https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-3(23)-77

ҒТАХР: 31.15.33

BY 4.0

Check for updates

А.Ж. Бекей[1], Ф. Вакандио[2], Т.В. Шакиева[1], Г.Е. Ергазиева[3], Х. Авчукир[*]

[1]Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институты,
әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Төле би к. 96а, Алматы қ., Қазақстан

[2]Экс-Марсель университеті,
Эскадрилья Нормандия-Неман к. 52, Марсель қ., Франция

[3]Жану проблемалары институты,
Бөгенбай батыр к. 172 А, Алматы қ., Қазақстан

*e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz

СҮТ ҚЫШҚЫЛЫ-НАТРИЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТЫ ЖҮЙЕСІНДЕ ЭЛЕКТРТҰНДЫРЫЛҒАН МЫС КАТАЛИЗАТОРЛАРЫНЫҢ НУКЛЕАЦИЯСЫ МЕН ҚҰРЫЛЫМДЫҚ ЕРЕКШЕЛІКТЕРІ

Аңдатпа: *CO_2-ні электрхимиялық тотықсыздандыруға (CO_2RR) арналған белсенді мыс катализаторларын бағытты түрде алу үшін сүт қышқылы-натрий додецилсульфаты жүйесіндегі мыс электркристалдануының нуклеация-өсу заңдылықтары зерттелді. Электрхимиялық зерттеулер циклдық вольтамперометрия және хроноамперометрия әдістерімен жүргізілді. Мыс тұнбалары 0,04 М $CuCl_2$ + 3 М $C_3H_6O_3$ + 0,14 М ДДС (pH 4,0) ерітіндісінен шыны көміртек электродына –0,35 В потенциалда және 60 °С температурада алынды. Тұндыру потенциалының – 0,15 В-тен – 0,35 В-қа дейін теріс ығысуы нуклеация орталықтарының түзілуін жеделдетіп, бөлшек радиусының 12,57-ден 1,34 мкм-ге дейін төмендеуіне әкелді.*

Құрылымдық-морфологиялық талдау алынған мыс тұнбаларының көпқырлы құрылым түзетінін және Cu(111) басым кристаллографиялық бағдарланумен сипатталатынын көрсетті. CO_2-мен қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$ ерітіндісінде бұл мыс тұнбалары поликристалды коммерциялық мыс электродымен салыстырғанда CO_2RR-дің жоғары катодтық ток тығыздығын қамтамасыз етті. Электрхимиялық импеданстық спектроскопия (EIS) нәтижелері, заряд тасымалдау кедергісінің 107,8-ден 36,5 Ом·см^2-ге дейін төмендеуі наноқұрылымды мыс бетінде электрод/электролит шекарасында заряд тасымалданудың жеңілдегенін көрсетті. Осылайша, сүт қышқылы-натрий додецилсульфаты ортасында электртұндыру арқылы алынған құрылымы реттелетін мыс тұнбалары CO_2-нің электртотықсыздану реакциясына арзан әрі перспективалы электркатализаторлар ретінде қарастырылуы мүмкін.

Түйін сөздер: *Электртұндыру, сүт қышқылы, натрий додецилсульфаты, мыс, көміртегі қос тотығын электрхимиялық тотықсыздандыру.*

1. Кіріспе

Мыс негізді катализаторлар CO_2-нің электрхимиялық тотықсыздану реакциясында (eCO_2RR) ерекше орын алады, себебі Cu C_1, C_2 және одан жоғары көміртекті өнімдерді түзе алатын санаулы металдардың бірі болып табылады. Алайда Cu катализаторларының белсенділігі мен өнім селективтілігі тек химиялық құрамымен ғана емес, ең алдымен беттің құрылымдық ұйымдасуымен анықталады. Кристаллографиялық қырлар, дефекттер, сатылы қадамдар, жиектер, дән шекаралары, нақты электрхимиялық белсенді бет ауданы және электрод маңындағы микроорта CO аралық түрлерінің беттік қамтылуына, сутегі бөліну реакциясымен (HER) бәсекеге және C-C байланысының түзілу ықтималдығына тікелей әсер етеді [1]. Бұл құрылым-қасиет байланысы монокристалды мыс беттерінде айқын байқалады: Cu(100) беттері этилен түзілуіне, ал Cu(111) беттері метан түзілуіне көбірек бейімділік танытатыны көрсетілген [2]. Дегенмен монокристалды модельдік жүйелердің практикалық шектеулері поликристалды және наноқұрылымды Cu катализаторларына қызығушылықты арттырды. Наноқұрылымдану нәтижесінде төмен координацияланған атомдардың, дефекттік

©А.Ж. Бекей, Ф. Вакандио, Т.В. Шакиева, Г.Е. Ергазиева, Х. Авчукир, 2026

орталықтардың және жоғары индексті қырлардың үлесі артып, eCO_2RR аралық түрлерінің адсорбциясы мен реакциялық тармақталуы өзгереді. Мұндай беттер *CO қамтылуын арттырып, CO-CO жұптасуын және C_{2+} өнімдерінің түзілуін жеңілдетуі мүмкін [3]. Алайда CO қамтылуының жоғары болуы C_{2+} өнімдерінің селективті түзілуіне әрдайым жеткілікті шарт емес. Өте ұсақ Cu нанобөлшектерінде, әсіресе 5 нм-ден төмен өлшемдерде, CO түзілуі күшейіп, көмірсутектердің түзілуі басылатыны хабарланған [4]. Сондықтан тиімді CO_2RR үшін CO тұрақтануы, көршілес белсенді орталықтардың сақталуы, масса алмасу жағдайы және HER-мен бәсекенің шектелуі өзара үйлесуі қажет. Әдеби деректер Cu морфологиясын мақсатты түрде басқару арқылы CO_2RR өнімдерінің таралуын өзгертуге болатынын көрсетеді. 50-100 нм диапазонындағы мыс нанобөлшектері, дефектке бай призмалық құрылымдар және in situ түзілетін нанокуб-доминантты беттер этилен түзілуін күшейтетіні анықталған [5–7]. Кубтәрізді мыс нанокристалдары белгілі бір өлшем диапазонында C_2 өнімдеріне қолайлы болса, аса кеуекті немесе дендриттік құрылымдарда микроорта мен масса алмасу ерекшеліктеріне байланысты өнімдердің таралуы басқа бағытқа ығысуы мүмкін [8,9]. Сонымен қатар мыс нанокристалдарының пішіні де маңызды: куб тәрізді және додекаэдр тәрізді құрылымдар этилен мен этанол түзілуіне бейім болса, октаэдр тәрізді мыс көбіне C_1 өнімдерінің түзілуіне қолайлы екені көрсетілген [10]. Дефекттік орталықтардың рөлі C_2 өнімдерімен ғана шектелмей, C_3 өнімдерінің түзілуіне де әсер етуі мүмкін [11].

Осы тұрғыдан алғанда, электртұндыру Cu катализаторларының морфологиясын, дефектілік дәрежесін және нақты белсенді бет ауданын салыстырмалы түрде қарапайым әрі басқарылатын жолмен реттеуге мүмкіндік береді. Электртұндыру кезінде катализатордың соңғы құрылымы тек қолданылған потенциалмен ғана емес, электролит құрамымен, комплекс түзуші компоненттермен, беттік-белсенді қоспалармен және олардың нуклеация мен өсу кинетикасына әсерімен де анықталады. Сондықтан тұндыру ортасының химиялық табиғатын түсіну Cu негізді катализаторлардың құрылымы мен кейінгі eCO_2RR белсенділігі арасындағы байланысты ашу үшін маңызды. Соған қарамастан, сүт қышқылы мен натрий додецилсульфаты қатысындағы ортада мыс электртұндыру үдерісінің кинетикалық ерекшеліктері, нуклеация механизмі, морфология түзілуі және алынған катализаторлардың eCO_2RR жағдайындағы электркаталитикалық белсенділігі арасындағы байланыс жүйелі түрде қарастырылмаған. Осы жұмыста аталған жүйеде мыстың электрхимиялық тұну үдерісі зерттеліп, тұндыру ортасының мыс нуклеациясына, өсу сипатына, бет морфологиясына және нақты белсенді бет ауданына әсері анықталды. Алынған нәтижелер Cu катализаторларында нуклеация сипаты мен морфологияның нақты белсенді бет ауданына және кейінгі eCO_2RR белсенділігіне әсерін айқындауға мүмкіндік береді.

2. Тәжірибелік бөлім

Мыстың электрхимиялық тотықсыздануын зерттеу үшін құрамында 0,04 M CuCl2, 3 M сүт қышқылы (C3H6O3) және 0,14 M натрий додецилсульфаты (ДДС) бар электролит қолданылды. Электрхимиялық тұндыру: 0,04 M CuCl2 + 3 M C3H6O3 + 0,14 M ДДС ерітіндісінде жүргізілді. pH мәні 4,0-ге дейін 1,0 M NaOH ерітіндісі көмегімен реттелді және тәжірибелер 60 °C температурада [12] әдебиетте келтірілген әдістемеге сүйене отырып жүргізілді. Әрбір эксперимент кемінде үш реттен жүргізілді. Барлық электрхимиялық зерттеулер Autolab PGSTAT 302N потенциостат/гальваностат құрылғысында орындалды. Жұмысшы электрод ретінде геометриялық ауданы 0,07 см2 шыны көміртек электроды (GCE) қолданылды. Электродтың беті алюминий оксиді суспензиясымен мұқият өңделді. Күміс/күміс хлоридті электроды салыстырмалы электрод ретінде, ал платина электроды қарсы электрод ретінде қолданылды.

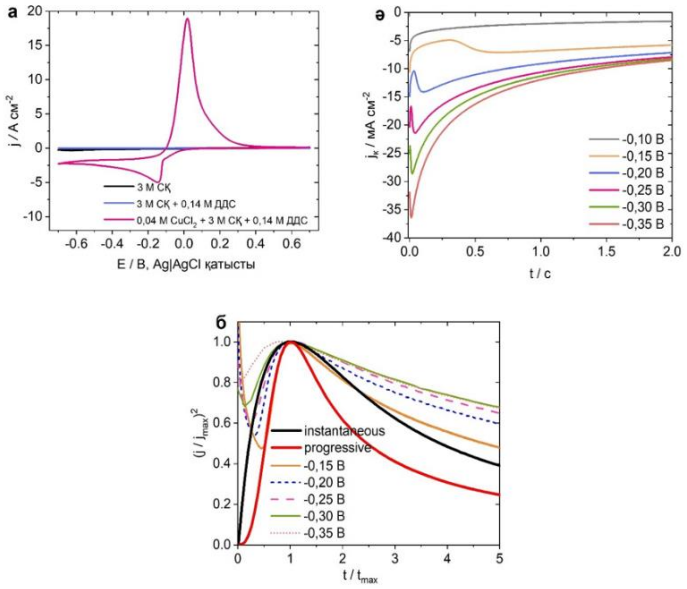
Циклдық вольтамперометриялық зерттеулер 10 мВ/с сканерлеу жылдамдығында орындалды. Ал хроноамперометриялық өлшеулер жаңа фазаның түзілуін зерттеу мақсатында тұрақты потенциал режимінде жүргізілді. Нуклеация үдерісінің ерекшеліктерін бағалау үшін потенциал –0,15 В-тен –0,35 В аралығында өзгертілді. Мыс катализаторы GCE электродында –0,35 В потенциалда pH=4,0 және T=60 °C температурада 20 мин бойы электртұндырылды. Электртұндырылған мыс құрылымдарының морфологиясы сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) әдісімен зерттелді. Үлгілердің фазалық құрамы мен кристаллографиялық құрылымы рентгендік дифракция (XRD) әдісімен анықталды.

Электродтардың салыстырмалы электрхимиялық белсенді ауданын бағалау үшін қос электрлік қабат сыйымдылығы (Cdl) N2-мен қанықтырылған 0,5 M NaHCO3 ерітіндісінде фарадейлік емес потенциал аймағында тіркелген циклдық вольтамперометриялық қисықтары негізінде анықталды. Электртұндырудан кейін Cu катализаторы этанолмен және бидистилденген сумен шайылып, кептірілді. Циклдық вольтамперометриялық қисықтар GCE үшін 5-40 мВ/с, ал электртұндырылған Cu катализаторы үшін 10-50 мВ/с сканерлеу жылдамдықтарында алынды. Cdl мәнін есептеу үшін әр электродтың фарадейлік емес аймағынан тұрақты потенциал таңдалды: GCE үшін E=−0,04 В, ал Cu катализаторы үшін E=−0,08 В. Осы потенциалдарда анодтық (ja) және катодтық (jc) тоқ тығыздықтары әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында анықталып, олардың сканерлеу жылдамдығына тәуелділігі жеке тұрғызылды. Алынған сызықтық тәуелділіктердің анодтық және катодтық көлбеулері сәйкесінше ka және kc деп белгіленді. Қос электрлік қабат сыйымдылығы Cdl=(ka−kc)/2 теңдеуі бойынша есептелді.

Алынған мыс катализаторларының CO2-нің электртотықсыздану белсенділігі сызықты вольтамперометрия, электрхимиялық импеданстық спектроскопия және хроноамперометрия әдістерімен бағаланды. Сызықты вольтамперограммалар N2 және CO2-мен қанықтырылған 0,5 M NaHCO3 ерітіндісінде 10 мВ/с сканерлеу жылдамдығында түсірілді. Электрхимиялық импеданстық спектроскопия E = –0,6 В потенциалда (Ag/AgCl-ге қатысты), 0,01 В синусоидалық амплитудада және 0,1 Гц-100 кГц жиілік аралығында жүргізілді. Найквист диаграммаларын Рэндлс эквиваленттік сызбасымен модельдеу арқылы заряд тасымалдану кинетикасын сипаттайтын параметр есептелді. Катализатор тұрақтылығын бағалау үшін хроноамперометриялық өлшеулер CO2-мен қанықтырылған 0,1 M KHCO3 ерітіндісінде – 0,6 В-тен –1,0 В-қа дейінгі потенциалда (Ag/AgCl-ге қатысты) потенциалдар аралығында 2 сағат бойы жүргізілді.

3. Зерттеу нәтижелері және талқылау

Мыстың электрхимиялық тотықсыздану-тотығуы шыны көміртек электроды бетінде сүт қышқылы және натрий додецилсульфаты ортасында циклдық вольтамперометрия әдісімен зерттелініп, мыстың разряд-иондану вольтамперограммасы алынды (сурет 1а). Фондық электролит – сүт қышқылы (СҚ) мыстың разряд-иондану потенциалы аймағында тұрақты екенін, бөгде реакциялардың жүрмейтінін Сурет 1 а келтірілген циклдық вольтамперограммадан көруге болады. Ерітіндіге 0,14 М ДДС қосу ешқандай қосымша реакцияға алып келмейді, тоқ нөлге тең. Яғни, ДДС беттік белсенді зат ретінде тек электрод бетін бүркемелеп, электрхимиялық тұнатын мыстың құрылымдануына ғана әсер етеді десек болады.

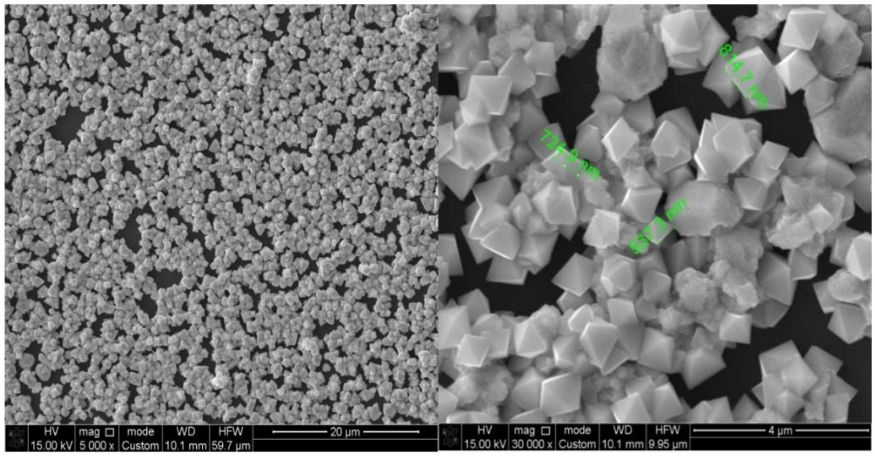


Сурет 1 – GCE электродында 0,04 М $CuCl_2$ + 3 М СҚ + 0,14 М ДДС ерітіндісінде тіркелген: (а) циклдық вольтамперограммалар; (ә) әртүрлі потенциалдарда алынған хроноамперометриялық қисықтар; (б) тәжірибелік хроноамперометриялық қисықтардың $(j/j_{max})^2 – t/t_{max}$ өлшемсіз тоқ транзиенттерінің Шарифкер-Хиллс теориялық модельдерімен салыстырылуы.Өлшеу шарттары: pH = 4, T = 60 °C және *v* = 10 мВ/с

Жүйеде 0,04 М мыс(II) хлориді қосылғанда ғана катодтық және анодтық шыңдар тіркеліп, мыстың разряд-иондануын айқын көрсетті. Бұл жұмыстағы электролиттің: 0,04 М $CuCl_2$ + 3 М СҚ + 0,14 М ДДС ерекшелігі мыстың тотықсыздануы –0,15 В потенциалдағы тек бір катодтық шыңмен ($Cu^{2+} + 2e^- = Cu^0$) сипатталады (Сурет 1 а). Ал өзге сулы және су-органикалық орталарда мыстың электртотықсыздануы екі катодтық шың беріп, сатылай өтеді [13]. Соған ұқсас, мыстың +0,1 В-тағы шыңға сәйкес анодтық еруі де жалқы шыңмен ерекшеленіп ($Cu^0 – 2e^- = Cu^{2+}$), Cu тотығуының СҚ-ДДС жүйесінде сатылай механизмге бағынбайтынын көрсетеді. Бұл өзгешеліктер көп мөлшердегі 3 М СҚ ортасының, Cu^{2+}–лактат комплексінің түзілуі және электрод-электролит беттердің бөлу шекарасындағы беттік белсенді зат ДДС адсорбциялану ерекшеліктерімен байланысты.

Тәжірибелік тоқ-уақыт қисықтары (Сурет 1ә) электрхимиялық кристалдану үдерісінің потенциалға тәуелді өтетінін көрсетті. Асқын кернеуді арттыру электрод бетінде тұнып жатқан белсенді мыс орталықтарының артуына алып келетіні расталды. Осыған дейінгі зерттеулерде келтірілгендей [14], тоқ-уақыт қисықтарын белгілі Шарифкер-Хиллс моделі негізінде талдау мыстың жаңа фаза түзу-кристалдану сатысы лездік (instantaneous) механизммен жүретіні анықталды.

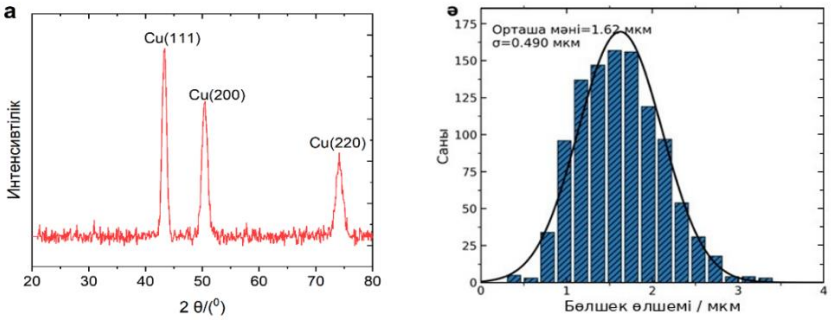
СЭМ кескіндері электртұндырылған мыс бөлшектерінің айқын фасеттелген көпқырлы морфология түзетінін көрсетті. СЭМ кескіндерінде бөлшектердің қырлары мен жазық беттері анық байқалады, бұл олардың кубооктаэдр тәрізді көпқырлы морфологияға жақын екенін көрсетеді. Бөлшектердің өлшемдері негізінен 500-800 нм аралығында шоғырланған (Сурет 2).



Сурет 2 – 0,04 М $CuCl_2$ + 3 М СҚ + 0,14 М ДДС, pH = 4 ерітіндісінен –0,35 В потенциалда және 60 °С температурада GCE бетінде тұндырылған мыс бөлшектерінің СЭМ кескіндері

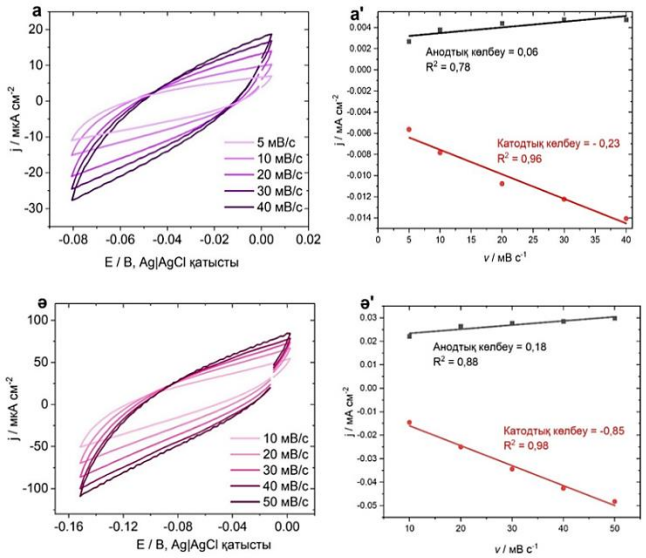
Мұндай морфология кристалл қырларының селективті экспозициясын қамтамасыз етіп, бөлшектердің жоғары кристалдық сипатқа ие екенін көрсетеді. ДДС молекулалары кристалл өсуін бағыттап, бөлшектердің дұрыс геометриялық формасын қалыптастыруға ықпал етеді. Сонымен қатар, электролит құрамына сүт қышқылының енгізілуі Cu^{2+} иондарымен кешен түзіп, олардың электрод бетіне миграциясы мен разрядына әсер етеді. Каталитикалық тұрғыдан алғанда, мұндай көпжақты құрылымдар беткі белсенді орталықтардың тығыздығын арттырып, иондардың диффузиясын жеңілдетеді. Нәтижесінде электркаталитикалық реакциялардың қарқындылығы айтарлықтай жоғарылайды.

СЭМ әдісімен анықталған морфологиялық ерекшеліктер рентгенқұрылымдық талдау (XRD) нәтижелерімен толықтырылды. $2\theta \approx 43{,}3°$, 50,4° және 74,1° мәндеріндегі дифракциялық шыңдар сәйкесінше Cu(111), Cu(200) және Cu(220) жазықтықтарына тән болып, металл мыс фазасының түзілгенін көрсетеді (Сурет 3а). Cu(111) шыңының басымдығы тұнбаның осы кристаллографиялық бағыт бойынша артық бағдарланғанын айғақтайды. Cu_2O және CuCl сияқты екіншілік фазаларға тән шыңдардың байқалмауы алынған тұнбаның фазалық тазалығын көрсетеді (Сурет 3ә). Бұл нәтижелер жоғарыда талданған электрхимиялық кристалдану ерекшеліктерімен үйлесіп, ДДС пен лактат иондарының бірлескен әсері мыс нуклеациясы мен кристалдардың бағытталған өсуін реттеуге ықпал ететінін көрсетеді.



Сурет 3 – (а) 2-суретте келтірілген шарттарда электртұндырылған мыс бөлшектерінің рентгендік дифракциялық спектрі; (ә) СЭМ бейнелерін сандық өңдеу арқылы алынған мыс бөлшектерінің өлшемдік таралу гистограммасы

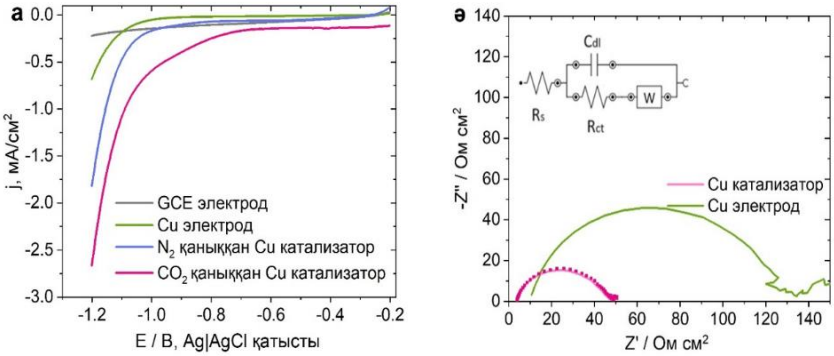
Қос электрлік қабат сыйымдылығының нәтижелері электртұндырылған Cu катализаторының электрхимиялық қолжетімді бет ауданы артқанын көрсетті. GCE үшін C_{dl} мәні 143 мкФ/см^2 болса, кубооктаэдр тәрізді көпқырлы Cu катализаторы үшін бұл көрсеткіш 513 мкФ/см^2-қа дейін өсті. Яғни электртұндырылған Cu бетінде C_{dl} мәні GCE-мен салыстырғанда шамамен 3,6 есе жоғары болды. Бұл айырмашылық электртұндыру нәтижесінде түзілген көпқырлы Cu морфологиясының электрхимиялық қолжетімді бет ауданын ұлғайтқанын көрсетеді. Мұндай құрылым CO_2RR кезінде электрод/электролит шекарасындағы заряд алмасу мен аралық бөлшектердің түзілуіне қолайлы жағдай жасап, катализатордың электрхимиялық белсенділігін арттыруға ықпал етуі ықтимал (Сурет 4).



Сурет 4 – Қос электрлік қабат сыйымдылығын бағалау үшін әртүрлі сканерлеу жылдамдықтарында алынған циклдық вольтамперограммалар: (а) шыны көміртек электроды (GCE); (ә) электртұндырылған Cu катализаторы

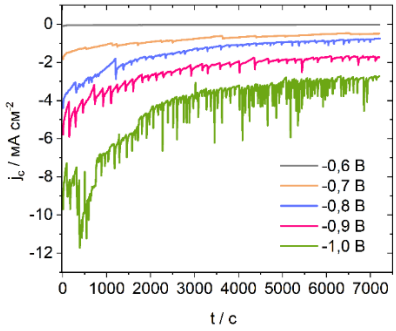
Осылайша, морфология, кристаллографиялық бағдарлану және Cdl нәтижелері электртұндырылған Cu бетінің CO_2RR кезіндегі электрхимиялық қасиеттеріне әсер етуі мүмкін екенін көрсетеді. Бұл әсерді бағалау үшін N_2 және CO_2-мен қанықтырылған 0,5 M $NaHCO_3$ ерітіндісінде сызықтық вольтамперлік өлшеулер жүргізілді. 0,5 M $NaHCO_3$ ерітіндісінде N_2 және CO_2 атмосфераларында алынған сызықтық вольтамперлік қисықтар электртұндырылған кубооктаэдр тәрізді көпқырлы Cu электродының поликристалды мыспен салыстырғанда жоғары катодтық тоқ тығыздығын қамтамасыз ететінін көрсетті (Сурет 5 а). Бұл электродта eCO2RR реакцияның басталу потенциалы – 0,82 В тіркеліп, поликристалды мыспен (-0,94 В) салыстырғанда 120 мВ-қа оң мәнге ығысқан, яғни реакция төменірек асқын кернеуде жүретінін көрсетеді. CO_2 және N_2 – мен қаныққан ерітінділерді салыстыру CO_2 тотықсызданууының сутек түзілу реакциясымен қатар жүретінін көрсетті. Анықталған бұл жоғары белсенділік электрхимиялық тұндырылған мыстың беткі ауданының ұлғаюымен және белсенді

орталықтардың көптігімен байланысты болуы мүмкін. Сонымен қатар, электрхимиялық импеданстық спектроскопиялық талдау заряд тасымалдау кедергісінің поликристалды мыстағы 107,8 Ом·см^2-ден электртұндырылған мыс үшін 36,5 Ом·см^2-ге дейін төмендегенін көрсетті, бұл наноқұрылымды бетте заряд алмасу кинетикасының жақсарғанын айғақтайды (Сурет 5 ә).



Сурет 5 – (а) N_2 және CO_2-мен қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$ ерітіндісіндегі GCE, поликристалды мыс электроды және электртұндырылған мыс бетінде алынған сызықты вольтамперограммалар, *v* =10 мВ/с; (ә) CO_2-мен қанықтырылған 0,5 М $NaHCO_3$ ерітіндісінде 25 °С температурада −0,60 В (RHE-ге қатысты) потенциалда тіркелген мыс электродтарының Найквист қисықтары

CO_2 тотықсыздану үдерісінің кинетикасы мен тұрақтылығын тереңірек зерттеу үшін –0,6-дан –1,0 В-қа дейінгі потенциалдарда хроноамперометриялық өлшеулер жүргізілді. Нәтижелер катализатордың тұрақты жұмыс істейтінін көрсетті (Сурет 6). Потенциал теріс мәнге ығысқан сайын катодтық ток тығыздығы артып, реакция кинетикасының күшейгені байқалды. –1,0 В потенциалда токтың айқын тербелістері байқалды, бұл сутек түзілу реакциясының қарқын алғандығымен байланысты болуы мүмкін.



Сурет 6 – CO_2-мен қанықтырылған ерітіндіде электрхимиялық тұндырылған мыс катализаторы бетінде тіркелген хроноамперограммалар

Кесте 1-де eCO_2RR кезінде C_{2+} өнімдерінің түзілуіне бейімділік көрсеткен мыс негізді нанокатализаторлардың әдеби деректердегі негізгі электркаталитикалық көрсеткіштері жинақталды. Бұл мәліметтер Cu катализаторларының өнім селективтілігі беттің морфологиясы, кристаллографиялық құрылымы, электролит құрамы және жұмыс потенциалы сияқты өзара байланысты факторлармен анықталатынын көрсетеді. Осы жұмыста алынған электртұндырылған Cu катализаторының өнімдік құрамы хроматографиялық әдістермен анықталмағандықтан, ол Фарадейлік тиімділік (FE) мәндері бойынша тікелей салыстыруға енгізілген жоқ. Дегенмен CO_2-қанықтырылған ортада жоғары катодтық ток тығыздығының байқалуы, заряд тасымалдану кедергісінің төмендеуі және тоқтың уақыт бойынша салыстырмалы тұрақтылығы СҚ-ДДС ортасында түзілген құрылымданған мыс бетінің eCO_2RR үшін тиімді электркаталитикалық жүйе екенін көрсетеді.

Кесте 1 – CO_2RR кезінде C_{2+} өнімдеріне бағытталған әртүрлі мыс негізді нанокатализаторлардың электркаталитикалық көрсеткіштері

Мыс негізді катализаторлар	Негізгі C_{2+} өнімдері	FE, %	Тоқ тығыздығы, мА/см^2	Электролит	E, В RHE-ге қатысты	Әдебиет
Cu наножіпшелер	C_2H_4	41	100	1 М KOH	-	[15]
Cu_2O нанокубтары	C_{2+} өнімдері	50	200	1 М KOH	-	[16]
Cu_2O@Cu-BTC-0,5	C_2H_5OH	58,5	-	0,1 М $KHCO_3$	-	[17]
Жоғары реттелген CuO_x наноқұрылымдар	C_2H_5OH	63,8	232,8	3 М KOH	–1,20	[18]
Cu(100)-қырлары басым құрылымдар	C_2H_4	72	359	1 М KCl	–1,28	[19]
Кеуекті Cu наноленталары	C_{2+} өнімдері	40	-	0,1 М $KHCO_3$	–0,63	[20]
Наноқұрылымды Cu	C_2H_4	15,2	-	0,1 М $KHCO_3$	–1,00	[21]
Cu_2O нанокристалдары	C_2H_4	92	212	1,0 KOH	–0,65	[22]
Cu NPs /NG	C_2H_4	19	-	0,5 М $KHCO_3$	–0,90	[23]
Cu NPs/NG	C_2H_5OH	63	-	0,1 М $KHCO_3$	–1,20	[24]
Графит/көміртек NPs/Cu/PTFE	C_2H_4	70	75-100	7,0 М KOH	–0,55	[25]

Қорытындылай келе, 3 М сүт қышқылы ортасында мыс электртұндыру үдерісі кинетикалық тұрғыдан қарқынды жүретіні анықталды. Натрий додецилсульфатын беттік-белсенді қоспа ретінде қолдану құрылымданған және салыстырмалы біркелкі мыс бөлшектерінің түзілуіне ықпал етті. Алынған мыс тұнбалары CO_2-нің электрхимиялық тотықсыздануы кезінде жоғары катодтық ток тығыздығын көрсетіп, 2 сағат бойы салыстырмалы тұрақты жұмыс істеді. Бұл нәтижелер СҚ-ДДС ортасында электртұндыру арқылы алынған құрылымданған мыс беттерін еCO_2RR үшін қолайлы электркаталитикалық материал ретінде қарастыруға негіз береді.

Қорытынды

Бұл жұмыста сүт қышқылы мен натрий додецилсульфаты қатысындағы ортада мыс катализаторларын электртұндыру арқылы алу зерттелді. Зерттеу нәтижелері электркристалдану процесінің потенциалға тәуелді екенін және ДДС пен лактат иондарының кристалл құрылымын бағыттайтынын көрсетті. Алынған мыс бөлшектері жоғары кристалдылықпен және Cu(111) жазықтығының басымдығымен сипатталды. Мұндай құрылым олардың электрохимиялық қасиеттерін жақсартып, көміртегі қостотығын тотықсыздандыруда жоғары каталитикалық белсенділік көрсетті. Сонымен қатар, электртұндырылған мыс катализаторы төмен асқын кернеумен және жоғары ток тығыздығымен ерекшеленді. Импеданстық талдау заряд тасымалдаудың жеңілдегенін дәлелдеді, бұл наноқұрылымды беттің тиімділігін көрсетеді. Жалпы, алынған нәтижелер бұл жүйеде синтезделген мыс катализаторлары CO_2 электртотықсыздануы үшін болашағы зор әрі тиімді материал екенін айқындайды.

Әдебиеттер тізімі

1. Engineering strategies in the rational design of Cu-based catalysts for electrochemical CO_2 reduction: from doping of elements to defect creation / S. Yousaf et al // Materials Advances. – 2024. – Vol. 5, № 20. – P. 7891-7978. https://doi.org/10.1039/D4MA00321G.
2. Electrochemical reduction of carbon dioxide at various series of copper single crystal electrodes / Y. Hori et al // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2003. – Vol. 199, № 1-2. – P. 39-47. https://doi.org/10.1016/S1381-1169(03)00016-5.
3. Grain-Boundary Engineering Boosted Undercoordinated Active Sites for Scalable Conversion of CO_2 to Ethylene / Y. Zhang et al // ACS Nano. – 2024. – Vol. 18, № 27. – P. 17483-17491. https://doi.org/10.1021/acsnano.3c12662.
4. Particle Size Effects in the Catalytic Electroreduction of CO_2 on Cu Nanoparticles / R. Reske et al // Journal of the American Chemical Society. – 2014. – Vol. 136, № 19. – P. 6978-6986. https://doi.org/10.1021/ja500328k.
5. The importance of surface morphology in controlling the selectivity of polycrystalline copper for CO_2 electroreduction / W. Tang et al // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 76-81. https://doi.org/10.1039/C1CP22700A.
6. Prism-Shaped Cu Nanocatalysts for Electrochemical CO_2 Reduction to Ethylene / H.S. Jeon et al // ACS Catalysis. – 2018. – Vol. 8, № 1. – P. 531-535. https://10.1021/acscatal.7b02959.

7. Roberts F.S. High selectivity for ethylene from carbon dioxide reduction over copper nanocube electrocatalysts / F.S. Roberts, K.P. Kuhl, A. Nilsson // Angewandte Chemie International Edition. – 2015. – Vol. 54, № 17. – P. 5179-5182. https://doi.org/10.1002/anie.201412214.
8. Mechanistic Insights into the Selective Electroreduction of Carbon Dioxide to Ethylene on Cu_2O-Derived Copper Catalysts / A.D. Handoko et al // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Vol. 120, № 36. – P. 20058-20067. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b07128.
9. Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO_2 reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte / T.N. Huan et al // Chemical Science. – 2017. – Vol. 8, № 1. – P. 742-747. https://doi.org/10.1039/C6SC03194C.
10. Morphology Manipulation of Copper Nanocrystals and Product Selectivity in the Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide / N.-T. Suen et al // ACS Catalysis. – 2019. – Vol. 9, № 6. – P. 5217-5222. https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00790.
11. Mechanistic Insights into the Enhanced Activity and Stability of Agglomerated Cu Nanocrystals for the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to n-Propanol / D. Ren et al // The Journal of Physical Chemistry Letters. – 2016. – Vol. 7, № 1. – P. 20-24. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.5b02554.
12. Copper nanocubes and nanostructured cuprous oxide prepared by surfactant-assisted electrochemical deposition / B. Luo et al // CrystEngComm. – 2013. – Vol. 15, № 28. – P. 5654-5659. https://doi.org/10.1039/C3CE40708J.
13. Bekey A. Influence of Acetonitrile on Cu Electrochemical Nucleation and Growth: Preliminary Test of Catalytic Activity for eCO_2RR / A. Bekey, F. Vacandio, K. Avchukir // Electrocatalysis. – 2025. – Vol. 16, № 3. – P. 513-525. https://doi.org/10.1007/s12678-025-00940-y.
14. Bekey A. Surfactant-assisted copper electrodeposition: role of SDS on nucleation kinetics, surface area, and catalytic activity for CO_2 reduction / A. Bekey, F. Vacandio, K. Avchukir // Journal of Applied Electrochemistry. – 2025. – Vol. 55, № 10. – P. 2701-2719. https://doi.org/10.1007/s10800-025-02343-9.
15. Five-fold twinned copper nanowire gas diffusion electrodes for electrochemical CO_2 reduction with enhanced C_2 product selectivity and stability / H.-Y. Chen et al // Sustainable Energy & Fuels. – 2025. – Vol. 9, № 21. – P. 5904-5914. https://doi.org/10.1039/D5SE01129A.
16. Size-dependent selectivity of Cu_2O nanocube catalysts for CO_2 reduction at industrial current densities / M. Etzi et al // Electrochimica Acta. – 2026. – Vol. 551. – Article 148114. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2026.148114.
17. Oriented Growth of In Situ Coordinated MOF on Spherical Cu_2O for Electrocatalytic CO_2 Reduction to Ethanol / Z. Yu et al // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2026. – Vol. 18, № 13. – P. 19217-19226. https://doi.org/10.1021/acsami.6c03213.
18. Preferentially Stabilizing the Watershed Intermediates by Adsorbate-adsorbate Interaction to Accelerate CO_2 Electroreduction to Ethanol / P. Huang et al // Advanced Functional Materials. – 2025. – Vol. 35, № 17. – Article 2424583. https://doi.org/10.1002/adfm.202424583.
19. Facet-switching of rate-determining step on copper in CO_2-to-ethylene electroreduction / Y.-C. Zhang et al // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America. – 2024. – Vol. 121, № 25. – Article e2400546121. https://doi.org/10.1073/pnas.2400546121.
20. Selective formation of C_2 products from the electrochemical conversion of CO_2 on CuO-derived copper electrodes comprised of nanoporous ribbon arrays / F.-S. Ke et al // Catalysis Today. – 2017. – Vol. 288. – P. 18-23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.10.001.
21. CO_2 Electroreduction with Enhanced Ethylene and Ethanol Selectivity by Nanostructuring Polycrystalline Copper / Y. Kwon et al // ChemElectroChem. – 2016. – Vol. 3, № 6. – P. 1012-1019. https://doi.org/10.1002/celc.201600068.
22. Electrosynthesis of high purity ethylene using high-index facet Cu_2O nanocrystals electrocatalyst / A.M. Harzandi et al // Applied Catalysis B: Environment and Energy. – 2025. – Vol. 366. – Article 125053. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125053.
23. Controlled assembly of Cu nanoparticles on pyridinic-N rich graphene for electrochemical reduction of CO_2 to ethylene / Q. Li et al // Nano Energy. – 2016. – Vol. 24. – P. 1-9. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.024.

24. High-Selectivity Electrochemical Conversion of CO_2 to Ethanol using a Copper Nanoparticle/N-Doped Graphene Electrode / Y. Song et al // ChemistrySelect. – 2016. – Vol. 1, № 19. – P. 6055-6061. https://doi.org/10.1002/slct.201601169.
25. CO_2 electroreduction to ethylene via hydroxide-mediated copper catalysis at an abrupt interface / C.-T. Dinh et al // Science. – 2018. – Vol. 360, № 6390. – P. 783-787. https://doi.org/10.1126/science.aas9100.

Алғыс

Жұмыс Қазақстан Республикасы Ғылым және жоғарғы білім министрлігінің қаржылық қолдауымен BR24992935 ғылыми жобасы аясында жүзеге асырылды.

А.Ж. Бекей[1], Ф. Вакандио[2], Т.В. Шакиева[1], Г.Е. Ергазиева[3], Х. Авчукир[*]
[1]Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
ул. Толе Би 96а, г. Алматы, Казахстан
[2]Университет Экс-Марсель,
ул. Эскадрилья Нормандия-Неман 52, г. Марсель, Франция
[3]Институт проблем горения,
Богенбай Батыра, 172 А, г. Алматы, Казахстан
*e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz

НУКЛЕАЦИЯ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ИЗ СРЕДЫ МОЛОЧНАЯ КИСЛОТА-ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Для направленного электроосаждения активных медных катализаторов для электрохимического восстановления CO_2 (CO_2RR) были исследованы закономерности нуклеации и роста электроосаждения меди в системе молочная кислота-додецилсульфат натрия. Электрохимические исследования проводились методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Осадки меди получали из раствора 0,04 М $CuCl_2$ + 3 М $C_3H_6O_3$ + 0,14 М SDS (pH 4,0) на стеклоуглеродном электроде при потенциале –0,35 В и температуре 60 °С. Смещение потенциала осаждения в отрицательную сторону от –0,15 В до –0,35 В ускоряет образование центров нуклеации и приводит к снижению радиуса частиц с 12,57 до 1,34 мкм.

Структурно-морфологический анализ показал, что полученные медные осадки формируют многогранную структуру и характеризуются преобладающей кристаллографической ориентацией Cu(111). В растворе 0,5 М $NaHCO_3$, насыщенном CO_2, эти медные осадки обеспечили более высокую катодную плотность тока CO_2RR по сравнению с поликристаллическим коммерческим медным электродом. Результаты электрохимической импедансной спектроскопии (EIS) показали, что снижение сопротивления переноса заряда с 107,8 до 36,5 Ом·см^2 свидетельствует об облегчении переноса заряда на границе электрод/электролит на поверхности наноструктурированной меди. Таким образом, медные осадки с регулируемой структурой, полученные методом электроосаждения в среде молочной кислоты-додецилсульфата натрия, могут рассматриваться как дешёвые и перспективные электрокатализаторы для реакции электрохимического восстановления CO_2.

Ключевые слова: *Электроосаждение, молочная кислота, додецилсульфат натрия, медь, электрохимическое восстановление диоксида углерода.*

A.Z. Bekey[1], F. Vacandio[2], T.V. Shakiyeva[1], G.E. Yergazieva[3], K. Avchukir[*]
[1]Scientific Research Institute for New Chemical Technologies and Materials,
Al-Farabi Kazakh National University, 96a Tole Bi Str., Almaty, Kazakhstan
[2]Aix-Marseille University, 52 Escadrille Normandie-Niemen Ave., Marseille, France
[3]Institute of Combustions Problems, 172 A Bogenbay Batyr Str., Almaty, Kazakhstan
*e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz

NUCLEATION AND STRUCTURAL FEATURES OF AN ELECTRODEPOSITED COPPER CATALYST FROM A LACTIC ACID-SODIUM DODECYL SULFATE MEDIUM

To obtain active copper catalysts for the electrochemical reduction of CO_2 (CO_2RR) in a controlled manner, the nucleation and growth mechanisms of copper electrodeposition in a lactic acid-sodium dodecyl sulfate (SDS) medium were investigated. Electrochemical studies were carried out using cyclic voltammetry and chronoamperometry methods. Copper deposits were obtained from a solution of 0.04 M $CuCl_2$ + 3 M

$C_3H_6O_3$ + 0.14 M SDS (pH 4.0) on a glassy carbon electrode at a potential of –0.35 V and a temperature of 60 °C. A negative shift in the deposition potential from –0.15 V to –0.35 V accelerates the formation of nucleation centers and leads to a decrease in particle radius from 12.57 to 1.34 μm.

Structural and morphological analysis showed that the obtained copper deposits form a polyhedral structure and are characterized by a predominant Cu(111) crystallographic orientation. In a CO_2-saturated 0.5 M $NaHCO_3$ solution, these copper deposits provided a higher cathodic current density for CO_2RR compared to a polycrystalline commercial copper electrode. The results of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) showed that a decrease in charge transfer resistance from 107.8 to 36.5 Ω·cm^2 indicates facilitated charge transfer at the electrode/electrolyte interface on the surface of nanostructured copper. Thus, copper deposits with a tunable structure obtained by electrodeposition in a lactic acid-sodium dodecyl sulfate medium can be considered as low-cost and promising electrocatalysts for the electrochemical reduction of CO_2.

Key words: *Electrodeposition, lactic acid, sodium dodecyl sulfate, copper, electrochemical reduction of carbon dioxide.*

Авторлар туралы мәліметтер

Ақбаян Жосалықызы Бекей – PhD студент, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институтының ғылыми қызметкері, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан; e-mail: bekey_akbayan3@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Флоренс Вакандио – PhD, профессор, Экс-Марсель университеті, Франция; e-mail: florence.vacandio@univ-amu.fr. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7814-363X.

Татьяна Владимировна Шакиева – х.ғ.к., профессор, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институтының директоры, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан; e-mail: shakievatatyana@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9664-442X.

Гаухар Ергазиевна Ергазиева – х.ғ.к., профессор, Жану проблемалары институты, каталитикалық процестер зертханасының меңгерушісі, Алматы, Қазақстан; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9464-5317.

Хайса Авчукир* – PhD, Жаңа химиялық технологиялар және материалдар ғылыми зерттеу институтының жетекші ғылыми қызметкері, әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Қазақстан; e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Сведения об авторах

Ақбаян Жосалықызы Бекей – PhD студент, научный сотрудник Научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан; e-mail: bekey_akbayan3@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Флоренс Вакандио – PhD, профессор, Университет Экс-Марсель, Франция; e-mail: florence.vacandio@univ-amu.fr. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7814-363X.

Татьяна Владимировна Шакиева – к.х.н., профессор, директор Научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан; e-mail: shakievatatyana@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9664-442X.

Гаухар Ергазиевна Ергазиева – к.х.н., профессор, Института проблем горения, заведующий лаборатории каталитических процессов, Казахстан; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9464-5317.

Хайса Авчукир* – PhD, ведущий научный сотрудник Научно-исследовательского института новых химических технологий и материалов, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Казахстан; e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Information about the authors

Akbayan Zhosalykyzy Bekey – PhD student, researcher at the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan; e-mail: bekey_akbayan3@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Florence Vacandio – PhD, Professor, Aix-Marseille University, France; e-mail: florence.vacandio@univ-amu.fr. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7814-363X.

Tatyana Vladimirovna Shakiyeva – candidate of chemical sciences, professor, director of the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan; e-mail: shakievatatyana@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9664-442X.

Gauhar Ergazievna Yergazieva – candidate of chemical sciences, professor, head of the laboratory of catalytical processes at the Institute of Combustion Problems, Kazakhstan; e-mail: ergazieva_g@mail.ru. ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4126-2907.

Khaisa Avchukir* – PhD, leading researcher at the Scientific Research Institute of New Chemical Technologies and Materials, Al-Farabi Kazakh National University, Kazakhstan; e-mail: khaisa.avchukir@kaznu.edu.kz. ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6612-0775.

Редакцияға енуі 03.04.2026
Өңдеуден кейін түсуі 28.05.2026
Жариялауға қабылданды 05.06.2026

https://doi.org/10.53360/2788-7995-2026-3(23)-78

IRSTI: 31.23.19

CC BY 4.0
Check for updates

K. Botabekova*, A.K. Kipchakbayeva, M.T. Kaimova, M.B. Mukhitdin, E.B. Kartbayeva
Al-Farabi Kazakh National University, Faculty of Chemistry and Chemical Technology,
Almaty, Kazakhstan 050040, Republic of Kazakhstan, Almaty, 71 Al-Farabi Avenue
*e-mail: karakatbota00@gmail.com

PHYTOCHEMICAL CHARACTERIZATION AND COMPARATIVE ANALYSIS OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPOUNDS IN *CIRSIUM VULGARE* AND *CIRSIUM ARVENSE*

Annotation: *Species of the genus Cirsium are considered promising sources of biologically active compounds and attract considerable interest in phytochemical and pharmacognostic research. Among them, Cirsium vulgare and Cirsium arvense are widely distributed in Kazakhstan and have traditionally been used in folk medicine. Previous studies have reported the presence of phenolic compounds, fatty acids, vitamins, and other secondary metabolites in representatives of this genus; however, comparative phytochemical data for these species remain limited.*

The aim of the present study was to perform a comparative analysis of physicochemical characteristics and biologically active compounds in aqueous-ethanolic extracts of Cirsium vulgare and Cirsium arvense. Fatty acid composition was determined by gas chromatography with flame ionization detection, total phenolic compounds were evaluated spectrophotometrically using the Folin-Ciocalteu method, and vitamin C content was analyzed by high-performance liquid chromatography. In addition, moisture content and total ash values of the plant material were determined according to standard analytical procedures.

The obtained results demonstrated noticeable differences in the phytochemical composition of the studied species. In total, twenty-one fatty acids were identified in the extracts. Cirsium arvense was characterized by a higher content of linolenic acid and vitamin C, whereas Cirsium vulgare contained increased amounts of total phenolic compounds together with linoleic, eicosenoic, and palmitic acids. Similar differences in the accumulation of biologically active compounds may be associated with species-specific metabolic features and environmental conditions.

The present study expands current information on the phytochemical composition of local representatives of the genus Cirsium. The obtained results may be considered as preliminary comparative data for further pharmacognostic, phytochemical, and applied investigations related to medicinal plant raw materials and biologically active compounds.

Key words: *cirsium vulgare, cirsium arvense, fatty acids, phenolic compounds, vitamin c, phytochemical analysis.*

Introduction

Kazakhstan is distinguished by its rich flora and the wide distribution of wild medicinal plants, which are considered a source of biologically active compounds. Despite the growing interest in medicinal plant raw materials, the phytochemical composition of many wild plants has not yet been fully studied. The study of local plant resources and the identification of biologically active substances is one of the important directions of pharmaceutical and pharmacognostic research.

Currently, plant-derived compounds are considered promising components of phytopharmaceutical and nutraceutical products. Natural products differ in structural diversity compared to synthetic substances and the presence of biologically important metabolites. In this regard, the study of wild medicinal plants growing in Kazakhstan is of scientific and practical interest [1].

©K. Botabekova, A.K. Kipchakbayeva, M.T. Kaimova, M.B. Mukhitdin, E.B. Kartbayeva, 2026