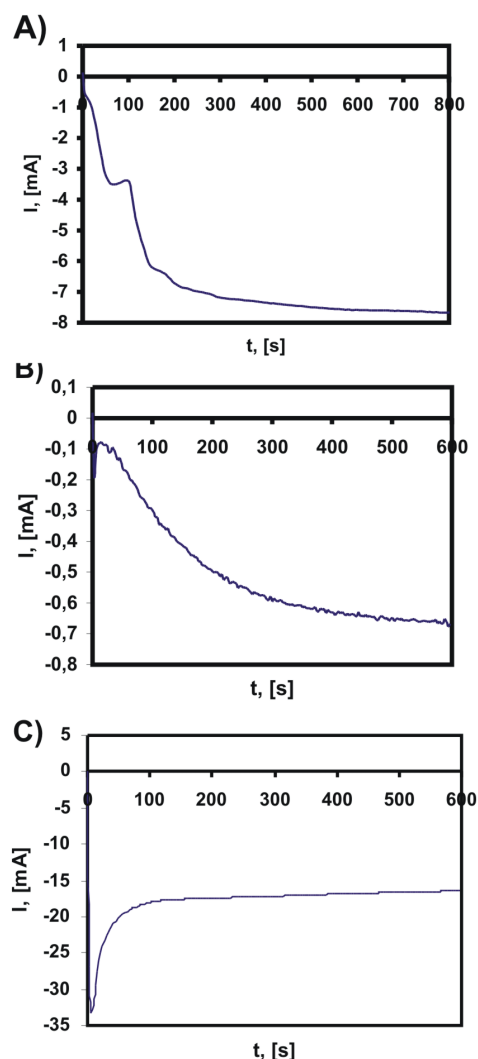


Reakcije (2) i (4) zavise od pH vrednosti i odigraju se u alkalnoj sredini, dok pri nižim vrednostima, $\text{pH} < 7$, može doći do obrazovanja metalnog Cu (jednačina (3)).

Na slici 4 predstavljene su krive zavisnosti jačine struje od vremena elektrodepozicije tankog filma Cu_2O na čeličnoj, platinskoj i bakarnoj elektrodi radne površine 1 cm^2 , pri vrednosti potencijala od $-0,6 \text{ V}$ u odnosu na ZKE.

Pri elektrodepoziciji Cu_2O na čeličnoj elektrodi (slika 4A) jačina struje je oko $7,5 \text{ mA}$, dok je na platinskoj elektrodi (slika 4B) jačina struje znatno manja i iznosi $0,76 \text{ mA}$. Pri elektrodepoziciji Cu_2O na bakarnoj elektrodi (slika 4C), jačina struje iznosi 20 mA . Dobijene vrednosti jačine struje na pomenutim vrstama elektroda ukazuju na uticaj sastava elektrode na brzinu odvi-

janja elektrohemijske reakcije, kao i na to da se proces formiranja tankog filma bakar (I) oksida najbrže odvija na bakarnoj elektrodi.

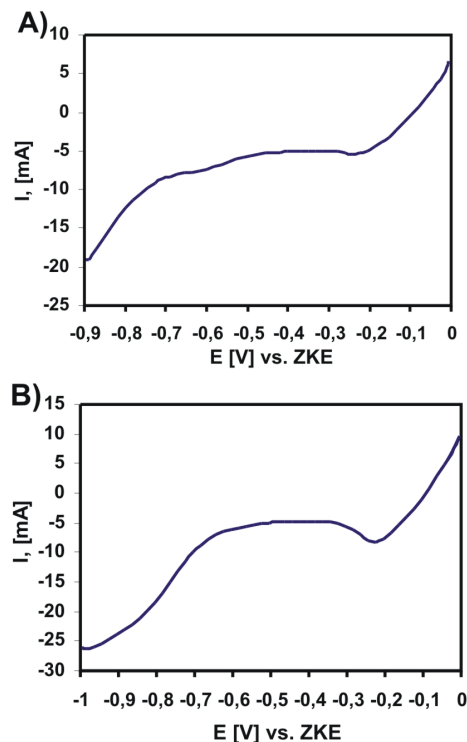


Slika 4. Zavisnost jačine struje od vremena elektrodepozicije tankog filma Cu_2O : A) čelična elektroda; B) platinska elektroda; C) bakarna elektroda. Uslovi: potencijal $-0,6 \text{ V}$ vs. ZKE, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 9.

Figure 4. Current density vs. time curves for electrodeposited Cu_2O thin film: A) stainless steel electrode; B) platinum electrode; C) copper electrode. Conditions: applied potential $-0,6 \text{ V}$ vs. SCE, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 9.

Na voltamogramu (slika 5A) dobijenom pri brzini promene potencijala od 10 mV/s na čeličnoj elektrodi, pojavljuje se strujni talas na potencijalu od $-0,2 \text{ V}$ u odnosu na ZKE. Taj potencijal odgovara formiranju Cu_2O na čeličnoj podlozi iz korišćenog organskog elektrolita. Dalja redukcija Cu_2O uz formiranje elementarnog bakra započinje na potencijalu od oko $-0,7 \text{ V}$ u odnosu na ZKE. Slika 5B pokazuje da pri povećanju brzine promene potencijala na 50 mV/s nastajanje tankog filma Cu_2O na čeličnoj elektrodi se odvija na poten-

cijalu $-0,25 \text{ V}$ u odnosu na ZKE. Može se uočiti da je strujni pik izraženiji pri većim brzinama polarizacije i da dolazi do pomeranja strujnog pika ka negativnijoj vrednosti.

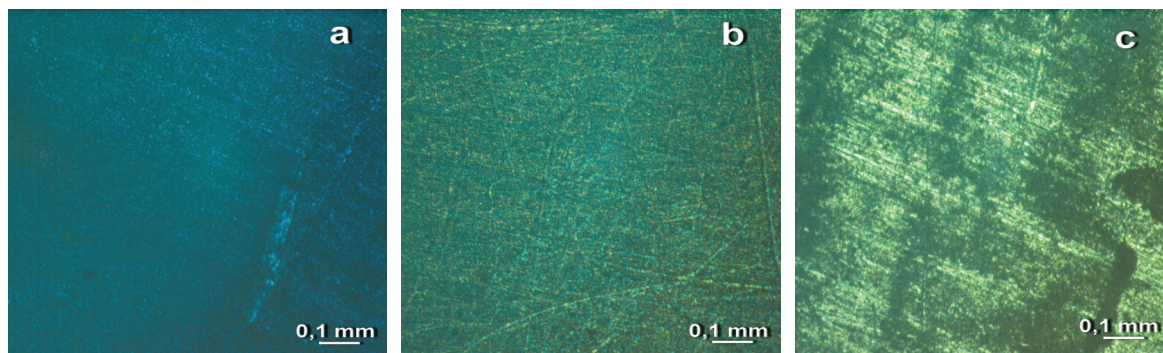


Slika 5. Potenciodinamičke krive dobijenog tankog filma Cu_2O na čeličnoj elektrodi, (elektrolit – bakar (II) laktat, pH 9): A) potencijal sinteze: $-0,6 \text{ V}$ u odnosu na. ZKE, brzina promene potencijala: 10 mV/s , B) potencijal sinteze: $-0,8 \text{ V}$ u odnosu na ZKE, brzina promene potencijala: 50 mV/s .
Figure 5. Potentiodynamic curves of Cu_2O thin film on stainless steel electrode (electrolyte – cupric lactate solution, pH 9): A) applied potential $-0,6 \text{ V}$ vs. SCE, scan rate 10 mV/s ; B) applied potential $-0,8 \text{ V}$ vs. SCE, scan rate 50 mV/s .

Mikroskopski snimci (JENOPTIC mikroskop, tip ProgRes C10 plus) tankog filma Cu_2O deponovanog na čeličnoj podlozi prikazani su na slici 6.

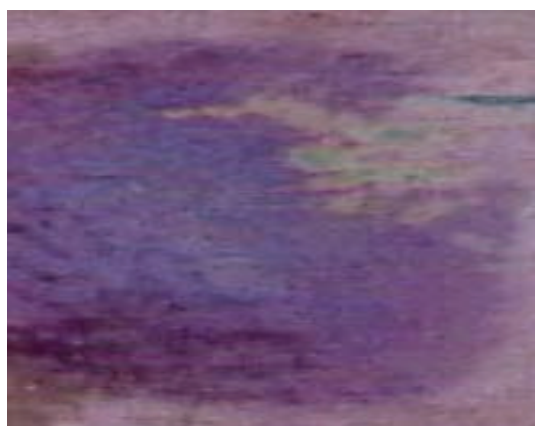
Slika 7 pokazuje da pri negativnijim vrednostima potencijala ($-0,8 \text{ V}$ u odnosu na ZKE) osim prisustva tankog filma bakar (I) oksida (tamnija boja na sredini elektrode), može doći do formiranja i elementarnog bakra pri elektrodepoziciji. Ova pojava se može objasniti mogućom redukcijom bakar (I) oksida koja se odvija po reakciji (4).

Svi eksperimenti katodnog formiranja tankog filma Cu_2O izvedeni su na sobnoj temperaturi na osnovu literaturnih podataka. Naime, Tang je sa svojim saradnicima [10] ispitivao mogućnost dobijanja tankih filmova Cu_2O pri različitim vrednostima temperature. On je uspeo da dobije tanki film Cu_2O nanometarskih dimenzija, pri čemu je pokazao da se sa porastom temperature čestice Cu_2O ukрупnjavaju i dolazi do formiranja dendrit-



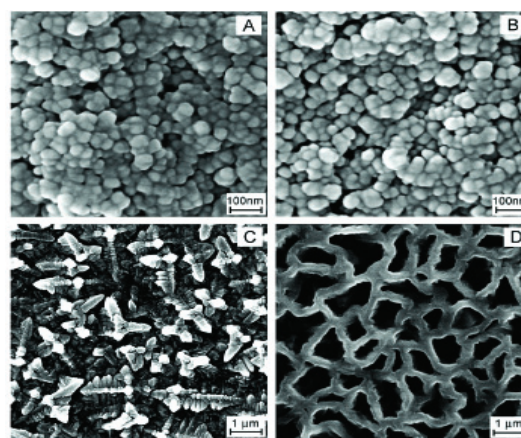
Slika 6. Mikroskopski snimak tankog filma Cu_2O na čeličnoj elektrodi dobijenog pri potencijalu: a) $-0,5$; b) $-0,6$; c) $-0,8$ V, svi u odnosu na ZKE.

Figure 6. Microscopic snap of electrodeposited Cu_2O thin film on stainless steel electrode obtained at: a) $-0,5$; b) $-0,6$; c) $-0,8$ V vs. SCE.



Slika 7. Makroskopski snimak bakar (I) oksida i elementarnog bakra dobijen na čeličnoj elektrodi nakon elektrodepozicije tankog filma Cu_2O na potencijalu $-0,8$ V u odnosu na ZKE.

Figure 7. Macroscopic snap of copper (I) oxide and elementary copper on the stainless steel electrode after electrodeposition at $-0,8$ V vs. SCE.



Slika 8. SEM fotografije Cu_2O filmova koji su deponovani na različitim temperaturama: A) 0, B) 30, C) 45 i D) 60 °C.

Elektrolit – rastvor bakar acetata, pH 5,8.

Figure 8. SEM photographs of Cu_2O films deposited at various bath temperatures A) 0, B) 30, C) 45 i D) 60 °C.

Electrolyte – cupric acetate solution, pH 5.8.

nih lanaca i promene strukture obrazovanog filma Cu_2O . Optimalna temperatura pri kojoj se dobijaju čestice Cu_2O nanometarskih dimenzija iznosi od 0 do 30 °C (slika 8).

ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimentalnih rezultata može se zaključiti sledeće:

1. U klasičnom postupku dobijanja bakar (I) oksida anodnom elektrosintezom utvrđeno je da pri konstantnoj koncentraciji NaCl u rastvoru i konstantnoj gustini struje, sa promenom temperature dolazi do promene boje Cu_2O . Najkrupnije čestice Cu_2O dobijene su za: $t = 80$ °C, $c_{\text{NaCl}} = 2$ i 3 mol/dm³, pri $j_k = 200$ A/m²; $t = 90$ °C, $c_{\text{NaCl}} = 3$ mol/dm³, pri $j_k = 800$ A/m²; $t = 90$ °C, $c_{\text{NaCl}} = 4$ mol/dm³, pri $j_k = 200, 400$ i 600 A/m².

2. Sa porastom gustine struje smanjuju se dimenzije čestica Cu_2O .

3. Za ispitivane uslove, najbolji komercijalni kvalitet (dimenzije čestica, boja, sadržaj hlorida) postiže se

na temperaturi od 80 °C, koncentraciji NaCl od 3 mol/dm³ i gustini struje od 400 A/m².

4. Zahtev za dobijanjem čestica nanometarskih dimenzija, uslovio je potpunu promenu tehnologije pri kojoj se Cu_2O formira na katodi redukcijom Cu^{2+} iz organskih elektrolita.

5. Dobijene jačine struje na tri različite elektrode (čelična, platinska i bakarna) ukazuju na uticaj podloge na brzinu odvijanja elektrohemijske reakcije. Reakcija sa najvećom brzinom odigrava se na bakarnoj podlozi, a sa najmanjom brzinom na platinskoj podlozi.

LITERATURA

- [1] S.C. Ray, Preparation of copper oxide thin film by the sol-gel-like dip technique and study of their structural and optical properties, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **68** (2001) 307–312.
- [2] T. Mahalingam, J.S.P. Chitra, J.P. Chu, S. Velumani, P.J. Sebastian, Structural and annealing studies of potenti-

- statically deposited Cu₂O thin films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **88** (2005) 209–216.
- [3] C.A.N. Fernando, S.K. Wethasinghe, Investigation of photoelectrochemical characteristics of n-type Cu₂O films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63** (2000) 299–308.
- [4] W. Siripala, L.D.R.D. Perera, K.T. L. De Silva, J.K.D.S. Jayanetti, I.M. Dharmadasa, Study of annealing effects of cuprous oxide grown by electrodeposition technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44** (1996) 251–260.
- [5] V. Georgieva, M. Ristov, Electrodeposited cuprous oxide on indium tin oxide for solar applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **73** (2002) 67–73.
- [6] R.P. Wijesundera, M. Hidaka, K. Koga, M. Sakai, W. Siripala, Growth and characterisation of potentiostatically electrodeposited Cu₂O and CuO thin films, *Thin Solid Films* **500** (2006) 241–246.
- [7] K. Santra, P. Chatterjee, S.P. Sen Gupta, Powder profile studies in electrodeposited cuprous oxide films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **57** (1999) 345–358.
- [8] S.S. Jeong, A. Mittinga, E. Salza, A. Masci, S. Passerini, Electrodeposited ZnO/Cu₂O heterojunction solar cells, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 2226–2231.
- [9] M.F. Al-Kuhaili, Characterization of copper oxide thin films deposited by the thermal evaporation of cuprous oxide (Cu₂O), *Vacuum* **82** (2008) 623–629.
- [10] Y. Tang, Z. Chen, Z. Jia, L. Zhang, J. Li, Electrodeposition and characterization of nanocrystalline cuprous oxide thin films on TiO₂ films, *Mater. Lett.* **59** (2005) 434–438.
- [11] L.C. Wang, N.R. de Tacconi, C.R., Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, M. Tao, Electrodeposited copper oxide films: Effect of bath pH on grain orientation and orientation-dependent interfacial behavior, *Thin Solid Films* **515** (2007) 3090–3095.
- [12] S. Bijani, M. Gabás, L. Martínez, J.R. Ramos-Barrado, J. Morales, L. Sánchez, Nanostructured Cu₂O thin film electrodes prepared by electrodeposition for rechargeable lithium batteries, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5505–5511.
- [13] T.D. Golden, M.G. Shumsky, Y. Zhou, R.A. van der Werf, R. A. Van Leeuwen, J.A. Switzer, Electrochemical deposition of copper (I) oxide films, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2499–2504.
- [14] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Masiani, Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 3105–3113.
- [15] Y. Zhou, Y. A. Switzer, Electrochemical deposition and microstructure of copper (I) oxide films, *Scripta Mater.* **38** (1998) 1731–1738.
- [16] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M., Inaba, A. Tasaka, Y. Awakura, Structural and electrical characterizations of electrodeposited p-type semiconductor Cu₂O films, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) C179–C182.
- [17] A-L. Daltin, A. Addad, J-P. Chopart, Potentiostatic deposition and characterization of cuprous oxide fillms and nanowires, *J. Cryst. Grow.* **282** (2005) 414–420.
- [18] Z. Stević, Z. Anđelković, D. Antić, A new PC and Lab-View package based system for electrochemical investigations, *Sensors* **8** (2008) 1819–1831.

SUMMARY**ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COPPER (I) OXIDE**

Sanja J. Bugarinović, Vesna J. Grekulović, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Zoran M. Stević, Zvonimir D. Stanković

¹University of Belgrade, Technical faculty in Bor, Serbia

(Scientific paper)

The quest and need for clean and economical energy sources have increased interest in the development of thin film cells technologies. Electrochemical deposition is an attractive method for synthesis of thin films. It offers the advantages of low synthesis temperature, low cost and high purity. Copper (I) oxide or cuprous oxide is an oxide semiconductor which is used as the anodic material in the form of thin film in lithium batteries and solar cells. The cathodic process of synthesis of cuprous oxide thin film is carried out in a potentiostatic mode from the organic electrolyte. The process parameters are chosen in that way to accomplish maximum difference between the potentials at which Cu_2O and CuO are obtained. The electrochemical characterization was carried out by cyclic voltammetry. The electrodeposition techniques are particularly well suited for the deposition of single elements but it is also possible to carry out simultaneous depositions of several elements and syntheses of well-defined alternating layers of metals and oxides with thicknesses down to a few nm. Nanomaterials exhibit novel physical properties and play an important role in fundamental research. In addition, cuprous oxide is commonly used as a pigment, a fungicide, and an antifouling agent for marine paints. It is insoluble in water and organic solvents. This work presents the examinations of the influence of bath, temperature, pH and current density on the characteristics of electrochemically synthesized cuprous oxide. In the "classic" process of synthesis, which is carried out under galvanostatic conditions on the anode, the grain size of the powder decreases with the increase in current density while the grain colour becomes lighter. The best commercial quality of the Cu_2O (grain size, colour, content of choride) was obtained at the temperature of 80 °C, concentration of NaCl of 3 mol/dm³ and current density of 400 A/m².

Ključne reči: Kupro-oksid • Elektrohemijska sinteza • Ciklična voltametrija

Key words: Cuprous oxide • Electrochemical synthesis • Cyclic voltammetry